

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT  
WÜRZBURG



# Synthese und Reaktivität von 1,4-Diaza-2,3-diborininen

DISSERTATION  
TORSTEN THIESS  
WÜRZBURG 2020





JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT  
WÜRZBURG

# Synthese und Reaktivität von 1,4-Diaza-2,3-diborininen

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

Angefertigt am Institut für Anorganische Chemie  
im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Braunschweig

vorgelegt von Torsten Thiess  
aus Kronstadt  
Würzburg 2020



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am \_\_\_\_\_.\_\_\_\_\_.2020

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

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

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

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

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: \_\_\_\_\_.\_\_\_\_\_.2020

Doktorurkunde ausgehändigt am: \_\_\_\_\_



*Der traurigste Aspekt derzeit ist, dass die Wissenschaft schneller Wissen sammelt, als die Gesellschaft Weisheit.*

*Isaac Asimov*





Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von März 2016 bis Dezember 2019 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Anleitung von Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.



Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

**Diborane(4) Azides: High-Energy Molecules as Surprisingly Stable Sources of Transient Iminoboranes**

T. Thiess, G. Bélanger-Chabot, F. Fantuzzi, M. Michel, M. Ernst, B. Engels, H. Braunschweig

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15480–15486.

**Facile Access to Substituted 1,4-Diaza-2,3-Diborinines**

T. Thiess, M. Ernst, T. Kupfer, H. Braunschweig

*Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 2967–2972.

**Synthese und Reaktivität neuartiger oder unsymmetrisch substituierter Diazadiborinine**

M. Ernst

*Bachelorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2019**.

**B–B Cleavage and Ring-Expansion of a 1,4,2,3-Diazadiborinine with *N*-Heterocyclic Carbenes**

T. Thiess, S. K. Mellerup, H. Braunschweig

*Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 13572–13579.

**Synthese und Reaktivität neuartiger 1,2-Diazidodiboran(4) Verbindungen**

M. Michel

*Bachelorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2018**.



## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Braunschweig, für die Möglichkeit meine Master- und Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können. Vielen Dank für die Möglichkeit der freien Entfaltung in einer sehr angenehmen Arbeitsatmosphäre und für das stets offene Ohr bei Fragen und Problemen. Ebenfalls möchte ich dir dafür danken, dass ich die Chance hatte, meine Ergebnisse auf zwei internationalen Tagungen zu präsentieren.

Danke auch an Dr. Thomas Kupfer, Dr. Soren Mellerup und Dr. Guillaume Bélanger-Chabot für die problemlose und unkomplizierte Zusammenarbeit an den Manuskripten.

Vielen Dank auch an die vielen fleißigen Helfer, die sich meine Arbeit in ihrem Entstehungsprozess mehr oder weniger häufig und intensiv um die Ohren schlagen durften. Vielen Dank an Thomas, Erich, Lukas, Jacky, Andy, Conor und Rian. Danke, dass ihr euch so viel Mühe gegeben und mir geholfen habt, diese Arbeit fertigzustellen.

Ein großer Dank geht auch an Dr. Krzysztof Radacki. Danke, dass du dir am Anfang sehr viel Zeit genommen hast, die Unmenge meiner dummen Fragen bezüglich Rechnen als auch Kristalle messen zu beantworten. Danke für deine Zeit und Geduld mit mir.

Einen herzlichen Dank auch an die vielen tollen Laborkollegen die sich im Lauf der Jahre mit mir den Arbeitsplatz geteilt haben. Danke an die Chaoscrew Carsten und Dipak im Labor 220, als auch der nette Empfang im 4. Stock durch Lukas, Andy und Chrissi, als auch den späteren DJ Max. Ohne euch wäre es nur halb so schön und lustig gewesen. Ihr wart eine Bereicherung für den Arbeitsalltag!

Ein Danke geht auch an meine fleißigen Praktikanten Alex, Maxi und Moritz für ihre gute Arbeit und ihr Durchhaltevermögen! Es war mir eine Freude mit euch zu arbeiten und euch etwas beizubringen.

Bei Dr. Rüdiger Bertermann und Marie-Luise Schäfer bedanke ich mich für die unzähligen NMR-spektroskopischen Messungen, als auch die Zeit für Fragen und Erklärungen. Sabine Timmroth und Liselotte Michels danke ich für die NHC-Analysen und Christoph Mahler für die HRMS-Spektren. Ein großes Dankeschön geht auch an Cornelia Walter und Birgit Zepke für die Unterstützung bei verwaltungstechnischen und bürokratischen

Angelegenheiten.

Ein großes Danke an alle Mitsportlers, sowohl am Fels (Erich, Conor, Tom), an der Kunstwand (Conor, Tom, Lukas, Andy, Silvia), auf dem Fahrrad (Flo und Ake) oder im Schlamm (Andy, Lukas, Anna, Erich). Diese Zeit zum Abschalten vom Arbeitsalltag hat mir sehr geholfen.

Ein riesen Dankeschön noch an Carsten, Flo und Lukas, die sich oft genug die Nächte mit mir um die Ohren geschlagen haben. Sei es auf irgendwelchen Balkons, in dubiosen Spelunken oder zu sonstigen Gelegenheiten. Danke für die geile Zeit.

Und zu guter Letzt ein riesiges Dankeschön an den ganzen Arbeitskreis Braunschweig, als auch den ganzen Rest der AC. Es war einfach eine coole Zeit mit euch allen. Vielen Dank!

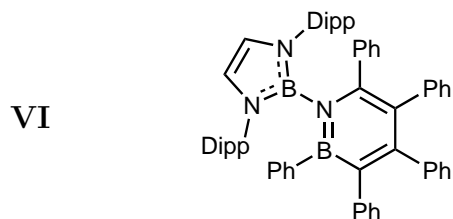
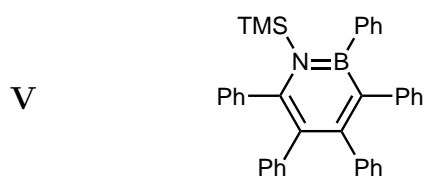
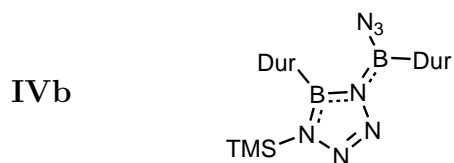
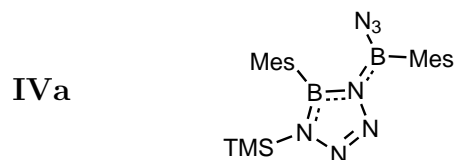
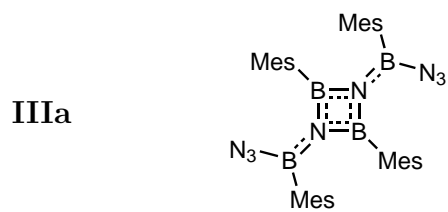
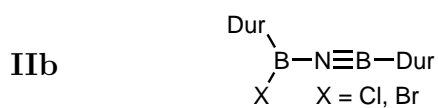
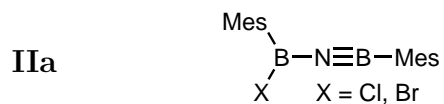
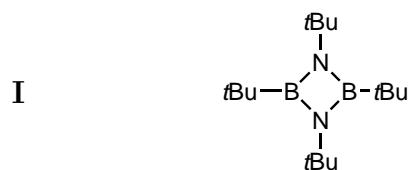
# Abkürzungsverzeichnis

$\mu\text{L}$	Mikroliter
$\mu\text{mol}$	Mikromol
<i>p</i> Tol	4-Methylphenyl
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
Bu	<i>n</i> Butyl
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
cAAC	cyclisches Alkyl(amino)carben; 1-(2,6-Di <i>is</i> opropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden
Cat	Catecholato; Benzol-1,2-bis(olat)
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
d. h.	das heißt
Dep	2,6-Diethylphenyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6-Di <i>is</i> opropylphenyl
dm	Dublett von Multipletts
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl
Et	Ethyl
FLP	Frustriertes Lewis-Paar
g	Gramm
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
Hz	Hertz
ICy	1,3-Bis(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
IDip	1,3-Bis(2,6-di <i>is</i> opropylphenyl)imidazol-2-yliden
IDipp <i>i</i> Pr	1-(2,6-Di <i>is</i> opropylphenyl)-3- <i>is</i> opropylimidazol-2-yliden
Ime	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
Ime <sup>Me</sup>	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
IMes	1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden
<i>i</i> Pr	<i>is</i> oPropyl
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
LB	Lewis-Base
LUMO	Lowest Unccupied Molecular Orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
m	Multiplett
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
mg	Milligramm
mL	Milliliter
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
OTf	Trifluormethansulfonat
Pf	Pentafluorphenyl

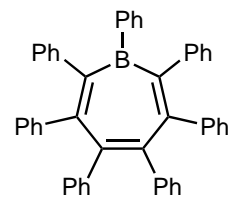
PPB	Pentaphenylborol
Pin	Pinakolato; 2,3-Dimethylbutan-2,3-bis(olat)
ppm	parts per million
Pr	<i>n</i> Propyl
py	Pyridin
Pyr	Pyrrolyl
R	organsicher Rest
RCM	Ringschlussmetathese
s	Singulett
s br	breites Singulett
sBu	<i>sec</i> -Butyl
sept	Septett
SIDip	1,3-Bis(2,6-di <i>isopropylphenyl</i> )imidazolidin-2-yliden
SIMes	1,3-Dimesitylimidazolidin-2-yliden
t	Triplett
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TMS	SiMe <sub>3</sub>
Xyl	2,6-Dimethylphenyl



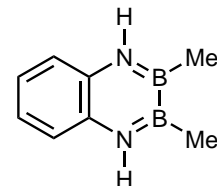
# Nummerierte Verbindungen



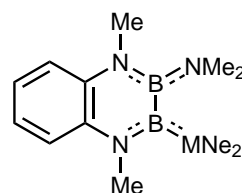
VII



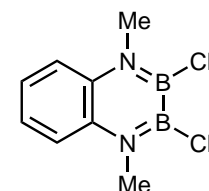
VIII



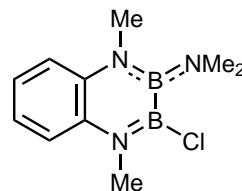
IX



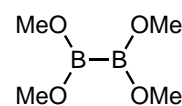
X



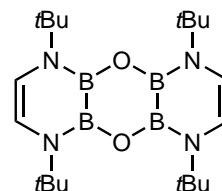
XI



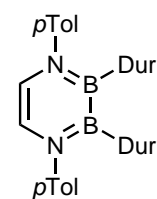
XII



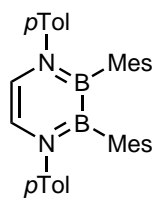
XIII



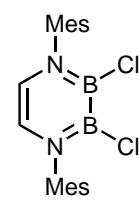
XIV



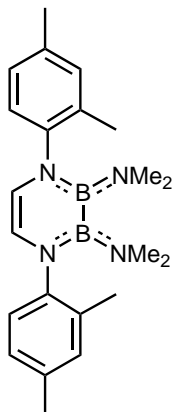
XV



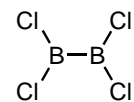
XXIII



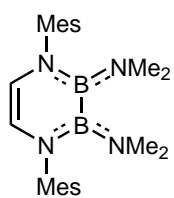
XVI



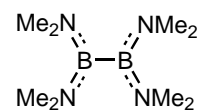
XXIV



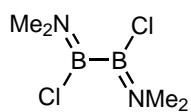
XVII



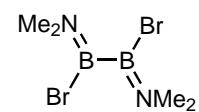
XXV



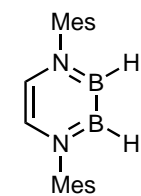
XVIII



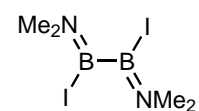
XXVI



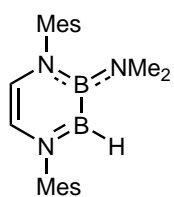
XIX



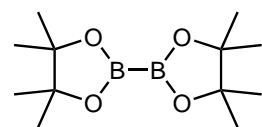
XXVII



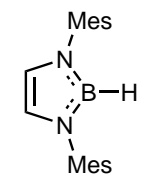
XX



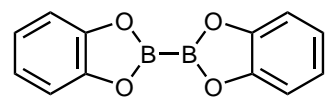
XXVIII



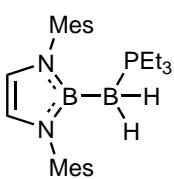
XXI



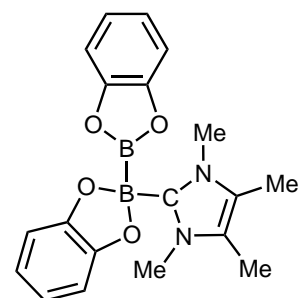
XXIX



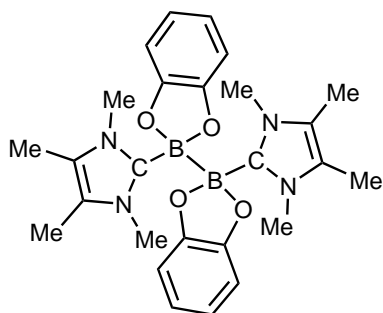
XXII



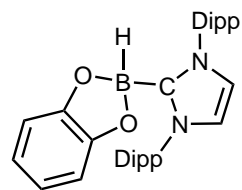
XXX



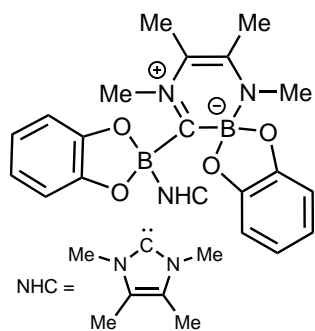
XXXI



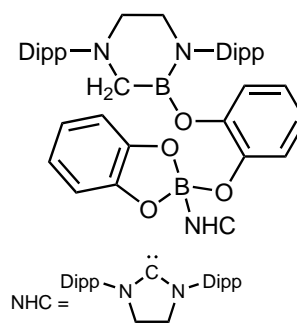
XXXVI



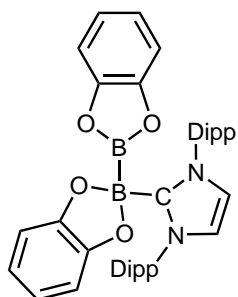
XXXII



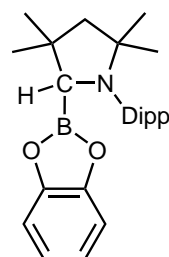
XXXVII



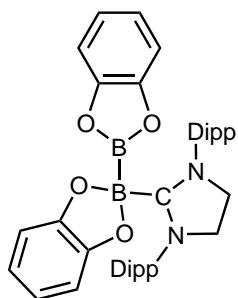
XXXIII



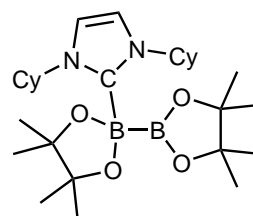
XXXVIII



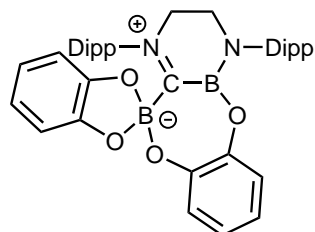
XXXIV



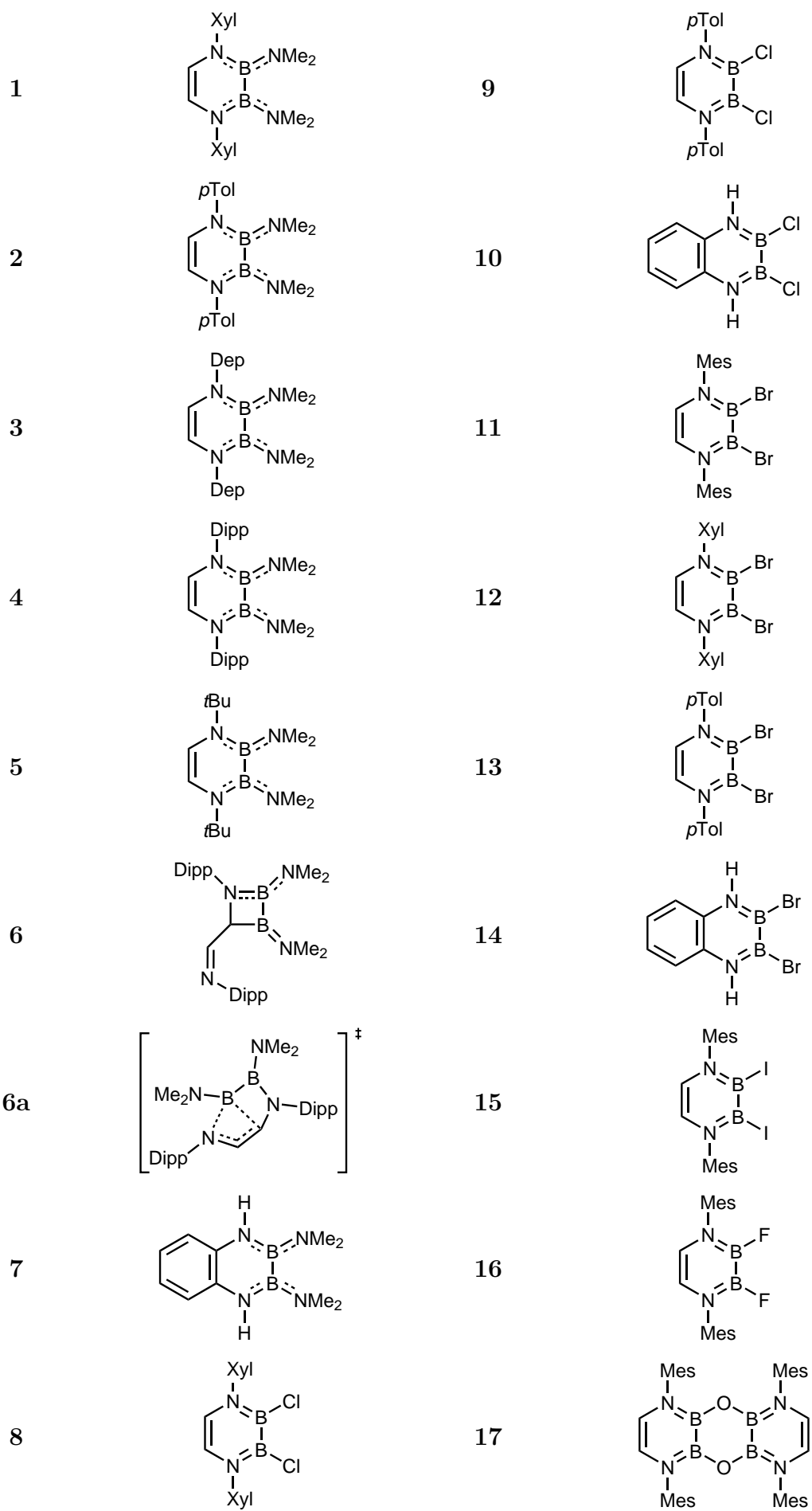
XXXIX

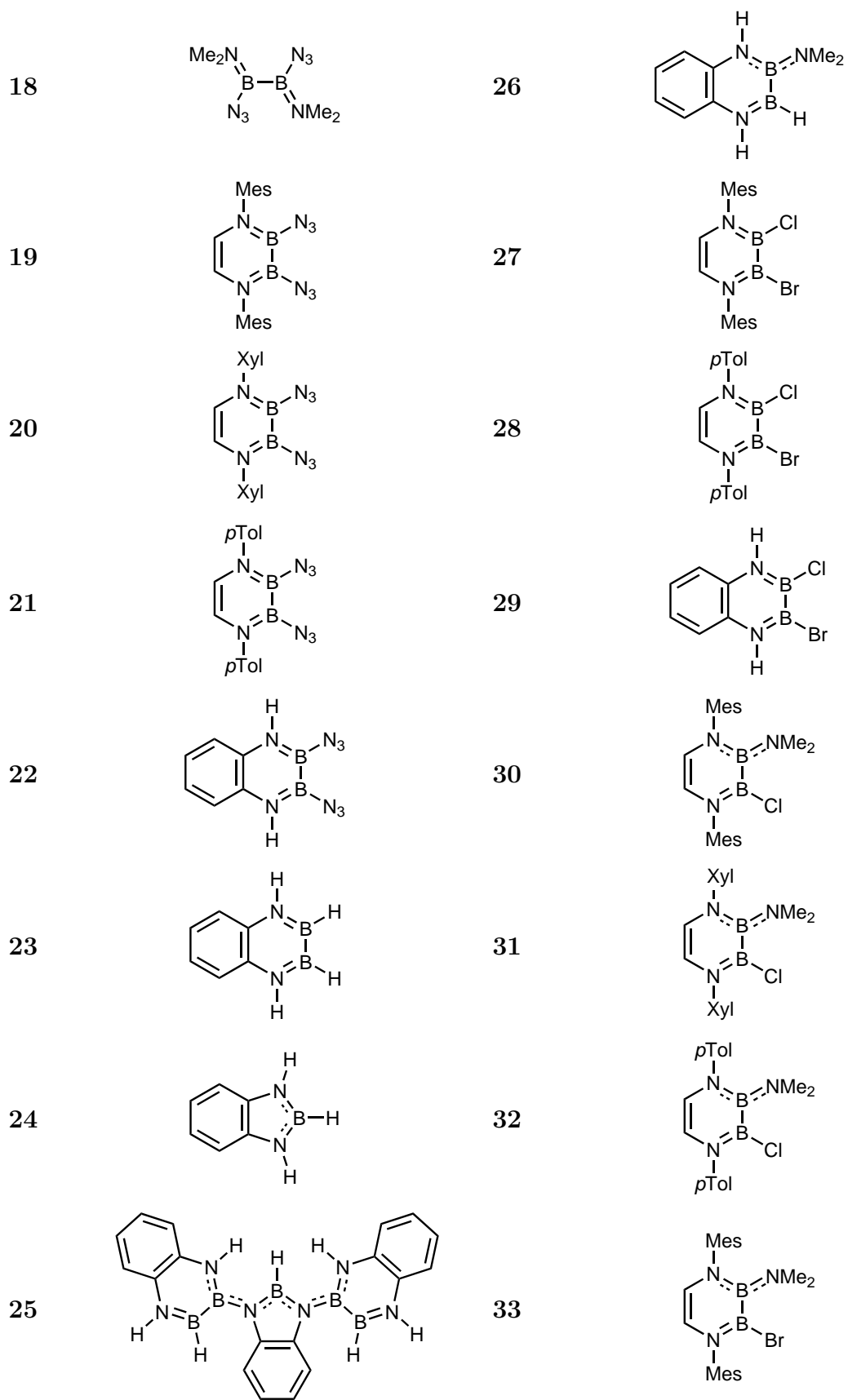


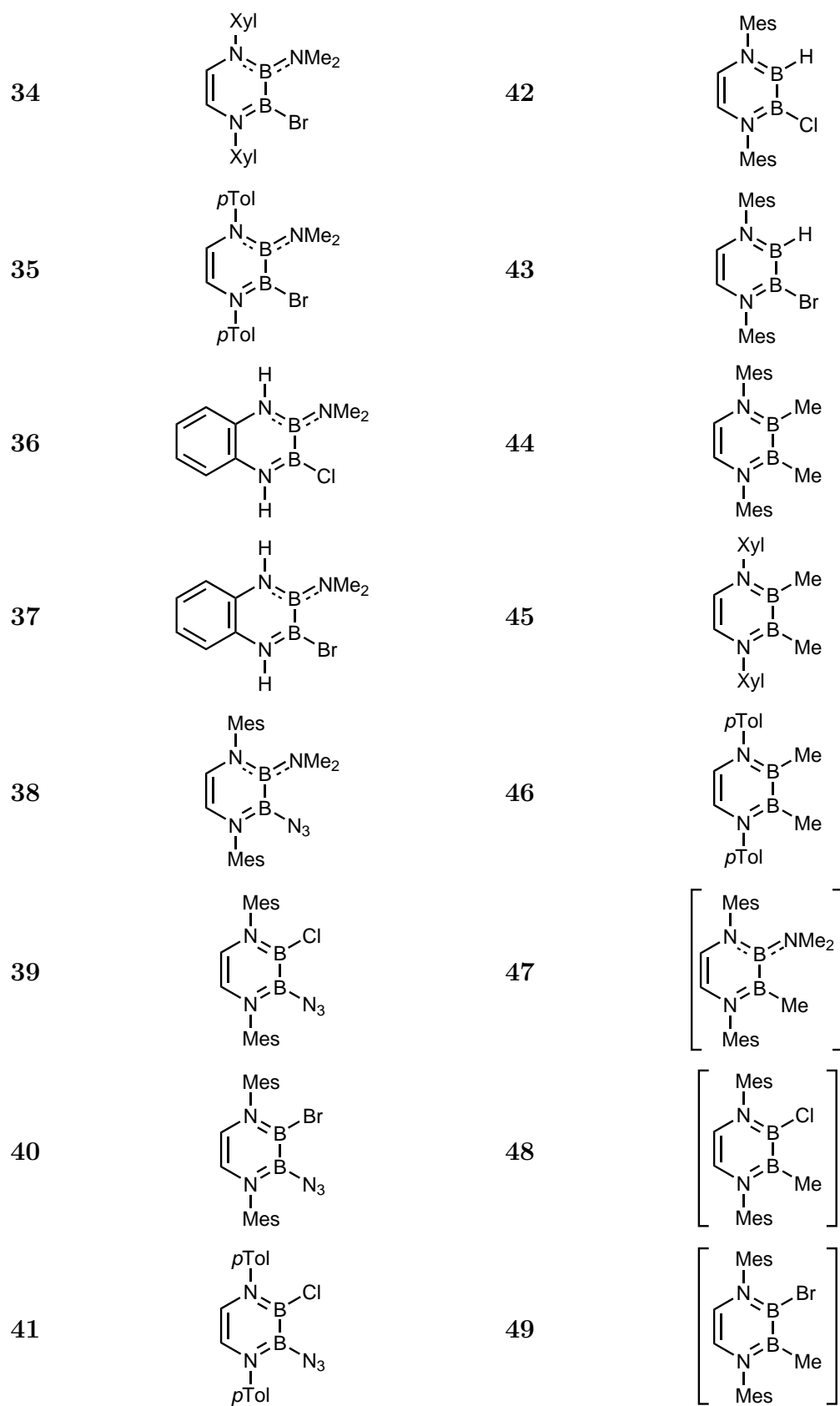
XXXV

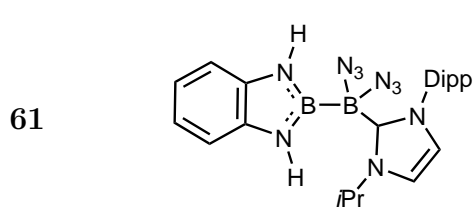
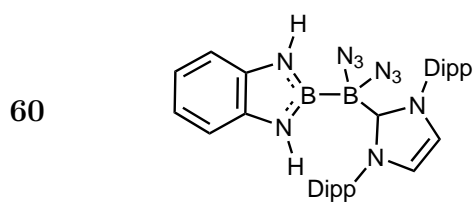
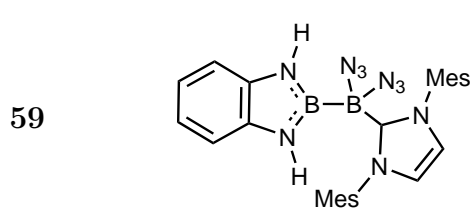
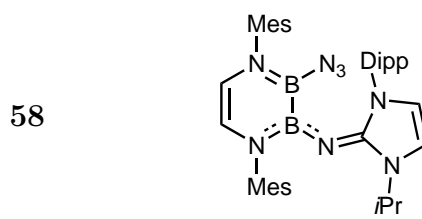
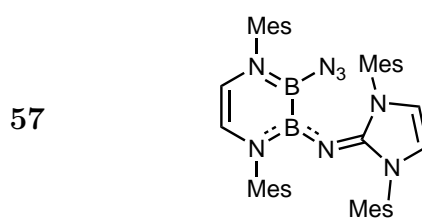
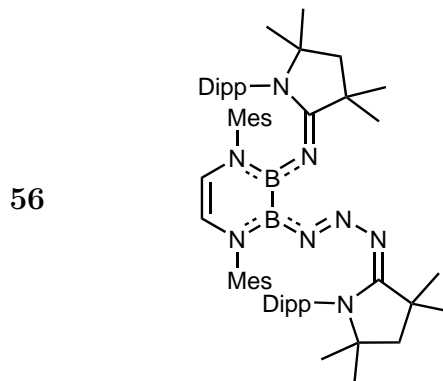
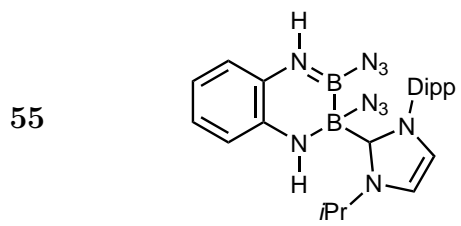
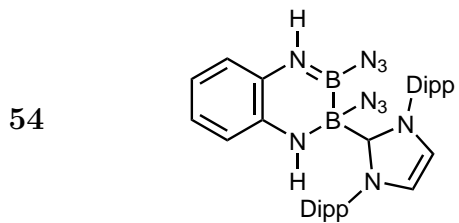
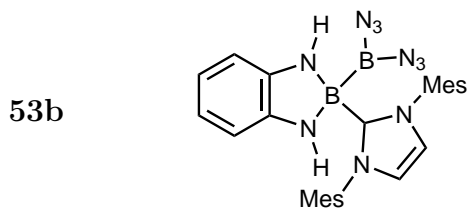
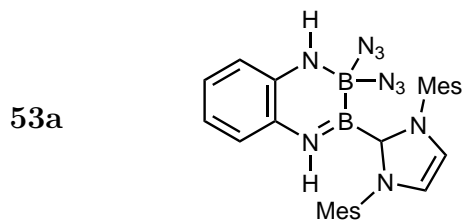
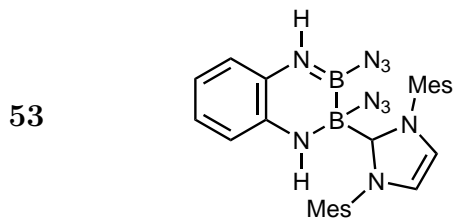
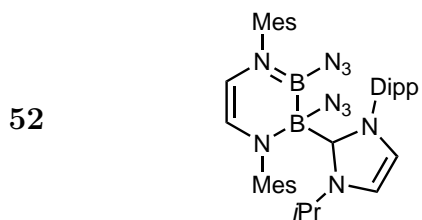
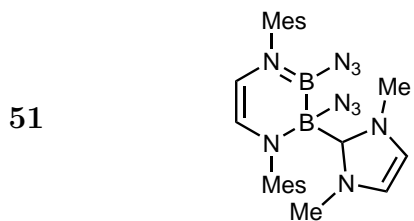
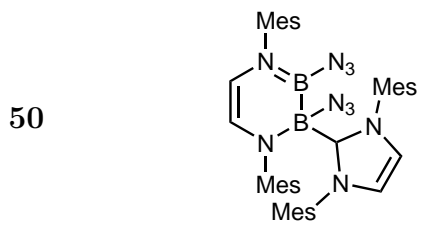




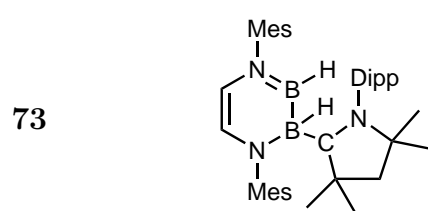
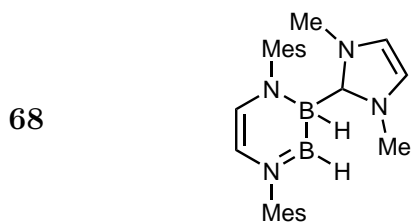
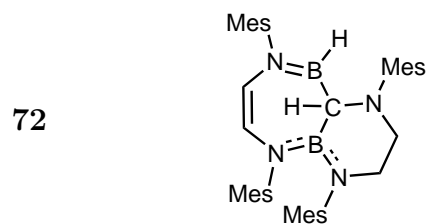
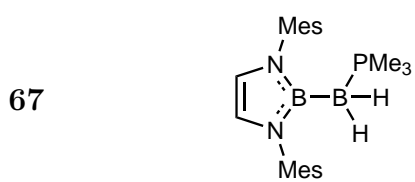
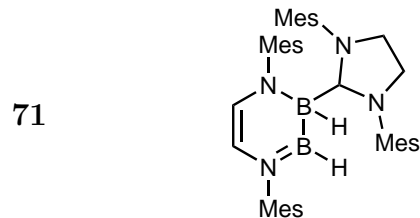
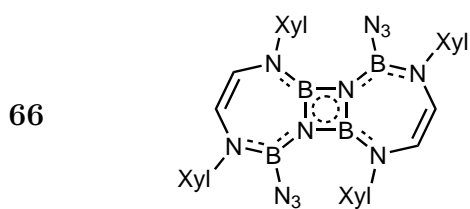
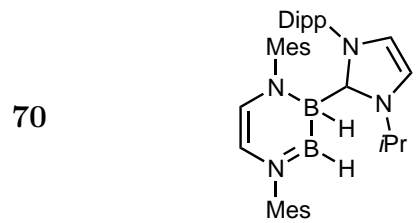
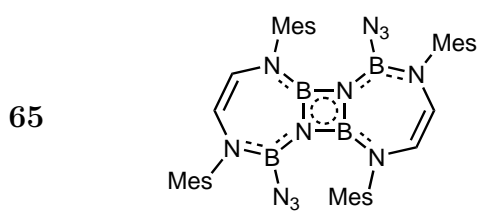
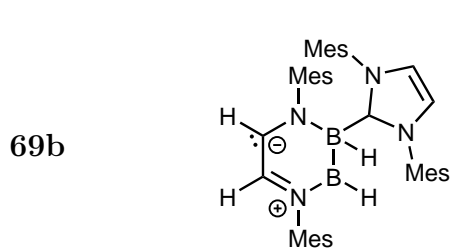
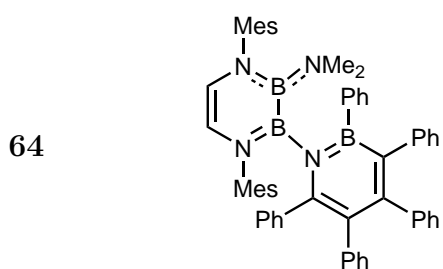
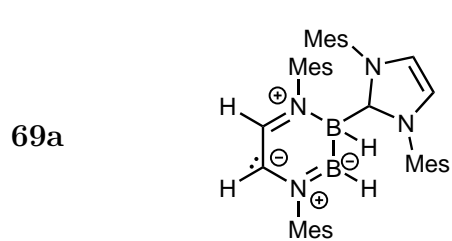
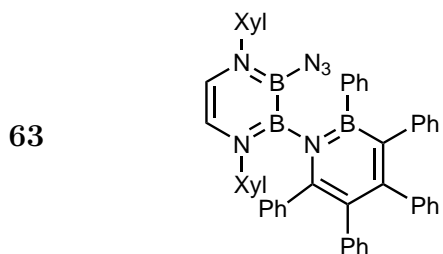
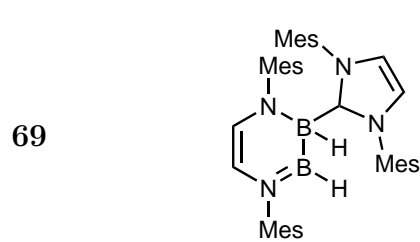
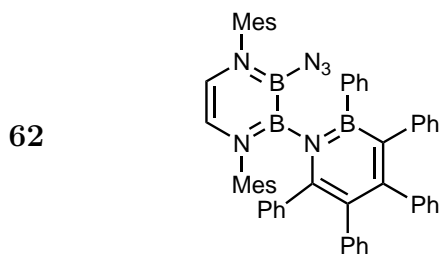




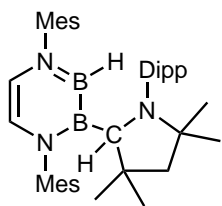




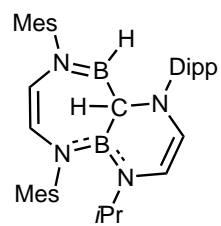




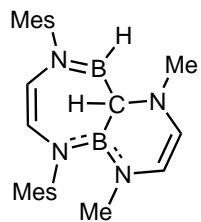
74



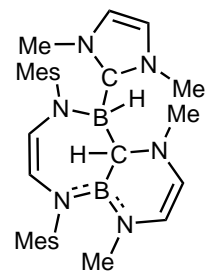
77



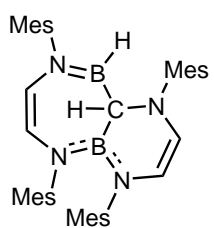
75



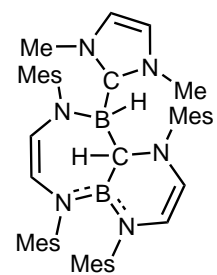
78



76



79



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Isosterie . . . . .	2
1.2	Iminoborane . . . . .	4
1.3	Azide . . . . .	5
1.4	Borepine . . . . .	9
1.5	Borazin . . . . .	9
1.6	Azaborinine . . . . .	11
1.7	Diazadiborinine . . . . .	15
1.8	1,4,2,3-Diazadiborinine . . . . .	19
1.9	Diborane(4) . . . . .	23
1.10	Motivation der Arbeit . . . . .	30
<b>2</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>31</b>
2.1	Synthese von neuartigen 1,4,2,3-Diazadiborininen . . . . .	31
2.1.1	Synthese neuartiger 2,3-Bis(dimethylamino)-1,4,2,3-diazadiborinine	31
2.1.2	Mechanismus der Bildung von 1,4,2,3-Diazadiborininen . . . . .	36
2.1.3	Synthese von Benzo-1,4,2,3-diazadiborinin . . . . .	38
2.2	Funktionalisierung von 2,3-Diamino-1,4,2,3-diazadiborininen . . . . .	42
2.2.1	Synthese von 2,3-Dichloro-1,4,2,3-diazadiborininen . . . . .	43
2.2.2	Synthese von 2,3-Dibromo-1,4,2,3-diazadiborininen . . . . .	45
2.2.3	Synthese von 1,4-Dimesityl-2,3-diiodo-1,4,2,3-diazadiborinin . . . . .	46
2.2.4	Darstellung von 1,4-Dimesityl-2,3-difluoro-1,4,2,3-diazadiborinin . . . . .	48
2.2.5	Molekülorbitale und Aromatizität von Diazadiborininen . . . . .	49
2.2.6	Darstellung von Pseudohalogenid-substituierten Diboranen(4) . . . . .	50
2.2.7	Hydridfunktionalisierung von Benzo-1,4,2,3-diazadiborinin . . . . .	56
2.3	Synthese von BB unsymmetrisch substituierten 1,4,2,3-Diazadiborininen . . . . .	59
2.3.1	Über Kommutierungsreaktionen . . . . .	60
2.3.2	Über weitere Funktionalisierung unsymmetrischer Diazadiborinine . . . . .	69
2.4	Salzeliminierungsreaktionen von Halogen-substituierten Diazadiborininen . . . . .	71
2.5	Reaktivitätsstudien an 2,3-Diazidodiboranen(4) . . . . .	74
2.5.1	Reaktivität von 2,3-Diazidodiboranen(4) gegenüber Lewis-Basen . . . . .	74
2.5.2	Thermische Umlagerung von 2,3-Diazidodiboran(4)-Addukten . . . . .	81
2.5.3	Reaktivität von 2,3-Diazidodiboranen(4) gegenüber PPB . . . . .	85
2.5.4	Bildung transienter Iminoborane aus Diazidodiazadiborininen . . . . .	89
2.5.5	Quantenchemische Untersuchungen zur Bildung von <b>65</b> . . . . .	94
2.6	Reaktivität von 2,3-Dihydro-1,4,2,3-Diazadiborinin <b>XIX</b> . . . . .	96
2.6.1	Reaktionen von <b>XIX</b> mit Carbenen . . . . .	96
2.6.2	Umlagerungen der NHC-Addukte von <b>XIX</b> . . . . .	102
2.6.3	Quantenchemische Untersuchung des Reaktionsmechanismus . . . . .	106
2.6.4	Addukte der Bicyclen <b>75</b> und <b>76</b> . . . . .	108
<b>3</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>111</b>
<b>4</b>	<b>Summary</b>	<b>119</b>



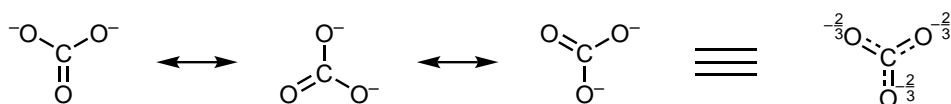
<b>5</b>	<b>Experimentalteil</b>	<b>126</b>
5.1	Allgemeines . . . . .	126
5.1.1	Allgemeine Arbeitstechniken . . . . .	126
5.1.2	Analytische Methoden . . . . .	126
5.1.3	Ausgangsverbindungen . . . . .	127
5.2	Experimentelle Vorschriften und spektroskopische Daten . . . . .	128
5.2.1	Synthese neuartiger 2,3-Diamino-1,4,2,3-diazadiborinine . . . . .	128
5.2.2	Synthese neuartiger 2,3-Dichloro-1,4,2,3-diazadiborinine . . . . .	133
5.2.3	Synthese neuartiger 2,3-Dibromo-1,4,2,3-diazadiborinine . . . . .	135
5.2.4	Synthese neuartiger 2,3-Diiodo-1,4,2,3-diazadiborinine . . . . .	138
5.2.5	Synthese neuartiger 2,3-Difluoro-1,4,2,3-diazadiborinine . . . . .	138
5.2.6	Synthese neuartiger 2,3-Diazido-1,4,2,3-diazadiborinine . . . . .	139
5.2.7	Synthese neuartiger 2,3-Dihydro-1,4,2,3-diazadiborinine . . . . .	141
5.2.8	Synthese unsymmetrisch substituierter Diazadiborinine . . . . .	142
5.2.9	Salzeliminierungsreaktionen . . . . .	154
5.2.10	Umsetzungen von Diazidodiazadiborininen mit Lewis-Basen . . . . .	156
5.2.11	Umlagerungen von Diazidodiazadiborininaddukten . . . . .	160
5.2.12	Umsetzungen von Azidodiazadiborininen mit Pentaphenylborol . . . . .	163
5.2.13	Pyrolyse von Diazidodiboranen(4) zu Diazadiboretidinen . . . . .	166
5.2.14	Reaktivität von <b>XIX</b> gegenüber Lewis-Basen . . . . .	169
5.2.15	Thermische Umlagerung der NHC-Addukte von <b>XIX</b> . . . . .	174
5.2.16	Umsetzungen von Diazadiborepinen mit NHC-Basen . . . . .	177
5.3	Quantenmechanische Methoden . . . . .	179
5.3.1	Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel 2.1.1 . . . . .	179
5.3.2	Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel 2.1.2 . . . . .	180
5.3.3	Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel 2.2.4 . . . . .	180
5.3.4	Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel 2.2.5 . . . . .	180
5.3.5	Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel 2.2.6 . . . . .	181
5.3.6	Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel 2.2.7 . . . . .	181
5.3.7	Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel 2.5.2 . . . . .	181
5.3.8	Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel 2.5.5 . . . . .	181
5.3.9	Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel 2.6.2 . . . . .	182
5.3.10	Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel 2.6.3 . . . . .	182
5.3.11	Kartesische Koordinaten berechneter Strukturen . . . . .	183
5.4	Kristallstrukturdaten und Parameter der Molekülbestimmung . . . . .	217



# 1 Einleitung

## Vorwort

Die heute gängigste Methode zur graphischen Darstellung von Molekülen ist in Form von Lewis-Formeln, auch Valenzstrichformeln genannt, in denen Bindungen zwischen Atomen als Striche dargestellt werden. Diese stehen jeweils für ein bindendes Elektronenpaar zwischen den Atomen. Hierdurch können auch große und komplexe Moleküle übersichtlich abgebildet werden.<sup>[1]</sup> Mehrfachbindungen werden dementsprechend durch zwei oder drei Striche zwischen zwei Atomen dargestellt, welche der Anzahl der an der Bindung beteiligten Elektronenpaaren entsprechen. Jede Darstellungsweise ist jedoch nur der Versuch, die Realität möglichst genau abzubilden, ohne dieser jedoch in allen Belangen gerecht werden zu können. Die oben beschriebene Darstellungsmethode ist sehr akkurat, solange es sich um diskrete, lokalisierte Einfach- bzw. Mehrfachbindungen handelt. Für eine Vielzahl an Molekülen mit Mehrfachbindungen ist dieser Ansatz jedoch nicht immer einfach. Um diese beschreiben zu können, wird sich dem Konzept der Mesomerie bedient, die den eigentlichen Zustand in einem Molekül durch mehrere mesomere Grenzformeln beschreibt. Jede Formel zeigt einen elektronischen Grenzzustand, wobei die Resonanz zwischen den Grenzstrukturen durch einen Mesomeriepfeil ( $\leftrightarrow$ ) angegeben wird. Die genaue elektronische Situation liegt in der Realität zwischen diesen Grenzformeln. Bereits am einfachen Beispiel des Carbonatdianions zeigen sich die Grenzen des Lewis-Formalismus (Abbildung 1). Hier gelingt die korrekte Darstellung der Bindungssituation mit diskreten Einfach- und Doppelbindungen nur über drei völlig gleichwertige mesomere Grenzstrukturen. Die reale Bindungssituation ist jedoch am ehesten über die rechte Struktur wiedergegeben, in der jedes Sauerstoffatom eine Ladung von  $-\frac{2}{3}$  trägt und eine  $1\frac{1}{3}$ -Bindung zum Kohlenstoffatom ausbildet, wobei der Mehrfachbindungsanteil durch die gestrichelte Linie neben der durchgehenden Bindung dargestellt wird.<sup>[2]</sup>

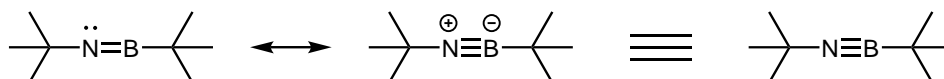


**Abbildung 1:** Mesomere Grenzstrukturen des Carbonatdianions und gemittelte Bindungssituation.

Für größere Moleküle mit ausgedehnten  $\pi$ -Systemen kann die Darstellung somit beliebig komplex werden, vor allem wenn Heteroatome mit freien Elektronenpaaren oder Valenzen beteiligt sind. Aufgrund der Komplexität der in dieser Arbeit vorkommenden Moleküle (viele freie Elektronenpaare und Valenzen) ist die Darstellung aller möglichen mesomeren

Grenzformeln nicht zielführend. Daher wird versucht, diese in einer einzelnen, möglichst realitätsnahen Struktur abzubilden.

Ein weiterer Punkt im Bezug auf die Darstellung von Ladungen in Lewis-Formeln soll kurz am Beispiel der Iminoborane gezeigt werden, für die in der Literatur zwei verschiedene Arten der Abbildung finden (Abbildung 2): (i) die ladungsfreie Darstellung (links),<sup>[3,4]</sup> bei der das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms an diesem lokalisiert ist und (ii) die ladungsgetrennte Darstellung, in der sich das Elektronenpaar zwischen dem Bor- und dem Stickstoffatom befindet, wodurch eine Dreifachbindung gebildet wird (Mitte). Rein formal betrachtet wird letztere mit einer positiven Ladung am Stickstoffatom und einer negativen Ladung am Boratom dargestellt, was jedoch nicht unbedingt der Realität entspricht. Es ist davon auszugehen, dass aufgrund der großen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Bor und Stickstoff die drei Bindungselektronenpaare deutlich näher am Stickstoff- als am Boratom lokalisiert sind. Das Weglassen der Ladungskennzeichnung erhöht die Übersichtlichkeit der Formeln deutlich (Abbildung 2, rechts). Dies und das potentielle häufige Vorhandensein von gebrochenen Formalladungen, wie am Beispiel des  $\text{CO}_3^{2-}$ -Dianions gezeigt, sind die Gründe weswegen meist auf die Darstellung von Ladungen verzichtet wird.



**Abbildung 2:** Mesomere Grenzstrukturen von Bis(*tert*-butyl)iminoboran mit Doppelbindung (links), mit Dreifachbindung und Ladungen (Mitte) und als ladungsneutrale Darstellung mit Dreifachbindung (rechts).

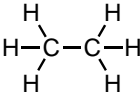
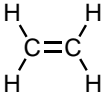
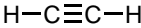
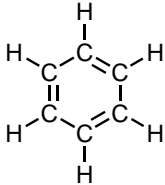
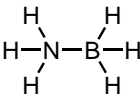
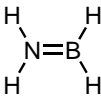

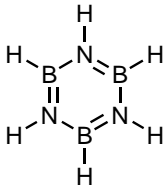
## 1.1 Isosterie

Neben seinen Beiträgen zur Beschreibung des Aufbaus von Molekülen und der chemischen Bindung, wie z. B. der Oktettregel,<sup>[5]</sup> stammt auch das Konzept der Isosterie von *Langmuir*. Dieses besagt, dass Moleküle mit der gleichen Anzahl und Anordnung an Atomen ähnliche Eigenschaften besitzen. Sind in den beiden Molekülen auch die selbe Anzahl an Elektronen vorhanden, so sind diese nicht nur isoster, sondern auch zusätzlich isoelektronisch zueinander.<sup>[6]</sup> Ein Beispiel hierfür ist die Beziehung zwischen CC- und BN-Einheiten. Letztere sind isoelektronisch zu ihren CC-Analoga, da das Bor ein Elektron weniger und der Stickstoff ein Elektron mehr trägt als der Kohlenstoff, was insgesamt zur selben Anzahl an Elektronen führt. Dieses Konzept lässt sich hierbei sowohl für Einfachbindungen, als auch für Mehrfachbindungen anwenden, wie sich an der Reihe Ethan ( $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ ), Ethen ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) und Ethin ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ) bzw. deren BN-Analoga Amminboran ( $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_3$ ), Aminoboran ( $\text{H}_2\text{B}=\text{BH}_2$ ) und Iminoboran ( $\text{HN}\equiv\text{BH}$ ) erkennen lässt. Aufgrund der isosteren und isoelektronischen Beziehung zueinander zeigen diese Spezies ähnliche physikalische Eigenschaften, wie z. B. die sehr ähnlichen Bindungslängen



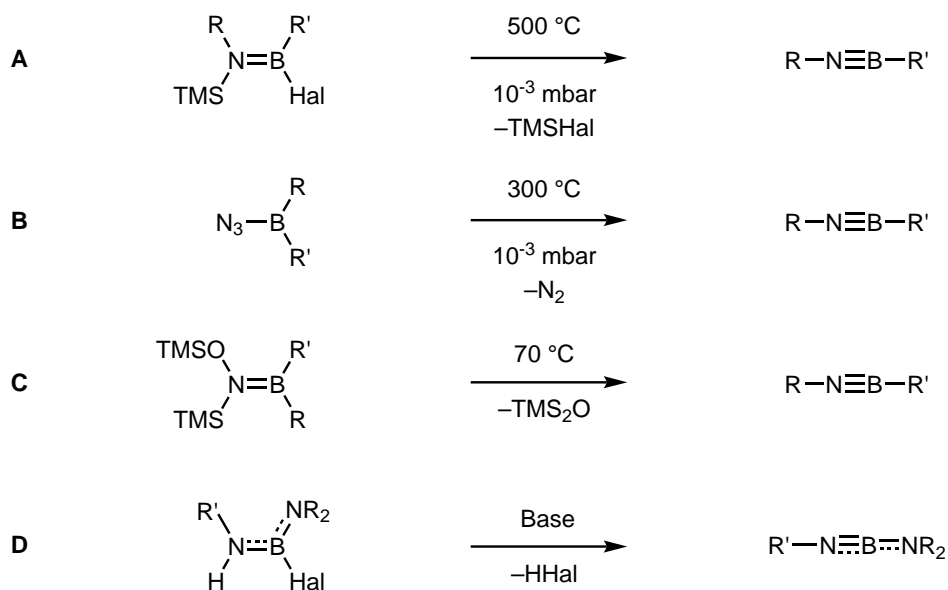
bzw. deren Verkürzung beim Übergang von Einfach- zu Doppel- und Dreifachbindungen (Tabelle 1).<sup>[7-12]</sup> Deutliche Unterschiede werden hingegen bei der physikalischen Eigenschaft des Aggregatzustands bei Normalbedingungen beobachtet. Während es sich bei den drei Kohlenstoffvertretern ausschließlich um Gase handelt, ist Amminboran ein Feststoff, Aminoboran eine Flüssigkeit, die jedoch nur bei tiefen Temperaturen als Monomer vorliegt,<sup>[7]</sup> und Iminoboran, welches als Monomer bislang nur in einer Argonmatrix bei 5 K nachgewiesen werden konnte, liegt als Trimer in Form des Borazins ( $B_3N_3H_6$ ) vor.<sup>[13]</sup> Die Unterschiede im Aggregatzustand sind auf das Dipolmoment zurückzuführen, das sich für die CC- bzw. die BN-Verbindungen deutlich unterscheidet. Während, aufgrund der symmetrischen Elektronenverteilung, die Kohlenstoffverbindungen kein nennenswertes Dipolmoment besitzen, führt die große Elektronegativitätsdifferenz<sup>[2,14]</sup> zwischen Bor und Stickstoff bei den BN-Analoga zu einem ausgeprägten Dipolmoment (Tabelle 1).<sup>[7,11,12]</sup> Dieses ist auch für die geringere Stabilität der BN-Analoga und deren damit verbundener höherer Reaktivität verantwortlich.<sup>[12,15,16]</sup>

**Tabelle 1:** Gegenüberstellung charakteristischer physikalischer Parameter von Ethan, Ethen, Ethin und Benzol zu ihren BN-Analoga Amminboran, Aminoboran, Iminoboran und Borazin. Die Angaben sind für die Bindungslänge ( $r_{CC/BN}$ ) in Å, für die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) in kcal · mol<sup>-1</sup> und für das Dipolmoment ( $\mu$ ) in Debye angegeben.

			
Ethan $r_{CC} = 1.54$ BDE = 90.1 $\mu = 0$	Ethen $r_{CC} = 1.33$ BDE = 174.1 $\mu = 0$	Ethin $r_{CC} = 1.18$ BDE = 176.9 $\mu = 0$	Benzol $r_{CC} = 1.40$ $\mu = 0$
			
Amminboran $r_{BN} = 1.58$ BDE = 27.2 $\mu = 5.20$	Aminoboran $r_{BN} = 1.37$ BDE = 139.7 $\mu = 1.84$	Iminoboran $r_{BN} = 1.22$ BDE = 176.9 $\mu = 0.86$	Borazin $r_{BN} = 1.44$ $\mu = 0.50$

## 1.2 Iminoborane

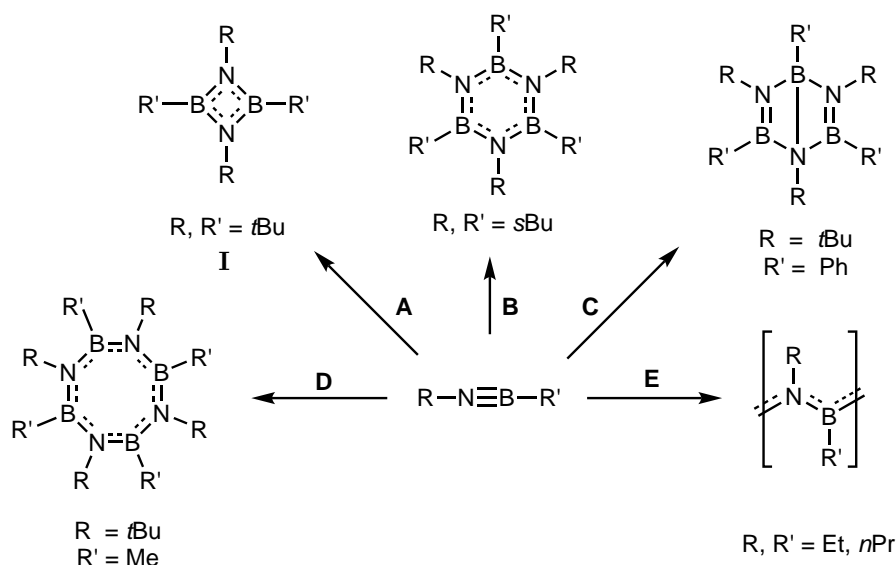
Eines der oben erwähnten Isostere, das Iminoboran ( $\text{HN}\equiv\text{BH}$ ), soll im Folgenden etwas näher betrachtet werden. Iminoborane sind nur bei sehr tiefen Temperaturen als Monomer stabil<sup>[13]</sup> oder müssen in Form von Lewis-Säure-Base-Paaren stabilisiert werden.<sup>[17]</sup> Ansonsten neigen Iminoborane vom Typ  $\text{RN}\equiv\text{BR}'$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{Alkyl}$ ) zu Oligomerisierungs- und Polymerisierungsreaktionen.<sup>[12]</sup> Die Synthese von Iminoboranen und deren Handhabung ist somit nur bei tiefen Temperaturen in verdünnter Lösung bzw. durch Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten ( $\text{R}, \text{R}'$ ), die die Oligomerisierungs- und Polymerisierungsreaktionen unterdrücken, möglich. Für die Synthese gibt es prinzipiell vier verschiedene Strategien (Schema 1). Iminoborane sind über die thermisch induzierte Halogensilan-Eliminierung aus Silyl-substituierten Halogenaminoboran (**A**),<sup>[18–20]</sup> die Freisetzung von Distickstoff aus Azidoboranen und anschließender 1,2-Wanderung eines der Bor-gebundenen Reste auf das Stickstoffatom (**B**),<sup>[21–23]</sup> die Disiloxanfreisetzung aus Aminoboranen, welche ebenfalls eine 1,2-Wanderung eines Bor-gebundenen Restes beinhaltet (**C**),<sup>[22,24]</sup> und die Basen-induzierte Halogenwasserstoff-Abstraktion aus einem Aminoboran (**D**) zugänglich.<sup>[15,25]</sup>



**Schema 1:** Mögliche Synthesestrategien für die Darstellung von Iminoboranen: Eliminierung von Trimethylsilylhalogeniden (**A**), Freisetzung von Distickstoff (**B**), Disiloxaneliminierung (**C**) und Basen-induzierte Wasserstoffhalogeneliminierung (**D**).

Die Oligomerisierungs- und Polymerisierungsreaktionen der Iminoborane lassen sich in fünf verschiedene Typen unterteilen, die abhängig von der Größe der gebundenen Reste  $\text{R}/\text{R}'$  sind (Schema 2). Bei großen Resten  $\text{R}/\text{R}'$  dimerisieren Iminoborane zu 1,3,2,4-Diazadiboretidinen (**A**), da auf diese Weise deren sterische Abstoßung minimiert wird. Eine Dimerisierung wird zum Beispiel für 1,2-Di(*tert*-butyl)iminoboran zu Tetra(*tert*-butyl)-1,3,2,4-Diazadiboretidin (**I**) beobachtet.<sup>[4,16,18–20,22,26]</sup> Weiterhin wurden in der Literatur

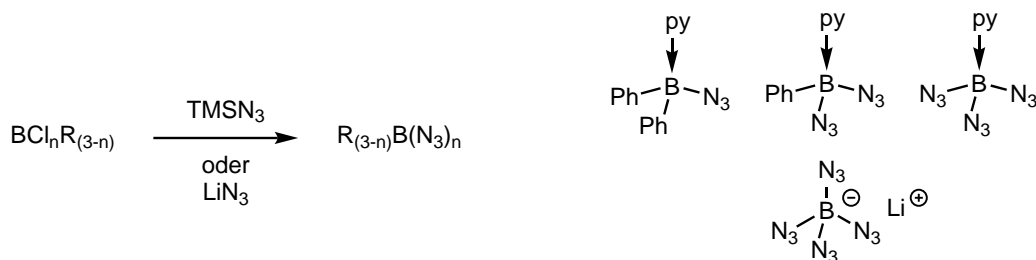
die Cyclotrimerisierung zu Borazinderivaten (**B**),<sup>[22,24,27]</sup> die Bicyclotrimerisierung zum Dewar-Borazin (**C**),<sup>[19,28]</sup> die Cyclotetramerisierung zum Octahydrotetraazatetraborocin (**D**)<sup>[19,26]</sup> und die Polymerisationen zu langen Ketten (**E**) beschrieben.<sup>[22,24,26]</sup>



**Schema 2:** Dimerisierungs-, Oligomerisierungs- und Polymerisierungsreaktionen von Iminoboranen. Dimerisierung zu 1,3,2,4-Diazadiboretidin (**A**), Trimerisierung zu Borazin (**B**), Trimerisierung zu Dewar-Borazin (**C**), Tetramerisierung zu Octahydrotetraazatetraborocin (**D**) und Polymerisierung (**E**).

## 1.3 Azide

Wie bereits erwähnt können Iminoborane aus Azidoboranen dargestellt werden, wobei die Abspaltung von Distickstoff sowohl thermisch, als auch photochemisch induziert werden kann.<sup>[21–23,29]</sup> Von Azidoboranen  $\text{B}(\text{N}_3)_n\text{R}_{3-n}$  sind alle Substitutionsgrade  $n=1-3$  mit Azidfunktionen bekannt,<sup>[23,29–35]</sup> wengleich  $\text{B}(\text{N}_3)_3$  nur in der Gasphase zu existieren scheint.<sup>[36,37]</sup> Auch vierfach koordinierte Azidoboranspezies, in Form von ladungsfreien Pyridinaddukten, und das energiereiche Tetraazidoborat wurden in der Literatur beschrieben.<sup>[23,33,38,39]</sup> Der Zugang zu Azidoboranen erfolgt im Allgemeinen durch Umsetzung von Halogenboranen mit  $\text{TMSN}_3$  oder Alkalimetallaziden (Schema 3).<sup>[30,32,34,35,40]</sup> Ebenso sind Azidoborane durch Wasserstoffeliminierung zwischen Hydroboranen und Stickstoffwasserstoffsäure ( $\text{HN}_3$ ) darstellbar. Dies ist jedoch nicht die Methode der Wahl, da  $\text{HN}_3$  ein sehr empfindliches Reagenz ist, dessen Handhabung gewisse Risiken mit sich bringt.<sup>[38]</sup>



**Schema 3:** Darstellung von Azidoboranen durch Umsetzung von Halogenboranen mit  $\text{TMSN}_3$  oder  $\text{LiN}_3$  (links). Beispiele für quaternisierte Azidoborane in Form von Pyridin-Addukten bzw. Lithiumtetraazidoborat (rechts).

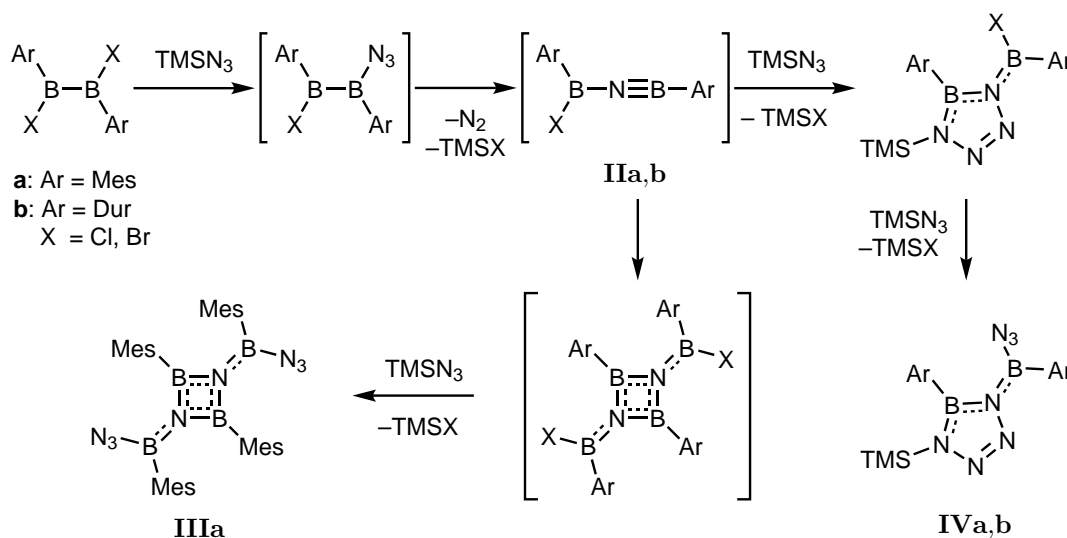
Neben der Möglichkeit aus Azidoboranen Iminoborane zu bilden, lassen sich mit diesen Cycloadditionen durchführen. Hier ist die unter dem Begriff „Click-Reaktion“ bekannt gewordene *Huisgen-Reaktion* von besonderer Bedeutung, in der ein organisches Azid mit einem Alkin in einer [3+2]-Cycloaddition ein Triazol bildet (Schema 4, links). Diese Reaktion wird unter anderem zur Einführung von Fluoreszenzmarkern in lebenden Zellen verwendet.<sup>[41–50]</sup> Wie Alkine reagieren die isosteren Iminoborane mit Aziden in Cycloadditionsreaktionen. So konnte von *Paetzold* gezeigt werden, dass Iminoborane  $\text{R}-\text{B}\equiv\text{N}-t\text{Bu}$  mit  $\text{TMSN}_3$  unter anderem zu Tetraazaborolen reagieren (Schema 4, rechts), wobei dies eine Nebenreaktion darstellt. Die Hauptreaktion ist die elektrophile Addition der Si-N-Bindung an das Iminoboran.<sup>[4,21,22,27,51]</sup>



**Schema 4:** Beispiele für [3+2]-Cycloadditionen von Alkinen bzw. Iminoboranen mit Aziden. Umsetzung von Tolan mit Phenylazid zu 1,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazol (links) und Umsetzung von  $\text{R}-\text{B}\equiv\text{N}-t\text{Bu}$  mit  $\text{TMSN}_3$  zu Tetraazaborolen (rechts).

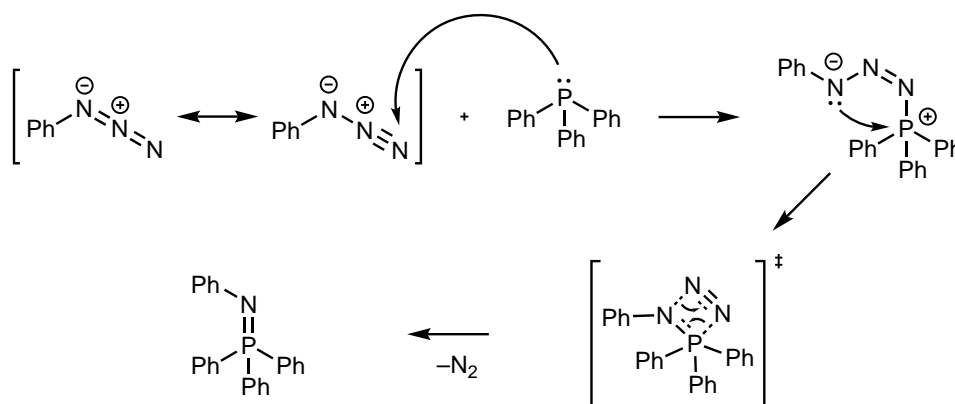
Eine ähnliche Reaktivität wurde vor kurzem von *Braunschweig* vorgestellt.<sup>[52]</sup> Bei Versuchen, aus  $\text{Ar}_2\text{B}_2\text{X}_2$  ( $\text{Ar} = \text{Mes}, \text{Dur}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) durch Umsetzung mit  $\text{TMSN}_3$  1,2-Diazido-1,2-diaryldiborane(4) zu synthetisieren, wurde die direkte Freisetzung von Distickstoff beobachtet. Diese sollte, wie bei den Azidoboranen (siehe Schema 1, **B**), zur Bildung der Boryliminoborane **IIa,b** (**a**:  $\text{Ar} = \text{Mes}$ ; **b**:  $\text{Ar} = \text{Dur}$ ; Schema 5) führen, welche jedoch nicht beobachtet wurden. Stattdessen reagierten die gebildeten Intermediate **IIa,b** direkt weiter, wobei zwei möglichen Reaktionswege verfolgt wurden. Zum einen führte die Dimerisierung **IIa** zu 1,3,2,4-Diazadiboretidin, welches anschließend durch eine Halogen-Azid-Substitution zu dem Mesityl-substituierten Diazadiboretidin **IIIa** reagierte. Der zweite beobachtete Reaktionsverlauf war eine [3+2]-Cycloaddition von **IIa,b** mit weiteren Äquivalenten  $\text{TMSN}_3$  (siehe Schema 4, rechts), was zur Bildung von Halogen-

tetraazaborolen führte, die wiederum mit  $\text{TMSN}_3$  zu den Azidotetraazaborolen **IVa,b** reagierten (Schema 5).<sup>[52]</sup>



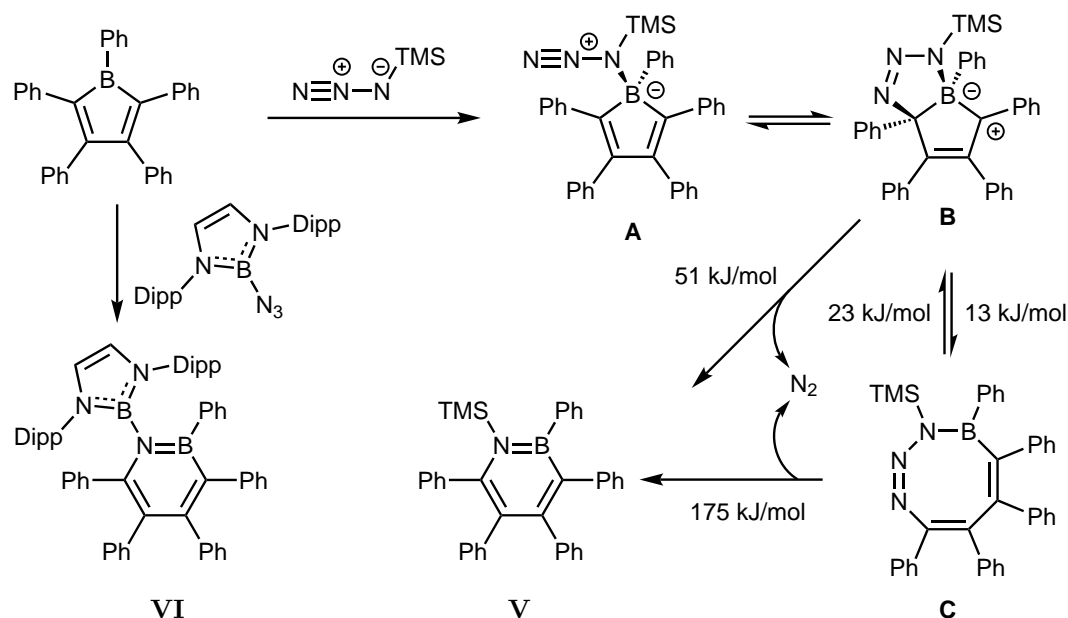
**Schema 5:** Versuche der Synthese von Diaryldiazidodiboranen(4) durch Umsetzung von  $\text{Ar}_2\text{B}_2\text{X}_2$  mit  $\text{TMSN}_3$ . Alle nicht beobachteten Intermediate sind in eckigen Klammern dargestellt.

Eine weitere seit über 100 Jahren bekannte Reaktivität von Aziden ist die in der Literatur als *Staudinger-Reaktion* bekannte Umsetzung von tertiären Phosphanen mit Aziden, wobei unter Distickstoffabspaltung Phosphiniminderivate gebildet werden.<sup>[53]</sup> Bei der Verwendung von  $\text{PEt}_3$  wird die Umsetzung hierbei als explosionsartig, ohne fassbare Zwischenstufen beschrieben.<sup>[53]</sup> Der Mechanismus der *Staudinger-Reaktion* beginnt mit der Adduktbildung des  $\gamma$ -Stickstoffatoms des Azids mit dem Phosphan. Hierdurch wird die lineare Anordnung der  $\text{N}_3$ -Kette aufgehoben und eine Präorganisation für einen viergliedrigen Übergangszustand geschaffen, aus welchem Distickstoff freigesetzt und das Phosphinimin gebildet wird (Schema 6).<sup>[53,54]</sup>



**Schema 6:** Mechanismus der *Staudinger-Reaktion* am Beispiel der Reaktion von Phenylazid und Triphenylphosphan. Nach Adduktbildung erfolgt über einen viergliedrigen Übergangszustand die Freisetzung von Distickstoff und die Bildung des Phosphinimins.

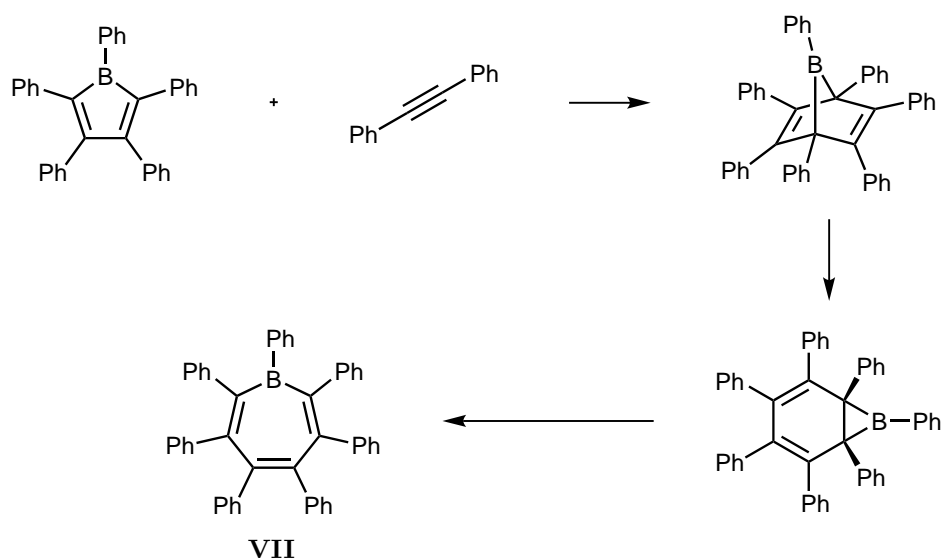
Neben Reaktionen mit Lewis-Basen zeigen Azide auch eine Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren wie Borolen. Hier konnte 2014 von *Braunschweig* gezeigt werden, dass bei der Umsetzung von Pentaphenylborol (PPB) oder 1-Mesityltetraphenylborol mit  $\text{TMSN}_3$  Distickstoff freigesetzt und 1,2-Azaborinine gebildet werden, welche isoster und isoelektronisch zu Benzol sind.<sup>[55]</sup> Der von *Martin* postulierte und auf DFT-Berechnungen beruhende Reaktionsmechanismus ist in Schema 7 exemplarisch am Beispiel der Reaktion von PPB mit  $\text{TMSN}_3$  dargestellt. Im ersten Schritt wird das Addukt **A** zwischen dem Boratom des Borols und dem  $\alpha$ -Stickstoffatom des Azids gebildet. Dieses steht im Gleichgewicht mit dem bicyclischen Intermediat **B**, in welchem alle drei Stickstoffatome des ehemaligen Azids an dem neu gebildeten Ring beteiligt sind. **B** wiederum steht über eine geringe Reaktionsbarriere von  $\Delta G^\ddagger = 13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  im Gleichgewicht mit dem Heterocyclooctatetraen **C**, welches von *Martin* durch Reaktion mit einem weiteren Äquivalent PPB abgefangen und damit nachgewiesen werden konnte. Aufgrund der sehr geringen Energiebarriere ist die Bildung des Intermediats **C** gegenüber der direkten Freisetzung von Distickstoff aus **B** ( $\Delta G^\ddagger = 51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) deutlich begünstigt. Obwohl die Bildung von **V** auch aus **C** theoretisch möglich ist ( $\Delta G^\ddagger = 175 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), so findet diese aufgrund der sehr hohen Energiebarriere dennoch aus **B** statt und ist mit einer Energiedifferenz von  $\Delta G = -389 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  thermodynamisch irreversibel.<sup>[56]</sup> Neben einer Vielzahl von auf diese Weise dargestellten 1,2-Azaborininen ist das Diazaborolyl-substituierte 1,2-Azaborinin **VI** von *Braunschweig* einer der exotischeren Vertreter.<sup>[55-61]</sup>



**Schema 7:** Mechanismus der 1,2-Azaborininsynthese durch Umsetzung von PPB mit  $\text{TMSN}_3$ . Die Energien entsprechen den Aktivierungsbarrieren  $\Delta G^\ddagger$  zwischen den Intermediaten. Das Addukt **A** liegt im Gleichgewicht mit dem Bicyclus **B** vor. Durch eine pericyclische Reaktion steht **B** im Gleichgewicht mit dem Heterocyclooctatetraen **C**. Die Freisetzung von Distickstoff und Bildung des 1,2-Azaborinins **V** erfolgt aufgrund der geringeren Barriere aus **B**.

## 1.4 Borepine

Eine weitere Reaktivität der Borole sind Ringerweiterungsreaktionen mit Alkinen, die zu Borepinen führen. In einer [4+2]-Cycloaddition zwischen dem  $4\pi$ -Elektronensystem des Borols und einem Alkin als Dienophil kommt es zunächst zur Bildung eines Norbornandienderivats in Form eines 7-Borabicyclo[2.2.2]heptadiens. In einer thermisch induzierten 1,3-suprafacialen, sigmatropen Umlagerung und nachfolgender disrotatorischer electrocyclischer Ringöffnung des Dreirings lagert das Borabicycloheptadien zum Borepinderivat **VII** um, welches isoster und isoelektronisch zum Tropyliumkation ist.<sup>[56,62,63]</sup> Diese Reaktivität ist am Beispiel der Umsetzung von PPB mit Diphenylacetylen in Schema 8 dargestellt. Für die Entdeckung der Reaktivität zwischen einem Dien und einem Dienophil wurden *Diels* und *Alder* 1950 mit dem Nobelpreis geehrt, weshalb diese Reaktivität als *Diels-Alder-Reaktion* in der Literatur bekannt ist.<sup>[64,65]</sup>

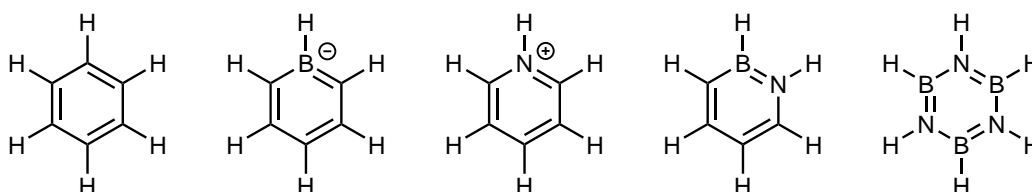


**Schema 8:** Darstellung von 1*H*-Heptaphenylborepin (**VII**) durch Umsetzung von Pentaphenylborol mit Diphenylacetylen. Im ersten Schritt findet eine *Diels-Alder-Reaktion* zu einem Norbornandienderivat statt, welches durch eine Umlagerung und electrocyclische Ringöffnungsreaktion zum Borepinderivat **VII** reagiert.

## 1.5 Borazin

Borepine erfüllen alle drei Kriterien eines Hückel-Aromaten. Sie besitzen  $[4n+2]-\pi$ -Elektronen, welche sich in dem planaren System durch den alternierenden Wechsel von Einfach- und Doppelbindungen delokalisiert vorliegen. Dies konnte von *Ashe III* anhand der Kristallstrukturen von 1-Chloroborepin und dessen Halbsandwichkomplex mit dem  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Metallfragment belegt werden.<sup>[66]</sup> Alle drei Kriterien für Hückel-Aromaten werden ebenfalls von den bereits gezeigten 1,2-Azaborininen erfüllt, welche sowohl theoretisch, als auch experimentell nachgewiesenen aromatischen Charakter aufweisen.<sup>[67]</sup> Die

Referenzverbindung für Aromatizität ist seit jeher das Benzol, welches bereits seit Mitte des 17. Jahrhunderts bekannt ist,<sup>[68]</sup> wobei die Vorstellung der Oszillation der alternierenden Doppelbindungen auf die Arbeiten von *Kekulé* zurückzuführen ist.<sup>[69,70]</sup> Das Prinzip der Isosterie lässt sich ebenfalls auf das delokalisierte System von Aromaten anwenden, wie an den folgenden, zum Benzol isosteren und isoelektronischen Verbindungen gezeigt wird. Durch Ersatz von C–H-Einheit gegen B–H<sup>−</sup>, wird das negativ geladene Boratabenzol erhalten.<sup>[71,72]</sup> Durch Austausch gegen N–H<sup>+</sup> entsteht indes das positiv geladene Pyridiniumion. Wird hingegen eine CC-Einheit durch eine BN-Einheit ersetzt, werden die ladungsfreien Azaborinine erhalten. Dieses Prinzip kann ausgeweitet werden bis alle drei CC-Einheiten des Benzols durch BN-Einheiten ersetzt sind, wodurch Borazin (B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) erhalten wird, welches auch als anorganisches Benzol bekannt ist (Abbildung 3).<sup>[73]</sup>

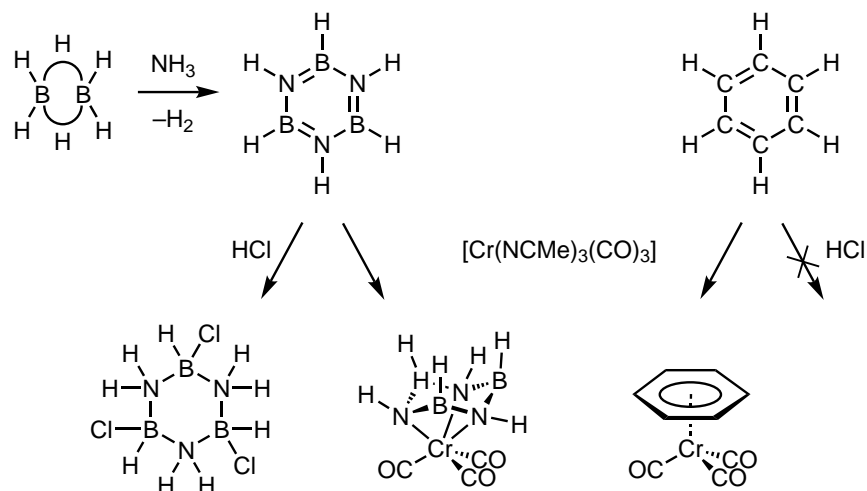


**Abbildung 3:** Benzol und davon abgeleitete isostere und isoelektronische Bor- und Stickstoff-Derivate. Von links nach rechts: Benzol, Boratabenzol, Pyridiniumion, Azaborinin und Borazin.

Borazin wurde bereits 1926 von *Stock* durch die Umsetzung von Diboran(6) mit Ammoniak dargestellt.<sup>[74]</sup> Obwohl Borazin ebenfalls alle drei Kriterien eines Hückel-Aromaten erfüllt, ist die aromatische Natur seit jeher kontrovers diskutiert.<sup>[75–83]</sup> So zeigt Borazin eine völlig andere Reaktivität als Benzol. Zum einen sei hier die Reaktion mit Chlorwasserstoff genannt, die beim Borazin zu einer elektrophilen Addition von bis zu drei Äquivalenten HCl an die BN-Einheiten führt.<sup>[84]</sup> Die Addition von Wasserstoffsäuren an die BN-Einheiten des Borazins konnte in einer neueren Studie auch mit der Addition von CF<sub>3</sub>–COOH an Hexametyborazin bestätigt werden.<sup>[85]</sup> Benzol reagiert hingegen nicht mit Chlorwasserstoff. Als weiteres Beispiel soll das unterschiedliche Verhalten als Ligand in der Übergangsmetallchemie genannt werden. Benzol bildet mit dem Cr(CO)<sub>3</sub>-Fragment einen Halbsandwichkomplex, bei dem alle sechs Kohlenstoffatome die selbe Entfernung zum Metallzentrum aufweisen, weshalb von einem η<sup>6</sup>-Koordinationsmodus ausgegangen werden kann.<sup>[86–92]</sup> Bei Borazin führt die Koordination an das Metallzentrum hingegen zu einer Verzerrung des vorher planaren Sechsrings,<sup>[93]</sup> was zu einer Sesselkonformation wie im Cyclohexan führt.<sup>[85,94–97]</sup> In diesem Fall sind die Abstände der Stickstoffatome zum Metallzentrum jeweils geringer als die der Boratome, weswegen hier keine η<sup>6</sup>-Koordination vorliegt, sondern drei separate Cr–N-Bindungen (Schema 9). Der Unterschied im Reaktionsverhalten lässt sich also so verstehen, dass im Benzol das gesamte π-System mit dem Metallzentrum in Wechselwirkung tritt, wohingegen es sich bei der Interaktion des Borazins mit dem Metallatom um drei voneinander unabhängige σ-Bindungen handelt. Diese unterschiedlichen Bindungsverhältnisse sind auf die elektronische Situation in den



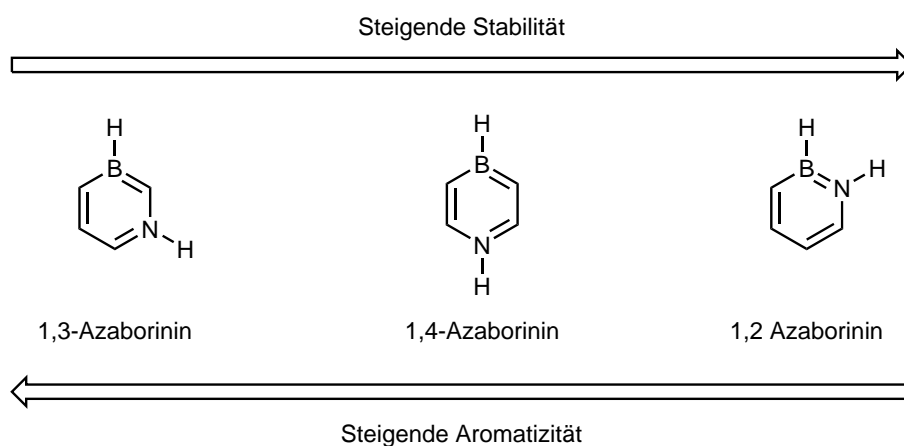
beiden Molekülen zurückzuführen: während beim Benzol eine delokalisierte elektronische Struktur vorhanden ist, ist diese in Borazin eher lokalisiert.<sup>[98]</sup>



**Schema 9:** Darstellung von Borazin nach *Stock* durch Umsetzung von Diboran(6) mit  $NH_3$  (links). Reaktivität von Borazin und Benzol mit  $HCl$  und  $[Cr(NCMe)_3(CO)_3]$  (nach unten).

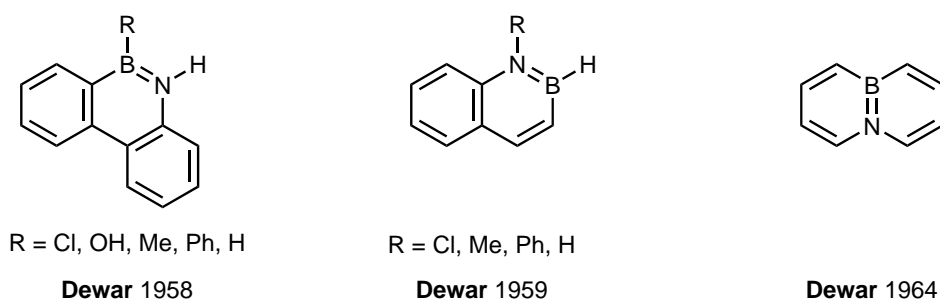
## 1.6 Azaborinine

Benzol und Borazin sind jedoch nur als Extremfälle der isosteren Beziehung von  $CC$ - und  $BN$ -Einheiten zu verstehen. Beim Ersatz nur einer  $CC$ -Einheit im Benzol gegen eine  $BN$ -Einheit wird die Substanzklasse der Azaborinine erhalten. Die Substitution ist dabei nicht auf zwei benachbarte Kohlenstoffatome beschränkt. Alle drei möglichen Konstitutionsisomere der Azaborinine wurden bereits experimentell beschrieben und können isoliert werden. Die thermodynamische Stabilität der Azaborinine nimmt hierbei vom 1,3- über das 1,4- zum 1,2-Isomer zu, wohingegen es sich mit dem aromatischen Charakter genau gegenläufig verhält (Abbildung 4).<sup>[99–101]</sup> Die hohe thermodynamische Stabilität des 1,2-Isomers ist auf die direkte Nachbarschaft des Bor- und Stickstoffatoms zurückzuführen, was eine effiziente elektronische Sättigung des Boratoms durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms zulässt. Der hohe aromatische Charakter des 1,3-Derivats lässt sich hingegen dadurch erklären, dass es für dieses Isomer nicht möglich ist, eine klassische, ladungsfreie Struktur zu generieren, die streng dem Lewis-Formalismus genügt.<sup>[102]</sup> Hier sind die beiden Ladungen über den gesamten Ring delokalisiert. Azaborinine sind daher ein gutes Beispiel dafür, dass thermodynamische Stabilität und aromatischer Charakter nicht zwangsläufig miteinander korrelieren.



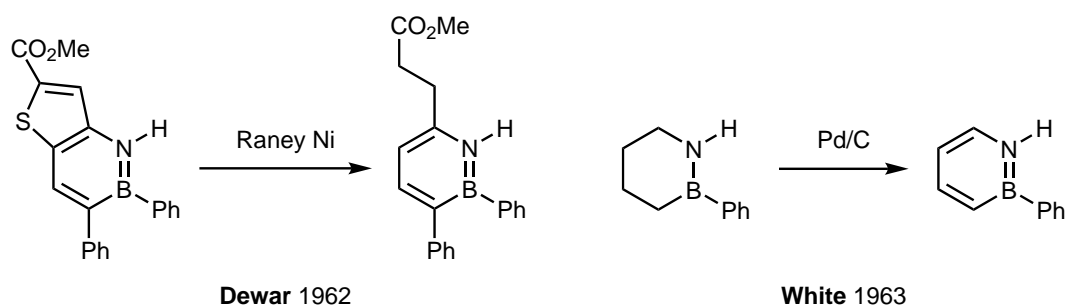
**Abbildung 4:** Vergleich der Aromatizität und thermodynamischen Stabilität der drei möglichen Azaborininisomere.

Das erste Beispiel für ein 1,2-Azaborinin in der Literatur geht auf Arbeiten von *Dewar*, wie die Isolation von 9,10-Azaboraphenanthrenen, zurück.<sup>[103]</sup> Es folgten weitere polycyclische Azaborinine in Form von Naphthalinderivaten, wobei hier nur die 1,2- und 9,10-Derivate bekannt sind (Abbildung 5).<sup>[104,105]</sup>



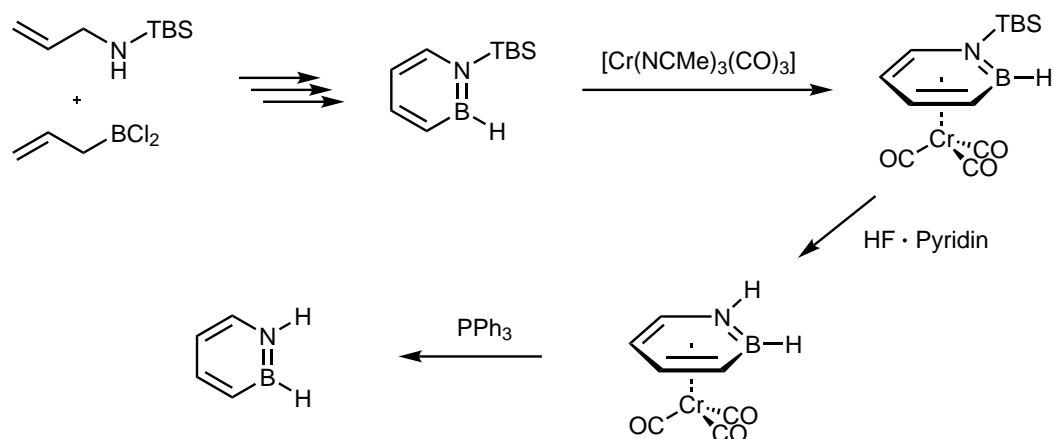
**Abbildung 5:** Erste Beispiele für 1,2-Azaborinine von *Dewar*. Von links nach rechts: 9,10-Azaboraphenanthren, 1,2-Azaboranaphthalin und 9,10-Azaboranaphthalin.

Die Synthese des ersten monocyclischen 1,2-Azaborinins stammt ebenfalls von *Dewar* und erfolgte über die Desulfonierung eines BN-Benzothiophens, was zu einem hoch funktionalisierten Azaborinin führte.<sup>[106]</sup> Kurz darauf gelang es der Gruppe von *White* durch eine Übergangsmetall-katalysierte Dehydrogenierung eines cyclischen Aminoborans das 2-Phenyl-1,2-azaborinin darzustellen (Schema 10).<sup>[107]</sup>



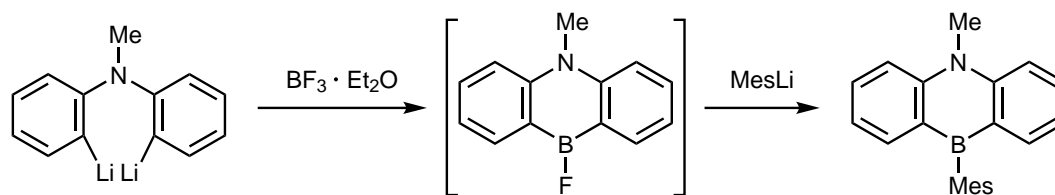
**Scheme 10:** Erste monocyclische 1,2-Azaborinine durch Desulfonierung eines Benzothiophens nach *Dewar* (links) und durch katalytische Dehydrogenierung eines cyclischen Aminoborans nach *White* (rechts).

Mehr als 50 Jahre nach den ersten Berichten gelang *Liu* die Darstellung der Stammverbindung, dem 1,2-Dihydro-1,2-azaborinin. Ein wichtiger Aspekt der erfolgreichen Synthesestrategie war die Verwendung der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyldimethylsilylgruppe (TBS) am Amin. So wurde in einer mehrstufigen Synthese ausgehend von einem Allylamin und einem Allylboran das 1-TBS-1,2-azaborinin dargestellt, welches mit  $[\text{Cr}(\text{NCMe})_3(\text{CO})_3]$  zum entsprechenden Chromkomplex umgesetzt wurde. Aus diesem konnte die TBS-Schutzgruppe durch einen Fluoridüberträger entfernt werden. Im letzten Schritt wurde das Metallkomplexfragment durch eine Lewis-Base abgespalten und das freie 1,2-Dihydro-1,2-azaborinin isoliert (Schema 11).<sup>[67]</sup>



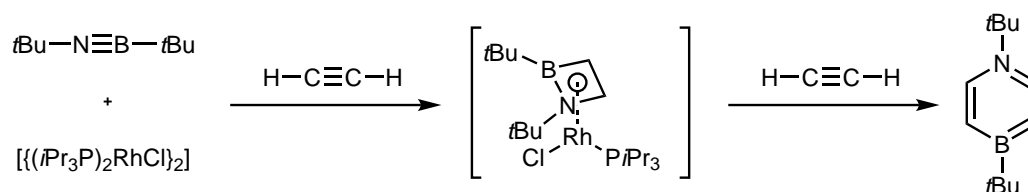
**Scheme 11:** Synthese von 1,2-Dihydro-1,2-azaborinin nach *Liu* über einen Chromkomplex als Schutzgruppe.

Wie auch bei den 1,2-Azaborininen sind die ersten in der Literatur berichteten 1,4-Azaborinine polycyclische Derivate, welche von *Maitlis* 1961 realisiert werden konnten.<sup>[108]</sup> Mehr als 30 Jahre später gelang *Clark* der erste experimentelle und strukturelle Nachweis eines 1,4-Azaborinins.<sup>[109]</sup> Bei der Umsetzung eines *o,o'*-Dilithiodiphenylmethylamins mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  und *in situ* Substitution des am Boratom verbleibenden Fluoratoms mit Mesityllithium konnten geringe Mengen eines 9,10-Azaboreaanthracens gewonnen werden (Schema 12).<sup>[109]</sup>



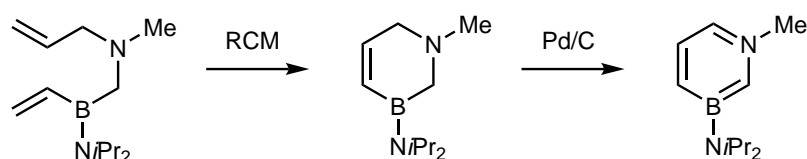
**Schema 12:** Darstellung des ersten 1,4-Azaborinins in Form eines Azaboraanthracens durch Umsetzung eines Dilithiumsalzes mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . Das entstehende Fluor-substituierte Anthracen wurde nur *in situ* erhalten und direkt mit Mesityllithium zum isolierten Azaboraanthracen umgesetzt.

Auch von den 1,4-Azaborininen sind mittlerweile monocyclische Derivate bekannt. In einer Übergangsmetall-vermittelten Umsetzung eines Iminoborans mit zwei Äquivalenten Acetylen gelang es *Braunschweig* den ersten monocyclischen Vertreter zu isolieren. Durch die Verwendung von Diphenylalkin konnte ein 1,2-Azaboretidin als Intermediat dieser Reaktion nachgewiesen und isoliert werden (Schema 13).<sup>[110]</sup>



**Schema 13:** Übergangsmetall-vermittelte Synthese von 1,4-Azaborininen nach *Braunschweig* durch Umsetzung von Iminoboranen mit zwei Äquivalenten Acetylen unter vollständiger Spaltung der BN-Dreifachbindung.

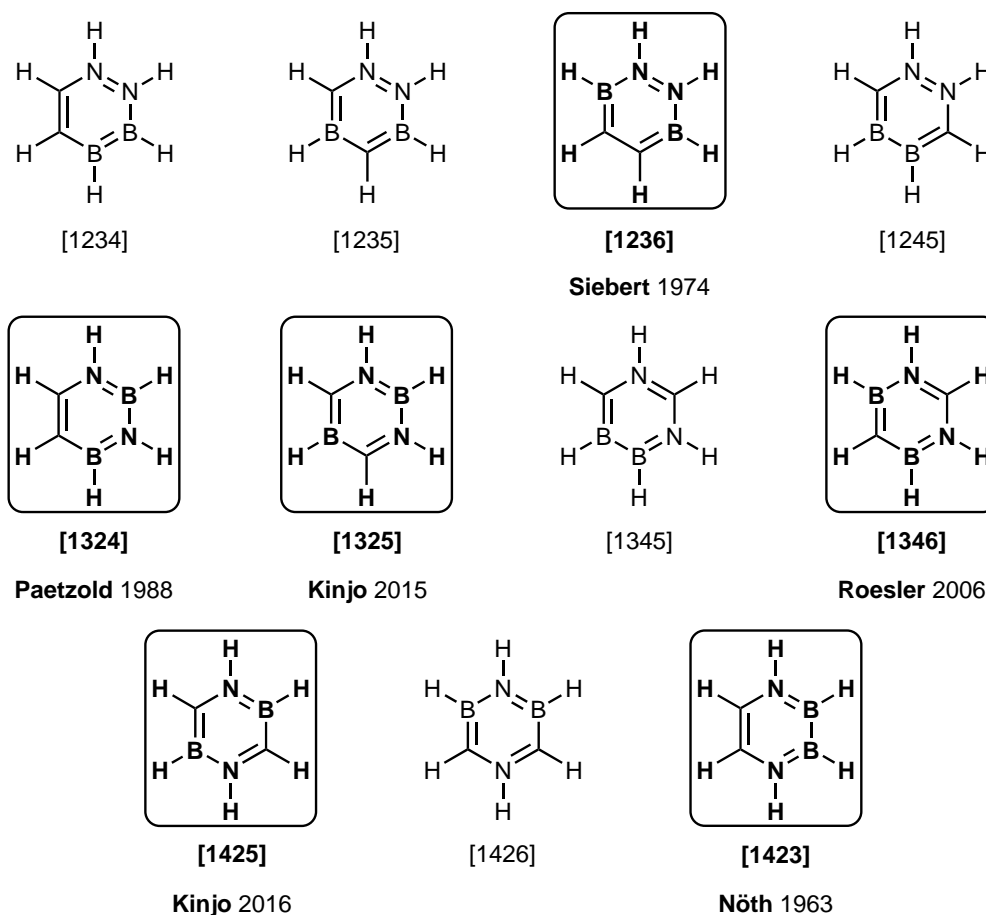
Auch wenn noch einige weitere Beispiele für 1,4-Azaborinine in der Literatur erwähnt wurden, so ist deren Anzahl im Vergleich zu 1,2-Azaborininen sehr gering. Die meisten 1,4-Azaborinine sind hierbei Anthracenderivate, da diese synthetisch am besten zugängliche sind. Die monocyclischen Derivate hingegen beschränken sich auf wenige Beispiele von *Braunschweig*.<sup>[111–121]</sup> Noch geringer ist die Vielfalt für 1,3-Azaborinine,<sup>[122,123]</sup> was an deren deutlich geringerer Stabilität liegt. Auch hier gelang der auf dem Gebiet der Azaborinine äußerst engagierten Gruppe von *Liu* der Durchbruch. Über eine Ringschlussmetathese (RCM) stellten sie ein BN-substituiertes Cyclohexenderivat dar, welches durch katalytische Dehydrogenierung zum 1,3-Azaborinin umgesetzt werden konnte (Schema 14).<sup>[124]</sup> In weiteren Studien gelang es ihnen außerdem, das 3-Amino-1,3-Azaborinin am Boratom zu einer Vielzahl weiterer 1,3-Azaborinine zu funktionalisieren.<sup>[125,126]</sup>



**Schema 14:** Synthese von 1,3-Azaborinin nach *Liu* durch Ringschlussmetathese und katalytische Dehydrogenierung.

## 1.7 Diazadiborinine

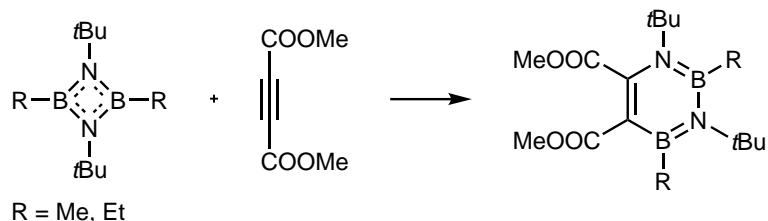
Der Austausch zweier CC-Einheiten von Benzol durch BN-Einheiten liefert die Gruppe der Diazadiborinine, für welche eine deutlich größere strukturelle Vielfalt möglich ist, als für Azaborinine. Diazadiborinine sind sowohl theoretisch<sup>[77,101,127–132]</sup> als auch experimentell gut untersucht,<sup>[102]</sup> wobei elf verschiedene Konstitutionsisomere des  $B_2N_2C_2$ -Rings denkbar sind, von denen bisher sechs experimentell realisiert werden konnten (Abbildung 6). Zur Vereinfachung der Benennung wird die von *Thakkar* eingeführte Kurzform für Diazadiborinine verwendet. So lautet die genaue Bezeichnung nach IUPAC für das 1,2,3,4-Isomer: 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2,3,4-diazadiborinin, welches im weiteren Verlauf als 1,2,3,4-Diazadiborinin abgekürzt wird. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung eines vierstelligen Codes, wobei die ersten beiden Zahlen für die Position der Stickstoffatome und die Dritte und Vierte für die Positionen der Boratome in dem  $B_2N_2C_2$ -Ring stehen. Auf das Beispiel angewendet lässt sich dies mit [1234] abkürzen.<sup>[101,133]</sup>



**Abbildung 6:** Alle theoretisch möglichen Konstitutionsisomere für Diazadiborinine. Die experimentell bereits realisierten Gerüstisomere sind hervorgehoben dargestellt.

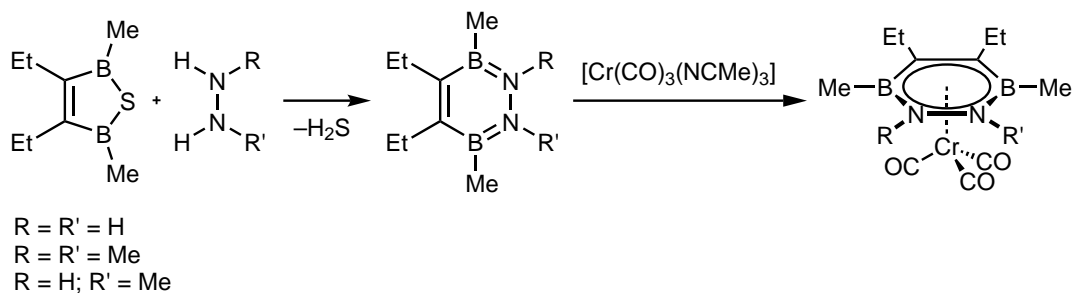
Trotz der potentiell großen Strukturvielfalt, ist die Anzahl der in der Literatur bekannten Verbindungen eher begrenzt, weshalb im Folgenden ein kurzer Überblick über diese gegeben wird. Berechnungen zufolge ist das 1,3,2,4-Derivat die stabilste Konstitution<sup>[101,129]</sup>

und wurde als monocyclisches Derivat von *Paetzold* im Jahr 1988 erstmals beschrieben. Die Umsetzung eines 1,3,2,4-Diazadiboretidins mit Acetylendicarbonsäuredimethylester führte hierbei über eine [4+2]-Cycloaddition zur Bildung des entsprechenden 1,3,2,4-Diazadiborinins (Schema 15).<sup>[134]</sup> Entgegen der durch quantenchemische Berechnungen erwarteten Planarität des B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Ringsystems<sup>[129,131]</sup> wurden hier Diederwinkel von 7° und 29° gefunden, welche vermutlich auf die sterische Überfrachtung durch die beiden *tert*-Butylgruppen zurückzuführen sind.<sup>[134]</sup> Weitere polycyclische Beispiele für 1,3,2,4-Diazadiborinine stammen von der Arbeitsgruppe von *Frange*.<sup>[135–140]</sup>



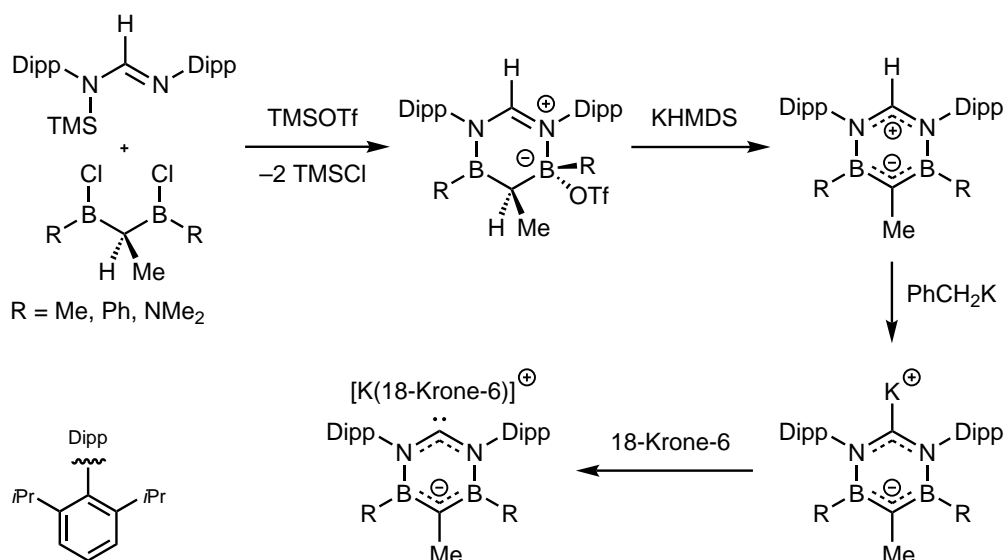
**Schema 15:** Darstellung eines 1,3,2,4-Diazadiborinins durch Umsetzung einer geeigneten 1,3,2,4-Diazadiboretidinvorstufe mit Acetylendicarbonsäuredimethylester.

Trotz einer geringeren Stabilität sind 1,2,3,6-Diazadiborinine die ersten in der Literatur beschriebenen Benzolisostere mit zwei BN-Einheiten. Diese wurden von *Siebert* durch Reaktion eines 1,2,5-Thiodiborolens mit Hydrazin erhalten. Der aromatische Charakter dieser Spezies wurde in darauffolgenden Arbeiten durch Bildung von Halbsandwichkomplexen mit dem Cr(CO)<sub>3</sub>-Metallfragment belegt (Schema 16).<sup>[141–143]</sup> Neuere Arbeiten mit polycyclischen Diazadiborininen dieses Konstitutionstypus wurden von *Piers* und *Wegner* beschrieben.<sup>[144–146]</sup>



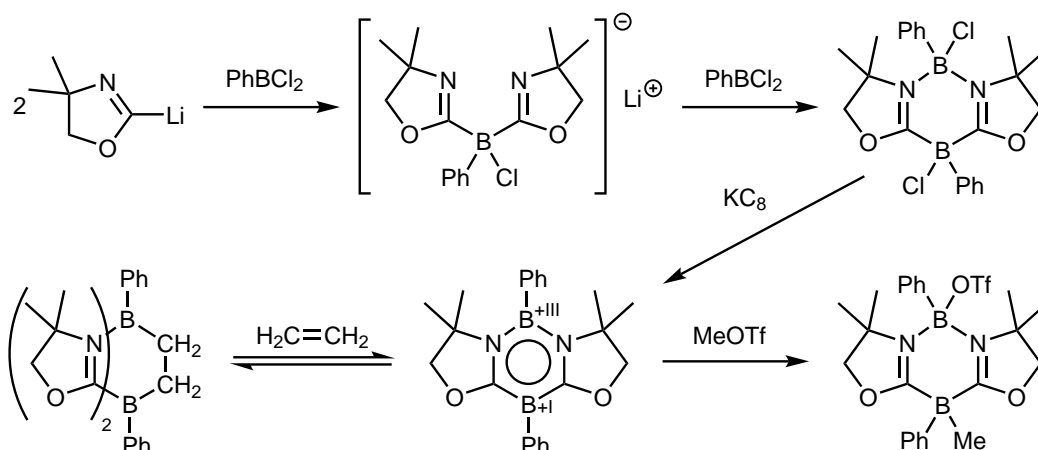
**Schema 16:** Darstellung eines 1,2,3,6-Diazadiborinins durch Umsetzung eines Thiodiborolens mit Hydrazin unter H<sub>2</sub>S-Eliminierung und anschließende Komplexierung mit [Cr(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>3</sub>].

Das einzige Beispiel für ein 1,3,4,6-Diazadiborinin stammt bisher von *Roesler* und wurde über zwei aufeinander folgende Kondensationsreaktionen realisiert. Das Diazadiborinin besitzt eine zwitterionische Struktur, in der die  $\pi$ -Elektronen nicht über den gesamten Sechsering delokalisiert, sondern in zwei Heteroallylfragmente (B<sub>2</sub>C<sup>-</sup> und N<sub>2</sub>C<sup>+</sup>) aufgeteilt sind.<sup>[147]</sup> In einer späteren Arbeit gelang es das 1,3,4,6-Diazadiborinin durch Deprotonierung der N<sub>2</sub>C-Einheit und Komplexierung des Kations durch einen Kronenether in ein NHC-Analogon zu überführen (Schema 17).<sup>[147,148]</sup>



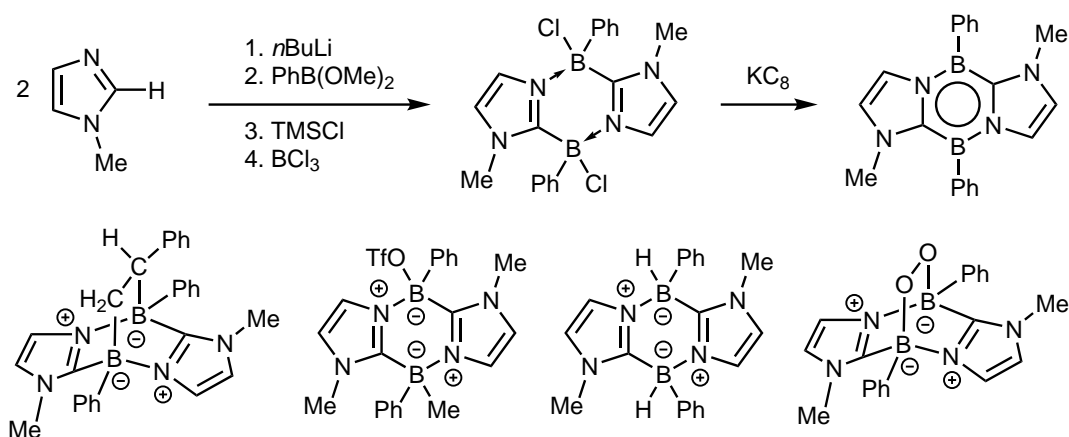
**Scheme 17:** Synthese eines 1,3,4,6-Diazadiborinins nach *Roesler* durch doppelte TMSCl-Eliminierung und Deprotonierung. Durch erneute Deprotonierung und Komplexierung des Kations durch einen Kronenether konnte zudem ein NHC-Analogon isoliert werden.

Das erste 1,3,2,5-Derivat wurde von *Kinjo* 2015 über eine dreistufige Syntheseroute realisiert. Das besondere an diesem Diazadiborinin ist das Vorhandensein von zwei unterschiedlichen Borzentren. So liegt das Boratom zwischen den beiden Stickstoffatomen in der Oxidationsstufe +**III** und das zwischen den beiden Kohlenstoffatomen in der Oxidationsstufe +**I** vor. Daher ist es nicht verwunderlich, dass beide Boratome eine jeweils unterschiedliche Reaktivität aufweisen. Während das Boratom in der Oxidationsstufe +**III** mit MeOTf als Elektrophil reagiert, fungiert das Boratom in der Oxidationsstufe +**I** hier als Nucleophil.<sup>[149]</sup> Das B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Ringsystem erfüllt hierbei alle Bedingungen für einen Hückel-Aromaten, wie ebenfalls durch Rechnungen bestätigt werden konnte.<sup>[149]</sup> In seiner Reaktivität unterscheidet sich das 1,3,2,5-Diazadiborinin jedoch stark vom Benzol, da es z. B. reversible [4+2]-Cycloadditionen eingeht (Schema 18).<sup>[149]</sup> Die Verbindung kann auch als intramolekulares Bor-Bor-basierendes frustriertes Lewis-Paar (FLP) verstanden werden.<sup>[150]</sup> In folgenden Arbeiten gelang es *Kinjo* weitere Derivate des 1,3,2,5-Diazadiborinin darzustellen, von denen eines eine Chloridfunktion an einem Borzentrum trägt und damit für weitere Funktionalisierungen zugänglich sein sollte.<sup>[151,152]</sup>



**Scheme 18:** Synthese eines 1,3,2,5-Diazadiborinins nach *Kinjo* durch doppelte Salzeliminierungsreaktion und Reduktion. Dieses besitzt zwei unterschiedliche Boratome in den Oxidationsstufen +I und +III. Die reversible [4+2]-Cycloaddition mit Ethen (links) und die Addition von MeOTf (rechts) demonstrieren das breite Reaktivitätsspektrum dieses 1,3,2,5-Diazadiborinins.

Ein weiteres Konstitutionsisomer der Diazadiborinine wurde kürzlich ebenfalls von *Kinjo* realisiert (Schema 19). Das so erhaltene  $6\pi$ -Ringsystem des 1,4,2,5-Diazadiborinins kann über insgesamt sieben mesomere Grenzstrukturen beschrieben werden und ist rechnerisch zufolge aromatisch. Wie auch beim 1,3,2,5-Isomer ist das 1,4,2,5-Diazadiborinin in der Lage sowohl [4+2]-Cycloadditionen einzugehen, als auch MeOTf zu addieren.<sup>[153]</sup> Weiterhin konnte gezeigt werden, dass das 1,4,2,5-Isomer zur Aktivierung von kleinen Molekülen wie Wasserstoff<sup>[154]</sup> und Sauerstoff<sup>[155]</sup> fähig ist. Die Synthese und ausgewählte Reaktionsprodukte dieses 1,4,2,5-Diazadiborinins sind in Schema 19 dargestellt.

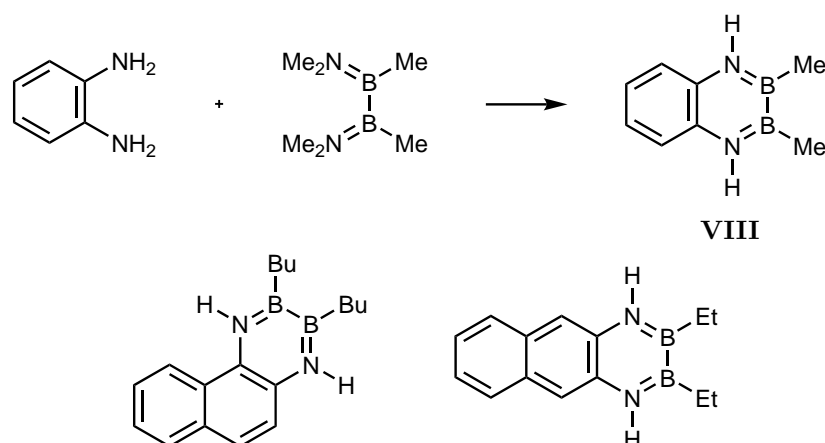


**Scheme 19:** Synthese eines 1,4,2,5-Diazadiborinins nach *Kinjo* durch Reduktion einer dimeren Spezies (oben). Ausgewählte Reaktionsprodukte sind unten dargestellt. Von links nach rechts: Umsetzung mit  $\text{PhCH}=\text{CH}_2$ , MeOTf,  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$ .



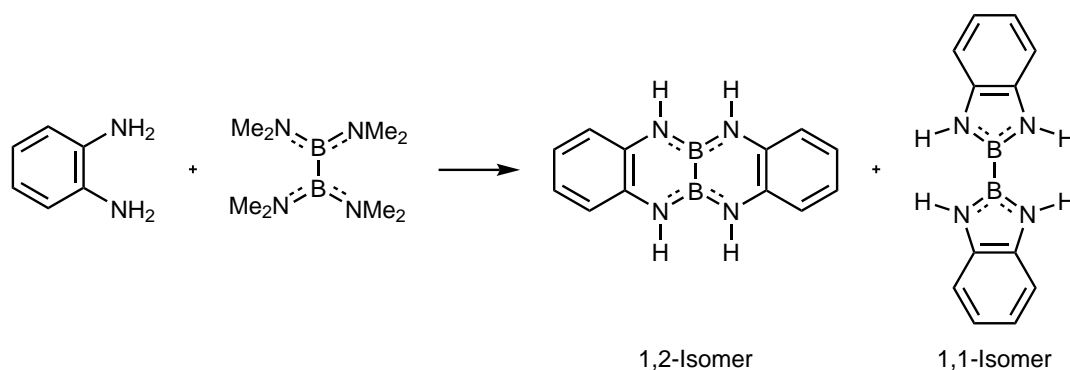
## 1.8 1,4,2,3-Diazadiborinine

Da das Ziel dieser Arbeit in der Synthese und Untersuchung der Reaktivität von 1,4,2,3-Diazadiborininen liegt, soll im Folgenden der aktuelle Kenntnisstand dieses Isomers im Detail vorgestellt werden. Wie bei den Azaborininen handelt es sich bei den ersten in der Literatur beschriebenen Beispielen für 1,4,2,3-Diazadiborinine um polycyclische Verbindungen, die von *Nöth* durch Umaminierungsreaktionen vicinal substituierter Diaminoaromaten mit 1,2-Bis(dimethylamino)diboranen(4) in Form von Naphthalin- (**VIII**), Phenanthren- und Anthracenderivaten erhalten wurden (Schema 20).<sup>[156]</sup>



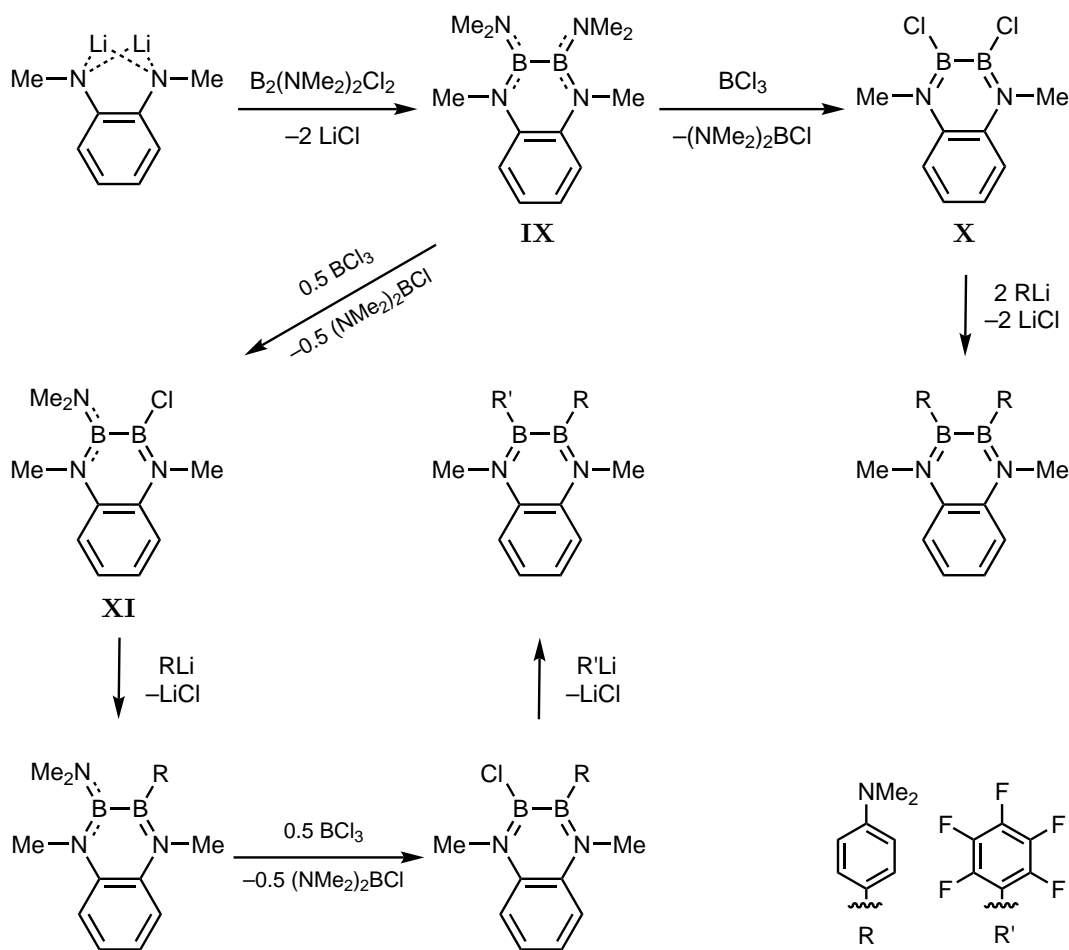
**Schema 20:** Synthese der ersten 1,4,2,3-Diazadiborinine nach *Nöth* durch Umaminierungsreaktionen zwischen  $B_2(NMe_2)_2R_2$  und einem vicinal-substituierten arylischen Diamin, am Beispiel der Synthese von **VIII** (oben). Weitere polycyclische 1,4,2,3-Diazadiborininderivate (unten): Phenanthren- (links) und Anthracenderivat (rechts).

Ebenfalls über Umaminierungsreaktionen sind die Tetraaminodiborane(4) von *Norman* und *Russell* zugänglich, welche durch Umsetzung von  $B_2(NMe_2)_4$  mit *ortho*-Diaminobenzol realisiert wurden. Hierbei wurden die 1,1- und 1,2-Isomere im Verhältnis 27:73 erhalten und über fraktionierte Kristallisation getrennt (Schema 21).<sup>[157]</sup> In den folgenden Jahren wurden weitere 1,1- und 1,2-Isomere realisiert.<sup>[158,159]</sup>



**Schema 21:** Weitere Beispiele für polycyclische 1,4,2,3-Diazadiborinine nach *Norman* und *Russell* durch Umsetzung von  $B_2(NMe_2)_4$  und 1,2-Diaminobenzol, wobei hier sowohl das 1,1- als auch das 1,2-Isomer erhalten wurden.

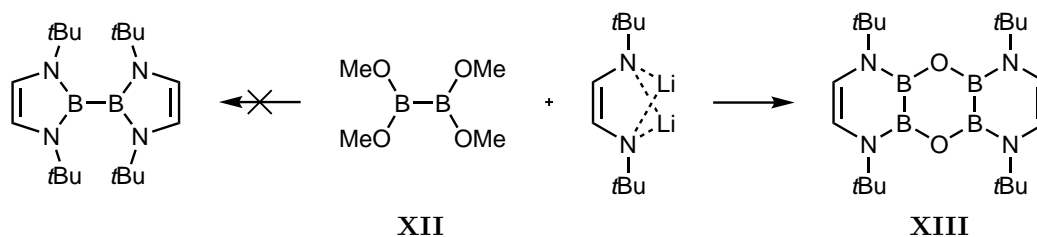
Neuere Arbeiten von *Scheschkewitz* beschreiben einen weiteren, deutlich flexibleren Zugang zu Benzo-1,4,2,3-diazadiborinen. Durch Umsetzung eines *N,N'*-Dilithio-1,2-diaminobenzols mit  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$  konnte das  $NMe_2$ -funktionalisierte Diazadiborinin **IX** erhalten werden, wobei die Aminogruppen für weitere Funktionalisierungen zugänglich sind. So wurde durch Umsetzung von **IX** mit  $BCl_3$ , das Dichlorobenzodiazadiborinin **X** erhalten, welches in anschließenden Salzeliminierungsreaktionen mit Lithiumorganylen in weitere Derivate überführt werden konnte (Schema 22). Durch stufenweise Substitution der Aminofunktionen über das Chloro(dimethylamino)diazadiborinin **XI** waren zudem an der BB-Einheit gemischt substituierte Diazadiborinine zugänglich.<sup>[160]</sup>



**Schema 22:** Darstellung von Benzo-1,4,2,3-diazadiborinin **IX** durch Salzeliminierungsreaktion von *N,N'*-Dilithio-1,2-diaminobenzol mit  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$ . Umsetzung von **IX** mit einem Äquivalent  $BCl_3$  bzw. 0.5 Äquivalenten  $BCl_3$  lieferten das 2,3-Dichlorobenzodiazadiborinin **X** bzw. das 2-Chloro-3-dimethylaminobenzodiazadiborinin **XI**, welche durch Salzeliminierungsreaktionen mit Lithiumaromaten weiter funktionalisiert werden können.

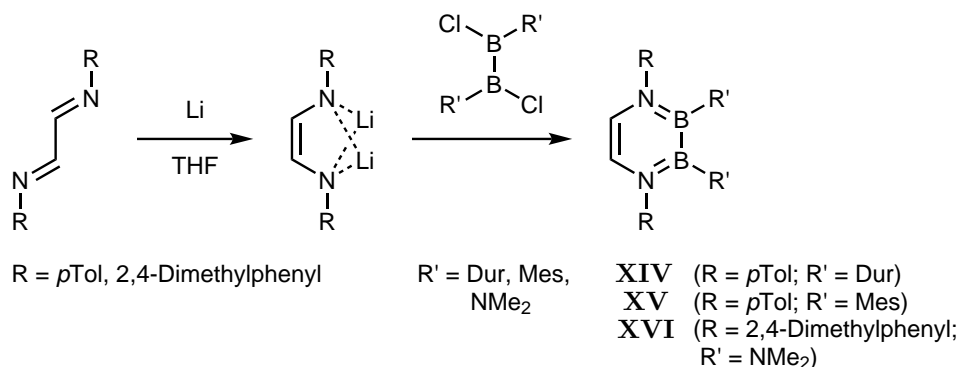
Das erste monocyclische Beispiel stammt von *Marder* und wurde als Nebenprodukt bei der Umsetzung von  $B_2(OMe)_4$  (**XII**) mit dem Dilithiumsalz von 1,4-Di(*tert*-butyl)-1,4-diazabutadien isoliert. Hierbei war die Synthese eines Bis(1,3,2-diazaborols) geplant, welches dem 1,1-Isomeren von *Russell* und *Norman* entspricht. Das monocyclische 1,4-Bis(*tert*-butyl)-1,4,2,3-diazadiborinin **XIII** wurde als Sauerstoff-verbrücktes

Dimer isoliert, wobei dessen Bildung auf eine Hydrolysereaktion zurückzuführen ist (Schema 23).<sup>[161]</sup>



**Schema 23:** Synthese des ersten monocyclischen 1,4,2,3-Diazadiborinins nach *Marder*. Das Sauerstoff-verbrückte Dimer **XIII** wurde als Nebenprodukt bei der Umsetzung von  $B_2(OMe)_4$  mit dem Dilithiumsalz von Bis(*tert*-butyl)-1,4-diazabutadien erhalten.

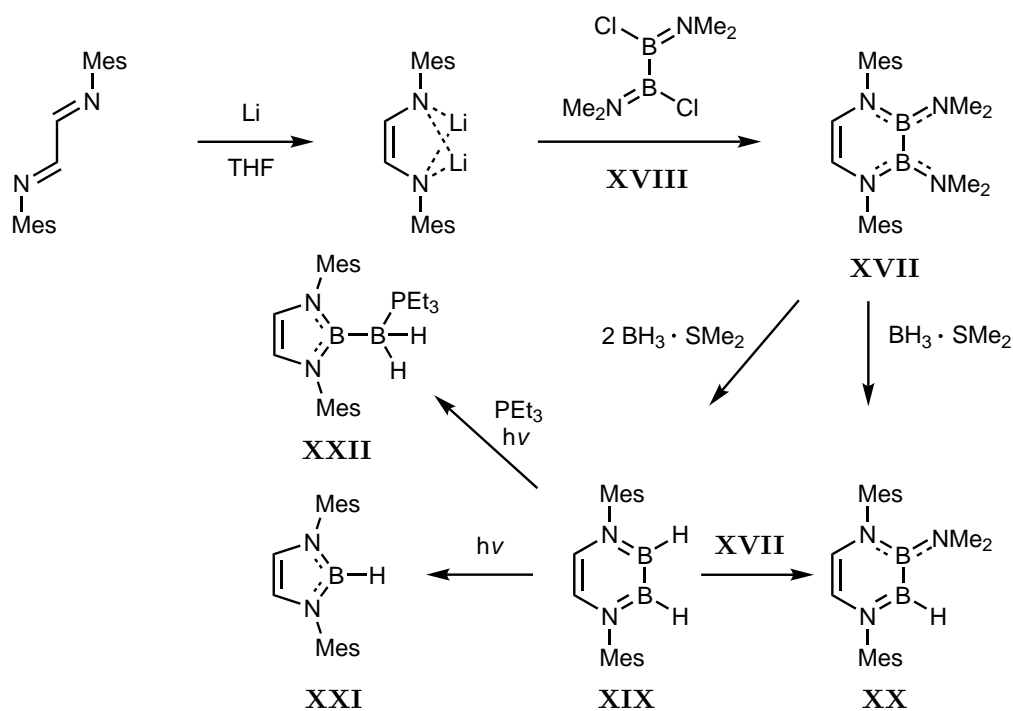
Die erste geplante Synthese von monocyclischen 1,4,2,3-Diazadiborininen wurde von *Şahin* vorgestellt. Auch hier wurden dilithiierte 1,4-Diazabutadiene<sup>[162]</sup> mit geeigneten 1,2-Dichlorodiboranen(4) in Salzeliminierungsreaktionen zu den 1,4,2,3-Diazadiborininen **XIV**, **XV** und **XVI** umgesetzt (Schema 24).<sup>[163]</sup> Die hier verwendete Synthesestrategie, d. h. der Aufbau von Tetraaminodiboranen(4) durch Umsetzung von Dihalogendiboranen(4) mit Lithiumaminen, wurde bereits von *Nöth* erfolgreich eingesetzt.<sup>[164]</sup>



**Schema 24:** Synthese der ersten monocyclischen monomeren 1,4,2,3-Diazadiborinine nach *Şahin* durch Umsetzung von Dilithiumsalzen von 1,4-Diaryl-1,4-diazabutadienen mit 1,2-Dihalogendiboranen(4), wobei Diazadiborinine **XIV**, **XV** und **XVI** isoliert und charakterisiert werden konnten.

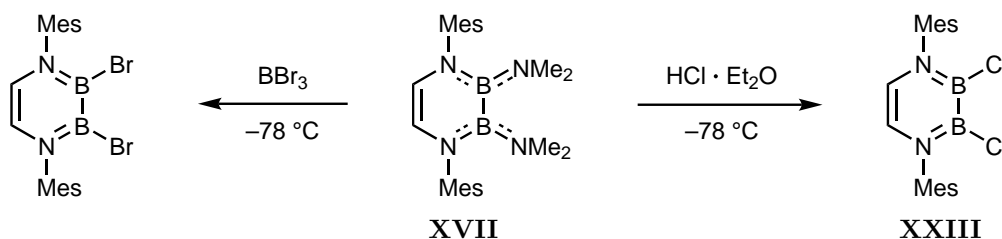
Unabhängig davon wurde die selbe Synthesestrategie von *Braunschweig* für die Darstellung von 1,4-Dimesityl-2,3-bis(dimethylamino)-1,4,2,3-diazadiborinin (**XVII**) durch Umsetzung des entsprechenden Dilithiumsalzes und  $B_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$  (**XVIII**) entwickelt. Verbindung **XVII** konnte durch Umsetzung mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  zu 2,3-Dihydro-1,4,2,3-diazadiborinin **XIX**, als auch zum unsymmetrisch substituierten 2-Dimethylamino-3-hydro-1,4,2,3-diazadiborinin **XX** funktionalisiert werden. Verbindung **XX** ist auch durch Kommutierung zwischen den beiden symmetrisch substituierten Diazadiborininen **XVII** und **XIX** zugänglich, wobei die Reaktion quantitativ verläuft.<sup>[165]</sup> Bestrahlung von **XIX** in Lösung mit UV-Licht führte zu einer Ringverkleinerungsreaktion und Verlust einer

BH-Einheit, wodurch das Dimesityl-1,3,2-diazaborol **XXI** gebildet wurde. Beim Versuch, die freiwerdende BH-Einheit mit  $\text{PEt}_3$  abzufangen, wurde das Diboran(5) **XXII** isoliert, welches ebenfalls ein Ringverkleinerungsprodukt darstellt. Hier fand unter Erhalt der BB-Bindung der Transfer eines Hydrids auf das exocyclische Boratom statt. Die Synthese und Reaktivität von **XIX** ist in Schema 25 zusammengefasst.



**Schema 25:** Synthese von 1,4-Dimesityl-2,3-bis(dimethylamino)-1,4,2,3-diazadiborin (**XVII**) und Funktionalisierung zu den Hydroderivaten **XIX** und **XX**. Bestrahlung mit UV-Licht führt zur Umwandlung von **XIX** zu **XXI**. Bestrahlung von **XIX** in Gegenwart von  $\text{PEt}_3$  liefert das Diboran(5) **XXII**.

Weiterhin konnte bereits gezeigt werden, dass **XVII** mit  $\text{BBr}_3$ <sup>[166]</sup> bzw.  $\text{HCl}$ <sup>[167]</sup> zu den entsprechenden 1,2-Dihalogendiboranen(4) umgesetzt werden kann. Es gelang jedoch im Rahmen einer *Masterarbeit* bisher nur, das Dichloroderivat **XXIII** vollständig zu charakterisieren (Schema 26).<sup>[168]</sup>

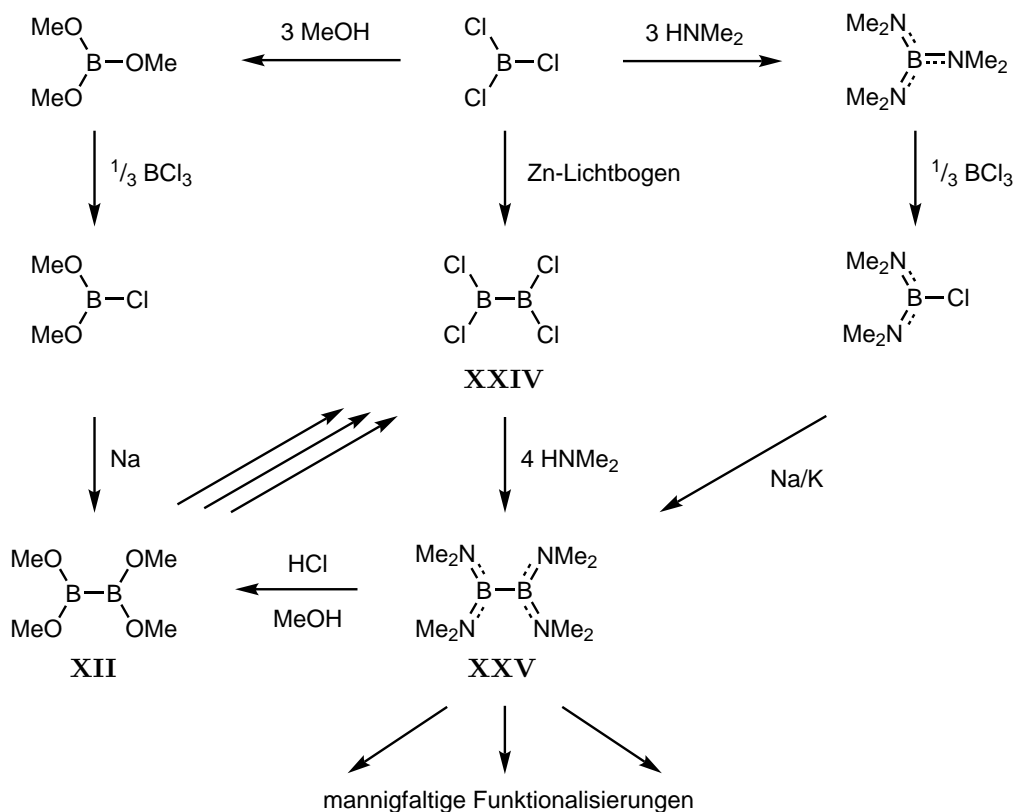


**Schema 26:** Funktionalisierung von **XVII** durch Umsetzung mit  $\text{BBr}_3$  zum 2,3-Dibromo-1,4,2,3-diazadiborin (links) bzw. mit  $\text{HCl}$  zum 2,3-Dichloro-1,4,2,3-diazadiborin **XXIII** (rechts).

## 1.9 Diborane(4)

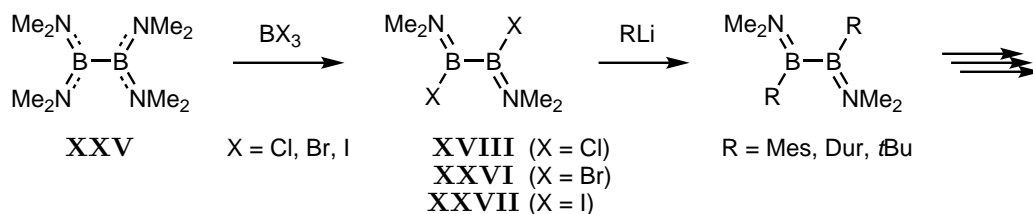
Bei Betrachtung der 1,4,2,3-Diazadiborinine wird ersichtlich, dass die BB-Einheit ein zentrales Element des  $B_2N_2C_2$ -Rings bildet, welches in **XVI** und **XVII** auch als Tetraaminodiboran(4) verstanden werden kann und mit ein Grund für die Stabilität dieser Verbindungen ist.

Die Möglichkeit, Diborane(4) in größeren Mengen auf nasschemischem Weg darzustellen, begründet den Beginn der Diboran(4)-Chemie. Den Schlüsselschritt der Synthese stellt hierbei die Knüpfung der BB-Bindung durch reduktive Kupplung von Halogenboranen dar. Diese wurde bereits 1925 von *Stock* für die Synthese der ersten Diborane(4) verwendet. Die reduktive Kupplung von  $BCl_3$  im Zink-Lichtbogen lieferte hier das äußerst reaktive  $B_2Cl_4$  (**XXIV**), wobei die Ausbeuten gering waren.<sup>[169]</sup> Durch Verwendung einer Quecksilberelektrode konnte die Ausbeute deutlich gesteigert werden.<sup>[170]</sup> Die hohe Reaktivität ist auf die leeren  $p_z$ -Orbitale der Boratome zurückzuführen, welche durch die freien Elektronenpaare der Chlorsubstituenten nur geringfügig abgesättigt werden und daher bereitwillig mit Nucleophilen reagieren. Mit stärkeren  $\pi$ -Donorsubstituenten kann die Reaktivität jedoch gesenkt werden, bei gleichzeitiger Steigerung der Stabilität der Diboran(4)-Verbindung. So kann  $B_2Cl_4$  durch Aminolyse bzw. Alkoholyse in die deutlich stabileren Diborane(4)  $B_2(OMe)_4$  (**XII**) bzw.  $B_2(NMe_2)_4$  (**XXV**) überführt werden.<sup>[171–173]</sup> Allerdings stellt bei dieser Herangehensweise nach wie vor die aufwändige Synthese und Handhabung von  $B_2Cl_4$  den limitierenden Faktor dar. Das Prinzip der Stabilisierung durch elektronenreiche Reste wurde von *Wiberg* und *Ruschmann* genutzt, um  $B(OMe)_2Cl$  zum Tetrametoxydiboran(4) (**XII**) zu kuppeln.<sup>[174,175]</sup> Die jeweils an den beiden Boratomen gebundenen Sauerstoffatome stabilisieren mit ihren freien Elektronenpaaren die leeren  $p_z$ -Orbitale an den Boratomen, was dazu führt, dass  $B_2(OMe)_4$  auch noch bei über 100 °C stabil ist.<sup>[176]</sup> Noch deutlicher fällt dieser Effekt durch die Verwendung von Aminosubstituenten aus. *Brotherton* konnte  $B(NMe_2)_2Cl$  reduktiv zum  $B_2(NMe_2)_4$  (**XXV**) kuppeln,<sup>[176]</sup> welches sich mit vergleichsweise geringem Aufwand in großem Maßstab und guten Ausbeuten darstellen lässt. Das Tetraaminodiboran(4) **XXV** ist gegenüber Luft relativ inert, bis 200 °C stabil und ermöglicht durch Austauschreaktionen die Überführung in viele weitere Diboran(4)-Verbindungen. So sind ausgehend von  $B_2(NMe_2)_4$  auch  $B_2(OMe)_4$ <sup>[176–178]</sup> und über dieses die Tetrahalogendiborane(4)  $B_2Br_4$ <sup>[179]</sup> und darüber  $B_2Cl_4$  (**XXIV**) zugänglich.<sup>[180]</sup> Die Bausteine für die reduktive Kupplung zu den Diboranen(4)  $B_2(OMe)_4$  und  $B_2(NMe_2)_4$  können jeweils durch Alkoholyse bzw. Aminolyse von  $BCl_3$  zu  $B(OMe)_3$  bzw.  $B(NMe_2)_3$  und anschließender Kommutierung mit  $BCl_3$  zu  $B(OMe)_2Cl$  bzw.  $B(NMe_2)_2Cl$  erhalten werden.<sup>[175,181,182]</sup> Eine Übersicht der beschriebenen Diboran(4)-Synthesen und Funktionalisierungen ist in Schema 27 dargestellt.



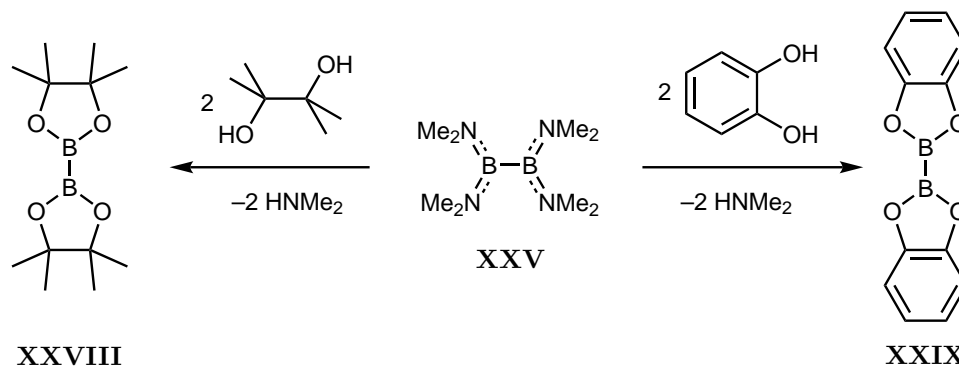
**Schema 27:** Syntheserouten zu den Diboranen(4) **XII**, **XXIV** und **XXV**.

Weitere Funktionalisierungen von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$  sind durch die Substitution von zwei  $\text{NMe}_2$ -Gruppen in Austauschreaktionen mit  $\text{BX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) möglich, wobei jeweils die 1,2-Dihalogendiborane(4) des Typs  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ : **XVIII**;  $\text{X} = \text{Br}$ : **XXVI**;  $\text{X} = \text{I}$ : **XXVII**) erhalten werden.<sup>[166,178,183]</sup> Diese lassen sich über Salzeliminierungen mit Kohlenstoffnucleophilen wie z. B. Lithiumorganyle zu Dialkyl- bzw. Diaryldiboranen(4) umsetzen, in welchen sich die verbleibenden Amine wiederum substituieren lassen (Schema 28).<sup>[178,183,184]</sup> Die Dihalogendiborane(4) stellen ebenfalls den Diboran(4)-Baustein für das BB-Fragment der 1,4,2,3-Diazadiborinine dar.<sup>[163,165]</sup>



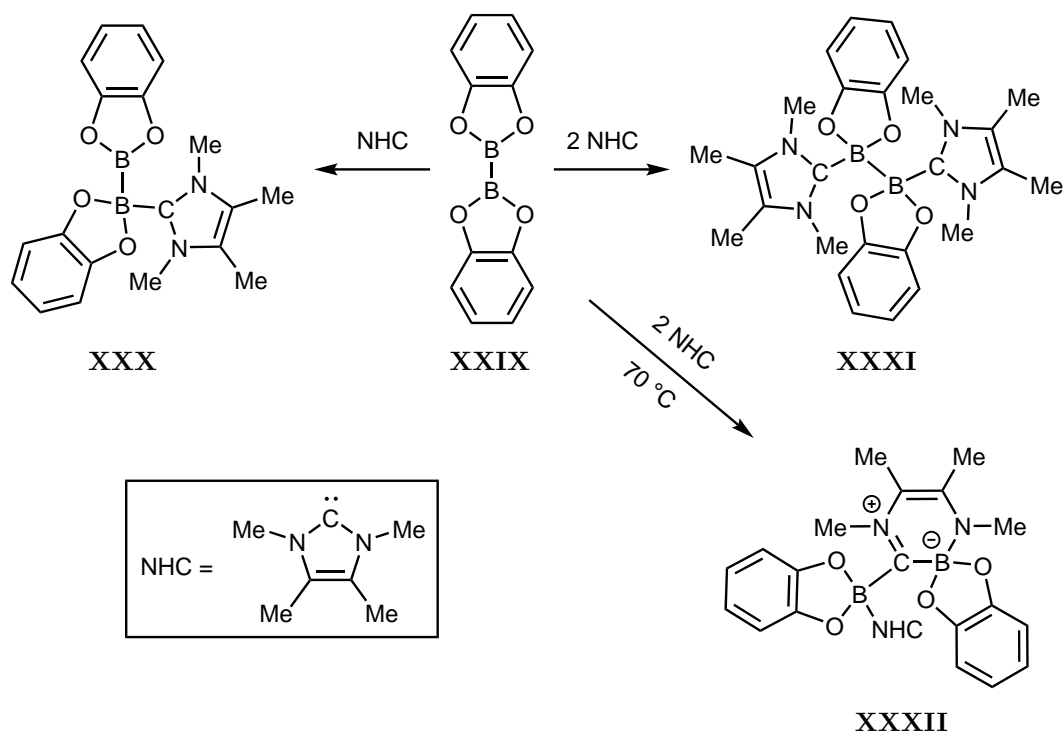
**Schema 28:** Funktionalisierung von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$  (**XXV**) durch Umsetzung mit  $\text{BX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) zu den Dihalogendiboranen(4) **XVIII**, **XXVI** und **XXVII**. Diese lassen sich mit z. B. Lithiumorganyle zu Dialkyl- bzw. Diaryldiboranen(4) umsetzen, die wiederum als Ausgangsstoffe für weitere Funktionalisierungen dienen können.

Neben der Methanolyse von  $B_2(NMe_2)_4$  zu  $B_2(OMe)_4$  spielt die Alkoholyse von  $B_2(NMe_2)_4$  zu den beiden Tetraalkoxydiboranen(4)  $B_2Pin_2$  (**XXVIII**; Pin = Pinakolato; 2,3-Dimethylbutan-2,3-bis(olat)) und  $B_2Cat_2$  (**XXIX**; Cat = Catecholato; Benzol-1,2-bis(olat)) eine große Rolle (Schema 29).<sup>[185–187]</sup> Beide Moleküle sind inzwischen unverzichtbare Synthesebausteine in der präparativen Chemie und kommen vor allem in der Übergangsmetall-vermittelten Katalyse zum Einsatz, für die *Heck*, *Negishi* und *Suzuki* 2010 zusammen mit dem Nobel-Preis geehrt wurden.<sup>[188,189]</sup> Somit wurden diese Spezies nicht ohne Grund in einem Review-Artikel als “*Synthetic Workhorse*“ bezeichnet.<sup>[185]</sup>



**Schema 29:** Alkoholyse von **XXV** zu den synthetisch wertvollen Tetraalkoxydiboranen(4)  $B_2Pin_2$  (**XXVIII**) (links) und  $B_2Cat_2$  (**XXIX**) (rechts).

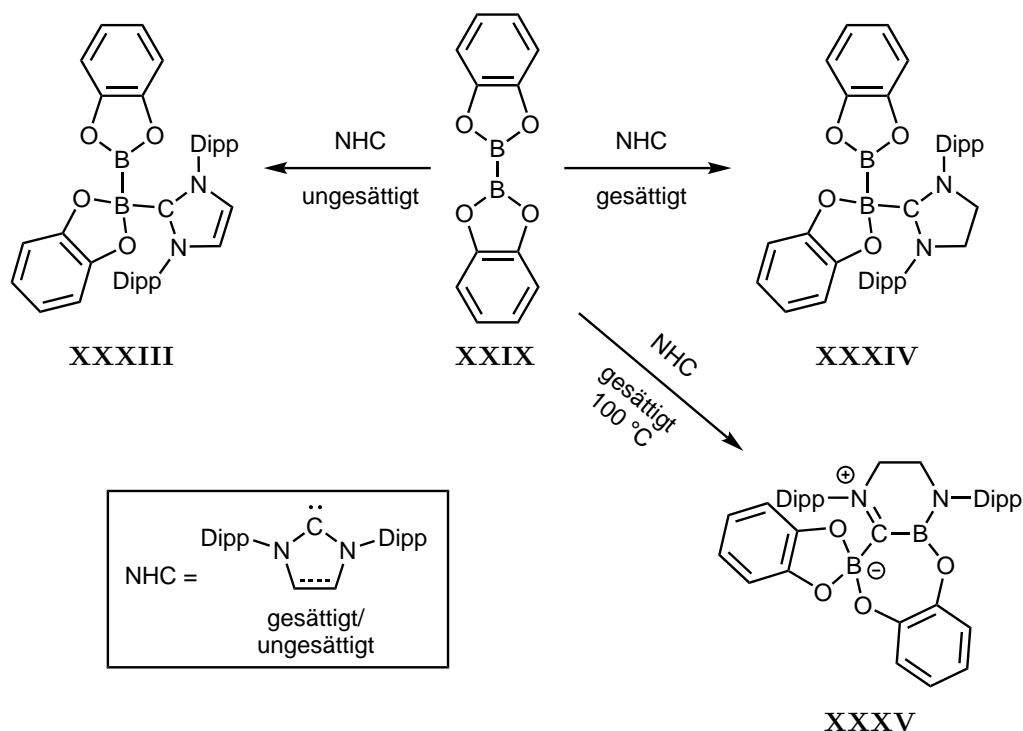
Die Diborane(4) **XXVIII** und **XXIX** sind trotz der stabilisierenden Wirkung der freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome nach wie vor in der Lage, mit Lewis-Basen zu reagieren. So sind für  $B_2Cat_2$  sowohl Mono-, als auch Bisaddukte mit Stickstoff- und Phosphorbasen bekannt.<sup>[190–192]</sup> Auch von  $B_2Cat_2$ -Addukten mit *N*-heterocyclischen Carbenen (NHCs) wurde berichtet. So sind mit Tetramethylimidazol-2-yliden ( $IMe^Me$ ) zum einen das Monoaddukt **XXX**, als auch das Bisaddukt **XXXI** beschrieben, von denen letzteres metastabil ist. Thermische Belastung führt bei **XXXI** unter BB-Bindungsbruch zur Insertion eines Borylfragments in den Carbenring. Da das zweite Borzentrum durch ein weiteres Äquivalent NHC abgesättigt ist, wird die Ringerweiterungsspezies **XXXII** gebildet. Bei **XXXII** handelt es sich um eine zwitterionische Spezies, in der beide Boratome vierfach koordiniert vorliegen (Schema 30).<sup>[193]</sup>



**Schema 30:** Umsetzung von **XXIX** mit  $\text{IMe}^{\text{Me}}$  zum Addukt **XXX**, zum Bisaddukt **XXXI** und dessen thermischen Umlagerungsprodukt **XXXII**.

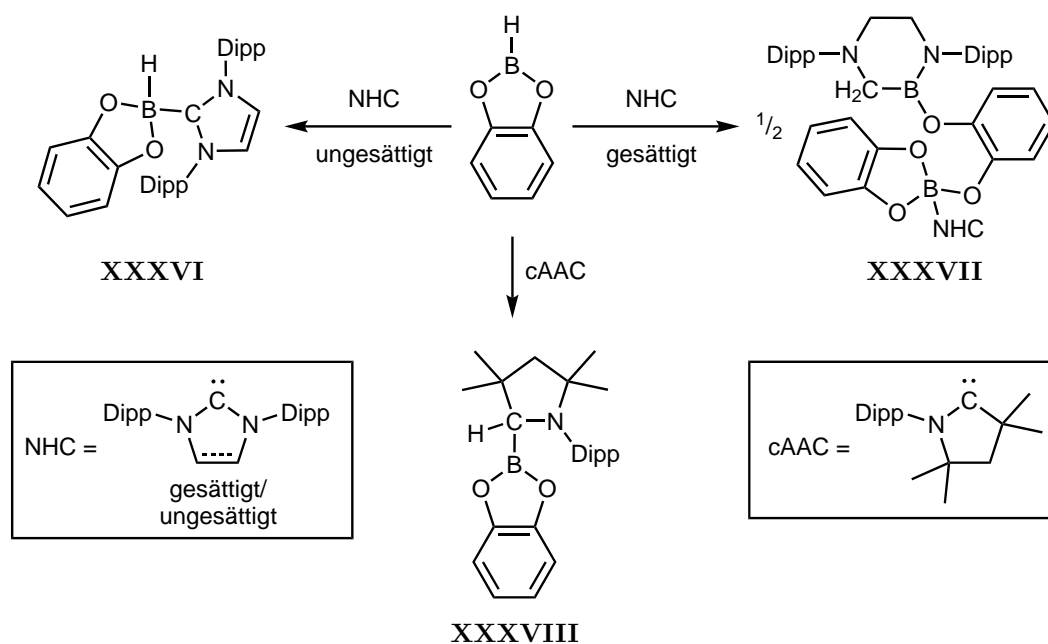
Auch mit den sterisch anspruchsvolleren NHCs 1,3-Bis(2,6-di*is*opropylphenyl)imidazol-2-yliden (IDip) und dem gesättigten Pendant 1,3-Bis(2,6-di*is*opropylphenyl)imidazolidin-2-yliden (SIDip) sind Monoaddukte (**XXXIII** bzw. **XXXIV**) bekannt. Von diesen ist das mit dem gesättigten Rückgrat wiederum thermisch instabil und lagert zu **XXXV** um. Hier kommt es ebenso wie bei **XXXII** unter BB-Bindungsbruch zur Insertion eines Boratoms in den Carbenring. Dabei wird das außenständige Boratom durch die Übertragung einer Alkoxygruppe des ringinternen Boratoms abgesättigt, was zur Bildung eines  $\text{B}_2\text{O}_2\text{C}_3$ -Siebenrings führt. Die Unterschiede in der Stabilität von **XXXIII** und **XXXIV** lassen sich durch die höheren Reaktivität der gesättigten NHCs im Vergleich zu den ungesättigten erklären.<sup>[194]</sup> Wie bei **XXXII** handelt es sich bei **XXXV** um eine zwitterionische Struktur, die jedoch ein  $\text{sp}^2$ - und ein  $\text{sp}^3$ -hybridisiertes Boratom besitzt (Schema 31).<sup>[195]</sup>





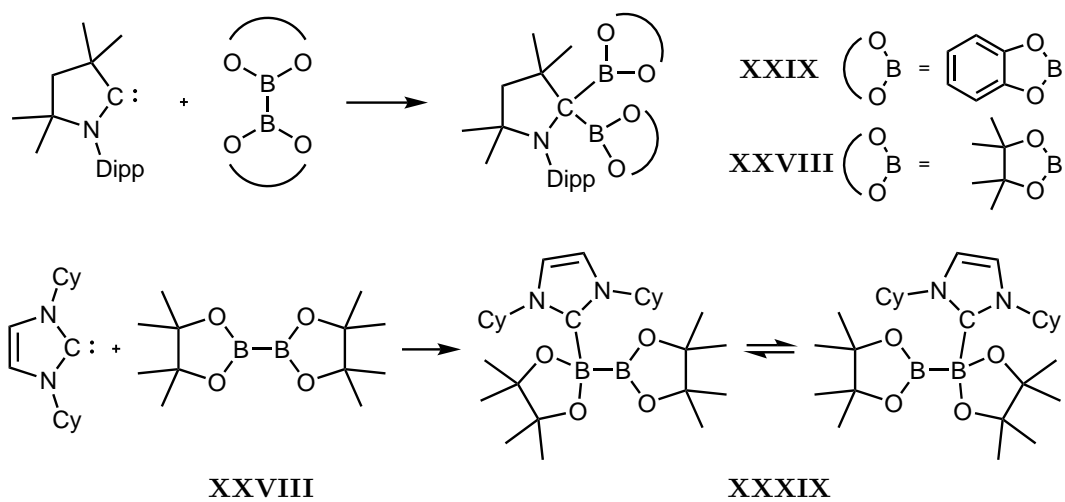
**Schema 31:** Umsetzung von **XXIX** mit IDip und SIDip zu den Addukten **XXXIII** und **XXXIV** und dem Umlagerungsprodukt **XXXV**.

Ähnliche Reaktivitätsunterschiede werden auch bei der Umsetzung von HBCat mit IDip und SIDip beobachtet. Mit IDip wird das Addukt **XXXVI** gebildet, wohingegen bei Umsetzung mit SIDip zwei Äquivalente Base mit HBCat zu dem Ringerweiterungsprodukt **XXXVII** reagieren. Bei diesem insertiert wieder ein Boratom in den Carbenring und eine Alkoxygruppe wird auf das zweite Äquivalent HBCat übertragen. Nach einem Hydridtransfer auf das ehemalige Carbenkohlenstoffatom wird das außenständige Boratom durch das zweite Äquivalent NHC stabilisiert. Bei der Umsetzung von HBCat mit dem cyclischen Alkyl(amino)carben 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden (*cAAC*) kommt es hingegen nur zur Aktivierung der BH-Bindung und Bildung von **XXXVIII**, wobei dies vermutlich über eine nicht beobachtete Adduktspezies verläuft (Schema 32).<sup>[196]</sup>



**Schema 32:** Umsetzung von HBCat mit den Lewis-Basen IDip, SIDip und cAAC. Mit IDip wird das Addukt **XXXVI** gebildet und mit SIDip das Umlagerungsprodukt **XXXVII**. Bei der Umsetzung mit cAAC kommt es zur Aktivierung der BH-Bindung durch das Carbenkohlenstoffatom und zur Bildung von **XXXVIII**.

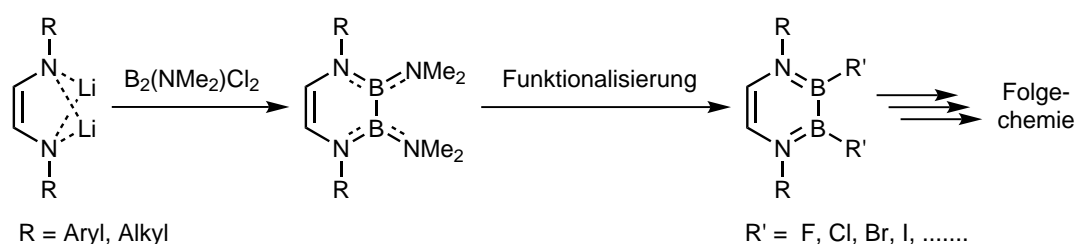
Die Umsetzung der Diborane(4) **XXIX** und **XXVIII** mit cAAC ist jeweils mit einer Aktivierung der BB-Bindung durch das Carbenkohlenstoffatom verbunden (Schema 33, oben).<sup>[197]</sup> Die Umsetzung von **XXVIII** mit einem Äquivalent 1,3-Bis(cyclohexyl)imidazol-2-yliden (ICy) liefert hingegen ebenfalls ein Monoaddukt (**XXXIX**) (Schema 33, unten), wobei jedoch bei Raumtemperatur im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum nur eine einzige Resonanz beobachtet wird. Dies ist auf den schnellen Austausch des NHC-Liganden zwischen den beiden Boratomen zurückzuführen, was in einem gemittelten Signal resultiert.<sup>[198–200]</sup> Dieser Prozess konnte durch die Messung der NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen eingefroren und somit die Adduktspezies **XXXIX** nachgewiesen werden.<sup>[198]</sup>



**Schema 33:** Umsetzung von **XXVIII** und **XXIX** mit cAAC unter Aktivierung der BB-Bindung (oben). Umsetzung von **XXVIII** mit ICy zu dem Addukt **XXXIX**, welches bei Raumtemperatur ein fluktuierendes Verhalten zeigt (unten).

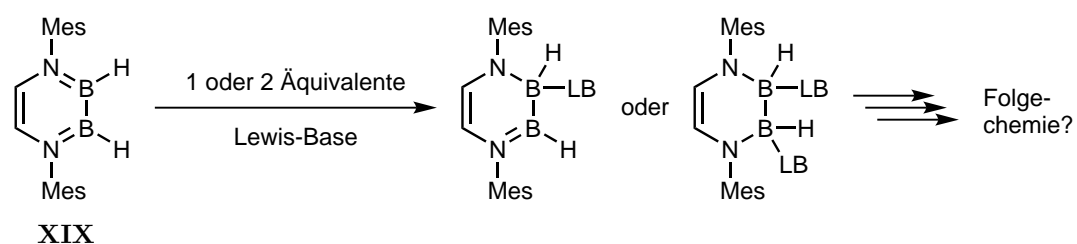
## 1.10 Motivation der Arbeit

Da es sich bei den 1,4,2,3-Diazadiborininen um eine bis heute erstaunlich wenig untersuchte Verbindungsklasse handelt, soll sowohl die Bandbreite an Derivaten erweitert werden, mit dem Fokus auf der Variation der  $N,N'$ -ständigen Substituenten, als auch die weitere Funktionalisierung der BB-Einheit untersucht werden (vgl. Synthese von **XIX** und **XXIII** aus **XVII**). Hier sollen etablierte Methoden der Diboran(4)-Chemie zur Anwendung kommen. Anschließend soll die Reaktivität der funktionalisierten Diazadiborinine im Detail untersucht werden (Schema 34).



**Schema 34:** Synthese neuartiger 1,4,2,3-Diazadiborinine durch Variation der Reste an den Stickstoffatomen des Diazabutadiens und anschließende Funktionalisierung.

Weiterhin soll die Reaktivität von **XIX** erweitert werden, da bisher nur die photochemisch induzierte Ringverkleinerung in An- und Abwesenheit einer Phosphan-Base beschrieben wurde.<sup>[165]</sup> Hier stellt sich insbesondere die Frage, ob die Koordination von Lewis-Basen (LB) an die BB-Einheit von **XIX** möglich ist, da die Boratome durch die freien Elektronenpaare der jeweils gebundenen Stickstoffatome schon elektronisch abgesättigt sind und somit deren Neigung, mit Nucleophilen in Wechselwirkung zu treten, deutlich gehemmt sein sollte.



**Schema 35:** Umsetzung von **XIX** mit einem oder zwei Äquivalenten an Lewis-Base und anschließende Folgeaktivität.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

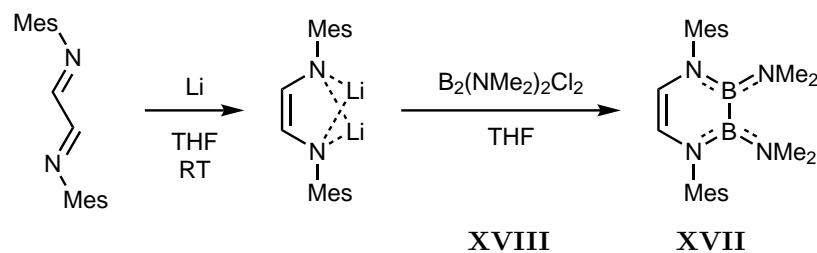
### 2.1 Synthese von neuartigen 1,4,2,3-Diazadiborininen

Auszüge dieses Kapitels wurden bereits in *Facile Access to Substituted 1,4-Diaza-2,3-Diborinines* veröffentlicht.<sup>[201]</sup>

Wie von *Şahin, Braunschweig* und *Scheschkewitz* gezeigt werden konnte, ist die Synthese von 1,4,2,3-Diazadiborininen durch Salzmetathese von Dihalogendiboranen(4) mit Dilithiumsalzen von Diazabutadienen möglich, wobei die Anzahl an bekannten Derivaten überschaubar ist.<sup>[160,163,165,168]</sup> Daher soll im ersten Teil der Arbeit die Synthese neuartiger 1,4,2,3-Diazadiborinine beschrieben werden, wobei der Fokus auf der Darstellung durch Salzmetathese mit 1,2-Bis(dimethylamino)diboranen(4) liegt. Von diesen Amin-substituierten 1,4,2,3-Diazadiborininen sind bisher nur die Beispiele **IX**, **XVI** und **XVII** veröffentlicht worden. Da sich die Aminofunktionen jedoch durch gängige Methoden der Diboran(4)chemie in andere Reste überführen lässt, eröffnet dieser Ansatz einen Zugang zu einer weitreichenden Folgechemie.<sup>[160,168]</sup>

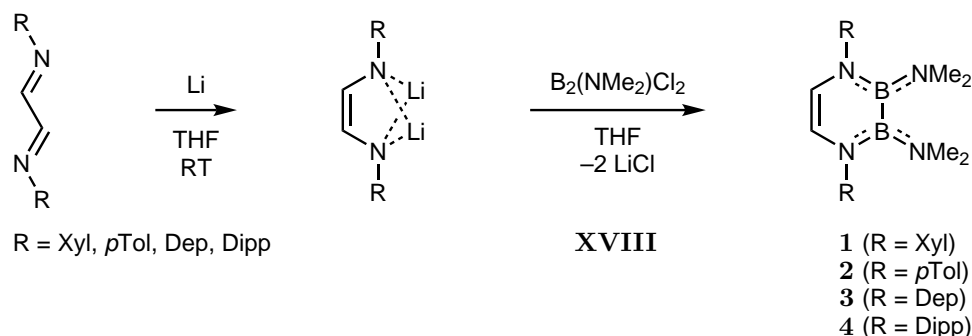
#### 2.1.1 Synthese neuartiger 2,3-Bis(dimethylamino)-1,4,2,3-diazadiborinine

Zunächst soll die allgemeine Synthesestrategie am Beispiel der optimierten Synthese von **XVII** erläutert werden (Schema 36). Das Diazabutadien wird in THF vorgelegt und mit einem Überschuss an Lithiumgranulat versetzt. Diese Suspension wird so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis eine intensiv gelbe Färbung der Reaktionsmischung erhalten wird, welche die vollständige Reduktion des Diazabutadiens zum Dilithiumsalz anzeigt. Das Dilithiumsalz wird *in situ* langsam mit einer Lösung von  $B_2(NMe_2)Cl_2$  (**XVIII**) versetzt, wobei die Temperatur bei der Zugabe ( $-78\text{ °C}$ ,  $20\text{ °C}$ ,  $60\text{ °C}$ ) keinen Einfluss auf die Selektivität und die Ausbeute der Reaktion hat. Im Verlauf der Zugabe des Diborans(4) ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von intensiv gelb zu dunkelrot. Die gesamte Reaktionsdauer variiert je nach Temperatur zwischen zwei und 16 Stunden. Nach Aufarbeitung kann das 1,4,2,3-Diazadiborinin **XVII** durch Kristallisation in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden (Schema 36).<sup>[162,163,165,168]</sup>



**Schema 36:** Allgemeine Synthese von 1,4,2,3-Diazadiborininen am Beispiel der Synthese von **XVII**.

Im Folgenden soll die Bandbreite an 1,4,2,3-Diazadiborininen durch Variation der Substituenten an den Stickstoffatomen des Diazabutadiens erhöht werden, wobei nach der in Schema 36 dargestellten Synthesestrategie vorgegangen wird. Als Stickstoffgebundene Substituenten werden hierbei 2,6-Dimethylphenyl- (Xyl), 4-Methylphenyl- (*p*Tol), 2,6-Diethylphenyl- (Dep) und 2,6-Diisopropylphenylreste (Dipp) untersucht. Nach Aufarbeitung werden die 1,4,2,3-Diazadiborinine **1** (R = Xyl) und **2** (R = *p*Tol) in Ausbeuten von 32% bzw. 54% isoliert. Durch Kristallisation von **3** (R = Dep) können zwar für die Einkristallröntgenstruktur geeignete Kristalle erhalten werden, diese sind jedoch NMR-spektroskopisch nicht analyserein. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es nicht, **3** durch wiederholte Umkristallisation von Verunreinigungen zu befreien. Zudem war es nicht möglich, **4** (R = Dipp) durch Kristallisation zu isolieren. Analysereines Material an **4** konnte jedoch durch die Umlagerung eines isolierten Intermediats (**6**) bei der Bildung von **4** erhalten werden (siehe Kapitel 2.1.2, Seite 36). Das schlechte Kristallisationsverhalten von **3** und **4** könnte auf die Erhöhung der Freiheitsgrade in den Molekülen durch eine erhöhte Anzahl an beweglichen Alkylresten zurückzuführen sein. Die Synthese der 1,4-Diaryl-1,4,2,3-diazadiborinine **1–4** ist in Schema 37 zusammengefasst.

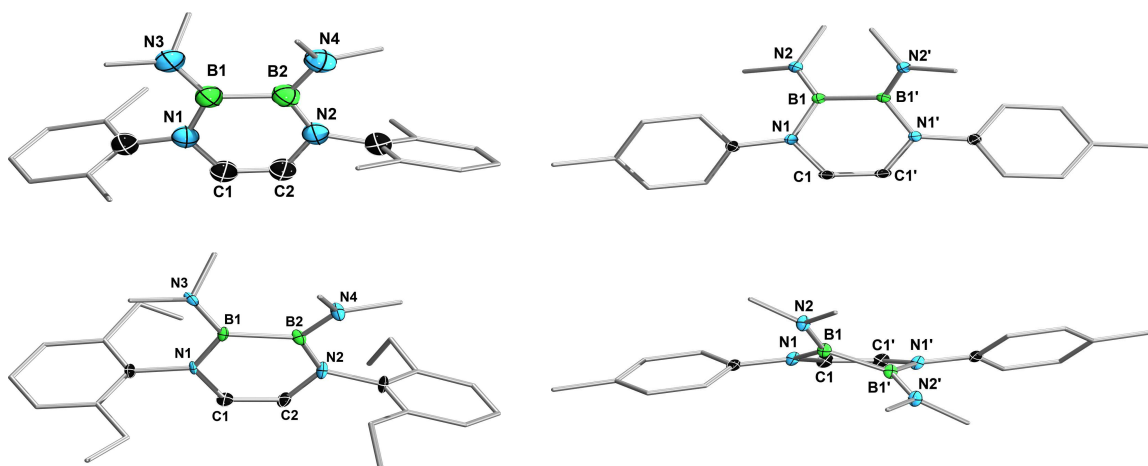


**Schema 37:** Synthese der 1,4,2,3-Diazadiborinine **1–4** durch Reduktion der entsprechenden 1,4-Diazabutadiene und folgender Salzeliminierungsreaktion mit  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$ .

In Lösung zeigen die 1,4,2,3-Diazadiborinine **1–4**  $^{11}B$ -NMR-Signale bei 33.5 (**1**), 34.1 (**2**), 33.9 (**3**) und 33.7 ppm (**4**), deren chemische Verschiebung in Einklang mit denen der bereits bekannten monocyclischen 1,4-Diaryl-2,3-bis(dimethylamino)-1,4,2,3-diazadiborinine **XVI** (32 ppm) und **XVII** (33.9 ppm) steht und die sich somit im er-

warteten Bereich für Tetraaminodiborane(4) befinden.<sup>[163–165]</sup> Weitere Parallelen lassen sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachten. So sind die Rückgratprotonen der Diazadiborinine mit *ortho*-Methylgruppen an den Aromaten (**1** und **4**) zwischen 5.27 und 5.17 ppm zu beobachten (vgl. **XVII** 5.22 ppm).<sup>[165,168]</sup> Die Rückgratprotonen von **2** werden dagegen bei 6.07 ppm und somit im Vergleich zu **1** bei deutlich tieferem Feld detektiert. Vermutlich führen sowohl die +I-Effekte der *ortho*-Substituenten in **XVI**, **XVII**, **1** und **4**, als auch deren räumliche Nähe zu den Rückgratprotonen zu einer stärkeren Abschirmung und somit einer Verschiebung zu höherem Feld im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Die Anzahl der +I-Effekte beeinflusst ebenfalls die chemische Verschiebung der aromatischen Protonen von **1**, **2** und **4**, welche als Multipletts in einem Bereich von 7.22 bis 6.99 ppm beobachtet werden. Diese sind im Vergleich zu **XVII** (6.28 ppm) somit ebenfalls leicht zu tieferem Feld verschoben. Die *iso*Propylgruppen von **4** bedingen Signale bei 3.51, 1.25 und 1.23 ppm. Die Methylsignale der  $\text{NMe}_2$ -Gruppen für **1**, **2** und **4** werden alle bei einer nahezu identischen chemischen Verschiebung (ca. 2.5 ppm) wie in **XVII** beobachtet.<sup>[165,168]</sup>

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können von **1**, **2** und **3** erhalten werden (Abbildung 7), wobei die Qualität des für **3** erhaltenen Datensatzes nicht ausreicht, um Bindungsparameter zu diskutieren. Dieser dient daher nur als Strukturbeweis. Im Einklang mit den Befunden in Lösung ähneln sich auch die Molekülstrukturen von **1**, **3** und **XVII** im Festkörper, wohingegen das ausschließlich *para*-substituierte Diazadiborinin **2** leichte Abweichungen zeigt.<sup>[165]</sup> Der  $\text{B}_2\text{N}_2\text{C}_2$ -Ring von **1** ist mit Torsionswinkeln von  $5.0(3)^\circ$  ( $\text{N1-B1-B2-N2}$ ) und  $2.2(3)^\circ$  ( $\text{N2-C2-C1-N1}$ ) annähernd planar und mit **XVII** vergleichbar ( $6.2(2)^\circ$  und  $2.7(2)^\circ$ ),<sup>[165]</sup> wohingegen der  $\text{B}_2\text{N}_2\text{C}_2$ -Ring von **2** mit  $45.0(2)^\circ$  ( $\text{N1-B1-B1'-N1'}$ ) und  $6.7(2)^\circ$  ( $\text{N1-C1-C1'-N1'}$ ) deutlich von einer planaren Anordnung abweicht und in einer Konformation vorliegt, wie sie auch in Cyclohexen vorgefunden wird.<sup>[202]</sup> Die Konformation von **2** ist eher vergleichbar mit der von **XVI** ( $41.7(2)^\circ$  und  $2.2(3)^\circ$ ).<sup>[163]</sup> Dies ist vermutlich auf die sterische Abstoßung zwischen den *ortho*-Methyl- und  $\text{NMe}_2$ -Gruppen in **XVII** und **1** zurückzuführen, wodurch sich weder die aromatischen Ringe, noch die Aminogruppen in die  $\text{B}_2\text{N}_2\text{C}_2$ -Ebene drehen können. Für **2** ist diese repulsive Wechselwirkung nicht und für **XVI** nur bedingt vorhanden, weshalb im Festkörper die beobachtete Anordnung der Arylreste bevorzugt scheint. Hieraus resultieren jedoch repulsive Wechselwirkungen zwischen den beiden vicinal stehenden Aminogruppen, was dazu führt, dass das eine Boratom über und das andere unter die Ringebene gezogen wird. Quantenchemische Rechnungen haben gezeigt, dass die im Festkörper vorgefundene Konformation energetisch  $2.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  günstiger ist als die mit einem planaren  $\text{B}_2\text{N}_2\text{C}_2$ -Ring (Methode: 3LYP/6-31+G\*). Sowohl in **1**, als auch in **2** betragen die Winkelsummen der beiden Boratome jeweils  $360^\circ$ , was eine trigonal-planare Anordnung und  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung anzeigt.<sup>[203]</sup>



**Abbildung 7:** Molekülstrukturen von **1** (links oben), **3** (links unten) und **2** (rechts oben) und seitliche Ansicht von **2** (rechts unten) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit von **3** beinhaltet zwei unabhängige Moleküle, die sich nur marginal unterscheiden, weshalb nur ein Molekül dargestellt ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Die Bindungslängen und -winkel von **3** können aufgrund der unzureichenden Datenqualität nicht diskutiert werden. Die gezeigte Molekülstruktur im Festkörper von **3** dient lediglich als Strukturbeweis. Symmetrieäquivalente Positionen  $(-x+1, y, -z+3/2)$  von **2** sind mit ' gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **1**: B2–B1 1.719(3), B1–N1 1.441(3), N2–B2 1.441(3), C1–C2 1.318(3), B1–N3 1.449(3), B2–N4 1.430(3), B2–B1–N3 125.5(2), B2–B1–N1 114.1(2), N3–B1–N1 120.3(2), N4–B2–B1 124.9(2), N2–B2–N4 120.5(2), N2–B2–B1 114.6(2), N2–C2–C1–N1 2.2(3), N1–B1–B2–N2 5.0(3). Für **2**: B1–B1' 1.708(2), B1–N1 1.472(2), C1–C1' 1.338(2), B1–N2 1.409(2), B1'–B1–N1 111.3(1), B1'–B1–N2 126.6(1), N2–B1–N1 121.7(1), N1–C1–C1'–N1' 6.7(2), N1–B1–B1'–N1' 45.0(2).

Die BB-Bindungslängen sind mit 1.719(3) Å (**1**) und 1.708(2) Å (**2**) mit denen von **XVII** (1.719 Å) und **XVI** (1.697 Å) vergleichbar und liegen im Bereich von BB-Einfachbindungen.<sup>[204]</sup> Diese sind somit kürzer als in Tetraaminodiboranen (1.74 Å),<sup>[164]</sup> allerdings deutlich länger als die des berechneten  $B_2N_2C_2H_6$  (1.651 Å).<sup>[129]</sup> Daraus lässt sich ableiten, dass es sich bei den  $B_2N_2C_2$ -Ringsystemen von **1** und **2** nicht um delokalisierte, sondern lokalisierte  $\pi$ -Systeme handelt. Ein Grund dafür sind die exoständigen  $NMe_2$ -Gruppen, die mit den Ringstickstoffatomen um die elektronische Absättigung der leeren  $p_z$ -Orbitale der Boratome konkurrieren, wodurch eine effiziente Delokalisierung im  $B_2N_2C_2$ -Ring unterbunden wird. Dies wird auch in den BN-Bindungslängen ersichtlich, die für **1** mit durchschnittlich 1.441(3) Å für die endo- und 1.440(3) Å für die exo-BN-Bindungen jeweils zwischen einer typischen BN-Einfach- (1.55 Å) und einer typischen BN-Doppelbindung (1.33 Å) liegen.<sup>[205]</sup> Dies zeigt, dass sowohl die endo-, als auch exo-BN-Bindungen Doppelbindungscharakter besitzen. Bei **2** sind die exo-BN-Bindungen mit 1.409(2) Å hingegen deutlich kürzer als die endo-BN-Bindungen (1.472(2) Å), was darauf zurückzuführen ist, dass sich die  $NMe_2$ -Gruppen in einer Ebene mit den Boratomen befinden, wodurch eine effektive  $\pi$ -Wechselwirkung ermöglicht wird. Dementsprechend ist der Beitrag der ringinternen Stickstoffatome zur Absättigung der Boratome deutlich geringer, was in den längeren endo-BN-Bindung resultiert. Sowohl für **1**, als auch **2** sind somit die endo-BN-Bindungen deutlich länger als in der berechneten Stammver-



bindung  $B_2N_2C_2H_6$  (1.403 Å).<sup>[129]</sup> Der lokalisierte Bindungscharakter in **1** und **2** zeigt sich ebenfalls in der CC-Bindung des Rückgrats. Für das berechnete  $B_2C_2N_2H_6$  ist diese mit 1.3677 Å<sup>[129]</sup> zwar kürzer als die in Benzol (1.392 Å),<sup>[206,207]</sup> jedoch länger als eine lokalisierte CC-Doppelbindung (1.33 Å),<sup>[204]</sup> was einen gewissen Grad an Delokalisation des  $\pi$ -Elektronensystems andeutet.<sup>[129]</sup> Die CC-Bindungen des Rückgrats von **1** und **2** sind mit 1.318(3) Å und 1.338(2) Å hingegen als klassische Doppelbindungen zu bezeichnen.<sup>[204]</sup>

Neben der Darstellung *N,N'*-Diaryl-substituierter 1,4,2,3-Diazadiborinine wird ebenfalls *tert*-Butyldiazadiborinin **5** synthetisiert, welches bereits von *Marder* als Sauerstoffverbrücktes Dimer **XIII** isoliert wurde.<sup>[161]</sup> Bei der Reduktion des 1,4-Di(*tert*-butyl)diazabutadiens wird im Gegensatz zu den Aryl-substituierten Diazabutadienen keine gelbe, sondern direkt eine rote Färbung beobachtet. Wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, so können unabhängig von der Reaktionsdauer im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung drei Resonanzen bei 48.2, 43 und 36.4 ppm beobachtet werden, von denen die ersten beiden einen Rückschluss auf den eventuell ablaufenden Reaktionsmechanismus der Sechsringbildung zulassen (siehe Kapitel 2.1.2). Letzteres Signal ist hingegen dem gewünschten Diazadiborinin **5** zuzuordnen. Durch kurzes Erhitzen der Reaktionsmischung gehen die beiden Hochfeldsignale in die Produktresonanz über. Die Isolierung von **5** erfolgt erneut durch Kristallisation bei -30 °C aus Pentan, wodurch **5** in einer Ausbeute von 26% isoliert werden kann. Das Diazadiborinin **5** zeigt im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von 36.7 ppm, welche im Vergleich zu **XVII**, **1** und **2** um ca. 3 ppm zu tieferem Feld verschoben und damit im Bereich anderer Tetraaminodiborane(4) wie  $B_2(NMe_2)_4$  (36.6 ppm) und  $B_2(NMe_2)Pyr_2$  (37.0 ppm; Pyr = Pyrrolyl) liegt.<sup>[164]</sup>

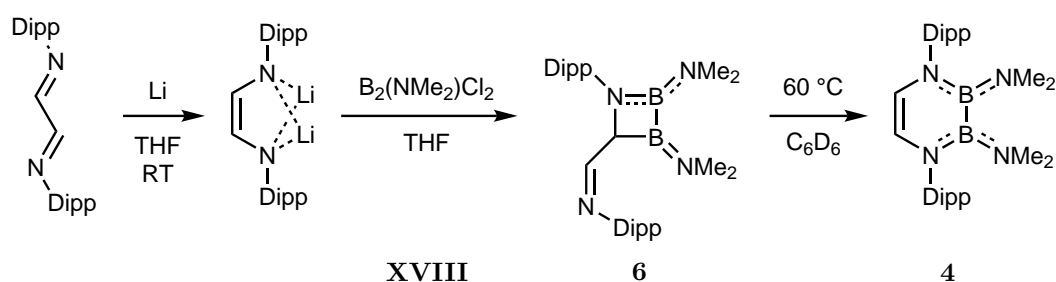
Aus der Festkörperstruktur von **5** (Abbildung 8) ist ersichtlich, dass der  $B_2N_2C_2$ -Sechsring mit Torsionswinkeln von 52.0(1)° (N1-B1-B2-N2) und 8.8(2)° (N1-C1-C2-N2) wie in **2** stark von einer planaren Anordnung abweicht. Dies ist auf die sterische Überfrachtung des Systems durch die benachbarten *tert*-Butyl- und  $NMe_2$ -Gruppen zurückzuführen, wie dies z. B. auch für das Diazadiboretidin **I** beobachtet wurde.<sup>[20]</sup> Der sterische Druck führt in **5** zu einer Art *gauche*-Anordnung der Boratome, in der die beiden  $BNMe_2$ -Ebenen um 59.7° zueinander verdreht sind, wie dies auch für  $B_2(NMe_2)_2Pyr_2$  beobachtet wurde.<sup>[164]</sup> Die Boratome sind mit Winkelsummen von 359.4° (B1) und 357.8° (B2) annähernd trigonalplanar koordiniert. Im Allgemeinen ist die Bindungssituation von **5** mit der von **2** vergleichbar. So sind die *exo*-BN-Bindungen mit 1.406(2) Å (B1-N3) und 1.412(2) Å (B2-N4) kürzer als die *endo*-BN-Bindungen (N1-B1: 1.478(2) Å; N2-B2: 1.475(2) Å), was erneut die ausgeprägte  $\pi$ -Wechselwirkung der Boratome mit den  $NMe_2$ -Gruppen hervorhebt. Eine vergleichbare Situation wird ebenso in  $B_2(NMe_2)_2Pyr_2$  vorgefunden, in welchem die  $B-NMe_2$  Bindungen mit 1.393 Å deutlich kürzer sind als die  $B-Pyr$ -Bindungen (1.489 Å).<sup>[164]</sup> Die BB-Bindung in **5** ist mit 1.704(2) Å nahezu identisch mit der von **2**, während die CC-Bindung im Rückgrat von **5** mit 1.341(2) Å eine isolierte CC-Doppelbindung ist.<sup>[204]</sup>



**Abbildung 8:** Molekülstruktur von **5** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **5**: B1–B2 1.704(2), B2–N2 1.475(2), C2–C1 1.341(2), N1–B1 1.478(2), B1–N3 1.406(2), B2–N4 1.412(2), N1–B1–B2 109.8(9), B2–B1–N3 127.7(9), N3–B1–N1 121.9(9), N2–B2–B1 110.9(9), N2–B2–N4 123.2(9), N4–B2–B1 124.5(9), Ebene (B1–N3Me<sub>2</sub>) zu Ebene (B2–N4Me<sub>2</sub>) 59.7, N1–B1–B2–N2 52.0(1), N1–C1–C2–N2 8.8(2).

### 2.1.2 Mechanismus der Bildung von 1,4,2,3-Diazadiborinen

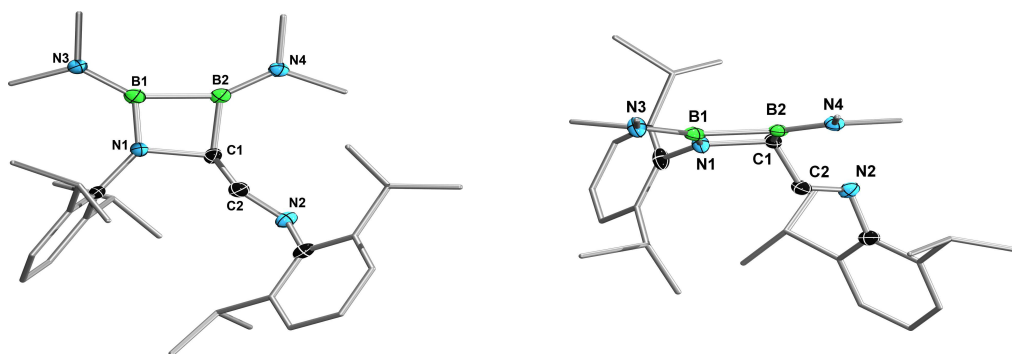
Wie bereits in Kapitel 2.1.1 erwähnt, konnte bei der versuchten Synthese von **4** einmalig ein Intermediat auf dem Weg zur Bildung der Diazadiborinine isoliert werden. So wird nach Reduktion des Diazabutadiens mit elementarem Lithium eine intensiv gelbe Lösung erhalten, die nach Zugabe des Diborans(4) **XVIII** in eine hellrote Lösung übergeht. Diese zeigt in einer Reaktionskontrolle im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zwei Resonanzen bei 47.8 und 33.5 ppm, welche im Verhältnis von 1:2 vorliegen. Nach Aufarbeitung kann hierbei aus der Pentanlösung das Intermediat **6** in einer Ausbeute von 26% isoliert werden. Wird eine Probe von **6** in benzolischer Lösung auf 60 °C erhitzt, so lagert dieses zum Diazadiborinin **4** um, welches in NMR-spektroskopischer Reinheit erhalten und charakterisiert werden kann (Schema 38). Bei längerer Lagerung von **6** im Festkörper wird auch die Umlagerung zu **4** beobachtet, was **6** als metastabilen Zustand kennzeichnet.



**Schema 38:** Darstellung von **4** über das isolierte Azadiboretidinintermediat **6**.

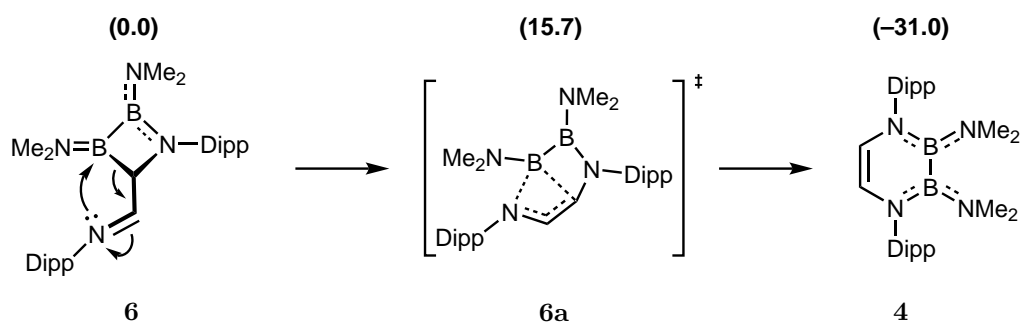
Durch Bestimmung der Molekülstruktur im Festkörper kann die Struktur von **6** aufgeklärt werden (Abbildung 9). So handelt es sich um ein 1,2,3-Azadiboretidin, von welchen in der Literatur bisher nur ein einziges Beispiel bekannt ist, dessen endgültige Struktur zudem nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte.<sup>[208]</sup> Die Struktur von **6** bestätigt auch die beiden Signale im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum, von denen das bei 48.6 ppm dem CN-substituierten und das bei 33.1 ppm dem NN-substituierten Boratom zugeordnet werden kann.

Die chemischen Verschiebungen sind hierbei im Einklang mit vergleichbar substituierten literaturbekannten Verbindungen, wie z. B.  $B_2(NMe_2)_3Me$  (49.4 und 36.3 ppm).<sup>[178,209]</sup> Die BB-Bindung in **6** ist mit 1.720(3) Å als Einfachbindung anzusehen und entspricht in etwa denen der planaren Diazadiborinine **XVI** und **XVII**.<sup>[163–165]</sup> Die unterschiedliche Natur der beiden Boratome zeigt sich nicht nur in ihren <sup>11</sup>B-NMR-Signalen in Lösung, sondern auch in den Bindungslängen zu den jeweils benachbarten Stickstoffatomen. So ist die exocyclische BN-Bindung zwischen B1 und N3 mit 1.401(3) Å wie auch in den Diazadiborininen **XVI**, **XVII**, **1** und **2** kürzer als die endocyclische B1–N1–Bindung (1.441(3) Å), somit ist die Bindungssituation an B1 in **6** mit der in den Diazadiborininen vergleichbar.<sup>[163,165,205]</sup> Im Gegensatz dazu ist die B2–N2-Bindung (1.370(3) Å) als BN-Doppelbindung (1.33 Å) zu klassifizieren.<sup>[205]</sup> Bei den beiden verbleibenden Bindungen im Vierring (B2–C1, C1–N1) handelt es sich mit 1.632(3) Å bzw. 1.494(2) Å jeweils um klassische Einfachbindungen.<sup>[204]</sup> Weiterhin erwähnenswert ist die Bindungssituation zwischen C1 und C2, deren Abstand mit 1.481(3) Å einer leicht verkürzten Einfachbindung zwischen einem sp<sup>3</sup>- und einem sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatom entspricht. Die C1–N2-Bindungslänge (1.263(3) Å) deutet eine CN-Doppelbindung an, wie sie für eine Iminfunktion erwartet wird.<sup>[204]</sup> Es zeigt sich daher, dass die CC-Bindung des Rückgrats bei der Synthese der Diazadiborinine ausgehend von 1,4-Diazabutadienen mehrfach ihren Bindungscharakter zwischen Einfach- und Doppelbindung wechselt. Beide Boratome sind mit Winkelsummen von 360° jeweils trigonal-planar koordiniert. Der Vierring ist mit einer Winkelsumme von 360° und Torsionswinkeln von ±2° nahezu quadratisch-planar.



**Abbildung 9:** Molekülstruktur von **6** im Festkörper (links) und seitliche Ansicht von **6** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **6**: B2–B1 1.720(3), B1–N1 1.441(3), B1–N3 1.401(3), B2–N4 1.370(3), C1–N1 1.494(2), B2–C1 1.632(3), C1–C2 1.481(3), C1–C2 1.481(3), C2–N2 1.263(3), C1–N1 1.494(2), N4–B2–B1 149.0(2), N4–B2–C1 126.5(2), C1–B2–B1 84.5(1), B2–B1–N1 86.8(1), N1–B1–N3 128.1(2), N3–B1–B2 144.9(2), B1–N1–C1 100.3(1), N1–C1–B2 88.4(1), B2–B1–N1–C1 –1.9(1), B1–N1–C1–B2 2.0(2), N1–C1–B2–B1 –1.7(1), C1–B2–B1–N1 1.8(1).

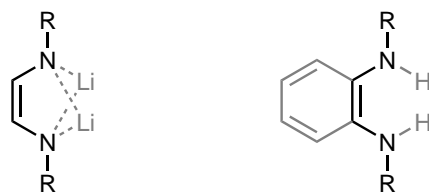
Die Natur von **6** als Intermediat bei der Bildung von **4** konnte weiterhin durch DFT-Rechnungen bestätigt werden. Wie sich anhand der seitlichen Ansicht der Festkörperstruktur von **6** (Abbildung 9, rechts) erkennen lässt, befindet sich das Iminstickstoffatom unter der Ringebene des B<sub>2</sub>NC-Rings, was durch die Bindungssituation vorgegeben ist. Diese Geometrie kann als Präorganisation für den Übergangszustand **6a** angesehen werden (Schema 39). Der Übergangszustand **6a** liegt energetisch  $\Delta G^\ddagger = 15.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  über **6**, was im Einklang mit den experimentellen Befunden zur Umlagerung von **6** steht. Die Bildung des Diazadiborinins **4** aus **6** ist um  $\Delta G = 31.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  thermodynamisch begünstigt.



**Schema 39:** Übergangszustand **6a** für die Bildung von **4** aus **6**. Die dazugehörigen Energien ( $\Delta G/\Delta G^\ddagger$ ) sind über den Verbindungen in Klammern angegeben [ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] (Methode: wB97XD/6-31G\*).

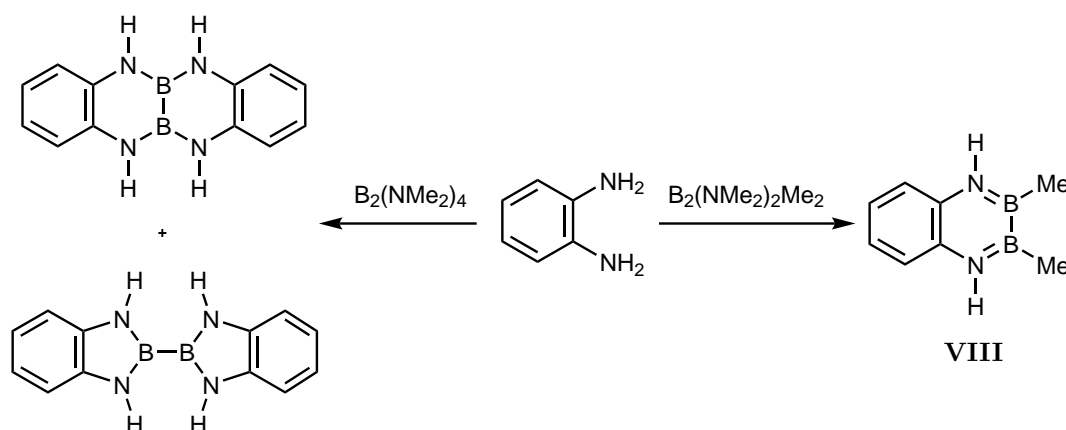
### 2.1.3 Synthese von Benzo-1,4,2,3-diazadiborinin

Durch Verwendung von aromatischen Diaminen kann das Kohlenstoffgerüst von Diazadiborininen hin zu benzanilierten Derivaten variiert werden. Wie bereits von *Scheschkewitz* gezeigt wurde, verläuft die Synthese hierbei über die doppelte Deprotonierung geeigneter Diamine.<sup>[160,164]</sup> Eine Übertragung dieser Strategie auf aliphatische Systeme gestaltet sich hingegen schwierig. Werden 1,2-Diaminoethane verwendet, so würde die Salzmetathese mit Dihalogenidboranen(4) Diazadiborinane liefern, welche ein gesättigtes CC-Rückgrat tragen.<sup>[210]</sup> Soll jedoch ein 6  $\pi$ -Elektronensystem erhalten werden, so müsste die Umsetzung mit einem 1,2-Diaminoethen erfolgen, welches zuvor jedoch über eine Tautomerie in das stabilere Imin übergehen würde. Die Enaminform ist nur dann favorisiert, wenn das Stickstoffatom drei organische Reste trägt, was aber einer Deprotonierung entgegen wirkt.<sup>[211–213]</sup> Erst durch die Verwendung eines aromatischen Diamins, wie dies von *Scheschkewitz* mit dem *N,N'*-Dimethyl-1,2-diaminobenzol gezeigt wurde, gelingt die Fixierung der Doppelbindung von vicinalen Diaminen.<sup>[160]</sup> Hier bietet sich alternativ das unsubstituierte *ortho*-Diaminobenzol als Ausgangsmaterial an, welches das selbe Strukturmotiv, wie die reduzierten Diazabutadiene beinhaltet (Abbildung 10).



**Abbildung 10:** Strukturmotiv des Rückgrats von 1,4,2,3-Diazadiborininen anhand möglicher Vorstufen. Für monocyclische Diazadiborinine (links) und Benzo-1,4,2,3-diazadiborinine (rechts).

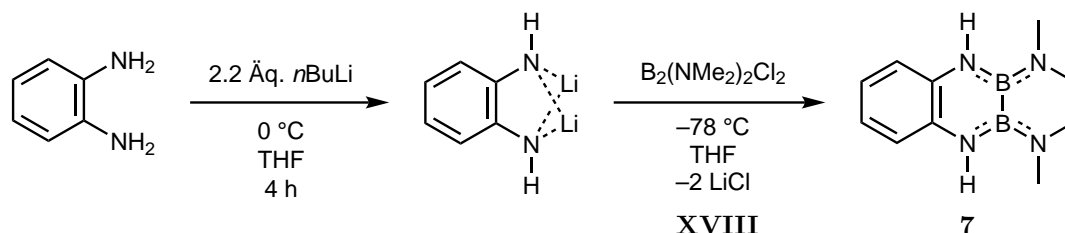
Das *ortho*-Diaminobenzol wurde von *Russel* und *Norman* bereits für die Darstellung von Diazadiborininen verwendet, wobei dies über Umaminierungsreaktionen realisiert wurde.<sup>[157]</sup> So führt die Umsetzung von  $B_2(NMe_2)_4$  mit zwei Äquivalenten Diaminobenzol zu einem Gemisch aus 1,1- und 1,2-substituierten Diboranen(4).<sup>[157]</sup> Es ist nicht davon auszugehen, dass die Umsetzung von einem Äquivalent *ortho*-Diaminobenzol mit einem Äquivalent  $B_2(NMe_2)_4$  zu einer selektiven Reaktion und einem einzigen Derivat führt. Eine selektive Umsetzung kann jedoch durch die vorherige Funktionalisierung des Diborans(4) erreicht werden, wie dies von *Nöth* am Beispiel der Synthese von **VIII** bereits demonstriert wurde (Schema 40).<sup>[156]</sup>



**Schema 40:** Darstellung von Diazadiborininen durch Umaminierungsreaktionen mit *ortho*-Diaminobenzol. Umsetzung mit  $B_2(NMe_2)_4$  führt unselektiv zur Bildung von Gemischen aus 1,1- und 1,2-substituierten Diboranen(4) (links). Bei der Umsetzung mit  $B_2(NMe_2)_2Me_2$  wird hingegen ausschließlich das 1,2-substituierte Diazadiborinin **VIII** erhalten.

Diese Route hat jedoch den Nachteil, dass eine weitere Funktionalisierung der BB-Einheit der Diazadiborinine aufgrund der sehr stabilen BC-Bindung nicht mehr möglich ist. Das Ziel ist somit die Synthese eines Benzodiazadiborinins, welches nach wie vor über  $NMe_2$ -Gruppen verfügt, die anschließend leicht austauschbar sind. Daher liegt die Idee nahe, das Dilithiumsalz des *ortho*-Diaminobenzols<sup>[214,215]</sup> mit  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$  umzusetzen. Die Deprotonierung kann *in situ* sowohl bei 0 °C,<sup>[214]</sup> als auch bei -78 °C durchgeführt werden.<sup>[215]</sup> Die praktikabelste Synthesestrategie wird im Folgenden beschrieben. Die Zugabe von 2.2 Äquivalenten *n*BuLi erfolgt tropfenweise zu einer auf 0 °C gekühlten THF-Lösung von *ortho*-Diaminobenzol. Das entstandene Dilithiumsalz wird nicht isoliert, sondern als blass

gelbe Lösung direkt weiter umgesetzt. Es ist auf zügige und saubere Arbeitsweise zu achten, da das Dilithiumsalz bereits mit dem getrockneten Argonstrom reagiert, was zu einer tiefblauen Verfärbung der Lösung führt. Die Zugabe des Diborans(4) **XVIII** erfolgt bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , wobei eine farblose Lösung erhalten wird. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei den monocyclischen Diazadiborininen und liefert das Benzo-1,4,2,3-diazadiborinin **7** in einer Ausbeute von 55% (Schema 41).

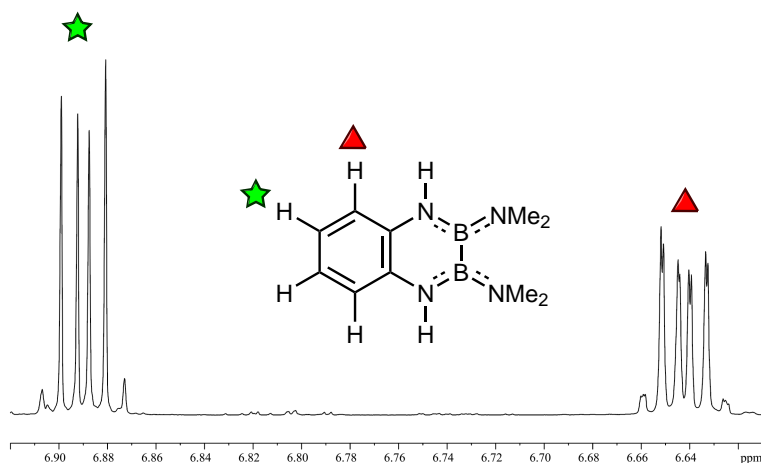


**Schema 41:** Synthese von Benzo-1,4,2,3-diazadiborinin **7** durch Deprotonierung von *ortho*-Diaminobenzol und anschließender Umsetzung mit  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ .

Dieser Ansatz erweist sich als abhängig von der Menge an eingesetzter Base  $n\text{BuLi}$ . Werden bei der Synthese nur 1.9 Äquivalente  $n\text{BuLi}$  verwendet, wird in der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle nach Zugabe des Diborans(4) und langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur ausschließlich ein Signal bei 37.2 ppm beobachtet, bei welchem es sich vermutlich entweder um das Diboran(4)-Startmaterial **XVIII**<sup>[216]</sup> oder um ein unbekanntes Nebenprodukt handelt. Bei zwei Äquivalenten  $n\text{BuLi}$  sind in der Reaktionskontrolle zwei Spezies zu beobachten. Neben der gerade erwähnten Resonanz wird auch die Resonanz des Diazadiborinins **7** bei 31.4 ppm beobachtet. Durch die Verwendung von 2.2 Äquivalenten  $n\text{BuLi}$  kann die Bildung von **7** nahezu quantitativ erreicht werden. Bei mehr als 2.2 Äquivalenten  $n\text{BuLi}$  werden indes weitere Nebenreaktionen aufgefunden, die im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 35.1 ppm bedingen und auf Etherspaltung hindeuten könnten (vgl.  $\delta(^{11}\text{B})$  von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{OMe})_2 = 34.5\text{ ppm}$ ).<sup>[217]</sup>

Im Gegensatz zu dem Dilithiumsalz von *ortho*-Diaminobenzol ist **7** äußerst robust und erweist sich auch nach mehrere Minuten an Luft als stabil. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt **7** eine Resonanz bei 31.6 ppm, welche verglichen zu den Bis(dimethylamino)diazadiborininen **XVI**, **XVII**, **1**, **2** und **4**, sowie dem Benzodiazadiborinin **IX** von *Scheschkewitz* um ca. 2.5 ppm zu höherem Feld verschoben ist.<sup>[160,163,165]</sup> Der Unterschied zu den monocyclischen Diazadiborininen ist vermutlich auf die Stickstoff-gebundenen Protonen von **7** zurückzuführen. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits für 2-Phenyl-1,3,2-benzodiazaborol (23.8 ppm) und 1,2,3-Triphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (28.3 ppm) beschrieben.<sup>[218,219]</sup> Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **7** zeigt zwei Multipletts höherer Ordnung bei 6.89 und 6.64 ppm, welche über 2D-NMR-Korrelationsspektren den entsprechenden Positionen des Rings zugeordnet werden können (Abbildung 11). Erneut sind diese im Vergleich zu **IX** zu leicht höherem Feld verschoben (7.14–7.07 und 7.02–6.96 ppm). Die N–H-Protonen werden als

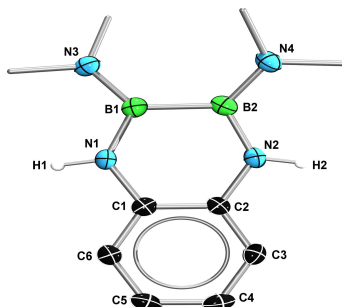
breites Singulett bei 5.58 ppm detektiert. Die Verbreiterung ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass „die  $^{14}\text{N}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung durch die Quadrupolrelaxation von  $^{14}\text{N}$  nur teilweise aufgehoben wird.“<sup>[220]</sup> Die vier Methylgruppen bedingen ein leicht verbreitertes Singulett bei 2.55 ppm und sind damit ebenfalls leicht zu höherem Feld verschoben (vgl. **IX**: 2.65 ppm).



**Abbildung 11:** Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **7**.

Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur können für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **7** erhalten werden (Abbildung 12). Das heteroaromatische Ringsystem von **7** ist mit Torsionswinkeln von  $3.9(4)^\circ$  (N2–C2–C1–N1) und  $18.5(3)^\circ$  (N2–B2–B1–N1) leicht verzerrt, wodurch eine Geometrie zwischen denen von **XVI**, **XVII** und **1** bzw. denen der Diazadiborinine **2** und **5** bedingt wird. Dies kann vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass die endocyclischen Stickstoffatome nur Wasserstoffsubstituenten tragen, welche keine sterische Wechselwirkung mit den  $\text{NMe}_2$ -Gruppen eingehen. Somit können die  $\text{NMe}_2$ -Gruppen problemlos in einer Ebene mit den Boratomen angeordnet sein. Dadurch geraten sie jedoch untereinander in sterische Wechselwirkung, was zu einer geringen Verzerrung des  $\text{B}_2\text{N}_2\text{C}_2$ -Rings führt. Dies zeigt sich im Winkel zwischen den beiden  $\text{BNMe}_2$ -Ebenen von  $41.5^\circ$ . Die  $\text{BB}$ -Bindung in **7** ist mit  $1.704(4)$  Å eine klassische Einfachbindung und vergleichbar mit der von **IX** ( $1.6869(17)$  Å), **XVI**, **2** und **5**.<sup>[160,163,165,204]</sup> Bei der Betrachtung der  $\text{BN}$ -Bindungen liegt die Bindungssituation von **7** zwischen denen der nahezu planaren und denen der deutlich verzerrten Diazadiborinine. Die endocyclischen  $\text{BN}$ -Bindungslängen betragen durchschnittlich  $1.439(4)$  Å und sind im Vergleich zu denen in **IX** ( $\phi = 1.455(2)$  Å) leicht verkürzt.<sup>[160]</sup> Die exoständigen  $\text{BN}$ -Bindungen sind mit  $1.419(4)$  Å hingegen minimal verlängert (vgl. **IX**:  $1.412(2)$  Å).<sup>[160]</sup> Somit zeigen auch in **7** alle  $\text{BN}$ -Bindungen einen gewissen Doppelbindungscharakter. Der Benzolring im Rückgrat zeigt typische Bindungslängen eines

Naphthalinderivats mit CC-Bindungslängen von 1.408(4) Å (C1–C2), 1.394(4) Å (C2–C3), 1.386 Å (C3–C4) und 1.381(5) Å (C4–C5) (vgl. Naphthalin: 1.422 Å, 1.420 Å und 1.364 Å). Somit ähneln die CC-Bindungsabstände von **7** eher denen von Benzol (1.382 Å), was auf einen nur geringen aromatischen Charakter des Diazadiborinfragments von **7** hindeutet.<sup>[206,207,221]</sup>



**Abbildung 12:** Molekülstruktur von **7** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ein Teil der Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **7**: B2–B1 1.704(4), N2–B2 1.442(4), B1–N1 1.435(4), N4–B2 1.414(4), B1–N3 1.423(4), C1–C2 1.408(4), C2–C3 1.394(4), C3–C4 1.386(4), C4–C5 1.381(5), C5–C6 1.383(4), C1–C6 1.389(4), N2–B2–B1 112.0(2), N2–B2–N4 118.9(2), N4–B2–B1 129.1(2), B2–B1–N1 112.5(2), N1–B1–N3 117.9(2), N3–B1–B2 129.5(2), N2–B2–B1–N1 18.5(3), N2–C2–C1–N1 3.9(4).

## 2.2 Funktionalisierung von 2,3-Diamino-1,4,2,3-diazadiborininen

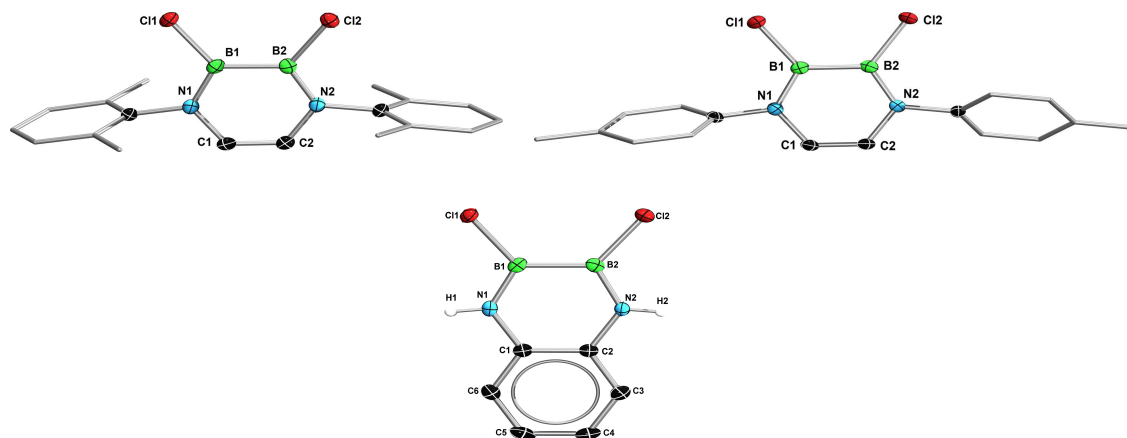
Im folgenden Kapitel wird die Funktionalisierung der zuvor vorgestellten 2,3-Bis(dimethylamino)-1,4,2,3-diazadiborinine aufgezeigt, wobei der Fokus auf der Darstellung von vicinalen Dihalogenderivaten steht, welche wie die verwandten Diborane(4) eine weitreichende Folgechemie erlauben sollten.

Für die Substitution der Aminogruppen an Diboranen(4) durch Chlorsubstituenten sind zwei verschiedene Synthesestrategien etabliert. Zum einen die Umsetzung von Aminodiboranen(4) mit  $\text{BCl}_3$ , wie sie unter anderem für die Darstellung von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$  aus  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ , sowie die Funktionalisierung von **IX** zu **X** verwendet wird.<sup>[160,167,216]</sup> Zum anderen ist die Umsetzung des Diamins mit vier Äquivalenten etherischer  $\text{HCl}$  möglich,<sup>[166]</sup> was z. B. erfolgreich für die Darstellung von **XXIII** aus **XVII** angewendet wurde (siehe Schema 26, Seite 22).<sup>[168]</sup>





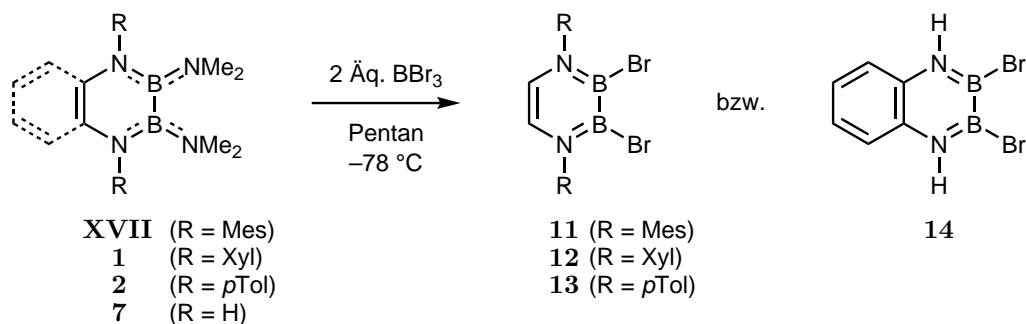
Stammverbindung  $B_2N_2C_2H_6$  (1.4034 Å).<sup>[129]</sup> Überraschenderweise ist die BN-Bindung von **10** sogar kürzer als die für  $B_2N_2C_2H_6$ , was auf die höhere Elektronegativität des Chloratoms im Vergleich zu Wasserstoff zurückzuführen sein sollte und zu einer stärkeren  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den Stickstoff- und Boratomen führt. Die BCl-Bindungen liegen mit durchschnittlich 1.787(2) Å (**8**), 1.781(2) Å (**9**) und 1.786(2) Å (**10**) im erwarteten Bereich für Bor-Chlorbindungen und sind gegenüber denen in der Literatur (1.751 Å) jeweils leicht verlängert, was auf eine signifikante Beteiligung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms an der BN-Doppelbindung hinweist.<sup>[204]</sup> Die strukturelle Annäherung an  $B_2N_2C_2H_6$  durch Substitution der elektronenschiebenden  $NMe_2$ -Gruppen hin zu Halogensubstituenten zeigt sich auch in der Verkürzung der BB-Bindungen, die mit 1.657(3) Å (**8**), 1.653(3) Å (**9**) und 1.658(3) Å (**10**) sogar kürzer sind als die in **XIX** (1.673(1) Å) und mit der von  $B_2N_2C_2H_6$  (1.6514 Å) vergleichbar sind.<sup>[129,165]</sup> Lediglich die CC-Bindungen des Rückgrats bleiben mit 1.340(3) Å (**8**), 1.337(2) Å (**9**) und 1.406(3) Å (**10**) fast unverändert und entsprechen für **8** und **9** nach wie vor leicht verlängerten, lokalisierten CC-Doppelbindungen.<sup>[204]</sup> Der geringere sterische Anspruch der Chlorsubstituenten im Vergleich zu den  $NMe_2$ -Gruppen zeigt sich in den geringen Torsionswinkeln für **8** ( $N1-B1-B2-N2$  5.2(3)°;  $N1-C1-C2-N2$  2.1(3)°), **9** ( $N1-B1-B2-N2$  3.0(2)°;  $N1-C1-C2-N2$  -0.4(3)°) und **10** ( $N1-B1-B2-N2$  -2.5(2)°;  $N1-C1-C2-N2$  2.1(2)°).



**Abbildung 13:** Molekülstrukturen von **8** (oben links), **9** (oben rechts) und **10** (unten) im Festkörper. Die asymmetrische Einheit von **9** beinhaltet zwei unabhängige Moleküle, die sich nur marginal unterscheiden, weshalb nur ein Molekül dargestellt ist. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ein Teil der Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **8**: B1–B2 1.657(3), N1–B1 1.409(3), B2–N2 1.404(3), C2–C1 1.340(3), B1–Cl1 1.784(2), B2–Cl2 1.789(2), N1–B1–B2 115.9(2), B2–B1–Cl1 125.1(1), Cl1–B1–N1 118.9(1), B1–B2–N2 116.1(2), B1–B2–Cl2 125.1(1), Cl2–B2–N2 118.8(1), N1–B1–B2–N2 5.2(3), N2–C2–C1–N1 2.1(3). Für **9**: B1–B2 1.653(3), B2–N2 1.409(2), N1–B1 1.413(3), C2–C1 1.337(2), B1–Cl1 1.775(2), Cl2–B2 1.786(2), Cl1–B1–B2 124.4(1), N1–B1–B2 115.8(1), N1–B1–Cl1 119.8(1), B1–B2–Cl2 122.9(1), Cl2–B2–N2 120.2(1), B1–B2–N2 116.8(1), N1–C1–C2–N2 -0.4(3), N2–B2–B1–N1 -3.0(2). Für **10**: B1–B2 1.658(3), B2–N2 1.387(2), N1–B1 1.388(2), C2–C1 1.406(3), C1–C6 1.395(2), C6–C5 1.379(3), C5–C4 1.394(3), C4–C3 1.374(2), C3–C2 1.397(2), B1–Cl1 1.788(2), B2–Cl2 1.783(2), B1–B2–N2 114.9(2), B1–B2–Cl2 126.5(1), Cl2–B2–N2 118.6(1), N1–B1–B2 115.0(2), N1–B1–Cl1 119.3(1), Cl1–B1–B2 125.6(1), N1–B1–B2–N2 -2.5(2), N2–C2–C1–N1 -2.1(2).

### 2.2.2 Synthese von 2,3-Dibromo-1,4,2,3-diazadiborininen

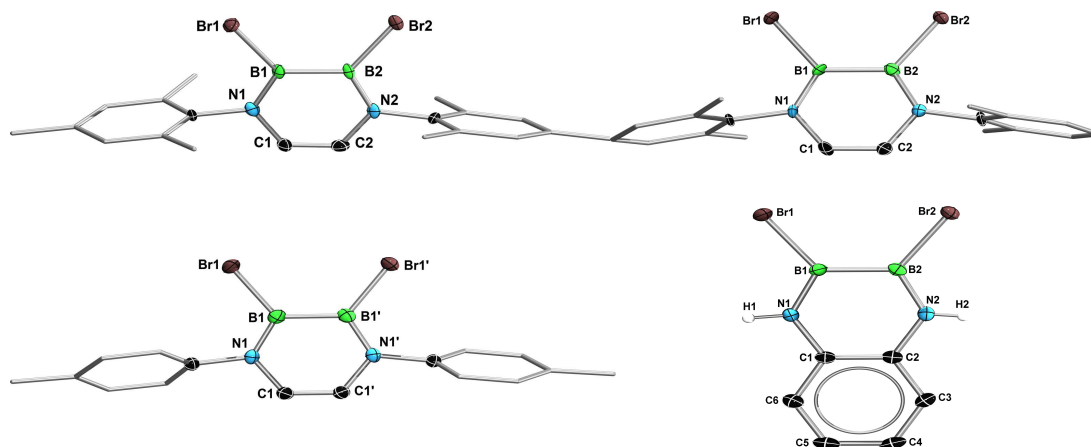
Neben den Dichloroderivaten der 1,4,2,3-Diazadiborinine sollen auch analoge Dibromoderivate synthetisiert werden. Da es im Labormaßstab jedoch präparativ aufwändig ist, wasserfreies HBr zu erhalten,<sup>[222]</sup> wird hier die von *Power* etablierte Methode zur Bromierung von  $B_2(NMe_2)_4$  mit  $BBr_3$  unter Bildung von  $B_2(NMe_2)_2Br_2$  angewendet.<sup>[183]</sup> Erste Versuche zur Darstellung von 1,4-Dimesityl-2,3-dibromo-1,4,2,3-diazadiborinin wurden bereits im Rahmen einer *Masterarbeit* durchgeführt, wobei die vollständige Charakterisierung zu diesem Zeitpunkt nicht gelang.<sup>[168]</sup> Die allgemeine Synthese von Dibromodiazadiborininen verläuft dabei wie folgt. Zugabe von  $BBr_3$  zum Diaminodiazadiborinin (**XVII**, **1**, **2**, BDBN) bei  $-78\text{ °C}$  führt zur Bildung eines farblosen Niederschlags, der sich beim Erwärmen der Reaktionsmischung wieder löst. Nach Aufarbeitung können die 2,3-Dibromo-1,4,2,3-diazadiborinine **11** (R = Mes; 81%), **12** (R = Xyl; 39%), **13** (R = *p*Tol; 21%) und **14** (R = H; 87%) als kristalline Feststoffe erhalten werden (Schema 43). Bei der Isolierung von **13** ist darauf zu achten, dass die Kristallisationsdauer aus der etherischen Lösung nur wenige Stunden betragen darf. Ansonsten wird die Zersetzung von **13** beobachtet, was sich in einer tiefgrünen Färbung der Kristallisationslösung zeigt. Derartige Beobachtungen werden nicht bei der Aufarbeitung von **11**, **12** und **14** gemacht, was auf eine gewisse Abschirmung der reaktiven Borzentren durch die *ortho*-Methylgruppen in **11** und **12** hindeutet.



**Schema 43:** Darstellung der 2,3-Dibromodiazadiborinine **11**–**14** durch Umsetzung von **XVII**, **1**, **2** und **7** mit zwei Äquivalenten  $BBr_3$ .

Die  $^{11}B$ -NMR-Signale von **11** (42.1 ppm), **12** (41.4 ppm), **13** (41.1 ppm) und **14** (39.1 ppm) werden alle im erwarteten Bereich detektiert, wobei sich die chemischen Verschiebungen kaum von den  $^{11}B$ -NMR-Resonanzen von **XXIII**, **8**, **9** und **10** unterscheiden.<sup>[168]</sup> Selbiges gilt auch für die  $^1H$ -NMR-Spektren, weswegen diese nicht näher diskutiert werden. Einzig die chemische Verschiebung der Aminoprotonen im  $^1H$ -NMR-Spektrum von **14** sei hier erwähnt, die mit 7.23 ppm noch deutlicher zu tieferem Feld verschoben ist, als die von **10** (vgl. **7**: 5.58 ppm; **10**: 6.93 ppm). Die große Ähnlichkeit der Chlor- und Brom-substituierten Diazadiborinine ist auch in den Molekülstrukturen von **11**–**14** im Festkörper zu beobachten (Abbildung 14), weshalb die Parallelen hier

nicht im Detail diskutiert werden. Die BBr-Bindungen in **11**–**14** sind mit durchschnittlich 1.940 Å minimal kürzer als in  $B_2(NMe_2)_2Br_2$  (1.979(13) Å), genauso wie die BB-Bindungen ( $\varnothing = 1.662$  Å) (vgl.  $B_2(NMe_2)_2Br_2$  1.682(16) Å),<sup>[183]</sup> was auf den aromatischen Charakter der Diazadiborinine zurückzuführen ist.

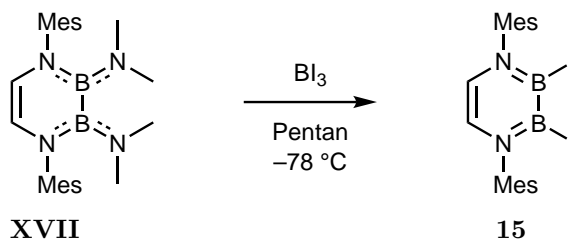


**Abbildung 14:** Molekülstrukturen von **11** (oben links), **12** (oben rechts), **13** (unten links) und **14** (unten rechts) im Festkörper. Symmetrieäquivalente Positionen für **13** ( $-x, +y, 1/2-z$ ) sind mit ' gekennzeichnet. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ein Teil der Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **11**: B2–B1 1.659(9), B1–N1 1.410(1), N2–B2 1.410(1), C1–C2 1.323(9), B2–Br2 1.933(8), B1–Br1 1.939(8), B2–B1–Br1 125.4(5), Br1–B1–N1 118.2(5), B2–B1–N1 116.4(6), N2–B2–B1 114.8(6), N2–B2–Br2 119.6(5), Br2–B2–B1 125.5(5), N1–B1–B2–N2 6.0(9), N2–C2–C1–N1  $-2(1)$ . Für **12**: B2–B1 1.662(8), B1–N1 1.398(8), N2–B2 1.403(8), C1–C2 1.344(7), B2–Br2 1.942(6), B1–Br1 1.941(6), B2–B1–N1 115.8(5), B2–B1–Br1 124.7(4), Br1–B1–N1 119.5(4), N2–B2–B1 116.2(5), N2–B2–Br2 119.1(5), Br2–B2–B1 124.7(4), N2–C2–C1–N1 1.9(9), N1–B1–B2–N2  $-1.8(8)$ . Für **13**: B1–B1' 1.665(3), B1–Br1 1.940(2), B1–N1 1.406(3), C1–C1' 1.347(2), B1'–B1–Br1 123.5(2), B1'–B1–N1 116.0(2), Br1–B1–N1 120.5(2), N1–C1–C1'–N1' 0.3(3), N1–B1–B1'–N1' 2.6(3). Für **14**: B1–B2 1.661(4), B2–N2 1.388(3), N1–B1 1.395(3), C2–C1 1.405(3), B1–Br1 1.938(3), B2–Br2 1.945(2), C2–C3 1.402(3), C3–C4 1.390(3), C4–C5 1.397(4), C5–C6 1.378(4), C6–C1 1.403(3), N1–B1–B2 114.8(2), N1–B1–Br1 118.7(2), Br1–B1–B2 126.5(2), B1–B2–N2 115.2(2), B1–B2–Br2 125.0(2), Br2–B2–N2 119.7(2), N2–C2–C1–N1 2.2(3), N1–B1–B2–N2 4.2(3).

### 2.2.3 Synthese von 1,4-Dimesityl-2,3-diiodo-1,4,2,3-diazadiborinin

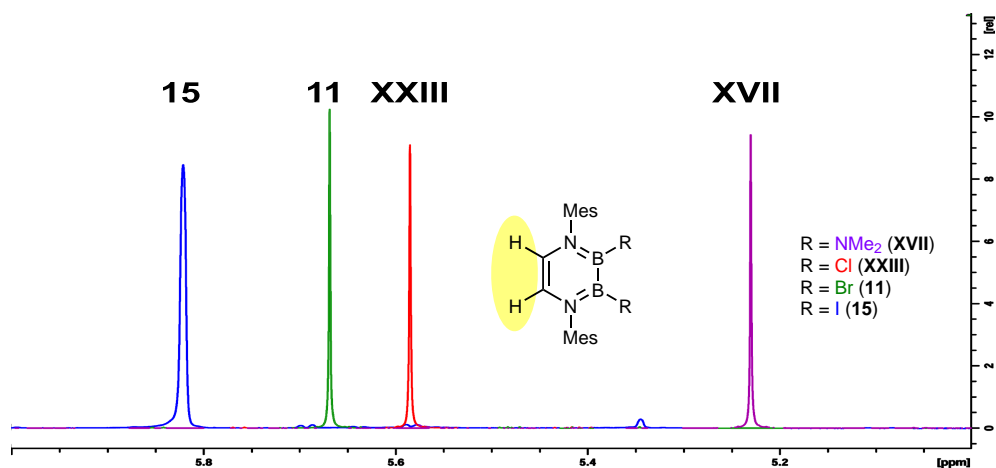
Im Gegensatz zu Chlor und Brom ist die Bandbreite an bereits bekannten Diiododiborane(4) mit diskreten BB-Bindungen vergleichsweise gering.<sup>[178,180,223–229]</sup> Iodsubstituenten werden hierbei üblicherweise ebenfalls über Amin-Halogen-Austauschreaktionen in Diborane(4) eingeführt.<sup>[178]</sup> So liefert die Umsetzung von **XVII** mit  $BI_3$  bei  $-78$  °C in Pentan nach Aufarbeitung 1,4-Dimesityl-2,3-diiodo-1,4,2,3-diazadiborinin (**15**) in einer Ausbeute von 7% als farbloses Pulver (Schema 44). Die schlechte Ausbeute ist vermutlich auf die geringe Löslichkeit von **15** in Pentan zurückzuführen, wobei diese durch erneute Kristallisation aus der Mutterlauge auf 28% gesteigert werden kann.

Während das verwandte Diboran(4)  $B_2(NMe_2)_2I_2$  lichtempfindlich ist,<sup>[178]</sup> liegt **15** auch nach mehreren Tagen Bestrahlung durch eine Quecksilberdampfampe unverändert in Lösung vor. Im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum wird eine Resonanz bei 41.4 ppm beobachtet, deren chemische Verschiebung der von **XXIII** und **11** ähnelt. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **15** veranschaulicht den elektronischen Einfluss des Halogens auf das Diazadiborinin-Grundgerüst vor allem an der chemischen Verschiebung der Rückgratprotonen.



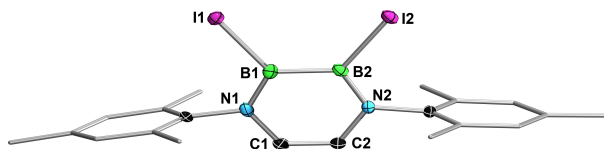
**Schema 44:** Darstellung des Diioddiazadiborinins **15** durch Umsetzung von **XVII** mit zwei Äquivalenten  $BI_3$ .

Die Effektivität der  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Bor und den Halogensubstituenten nimmt in der Reihe  $F < Cl < Br < I$  stetig ab, was zu einer Verringerung der Elektronendichte im  $B_2N_2C_2$ -Ring und somit zu einer weniger effektiven Abschirmung der Rückgratprotonen, in Verbindung mit einer Verschiebung zu höherem Feld, führt. Demnach werden die Signale der Rückgratprotonen von **15** stärker Tieffeld-verschoben beobachtet als die von **XXIII** und **11** (Abbildung 15). Alle anderen  $^1H$ -NMR-Signale von **15** sind vergleichbar mit denen von **XXIII** und **11**.



**Abbildung 15:**  $^1H$ -NMR-Resonanzen der Rückgratprotonen von **XVII** (lila), **XXIII** (rot), **11** (grün) und **15** (blau).

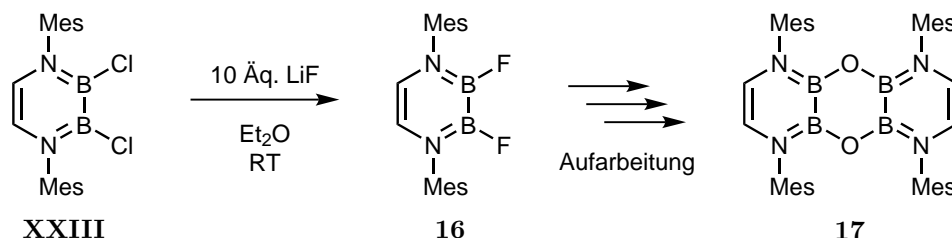
Auch im Festkörper ähneln sich die Molekülstrukturen von **15**, **XXIII** und **11** (Abbildung 16).<sup>[168]</sup> Die BI-Bindungen von **15** sind mit durchschnittlich 2.162(2) Å im Vergleich zu den BI-Bindungen in  $B_2(NMe_2)_2I_2$  (2.194 Å) leicht verkürzt,<sup>[230]</sup> wie dies auch schon für **11** und  $B_2(NMe_2)_2Br_2$  beobachtet wurde.



**Abbildung 16:** Molekülstruktur von **15** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **15**: B1–B2 1.659(6), N1–B1 1.404(6), B2–N2 1.402(6), C2–C1 1.352(6), B1–I1 2.170(5), I2–B2 2.154(5), N1–B1–B2 116.5(4), B2–B1–I1 124.0(3), I1–B1–N1 119.5(3), B1–B2–N2 115.4(4), B1–B2–I2 125.8(3), I2–B2–N2 118.8(3), N2–C2–C1–N1 1.0(7), N1–B1–B2–N2 2.2(6).

## 2.2.4 Darstellung von 1,4-Dimesityl-2,3-difluoro-1,4,2,3-diazadiborinin

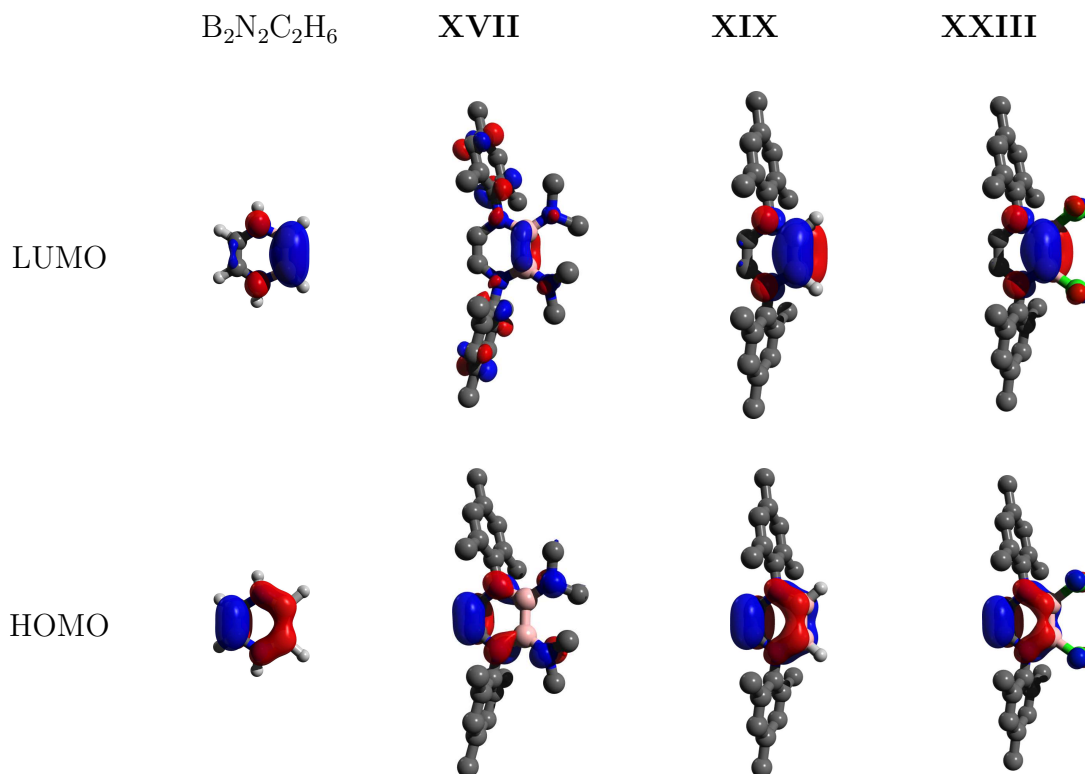
Während die Umsetzung von  $B_2(NMe_2)_4$  mit  $BF_3 \cdot Et_2O$  zur Bildung von  $B_2(NMe_2)_2F_2$  führt,<sup>[178]</sup> gelingt die Synthese des letzten Homologen der Dihalogen-diazadiborinin-Reihe **16** auf diesem Weg nicht. Aus diesem Grund wird auf die von *Kaufmann* etablierte Synthesestrategie zur Darstellung von Fluoroboranen aus anderen Halogen-funktionalisierten Boranen zurückgegriffen.<sup>[231]</sup> Diese Methode ließ sich bereits für 1,2-Dihalogen-1,2-diaryldiborane(4) anwenden, wobei Umlagerungen zu den entsprechenden 1,1-Difluoro-2,2-diaryldiboranen(4) beobachtet wurden.<sup>[232]</sup> Demnach wird das Dichlorodiboran(4) **XXIII** mit zehn Äquivalenten LiF in  $Et_2O$  umgesetzt (Schema 45). Eine  $^{11}B$ -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle offenbart eine einzige Resonanz bei 33.1 ppm, d. h. bei einer chemischen Verschiebung, die auch durch quantenchemische Berechnungen vorhergesagt wird ( $\delta_{calc} = 31.1$  ppm). Zudem wird im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum ein neues Signal bei -110.9 ppm beobachtet, welches nicht LiF zuzuordnen ist (-49 ppm).<sup>[233]</sup> Im Rahmen der Aufarbeitung kann jedoch immer nur das Hydrolyseprodukt **17** durch Einkristallröntgenstrukturanalysen nachgewiesen werden, welches vergleichbar mit Verbindung **XIII** von *Marder* ist.<sup>[161]</sup> Dennoch deuten die spektroskopischen Daten die *in situ* Bildung von **16** an.



**Schema 45:** Versuch der Darstellung von **16** durch Umsetzung von **XXIII** mit LiF. Das Hydrolyseprodukts **17** war hierbei die einzige definierte Spezies, die im Rahmen der Aufarbeitung nachgewiesen werden konnte.

### 2.2.5 Molekülorbitale und Aromatizität von Diazadiborinen

Um die Hintergründe der in den Festkörperstrukturen beobachteten Abhängigkeit der Bindungssituation und der Aromatizität der 1,4,2,3-Diazadiborine von den Bor-gebundenen Resten besser zu verstehen, wurden zusätzlich quantenchemische Rechnungen durchgeführt (Methode: B3LYP/6-31+G\*). Hierdurch konnte gezeigt werden, dass sich die Grenzorbitale aller Halogenderivate stark ähneln, weshalb in Abbildung 17 nur die von **XXIII** dargestellt sind. Die Analyse der höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO; Highest Occupied Molecular Orbital) verdeutlicht, warum die Bindungslängen der funktionalisierten Diazadiborine **XIX** und **XXIII** dem theoretischen  $B_2N_2C_2H_6$  ähnlicher sind, als dem Amino-substituierten Diazadiborin **XVII**. Mit Ausnahme von **XVII** ist das HOMO aller Moleküle zu einem Teil auf der CC-Bindung des Rückgrats und zum anderen Teil auf der NBBN-Einheit lokalisiert, während das HOMO von **XVII** hauptsächlich über die CC-Einheit und die vier N-Atome lokalisiert ist. Auch bei dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO; Lowest Unoccupied Molecular Orbital) unterscheidet sich das Aminoderivat **XVII** deutlich von den anderen Diazadiborinen, deren LUMO wieder stark dem von  $B_2N_2C_2H_6$  ähnelt. Für **XIX** und **XXIII** ist der Großteil des LUMOs über und unter der BB-Bindungsachse lokalisiert, was typischerweise für Diborane(4) beobachtet wird.<sup>[234]</sup> Bei **XVII** ist der Großteil des LUMOs hingegen über die aromatischen Ringe in der Peripherie delokalisiert.



**Abbildung 17:** Molekülorbitale von  $B_2N_2C_2H_6$ , **XVII**, **XIX** und **XXIII**. HOMO (unten) und LUMO (oben). Die Boratome sind rosa, Stickstoffatome blau, Kohlenstoffatome grau, Wasserstoffatome weiß und Chloratome grün abgebildet.

Weiterhin wurden für die Reihe der Mesityl-substituierten Diazadiborinine die NICS(0)- und NICS(1)-Werte bestimmt (Nucleus-Independent Chemical Shifts) (Tabelle 2). Diese gelten seit ihrer Einführung<sup>[235]</sup> als eine Möglichkeit, den aromatischen Charakter von  $\pi$ -Systemen zu quantifizieren.<sup>[98,163,236–238]</sup> Die experimentellen Befunde der Festkörperstrukturen sind hierbei im Einklang mit den NICS-Berechnungen und bestätigen erneut die Sonderstellung des Amino-substituierten Derivats **XVII**. Demnach besitzt **XVII** den geringsten aromatischen Charakter aller untersuchten Diazadiborinine und kann als nicht-aromatisch eingestuft werden (NICS(0) = -0.6346; NICS(1) = -1.0968). Die NICS-Werte der Halogen-substituierten Diazadiborinine **XXIII** und **11** sind vergleichbar, wobei der Grad der Aromatizität geringer als für  $B_2N_2C_2H_6$  und ähnlich zu Borazin ist. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Mesityl-substituierten Diazadiborinine mit Ausnahme von **XVII** als aromatische Systeme eingestuft werden können, wobei das Ausmaß der Aromatizität relativ gering ist, wie aus den nur leicht negativen NICS-Werten im Vergleich zu Benzol hervorgeht.

**Tabelle 2:** NICS(0) und NICS(1)-Werte für die Mesityl-substituierten Diazadiborinine **XVII**, **XIX**, **XXIII**, **11** und **16**. Die korrespondierenden NICS-Werte für Benzol ( $C_6H_6$ ) und 1,4,2,3-Diazadiborinin ( $B_2N_2C_2H_6$ ) sind zum Vergleich mit angegeben.

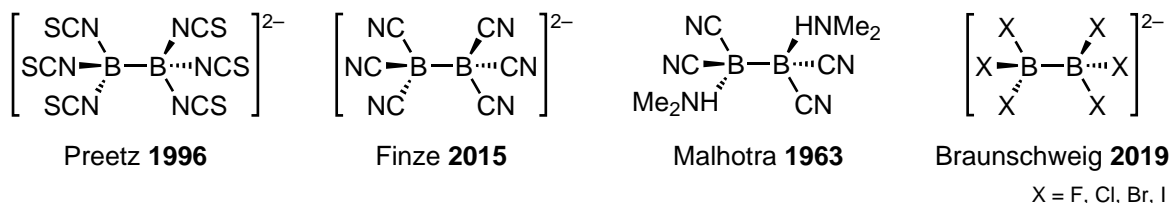
	$C_6H_6$	$B_2N_2C_2H_6$	<b>XVII</b>	<b>XIX</b>	<b>16</b>	<b>XXIII</b>	<b>11</b>
NICS(0)	-8.0896	-3.3179	-0.6346	-1.6387	-2.6211	-1.8163	-1.7334
NICS(1)	-10.2178	-4.8557	-1.0968	-3.4880	-2.6885	-2.8251	-2.8730

## 2.2.6 Darstellung von Pseudohalogenid-substituierten Diboranen(4)

Auszüge dieses Kapitels sind bereits in *Diborane(4) Azides: High-Energy Molecules as Surprisingly Stable Sources of Transient Iminoboranes* veröffentlicht.<sup>[239]</sup>

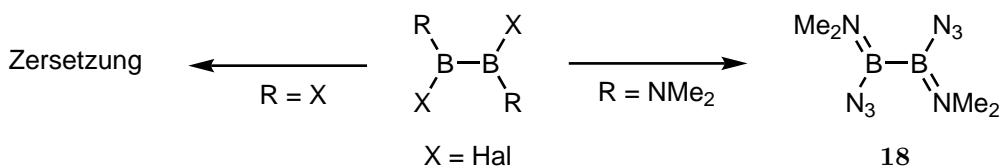
Nach erfolgreicher Funktionalisierung der Diazadiborinine in ihre Dihalogenderivate, wurden als nächstes deren Umwandlung in die verwandten Pseudohalogenderivate untersucht. Hierbei fällt auf, dass sich die Anzahl an bekannten Beispielen für diskrete Diborane, die mit Pseudohalogenidgruppen substituiert sind, stark in Grenzen hält. So sind Hexa(cyano)- und Hexa(thiocyano)diboran(6)<sup>[240,241]</sup> sowie einige gemischte Derivate mit Cyanidgruppen und die Reihe der Hexahalogendiborandianionen(6) bekannt (Abbildung 18).<sup>[242,243]</sup> Beispiele für Diboran(4)azide sind in der Literatur hingegen nicht beschrieben.





**Abbildung 18:** Beispiele für Hexa(pseudohalogen)diborane(6) nach *Preetz* und *Finze*, ein gemischt-substituiertes Derivat nach *Malhotra*, sowie Hexa(halogen)diborane(6) nach *Braunschweig*.

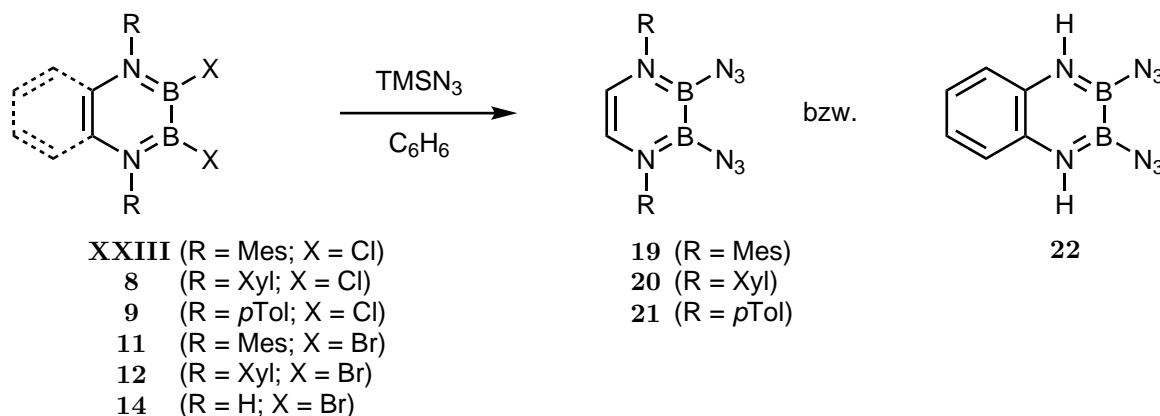
Erste Versuche von *Dr. Guillaume Bélanger-Chabot* zur Synthese von Diboran(4)aziden konnten bereits zeigen, dass die Umsetzung von 1,2-Diaryl-1,2-dihalogendiboranen(4) mit  $\text{TMSN}_3$  vermutlich zur Bildung von kurzlebigen Diboran(4)aziden führt, welche jedoch nicht fassbar sind. Diese reagieren unter Distickstofffreisetzung direkt zu Iminoboranen, deren Folgeprodukte teilweise isoliert und charakterisiert werden konnten (Schema 5, Seite 7).<sup>[52]</sup> Hierbei wurde vermutet, dass es durch die intramolekulare Aktivierung der Azidgruppe durch das Diboran(4) zur Bildung einer kurzlebigen Nitren-artigen Spezies kommt.<sup>[17,31,52,244]</sup> Eine Möglichkeit, diese intramolekularen Aktivierungsprozesse zu unterbinden, ist die elektronische Absättigung der freien Valenz an den Boratomen z. B. durch Aminogruppen. Diese Methode hat sich für die Stabilisierung anderer reaktiver Spezies bereits bewährt<sup>[164,181]</sup> und konnte ebenfalls in Vorarbeiten von *Dr. Guillaume Bélanger-Chabot* ausgenutzt werden. So führt die Umsetzung von  $\text{B}_2\text{X}_4$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{C}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit  $\text{TMSN}_3$  vermutlich unter BB-Bindungsspaltung zur Bildung von nicht näher charakterisierbaren Produktgemischen,<sup>[239]</sup> wohingegen die Umsetzung von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{TMSN}_3$  zur Bildung von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-diazidodiboran(4) (**18**) führt (Schema 46).



**Schema 46:** Versuche zur Darstellung von 1,2-Diazidodiboranen(4) durch Umsetzung von  $\text{B}_2\text{X}_4$  mit  $\text{TMSN}_3$  (links). Umsetzung von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{TMSN}_3$  zu **18** (rechts).

Diese Synthesestrategie lässt sich analog auf Dihalogendiazadiborinine anwenden, welche im wesentlichen *cis*-konfigurierten Diboranen(4) entsprechen. Die Umsetzung der Bromderivate **11** und **12** mit einem Überschuss ( $> 2$  Äquivalente) an  $\text{TMSN}_3$  liefert bereits nach wenigen Stunden bei Raumtemperatur die 1,4-Diaryl-2,3-diazido-1,4,2,3-diazadiborinine **19** ( $\text{Ar} = \text{Mes}$ ) und **20** ( $\text{Ar} = \text{Xyl}$ ), welche als farblose Pulver quantitativ isoliert werden können. Die gleiche Synthesestrategie führt bei der Umsetzung von **13** mit  $\text{TMSN}_3$  hingegen zu Zersetzungsreaktionen. Dies kann auf die geringere sterische Abschirmung der Boratome durch den *para*-Tolylrest zurückgeführt werden; eine ähnliche Problematik wurde

bereits bei der Synthese der Halogenderivate **9** und **13** aufgefunden. Das *para*-Tolylderivat **21** ist jedoch durch die Umsetzung des Dichlorodiazadiborinins **9** mit  $\text{TMSN}_3$  bei Raumtemperatur zugänglich und kann ebenfalls mit nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden. Die erhöhte sterische Abschirmung der Borzentren durch *ortho*-Methylgruppen an den Arylsubstituenten führt im Allgemeinen zu einer geringeren Reaktivität gegenüber  $\text{TMSN}_3$ . Dies hat zur Folge, dass **XXIII** und **8** erst bei erhöhter Temperatur ( $60\text{ }^\circ\text{C}$ ) zu den gewünschten Produkten **19** und **20** reagieren. Die Umsetzung mit  $\text{TMSN}_3$  gelingt ebenfalls problemlos mit **14**, wodurch das Benzodiazdiazadiborinin **7** zugänglich ist (Schema 47). Die vier dargestellten Diazidodiazadiborinine **19**–**22** stellen die ersten vollständig charakterisierten Azidodiborane(4) dar.

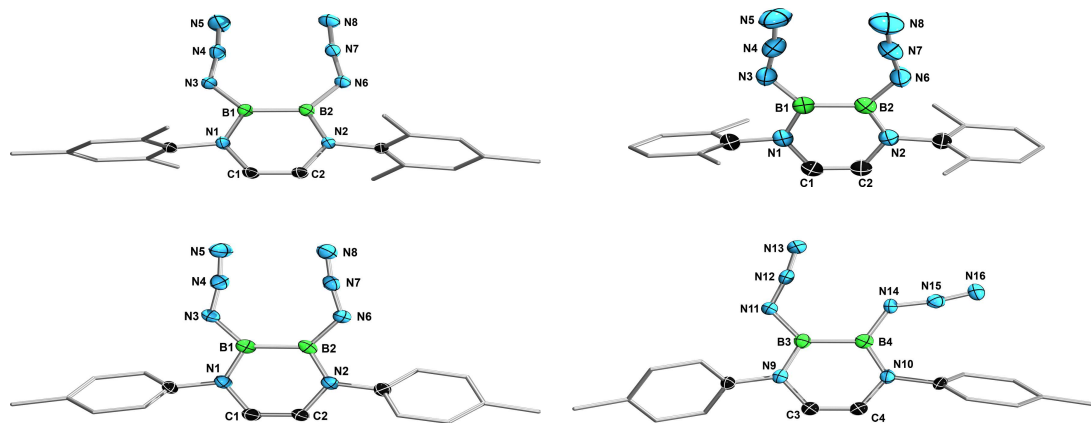


**Schema 47:** Darstellung der monocyclischen Diazidodiazadiborinine **19**–**21** und des Benzodiazidodiazadiborinins **22** durch Umsetzung der Dihalogenderivate mit  $\text{TMSN}_3$ .

Die Diazidodiazadiborinine **19**–**22** zeigen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum je ein Signal bei einer chemische Verschiebung von ca. 34 ppm, welche somit im Vergleich zu den Dihalogendiazadiborininen **XXIII**, **8**, **9** und **10** um etwa 7 ppm zu höherem Feld verschoben sind. Die chemische Verschiebung ist hierbei vergleichbar mit der von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{N}_3)_2$  (34.8 ppm).<sup>[239]</sup> Der elektronische Einfluss der Azidfunktion auf den zentralen  $\text{B}_2\text{N}_2\text{C}_2$ -Ring scheint eher mit dem der  $\text{NMe}_2$ -Gruppe als mit dem der Halogene vergleichbar zu sein. Die ähnlichen chemischen Verschiebungen der Diazido-Spezies **19**–**22** und ihren  $\text{NMe}_2$ -Analoge **XVII**, **1**, **2** und **7** lässt ein vergleichbares Ausmaß an  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem  $\alpha$ -Stickstoffatom der Azidfunktion und dem jeweiligen Boratom vermuten. Dieser Befund spiegelt sich auch in den Molekülstrukturen von **19**–**21** im Festkörper wieder (Abbildung 19).

Die exocyclischen BN-Bindungen zu den Azidgruppen sind mit durchschnittlich 1.465(4) Å (**19**), 1.488(2) Å (**20**) und 1.459(4) Å (**21**, gemittelt über beide Konformere) kürzer als BN-Einfachbindungen (1.55 Å), jedoch länger als die entsprechenden endocyclischen BN-Bindungen (**19**: 1.417(4) Å; **20**: 1.414(2) Å; **21**: 1.421(4) Å, gemittelt über beide Konformere) und länger als klassische BN-Doppelbindungen (1.33 Å).<sup>[205]</sup> Die  $\pi$ -Interaktion der  $\alpha$ -Stickstoffatome der Azide mit den Boratomen zeigt sich auch

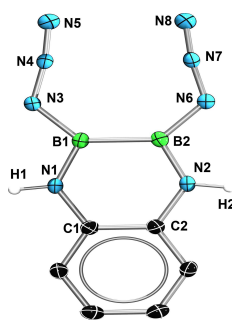
bei dem Vergleich mit dem Trimer von  $\text{BCl}_2\text{N}_3$ . In diesem steht das freie Elektronenpaar des  $\alpha$ -Stickstoffatoms nicht für eine  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem kovalent gebundenen Boratom zur Verfügung. Dies führt zu signifikant längeren  $\text{BN}_\alpha$ -Bindungslängen von 1.58 Å, welche sogar über der einer klassischen  $\text{BN}$ -Einfachbindung liegen.<sup>[205,245]</sup> Die Bindungssituation im  $\text{BCl}_2\text{N}_3$ -Trimer ist damit am ehesten mit Azidoboranaddukten zu vergleichen, bei denen das Boratom durch die Lewis-Base elektronisch abgesättigt ist,<sup>[246]</sup> wohingegen die der Diazidodiborane(4) **19**–**21** am ehesten mit Catecholazidoboran ( $\text{CatBN}_3$ ) verglichen werden können (1.433 Å). In  $\text{CatBN}_3$  ist das Boratom zwar durch die freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome stabilisiert, dennoch ist eine gewisse  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem  $\alpha$ -Azidstickstoff- und dem Boratom vorhanden.<sup>[246]</sup> Ein voller  $\text{BN}_\alpha$ -Doppelbindungscharakter wird hingegen z. B. für  $\text{Mes}_2\text{BN}_3$  beobachtet (1.405 Å), für welches sich die  $\text{BN}$ -Bindungslänge der für Aminoborane annähert.<sup>[205,247]</sup>



**Abbildung 19:** Molekülstrukturen von **19** (oben links), **20** (oben rechts) und **21** (unten) im Festkörper. Die asymmetrische Einheit von **19** enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich nur geringfügig unterscheiden, weswegen nur ein Molekül dargestellt ist, sowie ein Molekül Pentan. Die Azidgruppen von **20** sind stark fehlgeordnet und können daher nicht in die Diskussion von Bindungsparametern mit einbezogen werden. In der asymmetrischen Einheit von **21** liegen zwei Konformationsisomere vor. Ein symmetrisches (unten links) und ein asymmetrisches (unten rechts). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und die Fehlordnung der Azidgruppen in **20** nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **19**: B2–B1 1.670(4), N1–B1 1.419(3), B2–N2 1.414(4), B1–N3 1.468(4), N3–N4 1.218(3), N4–N5 1.131(4), B2–N6 1.461(3), N6–N7 1.230(3), N7–N8 1.134(3), C2–C1 1.338(4), B2–B1–N3 132.4(2), B2–B1–N1 114.8(2), N3–B1–N1 112.7(2), N2–B2–N6 113.2(2), N6–B2–B1 131.5(2), N2–B2–B1 115.2(2), B1–N3–N4 127.2(2), N3–N4–N5 171.3(3), B2–N6–N7 125.3(2), N6–N7–N8 172.1(3), N1–B1–B1–N2 2.1(3), N1–C1–C2–N2 0.6(4), B1–N3–N4–N5 –172(2), B2–N6–N7–N8 176(2). Für **20**: B1–B2 1.676(2), N1–B1 1.413(2), B2–N2 1.414(2), B1–N3 1.486(2), B2–N6 1.489(2), C2–C1 1.332(2), B2–B1–N1 114.7(1), N1–B1–N3 113.8(1), B2–B1–N3 131.4(1), N2–B2–B1 115.1(1), B1–B2–N6 131.0(1), N6–B2–N2 113.8(1), N1–C1–C2–N2 0.9(3), N2–B2–B1–N1 3.4(2). Für **21**: B2–B1 1.682(4), B1–N1 1.423(4), N2–B2 1.422(4), C1–C2 1.335(4), B1–N3 1.455(4), N3–N4 1.233(3), N4–N5 1.140(4), B2–N6 1.459(4), N6–N7 1.229(4), N7–N8 1.143(4), B3–B4 1.674(4), N9–B3 1.425(3), B4–N10 1.413(3), C4–C3 1.327(4), B3–N11 1.464(4), N11–N12 1.241(3), N12–N13 1.134(3), B4–N14 1.459(3), N14–N15 1.238(3), N15–N16 1.139(3), N1–B1–B2 115.3(2), B2–B1–N3 131.1(2), N3–B1–N1 113.5(2), B1–B2–N2 115.5(2), B1–B2–N6 129.8(2), N6–B2–N2 114.5(2), N9–B3–B4 116.4(2), N11–B3–N9 117.0(2), B4–B3–N11 126.6(2), B3–B4–N10 116.2(2), N10–B4–N14 124.0(2), N14–B4–B3 119.8(2), N3–N4–N5 170.4(3), N6–N7–N8 172.0(3), N11–N12–N13 172.6(3), N14–N15–N16 171.3(3), N1–C1–C2–N2 –0.2(4), N1–B1–B2–N2 0.9(3), N9–C3–C4–N10 0.5(4), N9–B3–B4–N10 5.4(3).

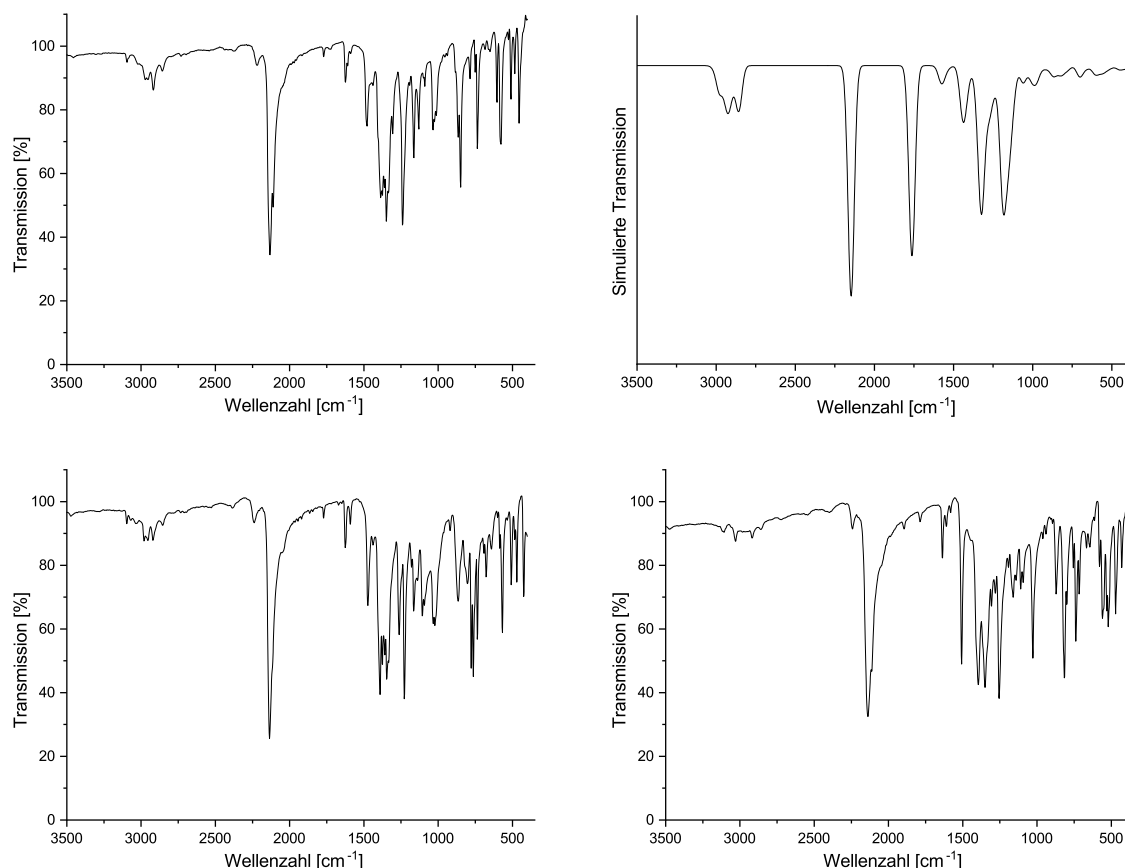
Die  $N_\alpha$ - $N_\beta$ - (**19**:  $\phi = 1.224(3)$  Å; **21**:  $\phi = 1.235(4)$  Å, gemittelt über beide Isomere) und  $N_\beta$ - $N_\gamma$ -Bindungslängen (**19**:  $\phi = 1.133(3)$  Å; **21**:  $\phi = 1.139$  Å, gemittelt über beide Isomere) liegen im erwarteten Bereich für kovalent an Bor gebundene Azidgruppen<sup>[248]</sup> und befinden sich zwischen einer NN-Doppel- (1.24 Å) und NN-Dreifachbindung (1.10 Å). Die Abstände sind somit vergleichbar zu den in  $\text{CatBN}_3$  (1.244 Å und 1.120 Å) gefundenen Werten.<sup>[246]</sup> Die  $N_\alpha$ - $N_\beta$ - $N_\gamma$ -Winkel sind mit durchschnittlich  $171.7(3)^\circ$  (**19**) und  $171.6(3)^\circ$  (**21**, gemittelt über beide Isomere) ebenfalls im erwarteten Bereich und mit dem in  $\text{CatBN}_3$  vergleichbar ( $172^\circ$ ).<sup>[246]</sup> Die Bindungsparameter der Azidfunktionen von **20** können aufgrund der starken Fehlordnung der Azidgruppen nicht in die Diskussion mit einbezogen werden. Die verbleibenden Bindungslängen und -winkel entsprechen im Wesentlichen denen der entsprechenden Halogen-substituierten Derivate **XXIII**, **8**, **9** bzw. **11**–**13** und werden daher nicht näher diskutiert. Die beiden verschiedenen Konformationsisomere von **21** in der Festkörperstruktur sind vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen, da sich beide Konformere energetisch nur geringfügig unterscheiden ( $\Delta G = 0.39$  kcal·mol<sup>-1</sup>).

Bei der Molekülstruktur von **22** im Festkörper (Abbildung 20) sind die endocyclischen BN-Bindungen des Benzodiazadiborinringgerüsts geringfügig kürzer als in den vergleichbaren monocyclischen Diazadiborinen, was auf den höheren aromatischen Charakter des  $\text{B}_2\text{N}_2\text{C}_2$ -Ringsystems von **22** im Vergleich zu **19**–**21** zurückzuführen ist. Analoge Beobachtungen wurden bereits für die verwandten Halogen- und Amino-substituierten Derivate gemacht. Die  $\pi$ -Wechselwirkungen der endocyclischen Stickstoffatome mit den leeren  $p_z$ -Orbitalen der Boratome bedingen hierbei eine geringere  $\pi$ -Wechselwirkung mit den  $\alpha$ -Stickstoffatomen der Azidgruppen, was zu größeren exocyclischen  $\text{BN}_\alpha$ -Bindungslängen von  $1.468(3)$  Å im Vergleich zu **19**–**21** führt. Ansonsten entsprechen die erhaltenen Strukturparameter auch hier weitestgehend denen der Dihalogenderivate **10** und **14**.



**Abbildung 20:** Molekülstruktur von **22** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ein Teil der Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **22**: B2–B1 1.688(3), B1–N1 1.404(2), B2–N2 1.403(2), C1–C2 1.405(3), B1–N3 1.468(3), N3–N4 1.236(2), N4–N5 1.133(2), B2–N6 1.467(2), N6–N7 1.238(3), N7–N8 1.131(3), N2–H2 0.91(3), N1–H1 0.88(3), B2–B1–N1 113.7(2), B2–B1–N3 133.1(2), N3–B1–N1 113.2(2), N2–B2–B1 113.6(2), N2–B2–N6 113.0(2), N6–B2–B1 133.4(2), N6–N7–N8 172.2(2), N3–N4–N5 172.0(2), N2–B2–B1–N1  $-2.9(3)$ , N1–C1–C2–N2  $-0.4(3)$ .

Von den Diazidodiazadiborinen **19**, **20** und **21** wurden zudem IR-Spektren aufgenommen (Abbildung 21), welche jeweils die charakteristische asymmetrische Valenzschwingung der Azidgruppen bei  $2132\text{ cm}^{-1}$  (**19**),  $2135\text{ cm}^{-1}$  (**20**) bzw.  $2139\text{ cm}^{-1}$  (**21**) zeigen (vgl.  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{N}_3)_2$ :  $2111\text{ cm}^{-1}$ ;[239] Monoazidoborane:  $2110\text{--}2169\text{ cm}^{-1}$ ).[23,32–34,246,249] Für **19** wurde die Lage dieser IR-Bande durch DFT-Rechnungen von *Dr. Felipe Fantuzzi* verifiziert (B3LYP/6-311++G\*\*//B3LYP/6-31+G\*). Zusätzlich wurde von *Dr. Felipe Fantuzzi* der NICS(1)-Wert für **19** berechnet ( $-2.9\text{ ppm}$ ), welcher eine vergleichbare Aromatizität wie die der Halogen-substituierten Vertreter vermuten lässt.[239]



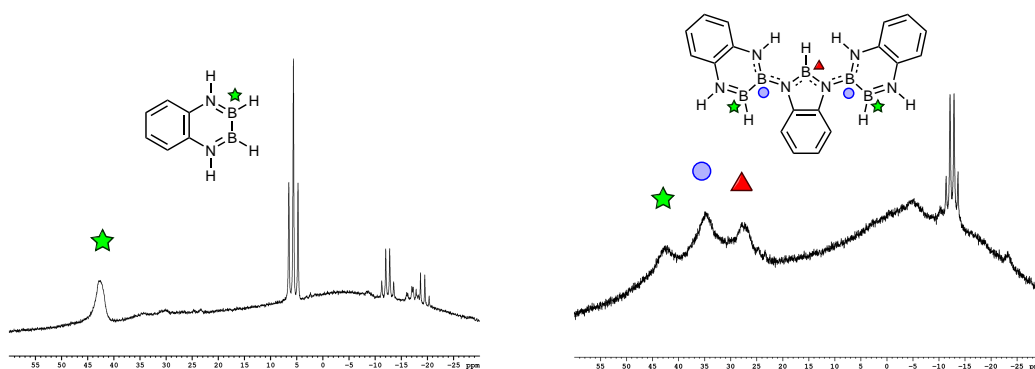
**Abbildung 21:** IR-Spektren von **19** (oben links), **20** (unten links) und **21** (unten rechts). Simuliertes IR-Spektrum von **19** (oben rechts).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Rahmen dieser Arbeit die Synthese der ersten Diazidodiborane(4) realisiert werden konnte, deren Stabilität vermutlich auf die elektronische Absättigung der freien Valenzen der Boratome durch die Aminosubstituenten des Grundgerüsts zurück geht. Zudem trägt der sterische Anspruch des Rückgrats der Diazidodiazadiborinine **19**, **20** und **21** zur kinetischen Stabilisierung bei, wie in einem späteren Kapitel dieser Arbeit noch gezeigt wird (Kapitel 2.5.4, ab Seite 89).

### 2.2.7 Hydridfunktionalisierung von Benzo-1,4,2,3-diazadiborinin

Wie bereits am Beispiel des Mesityl-substituierten Diazadiborinins **XVII** gezeigt wurde, führt dessen Umsetzung mit einem bzw. zwei Äquivalenten  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  zum Austausch einer bzw. beider Aminofunktionen und zur Bildung der Monohydro- und Dihydrodiazadiborinine **XX** bzw. **XIX** (siehe Schema 25, Seite 22).<sup>[165]</sup> Eine Generierung des Naphthalin-isosters 2,3-Dihydrobenzo-1,4,2,3-diazadiborinin **23** ist prinzipiell durch Umsetzung von **7** mit zwei Äquivalenten  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  denkbar. Solche Stammverbindungen sind vor allem von grundlegendem Interesse, da mit diesen die Eigenschaften von Verbindungsklassen ohne Beeinflussung durch die Peripherie untersucht werden können. In Bezug auf die BN-Isostere von Benzol ist in der Literatur diesbezüglich nur das 1,2-Azaborinin bekannt (siehe auch Schema 10, Seite 13).<sup>[67]</sup>

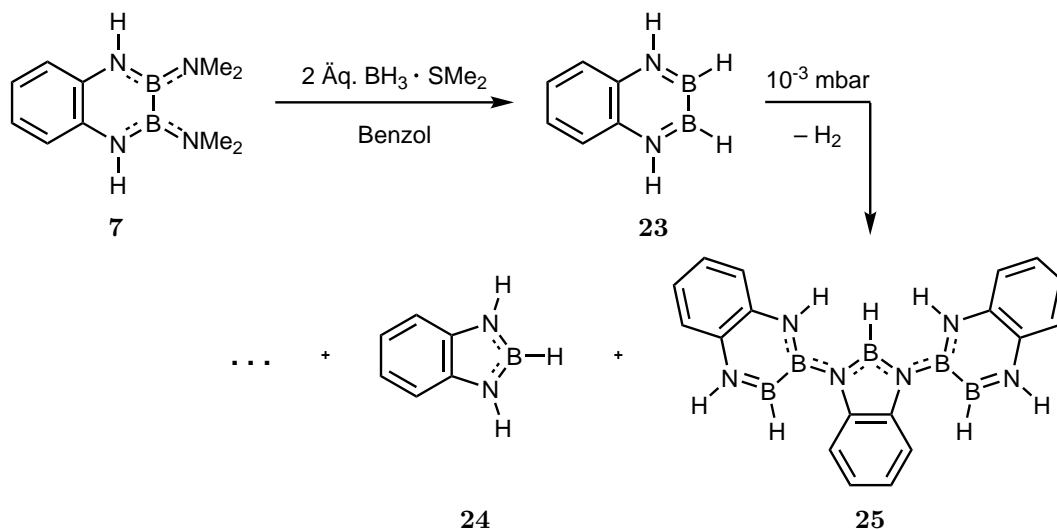
Demnach wird **7** mit zwei Äquivalenten  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  umgesetzt und die Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch untersucht. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle belegt den vollständigen Verbrauch des Startmaterials (31.6 ppm) sowie die Bildung einer neuen Spezies mit einem Signal bei 42.6 ppm, welches dem Heteronaphthalin **23** ( $\delta_{\text{calc}} = 40.1$  ppm) zugeordnet werden kann (Abbildung 22, links). Das Triplett bei 5.6 ppm wird durch das Nebenprodukt  $[\text{BH}_2\text{NMe}_2]_2$  bedingt.<sup>[250]</sup> Weiterhin werden geringe Mengen an  $\text{BH}_3 \cdot \text{HNMe}_2$  (-12.4) und  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  (-19.3 ppm) jeweils als Quartett beobachtet.<sup>[219]</sup> Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung *in vacuo*, wird der farblose Rückstand in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen, filtriert und erneut NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 22, rechts).



**Abbildung 22:**  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der versuchten Synthese von **23**. Die Reaktionskontrolle aus der Reaktionslösung (links) und das Spektrum des verbleibenden Rückstands (rechts).

Anstelle von **23** werden hier jedoch drei Resonanzen bei 42.1, 34.8 und 27.7 ppm aufgefunden, welche auf Zersetzungsreaktionen von **23** hindeuten. Weiterhin wird ein Dublett bei 23.9 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 156 Hz beobachtet, das dem Ringverkleinerungsprodukt **24** zuzuordnen ist, welches unter Verlust einer BH-Einheit aus **23** gebildet wird.<sup>[251]</sup> Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels kann eine geringe Menge an

für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle eines der Zersetzungsprodukte von **23**, dem polycyclischen **25**, erhalten werden (Schema 48).

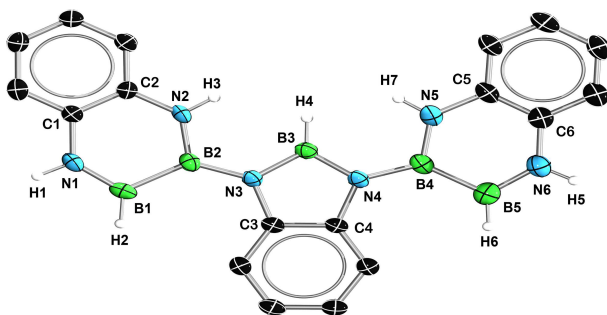


**Schema 48:** Umsetzung von **7** mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  zu **23** und anschließende Zersetzung. Nur die Zersetzungsprodukte **24** und **25** konnten isoliert bzw. NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die Molekülstruktur von **25** erklärt die drei beobachteten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale, von denen das bei 42.1 ppm den Hydrid-tragenden Boratomen in den Diazadiborinringen, das bei 34.8 ppm den anderen Diazadiborin-Boratomen und das Signal bei 27.8 ppm dem Boratom des Diazaborolfragment zuzuordnen sind. Die Bildung von **25** könnte durch Wasserstoffabspaltung zwischen einem negativ polarisierten Bor-gebundenen Hydrid und einem positiv polarisierten N–H-Proton eines zweiten Moleküls zustande kommen.<sup>[252]</sup> Diese Art der intermolekularen Bindungsknüpfung wird auch bei der Synthese von Bornitrid-Nanostrukturen aus Borazin angewendet.<sup>[253]</sup> Die Bildung von Diazaborolen des Typs **24** wurde bereits bei der Bestrahlung von **XIX** mit UV-Licht unter Verlust einer BH-Einheit beobachtet. Die Reihe an  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signalen sowie die Entstehung von unlöslichem Material deutet insgesamt auf eine äußerst unselektive Reaktion bei der Aufarbeitung hin, wobei es bisher nicht gelang, die Selektivität durch Variation der Reaktionsbedingungen bzw. der Aufarbeitung zu steigern.

Die Festkörperstruktur von **25** (Abbildung 23) zeigt drei aneinander gereihte benzenellierte Heterocyclen, bestehend aus zwei außenständigen Diazadiborininen und einem innenständigen Diazaborol. Die einzelnen Ringe sind jeweils annähernd planar mit Torsionswinkeln von  $-1.0(7)^\circ$  (N1–C1–C2–N2),  $-0.6(6)^\circ$  (N2–B2–B1–N1),  $-3.0(7)^\circ$  (N6–C6–C5–N5),  $-0.4(7)^\circ$  (N6–B5–B4–N5),  $1.8(5)^\circ$  (N3–C3–C4–N4),  $0.8(5)^\circ$  (N3–B3–N4–C4) und  $0.2(5)^\circ$  (N4–B3–N3–C3). Die Ringebenen der Sechsringe sind zum zentralen Fünfring um  $8.1^\circ$  und  $2.4^\circ$  nur leicht verdreht. Somit liegen die drei Ringe fast in einer Ebene, was vermutlich auf die durchgängige  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung der NBBNBNBBN-Kette zurückzuführen ist. Dies wird auch durch die Winkelsumme aller Boratome bestätigt, die mit jeweils  $360^\circ$  trigonal-

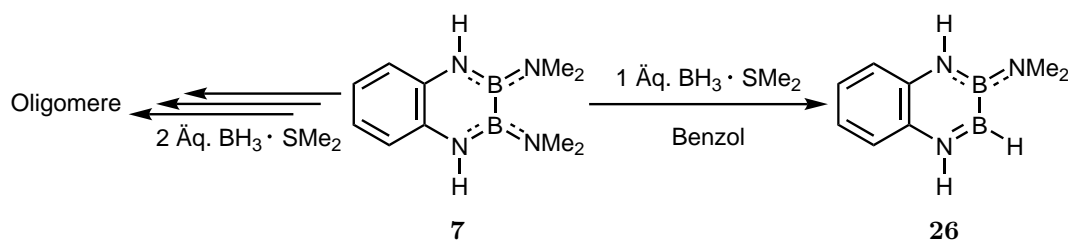
planare Geometrien anzeigen. Die BN-Bindungen unterscheiden sich erwartungsgemäß je nach Position in dem System. So sind die B1–N1- und B5–N6-Bindungen mit durchschnittlich 1.389(8) Å klar als BN-Doppelbindungen zu klassifizieren (1.403(5) Å),<sup>[205]</sup> was eine effektive  $\pi$ -Wechselwirkung des freien N-Elektronenpaars mit dem unbesetzten  $p_z$ -Orbital des Boratoms andeutet. Gleiches gilt für die B2–N2- und B4–N5-Bindungen ( $\varnothing = 1.416(8)$  Å), welche nur geringfügig verlängert sind. Die B2–N3- (1.462(7) Å) und B4–N4-Bindungen (1.466(7) Å) sind die längsten BN-Bindungen in **25** und vergleichbar mit den B–N<sub>3</sub>-Bindungen in **22**. Die BN-Bindungen im Diazaborol liegen mit durchschnittlich 1.432(7) Å zwischen den B2–N2/B2–N3- bzw. B4–N5/B4–N4-Bindungen. Die BB-Bindungen befinden sich mit 1.703(8) Å (B1–B2) und 1.672(9) Å (B4–B5) in einem ähnlichen Bereich wie im Startmaterial **7** (1.704 Å) bzw. im Dihydrodiazadiborinin **XIX** (1.673 Å),<sup>[165]</sup> wobei der Unterschied zwischen der B1–B2- und der B4–B4-Bindung bisher nicht erklärt werden kann.



**Abbildung 23:** Molekülstruktur von **25** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ein Teil der Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **25**: N1–B1 1.383(7), B1–B2 1.703(8), B2–N2 1.411(7), B2–N3 1.462(7), N3–B3 1.440(6), B3–N4 1.423(7), N4–B4 1.466(7), B4–N5 1.421(7), B4–B5 1.672(9), B5–N6 1.395(8), B2–B1–H2 127(2), H2–B1–N1 119(2), N1–B1–B2 113.7(4), N3–B2–N2 115.9(4), N2–B2–B1 112.4(4), N3–B2–B1 131.7(4), N4–B3–N3 109.7(4), N3–B3–H4 127(2), H4–B3–N4 124(2), B5–B4–N5 112.8(4), B5–B4–N4 131.4(5), N4–B4–N5 115.8(4), N6–B5–H6 119(2), H6–B5–B4 128(2), B4–B5–N6 113.7(5), Ebene(B1–B2–N2–C2–C1–N1) zu Ebene(C3–N3–B3–N4–C4) 8.12°, Ebene(C3–N3–B3–N4–C4) zu Ebene(B5–B4–N5–C5–C6–N6) 2.42°, N2–C2–C1–N1 -1.0(7), N1–B1–B2–N2 -0.6(6), N6–B5–B4–N5 -0.4(7), N5–C5–C6–N6 -3.0(7), N3–C3–C4–N4 1.8(5), N3–B3–N4–C4 0.8(5), N4–B3–N3–C3 0.2(5).

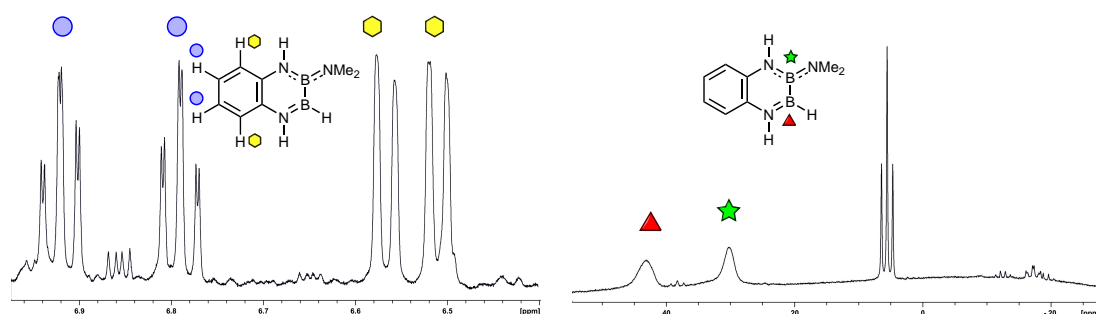
Da **23** nur metastabil zu sein scheint und nicht isoliert werden konnte, wird versucht, das gemischte Derivat **26** darzustellen. Dieses sollte durch den verbleibenden NMe<sub>2</sub>-Rest deutlich stabiler sein als **23**. Hierzu wird **7** mit einem Äquivalent BH<sub>3</sub> · SMe<sub>2</sub> umgesetzt und die Reaktion anschließend NMR-spektroskopisch untersucht (Schema 49, Abbildung 24).





**Schema 49:** Versuch der Synthese von **26** durch Umsetzung von **7** mit einem Äquivalent  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ .

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei breite Resonanzen bei 43.2 und 30.3 ppm sowie ein Triplett bei 5.6 ppm. Die ersten beiden Signale deuten auf die Bildung von **26** hin, während das Triplett dem Nebenprodukt  $[\text{BH}_2\text{NMe}_2]_2$  zugeordnet werden kann.<sup>[250]</sup> Weiterhin werden Spuren an  $\text{BH}_3 \cdot \text{HNMe}_2$  (−12 ppm) und  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  (−19.3 ppm) beobachtet.<sup>[219]</sup> Auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum finden sich Belege für die erfolgreiche Synthese von **26**. So werden zwei breite Signale bei 7.33 und 5.62 ppm für die N–H-Protonen detektiert. Zudem wird im aromatischen Bereich ein für unsymmetrisch 1,2-substituierte Aromaten typisches Aufspaltungsmuster vorgefunden, welches sich deutlich von den Signalsätzen von **7**, **10** und **14** unterscheidet (Abbildung 24). Es gelingt jedoch nicht, **26** analyserein zu isolieren.



**Abbildung 24:** Darstellung der NMR-Spektren der Reaktionskontrolle von **26** durch die Umsetzung von **7** mit einem Äquivalent  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ . Ausschnitt des Bereichs für aromatische Protonen des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (links) und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (rechts).

## 2.3 Synthese von BB unsymmetrisch substituierten 1,4,2,3-Diazadiborinen

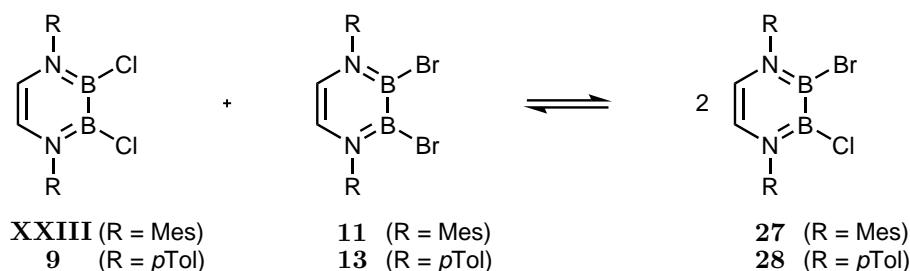
Auszüge dieses Kapitels sind bereits in *Facile Access to Substituted 1,4-Diaza-2,3-Diborinines* veröffentlicht.<sup>[201]</sup>

Unsymmetrisch substituierte Diborane(4) haben einige synthetisch interessante Eigenschaften, vor allem die selektive Funktionalisierung der Borzentren, was sich üblicherweise als sehr schwierig gestaltet. Wie schon bei der Synthese von **XX** gezeigt (Schema 25,

Seite 22), sind hier prinzipiell zwei Synthesestrategien denkbar. Zum einen die selektive Funktionalisierung eines Borzentrums von symmetrisch substituierten Diazadiborinen(4). Zum anderen sind Kommutierungsreaktionen zwischen zwei verschiedenen symmetrisch substituierten Diazadiborinen(4) bekannt.<sup>[165]</sup> Ziel ist es im Folgenden, das Repertoire an unsymmetrisch substituierten 1,4,2,3-Diazadiborinen zu erweitern.

### 2.3.1 Synthese BB unsymmetrisch funktionalisierter Diazadiborine über Kommutierungsreaktionen

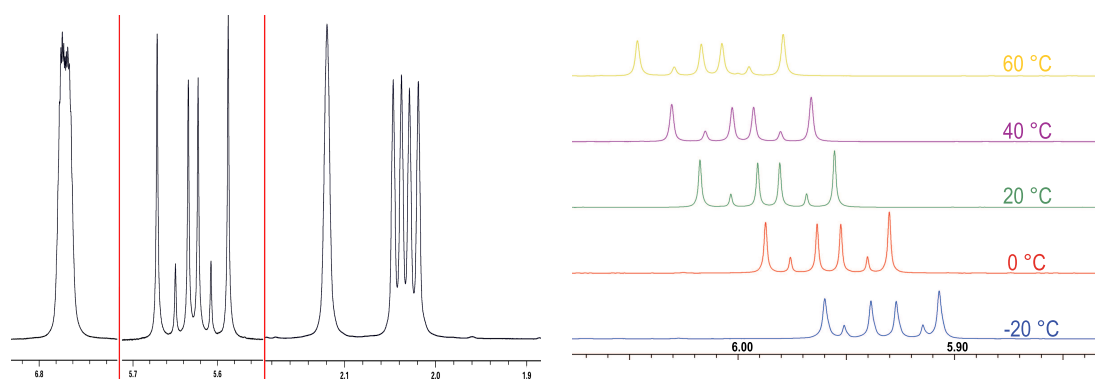
Kommutierungsreaktionen zeigen häufig eine hohe Selektivität und sind experimentell gut durchführbar, weswegen diese sich als Standardmethode in der Borchemie etabliert haben.<sup>[166,216,254]</sup> Zunächst wird versucht, gemischte Halogenderivate durch äquimolare Umsetzung **XXIII** und **11** bzw. **9** und **13** in  $C_6D_6$  darzustellen (Schema 50).



**Schema 50:** Versuch der Synthese der 2-Bromo-3-chlorodiazadiborine **27** und **28** durch Kommutierungsreaktionen.

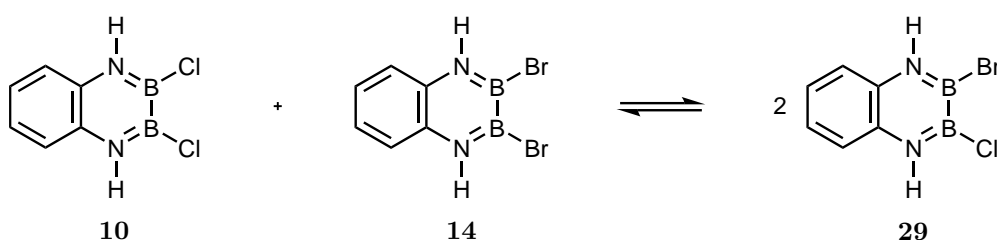
$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Reaktionskontrollen zeigen jeweils neben den beiden Singulets der Rückgratprotonen der jeweiligen Startmaterialien auch zwei Dubletts mit starkem Dacheffekt, welche den 2-Bromo-3-chlorodiazadiborinen **27** und **28** zugeordnet werden können. Diese werden für **27** bei 5.64 und 5.62 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 6.1 Hz bzw. für **28** bei 5.94 und 5.92 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 6.2 Hz beobachtet. Die chemische Verschiebung dieser Resonanzen liegt somit zwischen denen der symmetrischen Startmaterialien. Das Verhältnis Startmaterial : Produkt ist in beiden Fällen 1:2, was dem statistischen Mittel entspricht und auch bei der Umsetzung von  $\text{BCl}_3$  mit  $\text{BBr}_3$  beobachtet wird.<sup>[255]</sup> Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die versuchte Darstellung von **27** ist in Ausschnitten in Abbildung 25 links abgebildet.

Anhand der Reaktionsmischung von **28** wird untersucht, ob das Gleichgewicht zwischen **9/13** und **28** temperaturabhängig ist. Dazu werden von der Reaktionsmischung im Bereich von  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $+60\text{ }^\circ\text{C}$   $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgekommen, wobei keine Veränderung der relativen Intensitäten der Signale zueinander beobachtet werden kann (Abbildung 25, rechts). Somit liefern diese Umsetzungen eine temperaturunabhängige, rein statistische Verteilung aller möglichen Halogen-substituierten Diazadiborine.



**Abbildung 25:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionskontrolle der versuchten Synthese von **27** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (links). Von links nach rechts sind die arylischen, Rückgrat- und Methylprotonen dargestellt. Ausschnitt des Rückgratprotonenbereichs der versuchten Synthese von **28** in Toluol- $d_8$  bei verschiedenen Temperaturen (rechts).

Etwas komplexer stellt sich die Situation bei dem Versuch der Synthese von 2-Bromo-3-chlorobenzo-1,4,2,3-diazadiborinin **29** dar (Schema 51). Auch hier werden äquimolare Mengen der beiden symmetrisch substituierten Benzodiazadiborinine **10** und **14** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  umgesetzt und der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt.

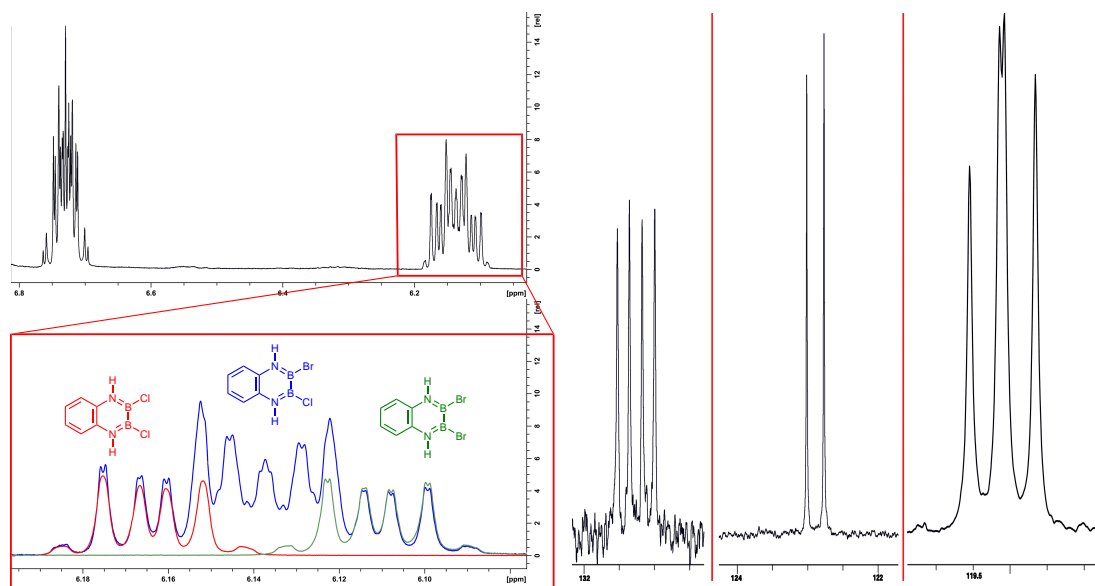


**Schema 51:** Versuch der Synthese von 2-Bromo-3-chloro-1,4,2,3-diazadiborinin (**29**) durch die Kommutierung von **10** und **14**.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt hierbei zwei Signalsätze höherer Ordnung im aromatischen Bereich bei 6.73 und 6.14 ppm, welche in ihrer Form deutlich komplexer als die der Startmaterialien erscheinen (Abbildung 26, oben links). Der Vergleich mit den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **10** und **14** belegt jedoch erneut die Bildung einer statistischen Mischung von symmetrisch (**10/14**) und unsymmetrisch substituierten (**29**) Dihalogenbenzodiazadiborininen. Dies ist anhand der Überlagerung eines der Signalsätze in Abbildung 26 links unten graphisch dargestellt, wobei durch die starke Überlagerung der Signale jedoch keine eindeutige Aussage über das Verhältnis von **10/14** zu **29** möglich ist. Hierzu kann jedoch das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Reaktionsmischung herangezogen werden (in Ausschnitten Abbildung 26, rechts). In diesem werden vier Resonanzen für quartäre Kohlenstoffatome im Bereich von 131.5 bis 131.0 ppm gleicher Intensität beobachtet, wobei die beiden äußeren den Startmaterialien **10** und **14** zugeordnet werden können. Somit entsprechen die zwei anderen Resonanzen den beiden quartären Kohlenstoffatomen des unsymmetrisch substituierten Diazadiborinins **29**. Das gleiche Verhältnis wird für die, den quartären Kohlenstoffatomen benachbarten Kohlenstoffatome festgestellt, welches wiederum ein

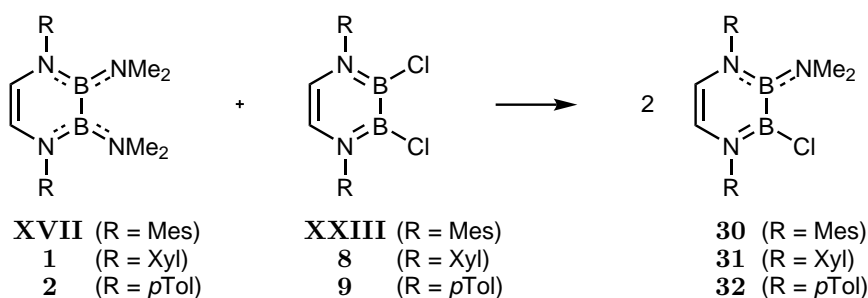
Verhältnis von 1:2 der Startmaterialien **10/14** und der gemischt substituierten Spezies **29** andeutet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Darstellung gemischt halogener Diazadiborinine prinzipiell möglich ist, diese jedoch mit ihren symmetrischen Derivaten in einem statistischen Gleichgewicht vorliegen. Bislang ist es nicht gelungen, diese Spezies zu isolieren.



**Abbildung 26:**  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischung von **29**. Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (oben links). Vergrößerung des rechten Multipletts (blau) und Überlagerung mit den entsprechenden Bereichen von **10** (rot) und **14** (grün) (unten links). Auszüge aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Reaktionskontrolle (rechts).

Um die Bildung statistischer Gleichgewichte zu verhindern, wird als Nächstes die Synthese gemischt substituierter Aminohalogenidiazadiborinine durch Kommutierung angestrebt. Hierzu werden die Diaminodiazadiborinine **XVII**, **1** und **2** mit den entsprechenden Dichloroderivaten **XXIII**, **8** und **9** in äquimolaren Mengen umgesetzt, was zur quantitativen Bildung der gemischt substituierten 2-Chloro-1,4-diaryl-3-dimethylamino-1,4,2,3-diazadiborinine **30** (R = Mes), **31** (R = Xyl) und **32** (R = *p*Tol) führt (Schema 52).

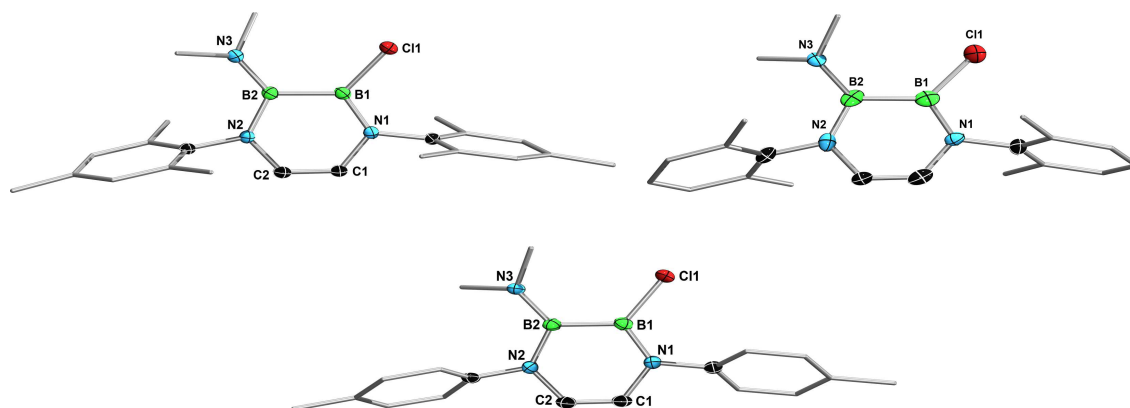


**Schema 52:** Synthese der unsymmetrisch substituierten 2-Chloro-3-dimethylaminodiazadiborinine **30**–**32** durch Kommutierungsreaktionen.

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von **30**, **31** und **32** zeigen jeweils zwei Resonanzen bei 40 und 31 ppm, von denen die bei tieferem Feld jeweils den Chlor-substituierten Boratomen zugeordnet werden kann. Die Rückgratprotonen werden in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren jeweils als zwei Dubletts mit Kopplungskonstanten zwischen 6.2 Hz und 6.4 Hz detektiert (vgl. **XX**).<sup>[165]</sup> Für **32** ist die Separierung  $\Delta\delta$  der beiden Dublett-Signale mit 0.29 ppm doppelt so groß wie für **30** und **31** (jeweils 0.15 ppm), was den elektronischen Einfluss der N-gebundenen exo-Liganden auf die Abschirmung der Rückgratprotonen verdeutlicht. Der sterische Einfluss dieser Arylgruppen und insbesondere der *ortho*-Methylgruppen in **30** und **31** äußert sich in der Halbwertsbreite der  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanz der  $\text{NMe}_2$ -Gruppen. Diese werden für **30**–**32** in einem Bereich zwischen 2.7 und 2.6 ppm beobachtet, wobei die Halbwertsbreite für das sterisch weniger überfrachtete **32** ( $\omega_{1/2} = 14$  Hz) deutlich geringer ausfällt als für **30** und **31** ( $\omega_{1/2} \approx 70$  Hz).

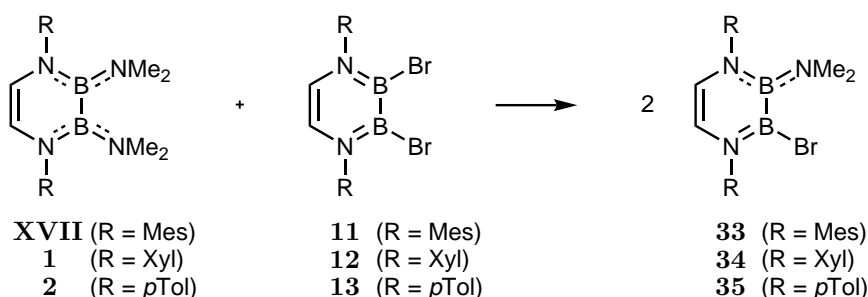
Dieser Effekt zeigt sich auch in den Molekülstrukturen von **30**–**32** im Festkörper (Abbildung 27). Bei **30** und **31** bedingen die *ortho*-Methylgruppen eine annähernd orthogonale Ausrichtung der Arylreste zu der zentralen  $\text{B}_2\text{N}_2\text{C}_2$ -Ebene (ca.  $80^\circ$ ), wobei es kaum einen Unterschied zwischen der Chloro- und der Dimethylamino-substituierten Seite des Moleküls gibt. Deutlich geringer fallen die Torsionswinkel für **32** aus ( $54.7^\circ$  und  $65.2^\circ$ ). Der zentrale  $\text{B}_2\text{N}_2\text{C}_2$ -Ring von **30**–**32** ist mit Torsionswinkeln von durchschnittlich  $2^\circ$  ( $\text{N1-C1-C2-N2}$ ) und  $6^\circ$  ( $\text{N1-B1-B2-N2}$ ) nahezu planar, wie auch in **XXIII**, **8** und **9** sowie dem unsymmetrisch substituierten Diazadiborinin **XX**.<sup>[165]</sup> Die Boratome sind mit Winkelsummen von annähernd  $360^\circ$  trigonal-planar koordiniert. Die CC-Bindungslängen des Rückgrats liegen mit durchschnittlich 1.331 Å für alle drei Verbindungen im Bereich klassischer CC-Doppelbindungen.<sup>[204]</sup> Erwartungsgemäß sind die Abstände der BB-Bindungen in **30**–**32** mit durchschnittlich 1.698 Å genau zwischen denen der Diamino- (**XVII**, **1** und **2**) und Dichloro-substituierten Diazadiborinine (**XXIII**, **8** und **9**) angesiedelt, was erneut auf eine BB-Einfachbindung hindeutet.<sup>[165,168,204]</sup>

Deutlicher wird das unterschiedliche Substitutionsmuster der Boratome in **30**–**32** vor allem bei Betrachtung der BN-Bindungen. So werden die  $\text{B1-N1}$ -Bindungsabstände ( $\varnothing = 1.408$  Å) in der selben Größenordnung aufgefunden wie bei **XXIII**, **8** und **9** während die  $\text{B2-N2}$ - ( $\varnothing = 1.455$  Å) und die  $\text{B2-N3}$ -Abstände ( $\varnothing = 1.431$  Å) etwas größer sind.<sup>[168]</sup> Diese Unterschiede sind darauf zurückzuführen, dass  $\text{B1-N1}$  die einzige  $\pi$ -Wechselwirkung für das Borzentrum  $\text{B1}$  darstellt, wohingegen  $\text{B2}$  zwei konkurrierende  $\pi$ -Wechselwirkungen aufweist. Für Letzteres ist die Bindungssituation mit der in den Diaminodiazadiborininen **XVII**, **1** und **2** vergleichbar, welche auch eine Konkurrenz zweier Stickstoffatome um das leere  $p_z$ -Orbital des jeweiligen Boratoms aufweisen.<sup>[165,168]</sup> Somit vereinen die gemischt substituierten Diazadiborinine **30**–**32** Strukturparameter der beiden symmetrisch substituierten Ausgangsmoleküle.



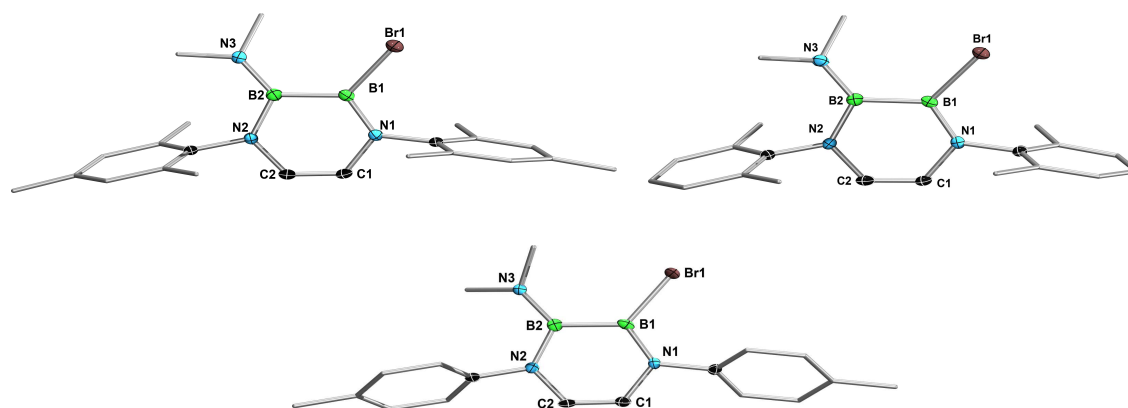
**Abbildung 27:** Molekülstrukturen von **30** (oben links), **31** (oben rechts) und **32** (unten) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **30**: B2–B1 1.699(2), B1–N1 1.405(2), N2–B2 1.457(2), N3–B2 1.419(2), C1–C2 1.337(2), B1–Cl1 1.803(2), B2–B1–N1 118.6(1), B2–B1–Cl1 126.0(1), Cl1–B1–N1 114.9(1), N2–B2–B1 111.7(1), N2–B2–N3 123.0(1), N3–B2–B1 125.1(1), N1–C1–C2–N2 2.6(2), N2–B2–B1–N1 6.6(2), Ebene(N1–C1–C2–N2–B2–B1) zu Mesityl–N1 82.4, Ebene(N1–C1–C2–N2–N2–B1) zu Mesityl–N2 76.7. Für **31**: B1–B2 1.698(8), B2–N2 1.454(7), C2–C1 1.329(6), N1–B1 1.396(7), N3–B2 1.451(7), B1–Cl1 1.794(6), Cl1–B1–B2 125.2(4), Cl1–B1–N1 116.2(4), N1–B1–B2 117.9(5), B1–B2–N3 125.6(4), N3–B2–N2 122.0(4), B1–B2–N2 112.2(4), N2–C2–C1–N1 –1.4(8), N1–B1–B2–N2 –5.6(7), Ebene(N1–C1–C2–N2–B2–B1) zu Xyl–N1 81.6, Ebene(N1–C1–C2–N2–N2–B1) zu Xyl–N2 78.5. Für **32**: B2–B1 1.696(5), B2–N3 1.422(5), B1–Cl1 1.803(4), B1–N1 1.408(5), C1–C2 1.326(5), N2–B2 1.454(5), B2–B1–N1 118.2(3), Cl1–B1–B2 124.1(2), N1–B1–Cl1 117.2(3), B1–B2–N2 112.3(3), B1–B2–N3 126.1(3), N3–B2–N2 121.4(3), Ebene(N1–C1–C2–N2–B2–B1) zu *p*Tol–N1 54.7, Ebene(N1–C1–C2–N2–N2–B1) zu *p*Tol–N2 62.5.

Analog können die Brom-substituierten Diazadiborinine **11**–**13** mit den entsprechenden Diaminoderivaten **XVII**, **1** und **2** unter Kommutierung zu den gemischt substituierten 2-Bromo-3-dimethylamino-1,4,2,3-diazadiborininen **33** (Ar = Mes), **34** (Ar = Xyl) und **35** (Ar = *p*Tol) in annähernd quantitativen Ausbeuten ( $\approx 90\%$ ) isoliert werden (Schema 53).



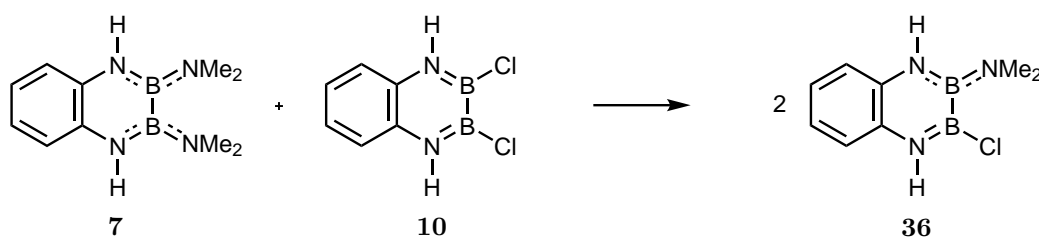
**Schema 53:** Synthese der unsymmetrisch substituierten 2-Bromo-3-dimethylaminodiaza-diborinine **33**–**35** durch Kommutierungsreaktionen.

Sowohl die erhaltenen NMR-spektroskopischen Parameter in Lösung ( $^{11}\text{B}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), als auch die Bindungsparameter in den Festkörperstrukturen von **33**–**35** (Abbildung 28) entsprechen im wesentlichen denen der Chloro-Analoga **30**–**32**, weswegen diese hier nicht im Detail diskutiert werden.



**Abbildung 28:** Molekülstrukturen von **33** (oben links), **34** (oben rechts) und **35** (unten) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **33**: B2–B1 1.692(4), B1–N1 1.404(3), N2–B2 1.456(3), B2–N3 1.422(3), C1–C2 1.329(3), B1–Br1 1.969(3), N1–B1–B2 119.3(2), B2–B1–Br1 126.0(2), Br1–B1–N1 114.2(2), B1–B2–N3 125.6(2), N3–B2–N2 122.9(2), B1–B2–N2 111.3(2), N1–C1–C2–N2 1.4(4), N2–B2–B1–N1 5.8(3), Ebene(N1–C1–C2–N2–B2–B1) zu Mes-N1 83.9, Ebene(N1–C1–C2–N2–N2–B1) zu Mes-N2 75.9. Für **34**: B1–B2 1.694(4), N1–B1 1.403(3), B2–N2 1.456(3), B2–N3 1.422(3), C2–C1 1.328(3), B1–Br1 1.967(3), B2–B1–Br1 125.8(2), Br1–B1–N1 114.6(2), N1–B1–B2 119.0(2), B1–B2–N3 125.5(2), N3–B2–N2 122.7(2), B1–B2–N2 111.6(2), N1–C1–C2–N2 1.3(3), N2–B2–B1–N1 6.6(3), Ebene(N1–C1–C2–N2–B2–B1) zu Xyl-N1 82.0, Ebene(N1–C1–C2–N2–N2–B1) zu Xyl-N2 78.1. Für **35**: B2–B1 1.693(7), B1–N1 1.407(6), N2–B2 1.453(6), B2–N3 1.421(6), C1–C2 1.334(5), B1–Br1 1.965(5), B2–B1–Br1 123.9(3), Br1–B1–N1 117.1(3), B2–B1–N1 118.6(4), N2–B2–B1 112.3(4), N2–B2–N3 121.0(4), N3–B2–B1 126.5(4), N2–C2–C1–N1 –1.7(6), N1–B1–B2–N2 1.3(6), Ebene(N1–C1–C2–N2–B2–B1) zu *p*Tol-N1 54.5, Ebene(N1–C1–C2–N2–N2–B1) zu *p*Tol-N2 64.4.

Der Zugang zu unsymmetrisch substituierten Diazadiborininen über Kommutierungsreaktionen wird ebenfalls für Benzodiazadiborinine untersucht. Hierzu wird das Diaminodiazadiborinin **7** mit äquimolaren Mengen der Halogen-substituierten Derivate **10** bzw. **14** umgesetzt (Schemata 54 und 55).

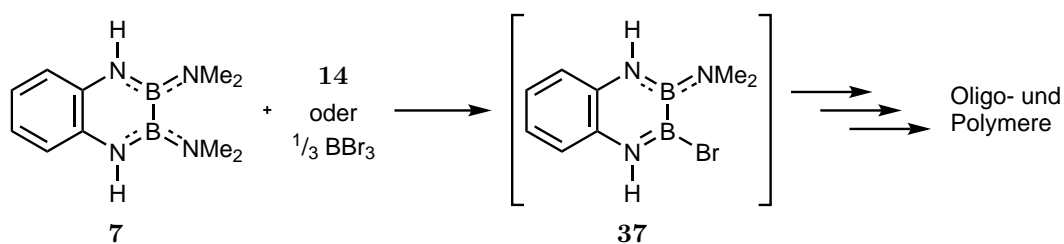


**Schema 54:** Synthese des unsymmetrisch substituierten Benzodiazadiborinins **36** durch Kommutierungsreaktion.

Die Reaktion von **7** mit **10** wird nach einer Stunde bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch untersucht, wobei zwei  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen bei 40.9 und 28.2 ppm beobachtet werden, welche im Vergleich zu den Startmaterialien leicht zu höherem Feld verschoben sind. Den Beleg für die quantitative Bildung **36** liefert das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, in welchem zwei breite Signale für die N–H-Protonen bei 6.99 und 5.54 ppm detektiert

werden, wobei letzteres der Chloro-substituierten Seite von **36** zuzuordnen ist. Die Aufspaltung der aromatischen Signale entspricht der von unsymmetrisch vicinal substituierten Aromaten und zeigt zwei Triplets von Dubletts und zwei leicht verbreiterte Dubletts. Dieses Aufspaltungsmuster wurde bereits für **26** *in situ* aufgefunden (Abbildung 24, links). Im Gegensatz zu den monocyclischen Analoga **30**–**32** werden für **36** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei getrennte  $\text{NMe}_2$ -Resonanzen bei 3.1 und 2.2 ppm detektiert. Dies lässt den Schluss zu, dass die  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen der  $\text{NMe}_2$ -Gruppe und dem unbesetzten  $p_z$ -Orbital am Borzentrum sehr effizient ist und eine freie Drehbarkeit bei Raumtemperatur unterbindet. Leider gelingt es nicht, die Molekülstruktur von **36** im Festkörper zu verifizieren.

Ein gänzlich unterschiedliches Verhalten wird bei der Umsetzung von **7** mit **14** beobachtet (Schema 55). Sowohl bei einer Reaktionstemperatur von 20 °C, als auch 80 °C wird nach 30 Minuten aus der benzolischen Lösung ein farbloses Gel erhalten, das im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum mehrere Signale im Bereich von 41.1 bis 28.1 ppm und eine weitere Resonanz bei 1.2 ppm zeigt. Die Vermutung, dass es hier zu inter- und/oder intramolekularen Nebenreaktionen kommt, wird durch die Isolierung von  $[\text{H}_2\text{NMe}_2]\text{Br}$  bestätigt.



**Schema 55:** Versuch der Synthese von **37** durch Kommutierungsreaktion bzw. Umsetzung von **7** mit  $\frac{1}{3}$  Äquivalent  $\text{BBr}_3$ . In beiden Fällen wird ein farbloses Gel erhalten, was eine Oligomerisierung von **37** vermuten lässt.

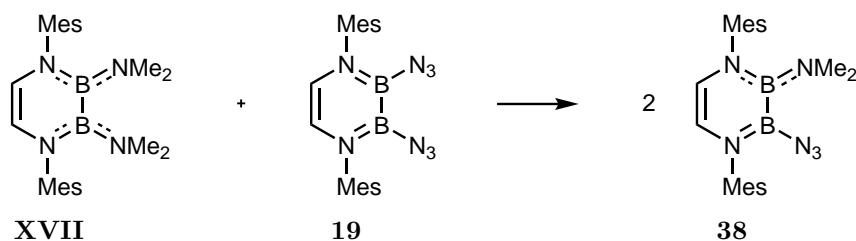
Ein weiterer möglicher Ansatz für die Synthese von **37** besteht in der Umsetzung von **7** mit  $\text{BBr}_3$  (vgl. Synthese von **XI**).<sup>[160]</sup> Um die Substitution von mehr als einer Amino-einheit zu vermeiden, wird **7** mit  $\frac{1}{3}$  Äquivalent an  $\text{BBr}_3$  umgesetzt (Schema 55). Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur wird jedoch erneut ein farbloses Gel erhalten, dessen  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Parameter vergleichbar zu denen der Kommutierungsansätze sind. Offensichtlich ist die Kombination von benachbarten B–Br- und N– $\text{NMe}_2$ -Funktionalitäten in **37** nicht stabil und führt zu Folgereaktionen. Dies ist insofern eine erstaunliche Beobachtung, da die Synthese von **14** glatt und quantitativ verläuft, ohne dass die Bildung von Polymeren oder unlöslichen Substanzen beobachtet wird, obwohl das gemischt substituierte Benzodiazadiborinin **37** zwangsläufig als Zwischenstufe durchlaufen wird.

Der Kommutierungsansatz wird auch verwendet, um entsprechende Monoazidodiazadiborinine zugänglich zu machen. Solche Derivate wären dahingehend interessant, da sie sowohl eine Azidfunktionalität, als auch einen weiteren Substituenten tragen, welcher für



Folgereaktivität genutzt werden kann. Die Synthese sollte prinzipiell über zwei verschiedene Ansätze möglich sein. Zum Einen durch Kommutierungsreaktion zwischen einem Diazido- und einem Diaminodiazadiborinin, wobei die Aminogruppe der Produkte in einem weiteren Schritt durch ein Halogen ausgetauscht werden könnte. Zum Anderen ist die direkte Kommutierung zwischen einem Diazido- und einem Dihalogendiazadiborinin denkbar.

Erstere Strategie wird im Rahmen der Umsetzung äquimolarer Mengen an **XVII** und **19** in Benzol verifiziert, welche nach drei Stunden bei 80 °C zu der quantitativen Bildung des 2-Azido-3-dimethylamino-1,4,2,3-diazadiborinins **38** führt (Schema 56).



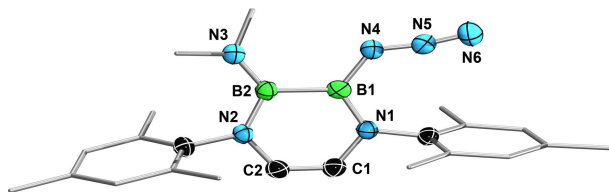
Schema 56: Synthese des unsymmetrisch substituierten Diazadiborinins **38**.

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **38** zeigt eine einzelne sehr breite Resonanz bei ca. 32.5 ppm, die durch die Überlagerung der Signale der beiden Boratome zustande kommt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden zwei Dubletts bei 5.37 und 5.17 ppm für die Rückgratprotonen detektiert, wobei diese im wesentlichen denen von **30** bzw. **33** gleichen.

Die Analyse der Molekülstruktur von **38** im Festkörper offenbart, dass der Azidrest im Gegensatz zu den Befunden bei **19** und **20** nicht in die Mitte des Moleküls, sondern wie bei einem Konformer von **21** in Richtung des Arylrests zeigt (vgl. Abbildung 19, unten rechts). Die Bindungslängen der Azidgruppe sind mit 1.226(5) Å (N4–N5) und 1.135(6) Å (N5–N6) und einem Bindungswinkel von 171.1° (N4–N5–N6) hingegen unauffällig und vergleichbar mit denen von **XVII** und **21**. Der B1–N4-Abstand ist mit 1.467(6) Å nahezu identisch mit den Bor-Azidabständen in **19**, wohingegen die B1–N1-Bindung mit 1.427(6) Å leicht verlängert ist (vgl. **19**:  $\sigma = 1.417(4)$  Å). Die B2–N2- (1.455(6) Å) und B2–N3-Bindungen (1.415(5) Å) besitzen ebenfalls annähernd identische Abstände wie die entsprechenden Bindungen in **30** und **33** (B2–N2: 1.457(2) Å und 1.456(3) Å; B2–N3: 1.419(2) Å und 1.422(3) Å). Somit entspricht die Festkörperstruktur von **38** der von **30** und **33**, was den Pseudohalogenidcharakter des Azidliganden unterstreicht.

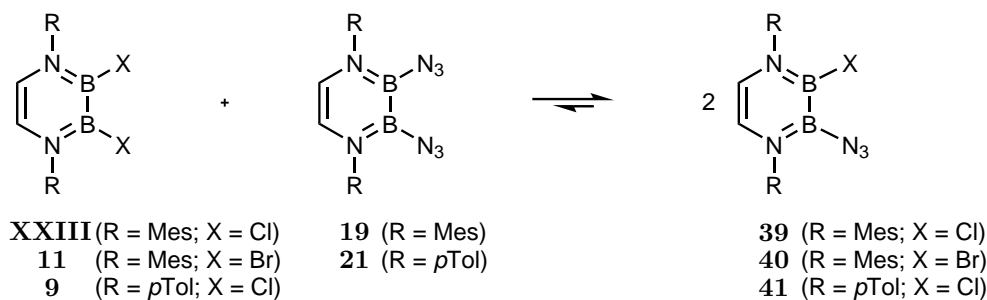
Eine weitere Möglichkeit das Azid **38** darzustellen, ist durch Umsetzung der unsymmetrisch substituierten 3-Dimethylamino-2-halogen-1,4,2,3-diazadiborinine **30** und **33** mit  $\text{TMSN}_3$  gegeben. Hier kann der stabilisierende Einfluss der  $\text{NMe}_2$ -Gruppe beobachtet werden. Auch bei Verwendung des reaktiveren Bromderivats **33** findet bei Raumtemperatur keine Reaktion statt. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur (60 °C) führt zwar zu

einer Umsetzung, welche jedoch mit Nebenreaktionen verbunden ist, die nicht näher aufgeklärt werden konnten. Somit erweist sich die Kommutierung aus **XVII** und **19** aufgrund der deutlich höheren Selektivität und dem quantitativen Reaktionsverlauf als bevorzugte Syntheseroute für die Darstellung von **38**.



**Abbildung 29:** Molekülstruktur von **38** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **38**: B1–B2 1.703(6), B2–N2 1.455(6), C2–C1 1.332(6), N1–B1 1.427(6), B1–N4 1.467(6), N4–N5 1.226(5), N5–N6 1.135(6), B2–N3 1.415(5), N4–B1–N1 120.8(4), B2–B1–N1 117.6(4), B2–B1–N4 121.2(4), N2–B2–N3 123.3(4), N2–B2–B1 112.4(3), N3–B2–B1 123.8(4), B1–N4–N5 130.1(4), N4–N5–N6 171.2(4), N1–C1–C2–N2 –1.3(6), N2–B2–B1–N1 –0.6(5).

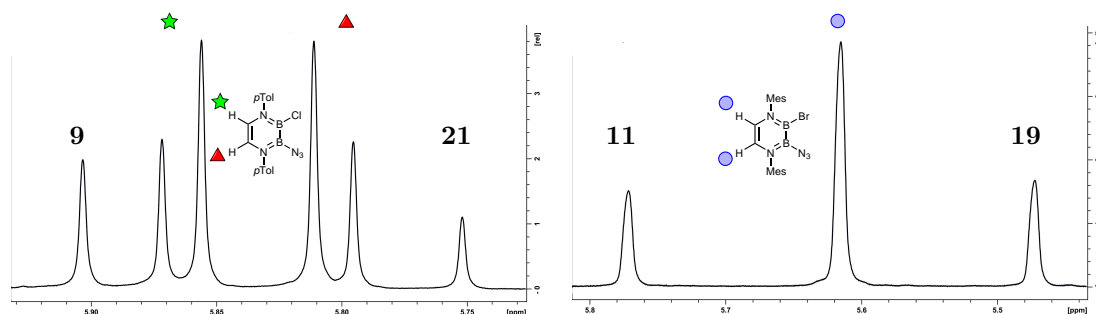
Neben dem gemischten Azido/Amino-Diazadiborinin **38** wird auch versucht, entsprechende Azido/Halogen-Derivate durch Umsetzung von **19** und **21** mit den entsprechenden Halogenspezies **XXIII**, **9** und **11** zugänglich zu machen (Schema: 57). In allen Fällen deuten die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen die Bildung der gemischt substituierten Diazadiborinine **39** (Ar = Mes; X = Cl), **40** (Ar = Mes; X = Br) und **41** (Ar = *p*Tol; X = Cl) an.



**Schema 57:** Versuche zur Synthese der Azido-Halogen-Diazadiborinine **39**, **40** und **41** durch Kommutierungsreaktionen zwischen den Dihalogeno-diazadiborininen **XXIII**, **9** und **11** und ihren korrespondierenden Diazidoderivaten **19** und **21**.

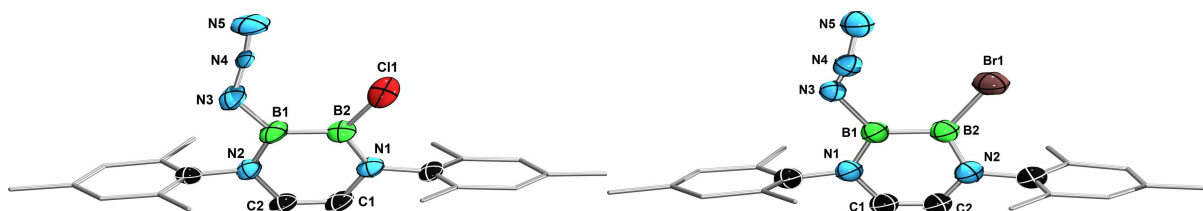
Während für die Chlorid-substituierten Diazadiborinine **39** und **41** zwei Dubletts bei 5.39 und 5.46 ppm (**39**) bzw. 5.86 und 5.80 ppm (**41**) detektiert werden (Abbildung 30, links), zeigt das Brom-substituierte Derivat **40** lediglich ein Singulett bei 5.51 ppm (Abbildung 30, rechts), das der Überlagerung der beiden Rückgratprotonensignale entspricht. Aus den NMR-Spektren geht hervor, dass die Reaktion in allen Fällen nicht quantitativ verläuft und jeweils nur ein Umsatz zwischen 70% und 80% erreicht werden kann. Weder eine Verlängerung der Reaktionszeit, noch die Erhöhung der Reaktionstemperatur haben einen Einfluss auf die Umsetzung. Wie auch die gemischten Halogenderivate **27** und

**28** scheinen auch die Halogen/Pseudohalogen-Derivate **39**–**41** in einem Gleichgewicht mit den jeweilig symmetrisch substituierten Derivaten vorzuliegen (**XXIII/19**; **11/19**; **9/21**), wobei das Gleichgewicht deutlicher auf der Produktseite der gemischten Spezies liegt. Ausschnitte aus den Protonenspektren von **40** und **41** sind in Abbildung 30 dargestellt und zeigen den Bereich der Rückgratprotonensignale.



**Abbildung 30:** Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **41** (links) mit aufgespaltenen Rückgratprotonen und **40** (rechts) mit zusammenfallenden Rückgratprotonen. Links und rechts davon sind jeweils die Rückgratprotonen der Startmaterialien **21** und **32** bzw. **11** und **19** zu erkennen.

Eine analysenreine Isolierung von **39**–**41** gelingt aufgrund des Gleichgewichts zwischen den symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Verbindungen nicht, es können jedoch geringe Mengen an Einkristallen von **39** und **40** erhalten werden, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind (Abbildung 31). Die Qualität der erhaltenen Datensätze ist jedoch nicht ausreichend, um Strukturparameter zu diskutieren und dienen daher einzig als Strukturbeweis. Zwar scheint es möglich zu sein, **39** und **40** über fraktionierte Kristallisation zu isolieren, in Lösung wird jedoch erneut eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen allen Spezies erwartet.



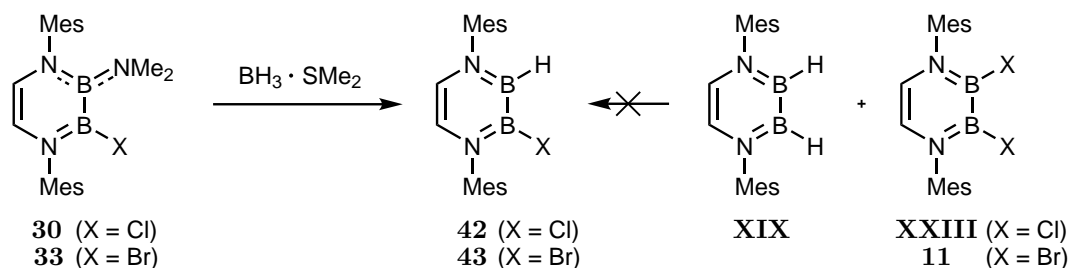
**Abbildung 31:** Molekülstruktur von **39** (links) und **40** (rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

### 2.3.2 Weitere Funktionalisierung bereits BB unsymmetrisch funktionalisierter 1,4,2,3-Diazadiborinine

Über die weitere Derivatisierung von bereits unsymmetrisch substituierten Diazadiborinen kann der Zugang zu Substitutionsmustern realisiert werden, die über Kommutierungsreaktionen selbst nicht zugänglich sind. So führt z. B. die Umsetzung von **XIX** mit

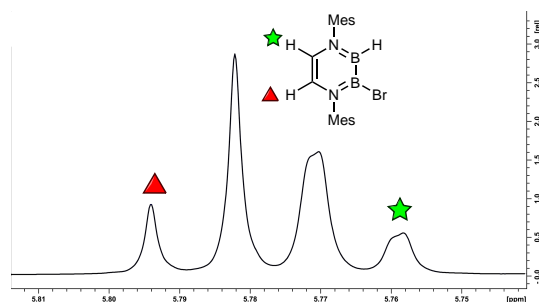
**XXIII** bzw. **XIX** mit **11** auch bei Reaktionstemperaturen von 60 °C, zu keinerlei Reaktion, während ab 80 °C lediglich die Ringverkleinerung von **XIX** zu dem Diazaborol **XXI** beobachtet wird.<sup>[165]</sup>

Somit stößt der Kommutierungsansatz bei der Generierung von gemischten Hydro/Halogen-Derivaten an seine Grenzen. Derartige Moleküle sind jedoch durch die Umsetzung der Halogen/Amin-substituierten Diazadiborinine **30** und **33** mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  möglich, wodurch Verbindungen **42** (X = Cl) und **43** (X = Br) erhalten werden (Schema 58). Durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung *in vacuo* können **42** und **43** in annähernd quantitativen Ausbeuten isoliert werden.



**Schema 58:** Synthese der unsymmetrisch substituierten Hydro/Halogen-Diazadiborinine **42** und **43** durch Umsetzung von **30** und **33** mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ .

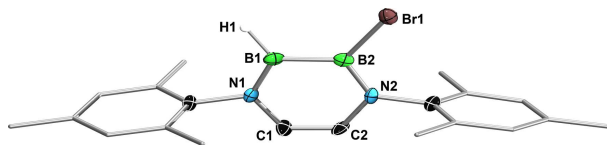
In den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von **42** und **43** werden breite Signale bei 43.5 ppm (**42**) bzw. 43.2 ppm (**43**) beobachtet, was den gemittelten chemischen Verschiebungen der entsprechenden symmetrischen Derivate **XIX** und **XXIII** bzw. **XIX** und **11** entspricht. Während das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **42** nur ein Signal für die Rückgratprotonen bei 5.73 ppm zeigt, sind für **43** zwei Dubletts erkennbar, von denen eines deutlich verbreitert ist. Dies ist vermutlich auf die  $^4J_{\text{HH}}$ -Fernkopplung mit dem Bor-gebundenen Hydrid zurückzuführen (Abbildung 32).



**Abbildung 32:** Auszug der Rückgratprotonenregion aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **43**.

Von **43** können für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle durch langsames Abdampfen einer benzolischen Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden (Abbildung 33). Die  $\text{B}_2\text{N}_2\text{C}_2$ -Ringebene ist mit Torsionswinkeln von  $0.7^\circ$  und  $1.7^\circ$  nahezu planar, wobei die beiden Mesitylreste mit  $84.5^\circ$  annähernd orthogonal zu dieser stehen.

Die restlichen Bindungssparmeter gleichen denen von **XIX** bzw. **11** und werden daher nicht weiter im Detail diskutiert.



**Abbildung 33:** Molekülstruktur von **43** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ein Teil der Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **43**: B1–H1 1.22(4), B1–B2 1.656(7), B2–N2 1.417(7), C2–C1 1.339(7), N1–B1 1.403(7), B2–Br1 1.957(5), H1–B1–N1 124(2), N1–B1–B2 113.5(4), H1–B1–N2 122(2), B1–B2–N2 117.0(4), N2–B2–Br1 118.9(4), Br1–B2–B1 123.9(4), N2–C2–C1–N1 0.7(8), N1–B1–B2–N2 1.7(6), Ebene(B1–B2–N2–C2–C1–N1) zu Mes-N1 84.6, Ebene(B1–B2–N2–C2–C1–N1) zu Mes-N2 84.8.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es gelungen ist, eine Vielzahl an gemischt substituierten Diazadiborininen zu realisieren. Diese reichen von bereits bekannten Substitutionsmustern für Diborane(4), wie z. B. Amino/Halogen, bis hin zu neuartigen Substitutionsmustern, wie z. B. Hydro/Halogen. Weiterhin wurde das Spektrum bekannter Azidodiborane(4) durch einige Monoazidoderivate erweitert.

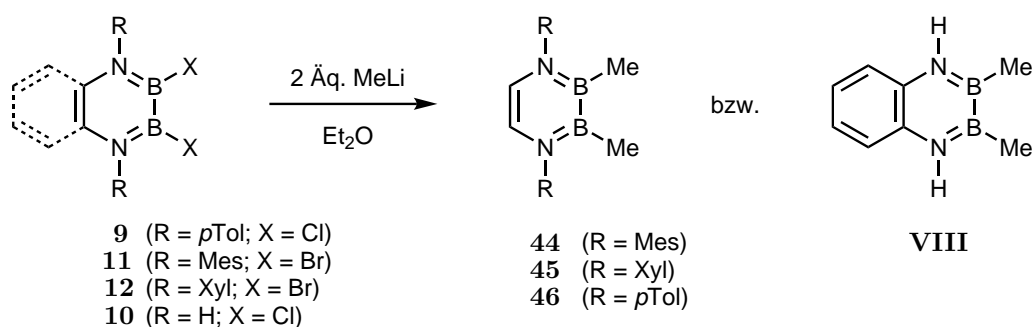
## 2.4 Salzeliminierungsreaktionen von Halogen-substituierten Diazadiborininen

Auszüge dieses Kapitels sind bereits in *Facile Access to Substituted 1,4-Diaza-2,3-Diborinines* veröffentlicht.<sup>[201]</sup>

Eine typische Reaktivität von Halogen-substituierten Diboranen(4) sind Salzeliminierungsreaktionen, die standardmäßig zur Einführung von diversen Substituenten wie Alkyl-, Aryl- oder Aminoresten genutzt werden.<sup>[160,164,184]</sup> Hier kommen unter anderem Lithiumorganyle zum Einsatz. Als Beispiele seien hier die Synthesen von  $B_2(NMe_2)Mes_2$  und  $B_2(NMe_2)Dur_2$  genannt, die jeweils durch Umsetzung von  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$  mit MesLi bzw. DurLi synthetisiert werden können.<sup>[184]</sup> Diese Art der Reaktivität soll auch für die Halogen-substituierten Diazadiborinine untersucht werden. Als ein mögliches, kommerziell erhältliches Substrat bietet sich hier MeLi an. Zudem ist die Bandbreite an bekannten 1,2-Dimethyldiboranen(4) in der Literatur bisher sehr übersichtlich.<sup>[156,256]</sup> Für die Darstellung werden die Dihalogenidiazadiborinine **9–12** bei  $-78\text{ °C}$  tropfenweise mit zwei Äquivalenten MeLi in  $Et_2O$  versetzt, wobei die Bildung einer farblosen Suspension beobachtet wird. Die Reaktion verläuft für Chlor- und Brom-substituierte Derivate analog und in allen Fällen werden die 2,3-Dimethyldiazadiborinine **44** (R = Mes), **45** (R = Xyl),

**46** (R = *p*Tol) und **VIII** (R = H) generiert, was durch eine typische  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz bei ca. 49 ppm belegt wird.<sup>[160,184]</sup>

Verbindungen **44** und **45** können durch Kristallisation aus Pentan in Ausbeuten zwischen 40% und 50% isoliert werden, während **46** nur als farbloses Pulver erhalten und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden kann. Vom Benzodiazadiborinin **VIII** gelingt es lediglich, eine geringe Menge an für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneten Materials zu erhalten. Da **VIII** auf anderem Wege schon von *Nöth* dargestellt werden konnte, galt die Synthese hier in erster Linie dem Reaktivitätsnachweis.<sup>[156]</sup>

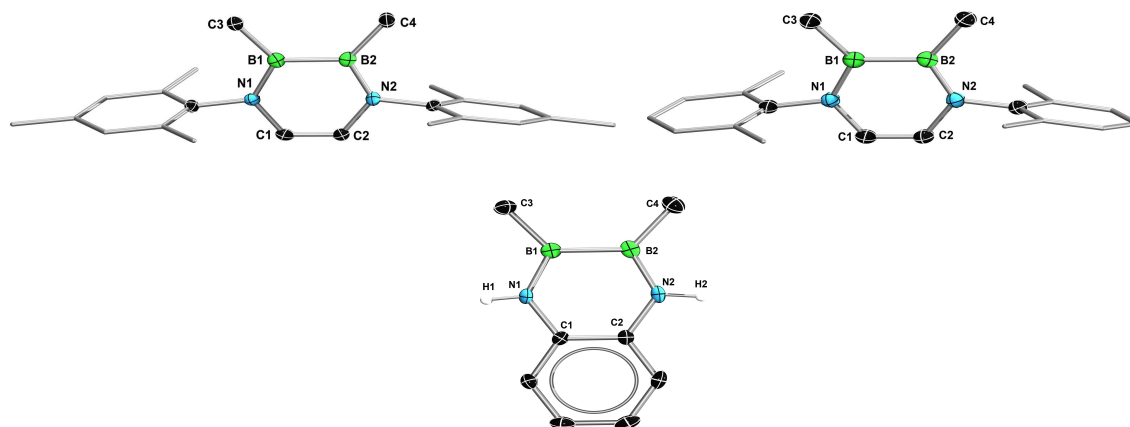


**Schema 59:** Synthese der 2,3-Dimethyldiazadiborinine **VIII** und **44–46** durch Salzeliminierung mit MeLi.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der drei monocyclischen Moleküle **44–46** zeigen jeweils die erwartete Anzahl an Signalen in den typischen Bereichen. Daher sei hier nur die Lage der Borgebundenen Methylprotonen erwähnt, die bei chemischen Verschiebungen von 0.90 (**46**), 0.72 (**44**) und 0.67 ppm (**45**) beobachtet werden (vgl.  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Me}_2$  0.77 ppm).<sup>[257]</sup>

Die Bindungssituation von **44** und **45** im Festkörper (Abbildung 34, oben) entspricht zum Großteil der der entsprechenden Halogenderivate **XXIII** und **11** bzw. **8** und **12**.<sup>[168]</sup> Die zentralen  $\text{B}_2\text{N}_2\text{C}_2$ -Ringe sind mit Torsionswinkeln von  $-1.5(5)^\circ$  (N1–C1–C2–N2) und  $-4.7(4)^\circ$  (N2–B2–B1–N1) (**44**) bzw.  $-0.7^\circ$  (N2–C2–C1–N1) und  $-2.5(2)^\circ$  (N1–B1–B2–N2) (**45**) annähernd planar und alle Boratome in **VIII**, **44** und **45** sind mit Winkelsummen von  $360^\circ$  trigonal-planar koordiniert. Es zeigt sich jedoch, dass die Methylgruppen durch ihren +I-Effekt zur Absättigung der vakanten  $p_z$ -Orbitale der Boratome beitragen und so die  $\pi$ -Wechselwirkung zu den Stickstoffatomen beeinflussen. Demnach sind die BN-Bindungen in **44** (1.423(2) Å) bzw. **45** (1.425(2) Å) im Vergleich zu den Vorstufen **XXIII** (1.398(4) Å)<sup>[168]</sup> bzw. **8** (1.407(3) Å) etwas verlängert. Das Substitutionsmuster wirkt sich auch auf die BB-Bindungen von **44** und **45** aus. Diese sind mit Bindungslängen von 1.688(5) Å (**44**) und 1.684(3) Å (**45**) um ca. 0.3 Å länger als die der entsprechenden Dichlorodiazadiborinine **XXIII** (1.651(5) Å)<sup>[168]</sup> und **8** (1.657(3) Å) und sind somit als leicht verkürzte BB-Einfachbindungen einzustufen.<sup>[204]</sup> Im Gegensatz dazu bleiben die CC-Bindungen im Rückgrat mit 1.335(3) Å (**44**) bzw. 1.331(3) Å (**45**) im Vergleich zu **XXIII** und **8** nahezu unverändert.<sup>[168]</sup> Die BC-Bindungen sind mit 1.574(5) Å (**44**) und 1.579(3) Å

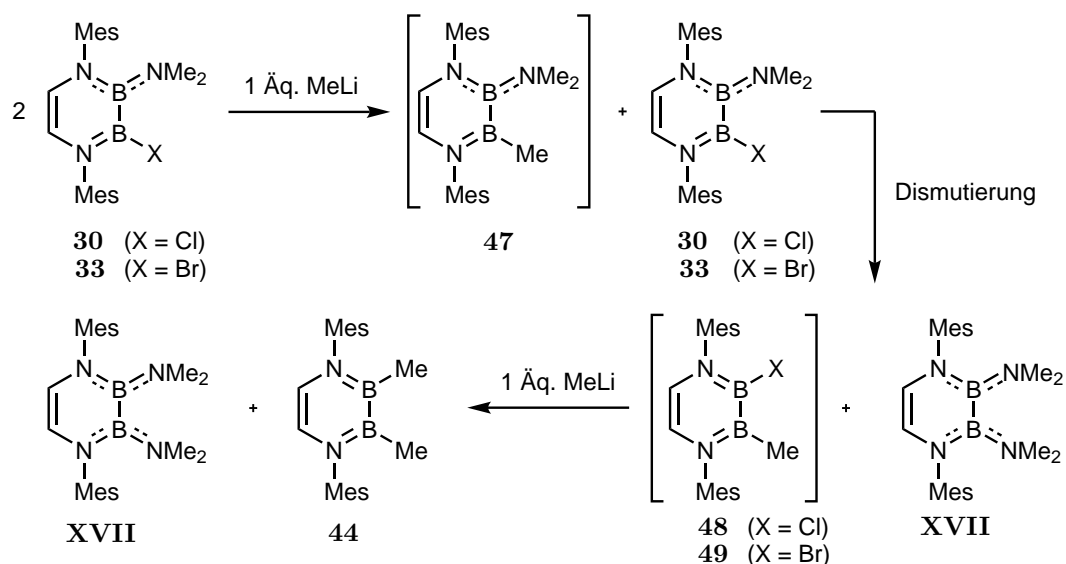
im erwarteten Bereich für  $BC_{sp^3}$ -Bindungen aufzufinden.<sup>[204,256]</sup> Die selben Trends werden auch für das Paar **VIII** und **10** beobachtet. Sowohl die BB-Bindung (1.689(3) Å), als auch die BN-Bindungen (1.414(3) Å) von **VIII** sind im Vergleich zu denen von **10** geringfügig verlängert (BB: 1.658(3) Å; BN: 1.388(2) Å). Die BC-Bindungen in **VIII** entsprechen mit 1.575(3) Å denen von **44** und **45**.



**Abbildung 34:** Molekülstrukturen von **44** (oben links), **45** (oben rechts) und **VIII** (unten) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ein Teil der Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **44**: B2–B1 1.688(5), B2–N2 1.426(5), N1–B1 1.424(5), C2–C1 1.335(4), B1–C3 1.574(5), B2–C4 1.575(5), B2–B1–N1 114.4(3), N1–B1–C3 118.6(3), C3–B1–B2 127.0(3), N2–B2–B1 114.1(3), B1–B2–C4 127.3(3), C4–B2–N2 118.6(3), N1–C1–C2–N2 –1.5(5), N2–B2–B1–N1 –4.7(4). Für **45**: B1–B2 1.684(3), B2–N2 1.422(2), N1–B1 1.424(2), C2–C1 1.331(3), B1–C3 1.580(2), B2–C4 1.579(3), N1–B1–B2 114.6(1), B2–B1–C3 126.6(1), C3–B1–N1 118.8(1), B1–B2–N2 114.8(1), C4–B2–B1 125.9(1), C4–B2–N2 119.3(1), N2–C2–C1–N1 –0.7(3), N1–B1–B2–N2 –2.5(2). Für **VIII**: B2–B1 1.689(3), B1–N1 1.413(3), C1–C2 1.398(3), N2–B2 1.415(3), B2–C4 1.573(3), B1–C3 1.576(3), B2–B1–C3 127.2(2), C3–B1–N1 119.3(2), N1–B1–B2 113.5(2), B1–B2–N2 113.7(2), B1–B2–C4 127.2(2), C4–B2–N2 119.1(2), N2–B2–B1–N1 2.8(3), N1–C1–C2–N2 0.2(3).

Weiterhin werden Versuche durchgeführt, die Amino/Halogen-substituierten Diazadiborinine **30** und **33** mit einem Äquivalent MeLi umzusetzen, wobei jedoch keine selektive Reaktion beobachtet werden kann. Dies liegt zum einen daran, dass die  $NMe_2$ -Gruppe, durch ihre räumliche Orientierung in die  $B_2N_2C_2$ -Ebene, das benachbarte Borzentrum sterisch abschirmt und so den nucleophilen Angriff der Lithiumverbindung kinetisch hemmt. Weiterhin scheint es im Verlauf der Umsetzung zu Dismutierungsreaktionen zu kommen, wobei in beiden Fällen die symmetrisch substituierten Diazadiborinine **XVII** und **44** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden können. Ein möglicher Reaktionsverlauf ist in Schema 60 dargestellt.

Durch Umsetzung von **30** bzw. **33** mit einem Äquivalent MeLi wird vermutlich zunächst das Monoalkyldiazadiborinin **47** gebildet, welches in einer Dismutierungsreaktion mit einem weiteren Molekül **30** bzw. **33** zum symmetrisch substituierten **XVII** und dem Alkyl/Halogen-Diazadiborinin **48** bzw. **49** reagiert. Diese reagieren wiederum mit einem weiteren Äquivalent MeLi, was letztendlich zur Bildung von **44** führt. Die Intermediate **47**, **48** und **49** werden spektroskopisch jedoch nicht beobachtet.



**Schema 60:** Versuch der Umsetzung der unsymmetrisch-substituierten Diazadiborinine **30** und **33** mit einem Äquivalent MeLi und vermutete Dismutierungsreaktion, die zur Bildung der beiden symmetrisch-substituierten Diazadiborinine **XVII** und **44** führt.

## 2.5 Reaktivitätsstudien an 2,3-Diazidodiboranen(4)

Auszüge dieses Kapitels wurden bereits in *Diborane(4) Azides: High-Energy Molecules as Surprisingly Stable Sources of Transient Iminoboranes* veröffentlicht.<sup>[239]</sup>

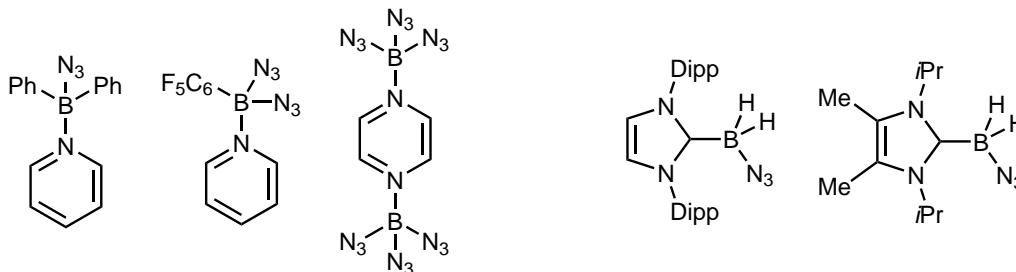
Nachdem in Kapitel 2.2.6 bereits die erfolgreiche Synthese neuartiger 2,3-Diazido-1,4,2,3-diazadiborinine gezeigt wurde, welche formal der Klasse der Diborane(4) zuzuordnen sind, soll im Folgenden die Reaktivität dieser Moleküle gegenüber Lewis-Basen und Lewis-Säuren sowie unter thermischen und photolytischen Bedingungen untersucht werden. Dabei sollte sowohl die Reaktivität an den Borzentren, als auch an den Azidgruppen möglich sein.

### 2.5.1 Reaktivität von 2,3-Diazidodiboranen(4) gegenüber Lewis-Basen

In der Literatur finden sich viele Beispiele für die Quaternisierung der Borzentren von Diboranen(4) durch Ausbildung von Lewis-Säure-Base-Paaren, weshalb diese Reaktivität auch für die Diazidodiazadiborinine untersucht werden soll.<sup>[190,193,195]</sup> Hierbei sollte trotz der starken  $\pi$ -BN-Wechselwirkung eine Absättigung des formal leeren  $p_z$ -Orbitals der Boratome durch geeignete Reagenzien möglich sein, wie von *Power* durch die Zweielektronenreduktion von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Ph}_2$  zu  $[\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Ph}_2]^{2-}$  gezeigt werden konnte.<sup>[258]</sup> Auch Azidomonoborane weisen ein gewisses Ausmaß an  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den  $\alpha$ -Stickstoffatomen und dem leeren  $p_z$ -Orbital des Boratoms auf und dennoch sind



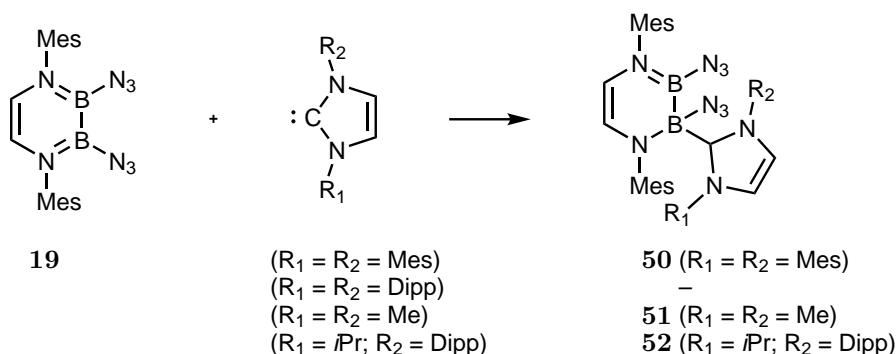
von vielen Azidomonoboranen Addukte mit Stickstoffbasen bekannt (Abbildung 35, links).<sup>[30,33,196,246,247,259–261]</sup> In neueren Arbeiten konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Koordination von NHC-Basen an die Azidoborane möglich ist, ohne dass es zu Nebenreaktionen kommt (Abbildung 35, rechts).<sup>[17,244,262]</sup>



**Abbildung 35:** Ausgewählte Beispiele für Azidoboranaddukte mit Stickstoffbasen (links) und NHCs (rechts).

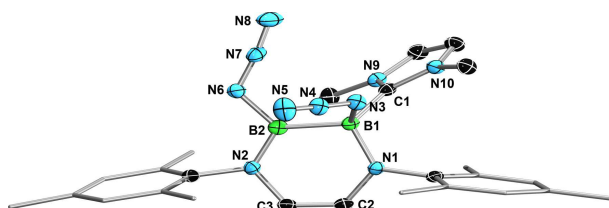
Stellvertretend für die monocyclischen Diazido-1,4,2,3-diazadiborinine wird die Reaktivität des Mesityl-substituierten Derivats **19** gegenüber Lewis-Basen untersucht. Dieses wird mit der Stickstoffbase *N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP), welche eine höhere  $\sigma$ -Donorstärke besitzt als Pyridin,<sup>[263]</sup> umgesetzt. Obwohl die Bildung einer gelben Reaktionslösung beobachtet wird, kann weder im <sup>1</sup>H-NMR-, noch im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum eine Umsetzung festgestellt werden, somit scheint die Donorstärke von DMAP nicht ausreichend zu sein, um gegen die bestehenden BN- $\pi$ -Wechselwirkungen konkurrieren zu können.

Aus diesem Grund wird **19** nachfolgend mit verschiedenen NHC-Basen, d. h. IMes (1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden), IDip (1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden), IMe (1,3-Dimethylimidazol-2-yliden) und IDipp*i*Pr (1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-isopropylimidazol-2-yliden) in Benzol zur Reaktion gebracht und die Reaktionsmischungen NMR-spektroskopisch untersucht (Schema 61). Hierbei führt die Umsetzung mit IDip zu keiner Reaktion, was vermutlich auf sterische Überfrachtung des Systems zurückzuführen ist. In den anderen drei Fällen werden hingegen jeweils zwei neue <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzen beobachtet, welche den Adduktspesies **50** (33.9, -4.5 ppm; NHC = IMes), **51** (34.0, -5.7 ppm; NHC = IMe) und **52** (34.6, -5.3 ppm; NHC = IDipp*i*Pr) zugeordnet werden können. Das Signal bei hohem Feld wird hier jeweils von dem vierfach koordinierten Boratom verursacht.<sup>[224]</sup> Auch in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ist der Verlust an Symmetrie offensichtlich, vor allem am Aufspaltungsmuster der Rückgratprotonen. Es gelingt jedoch nicht, die Addukte in spektroskopischer Reinheit zu isolieren. Lediglich von **51** können geringe Menge an für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden (Abbildung 36).



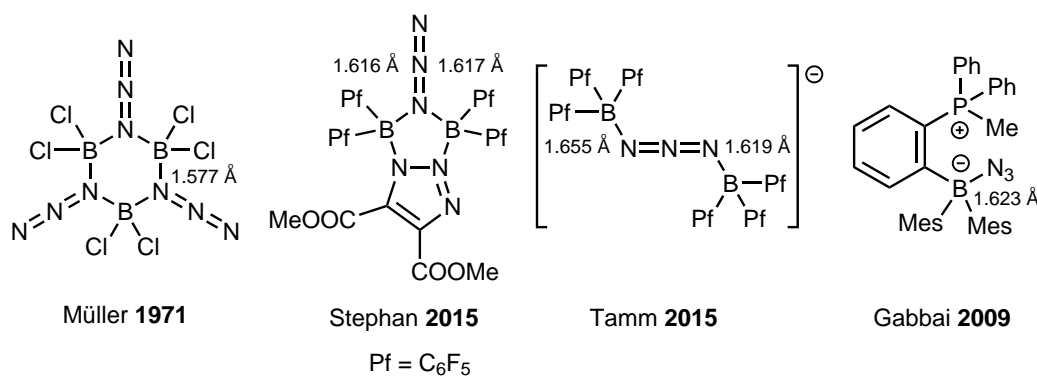
**Schema 61:** Umsetzung des Diazidodiborans(4) **19** mit IMes, IDip, IMe und IDipp*t*Pr zu den Diazidodiboran(4)-Addukten **50**–**52**.

Trotz der  $sp^3$ -Hybridisierung des Boratoms B1 ist der zentrale  $\text{B}_2\text{N}_2\text{C}_2$ -Ring von **51** mit Torsionswinkeln von  $3.4^\circ$  und  $-0.9^\circ$  wie in der Ausgangsverbindung **19** nahezu planar. Die neue elektronische Situation offenbart sich jedoch bei genauerer Analyse der BN-Bindungslängen. Durch die Quaternisierung von B1 ist keine  $\pi$ -Wechselwirkung mehr zwischen B1 und N1 möglich, weshalb die B1–N1-Bindung ( $1.522(2)$  Å) deutlich länger ist als in **19** und nun einer BN-Einfachbindung entspricht.<sup>[205]</sup> Die B1–N3-Bindung ( $1.633(2)$  Å) ist sogar nochmals deutlich verlängert und liegt in **51** weit über der für BN-Einfachbindungen erwarteten Bindungslänge von  $1.55$  Å.<sup>[205]</sup>



**Abbildung 36:** Molekülstruktur von **51** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **51**: B1–B2  $1.721(3)$ , N1–B1  $1.522(2)$ , B2–N2  $1.404(2)$ , B1–C1  $1.644(2)$ , B1–N3  $1.633(2)$ , N3–N4  $1.207(2)$ , N4–N5  $1.150(2)$ , B2–N6  $1.489(3)$ , N6–N7  $1.234(2)$ , N7–N8  $1.135(2)$ , C3–C2  $1.336(2)$ , B2–B1–N3  $106.7(1)$ , B2–B1–C1  $117.2(1)$ , N3–B1–C1  $102.0(1)$ , B2–B1–N1  $108.2(1)$ , C1–B1–N1  $110.6(1)$ , N1–B1–N3  $112.0(1)$ , N2–B2–B1  $120.8(1)$ , N2–B2–N6  $114.0(1)$ , N6–B2–B1  $124.8(1)$ , N3–N4–N5  $176.0(2)$ , N6–N7–N8  $173.8(2)$ , N1–B1–B2–N2  $3.4(2)$ , N1–C1–C2–N2  $-0.9(3)$ .

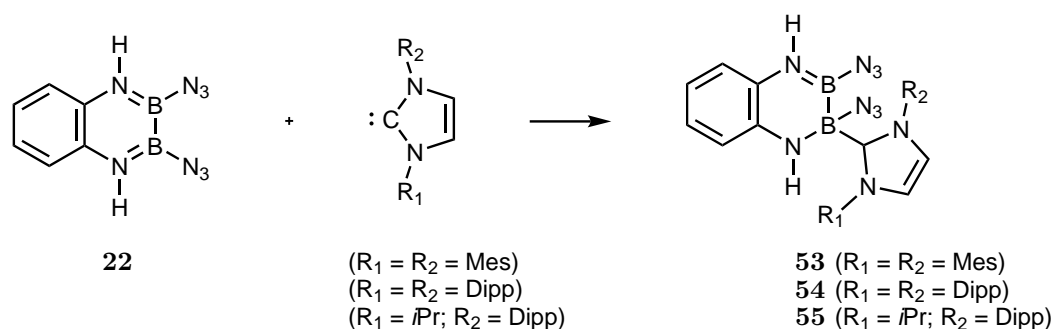
Dies ist dahingehend erstaunlich, dass vergleichbare Azidoboran-NHC-Addukte weiterhin „normale“ BN-Einfachbindungslängen zwischen dem Bor- und dem  $\alpha$ -Stickstoffatom aufweisen.<sup>[262]</sup> Auch die B–N<sub>3</sub>-Bindungslängen ( $\varnothing = 1.577$  Å) im  $\text{BCl}_2\text{N}_3$ -Trimer sind kürzer als in **51**.<sup>[245]</sup> Vergleichbare BN-Bindungslängen konnten für  $\text{H}_3\text{B}-\text{NH}_3$  in der Gasphase ( $1.6576(16)$  Å)<sup>[264]</sup> und von *Tamm* für das  $\text{P}f_3\text{B}-\text{N}_3-\text{BP}f_3$ -Anion ( $\text{P}f = \text{C}_6\text{F}_5$ ) beobachtet werden. Bei diesem wurden zwei unterschiedliche BN-Bindungslängen von  $1.619(2)$  Å und  $1.655(2)$  Å bestimmt, von denen die zweite einer dativen Bindung entspricht.<sup>[265]</sup> Abbildung 37 enthält eine Zusammenfassung langer, in der Literatur bekannter B–N<sub>3</sub>-Bindungen.<sup>[265–267]</sup>



**Abbildung 37:** Literaturbeispiele mit langen  $\text{BN}_3$ -Bindungsabständen. Die Angabe der Bindungslängen ist in Å neben den jeweiligen Bindungen angegeben.

Im Gegensatz dazu bleiben die  $\text{BN}$ -Bindungen des dreifach koordinierten Boratoms **B2** von **51** ( $\text{B2-N2}$ : 1.404(2) Å;  $\text{B2-N6}$ : 1.489(3) Å) durch die NHC-Koordination im Vergleich zu **19** nahezu unbeeinflusst. Durch die Quaternisierung von **B1** wird ebenfalls die Delokalisation im  $\text{B}_2\text{N}_2\text{C}_2$ -Ring unterbunden, was sich in einer längeren  $\text{BB}$ -Bindung (1.721(3) Å) äußert (vgl. **19**: 1.670(4) Å). Eine vergleichbare Bindungsaufweitung durch Koordination einer Lewis-Base wird für  $\text{B}_2\text{Pin}_2$  (1.704(1) Å) und  $\text{B}_2\text{Pin}_2 \cdot \text{ICy}$  (1.743(2) Å) beobachtet.<sup>[198]</sup> Die  $\text{B1-C1}$ -Bindung liegt mit einer Länge von 1.644(2) Å im Bereich für Diboran(4)-NHC-Addukte (1.673–1.639 Å).<sup>[198,268]</sup> Die Bindungsparameter der Azidfunktionen selbst sind mit denen von **19** vergleichbar und entsprechen denen in der Literatur.<sup>[246–248]</sup>

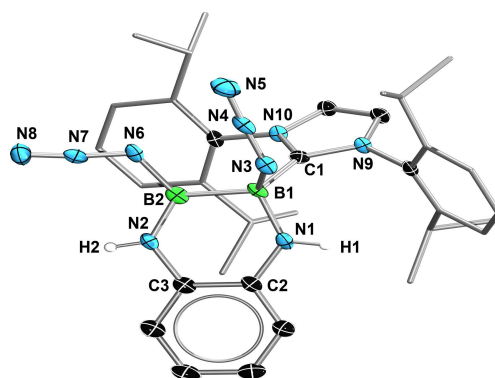
Neben dem monocyclischen Diazadiborinin **19** wird auch das Diazidobenzodiazadiborinin **22** mit verschiedenen NHC-Basen (IMes, IDip, IDipp*i*Pr) umgesetzt. Aufgrund der geringen Sterik an den Stickstoffatomen von **22** kommt es auch mit IDip zur Bildung eines Addukts (Schema 62). Die orangefarbenen Reaktionslösungen zeigen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum jeweils zwei Resonanzen bei ca. 39 und –8.7 ppm, von denen die letztere erneut den vierfach koordinierten Boratomen zuzuordnen ist, was die Bildung der Addukte **53** (NHC = IMes), **54** (NHC = IDip) und **55** (NHC = IDipp*i*Pr) andeutet.



**Schema 62:** Umsetzung von **22** mit den NHCs IMes, IDip und IDipp*i*Pr zu den Addukten **53**–**55**.

Die Verschiebung  $\Delta\delta = 5$  ppm zu tieferem Feld für das dreifach koordinierte Boratom in den Addukten **53**–**55** entspricht in etwa der Beobachtung bei der Addition der Lewis-Base  $\text{IMe}^{\text{Me}}$  an  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  (30.7 ppm)<sup>[219]</sup> zum Addukt  $\text{B}_2\text{Cat}_2 \cdot \text{IMe}^{\text{Me}}$  (38.6 ppm).<sup>[193]</sup> Die Isolierung der Addukte **53**–**55** in analysereiner Form gelingt nicht.

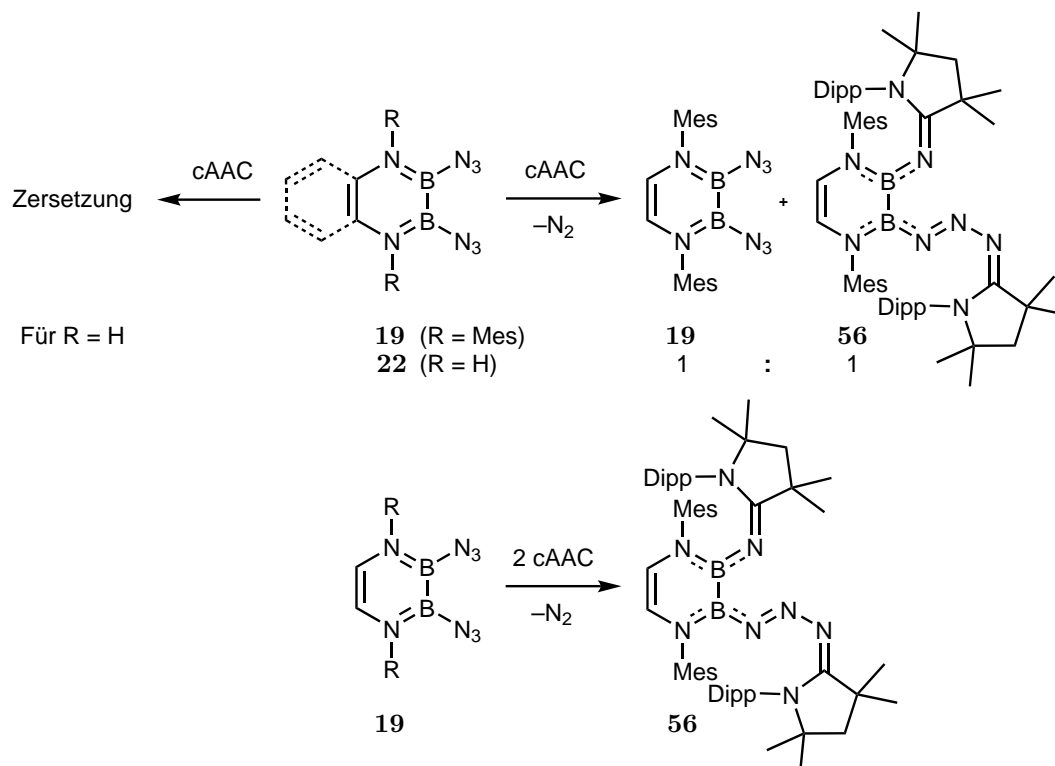
Von **54** kann jedoch die Molekülstruktur im Festkörper bestimmt werden (Abbildung 38), wobei diese ähnliche Bindungsparameter zeigt wie das monocyclische Addukt **51**. Erstaunlich ist, dass die Adduktbildung zu kaum einer Bindungsaufweitung der BB-Bindung führt, weshalb der BB-Abstand in **54** (1.699(6) Å) vergleichbar zu dem des Startmaterials **22** (1.688(3) Å) ist. Die B1–N3-Bindung (1.617(5) Å) ist hingegen deutlich kürzer als in **51** und eher mit den von *Stephan* beobachteten Bindungslängen vergleichbar.<sup>[266]</sup> Die weiteren Bindungsparameter entsprechen weitestgehend denen von **51**.



**Abbildung 38:** Molekülstruktur von **54** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit von **54** enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich nur in der absoluten Konfiguration am vierfach koordinierten Boratom unterscheiden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **54**: B2–B1 1.699(6), B1–N1 1.515(6), N2–B2 1.410(5), B2–N6 1.473(6), N6–N7 1.224(5), N7–N8 1.137(5), B1–N3 1.617(5), N3–N4 1.224(5), N4–N5 1.140(6), B1–C1 1.643(6), B1–B2–N2 118.6(3), B1–B2–N6 122.0(3), N6–B2–N2 118.3(3), N1–B1–N3 107.6(3), N3–B1–B2 105.9(3), N3–B1–C1 105.5(3), N1–B1–B2 107.5(3), C1–B1–B2 118.1(3), C1–B1–N1 111.6(3), N3–N4–N5 175.4(4), N6–N7–N8 173.5(4), N2–B2–B1–N1 2.6(5), N1–C2–C3–N2 –1.1(5).

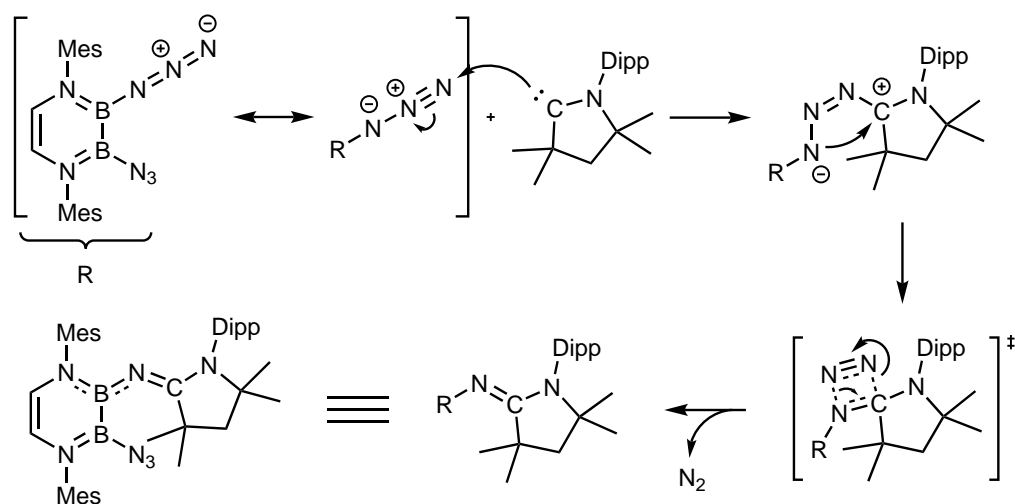
Zur weiteren Variation der Lewis-Base werden die Diazidodiazadiborinine **19** und **22** auch mit cAAC umgesetzt (Schema 63). So führt die Reaktion von **22** mit einem Äquivalent cAAC zur Bildung einer bräunlichen Suspension, deren  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum mit mehreren Resonanzen bei 34.0, 28.4 und 25.5 ppm auf einen unselektiven Reaktionsverlauf hindeutet. Im Gegensatz dazu ist die Umsetzung von **19** mit einem Äquivalent cAAC mit der umgehenden Freisetzung von Distickstoff verbunden. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung werden zwei Resonanzen bei 34.6 und 27.7 ppm in einem Verhältnis von 3:1 detektiert. Die Integration der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale deutet die Reaktion von zwei Äquivalenten cAAC pro  $\text{B}_2\text{C}_2\text{N}_2$ -Einheit und Bildung von **56** an, während das zweite Äquivalent **19** nicht umgesetzt wird. Um eine quantitative Reaktion zu erhalten, wird **19** mit zwei Äquivalenten cAAC zur Reaktion gebracht wodurch **56** selektiv erhalten wird. Das  $^{11}\text{B}$ -

NMR-Spektrum von **56** zeigt zwei Signale bei 34.2 und 27.8 ppm im Verhältnis von 1:1 (Schema 63, unten).



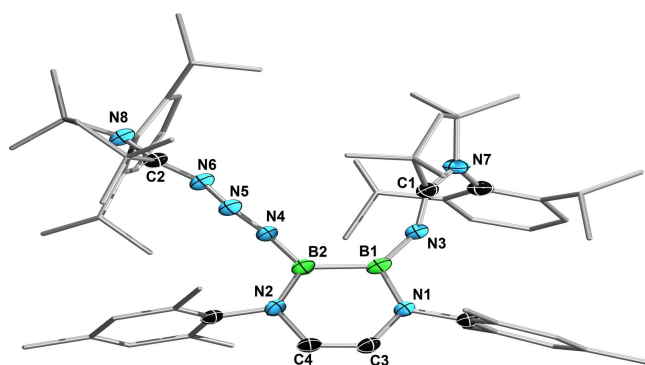
**Schema 63:** Umsetzung von **19** und **22** mit einem Äquivalent cAAC (oben) bzw. Umsetzung von **19** mit zwei Äquivalenten cAAC.

Diese Befunde lassen vermuten, dass das erste Äquivalent cAAC in einer Staudinger-artigen Reaktion mit einem der beiden Azidreste von **19** reagiert, wobei ein Amidin gebildet wird, welches das ehemalige Carbenkohlenstoffatom als zentrales Atom besitzt. Das zweite Äquivalent cAAC bindet an das  $\gamma$ -Stickstoffatom der noch intakten Azidfunktion, was unter Aufhebung der linearen Struktur der  $N_3$ -Kette zur Bildung von **56** führt. Aufgrund der sterischen Überfrachtung in **56** ist keine zweite Distickstofffreisetzung mehr möglich. Ein ähnliches Bindungsmotiv wurde beispielsweise auch bei der Insertion von  $MesN_3$  in das Grundgerüst von  $MesBC_4Ph_4$  beobachtet. In diesem Fall insertiert das  $\gamma$ -Stickstoffatom unter Bildung eines 1,2-Azaborinins in den Borolring, jedoch ohne Freisetzung von Distickstoff.<sup>[57]</sup> Ein möglicher Mechanismus für die Freisetzung von Distickstoff durch das erste Äquivalent cAAC ist in Schema 64 dargestellt.<sup>[53,54,269]</sup> Durch die Koordination des Carbenkohlenstoffs an das  $\gamma$ -Stickstoffatom wird die lineare Anordnung der  $N_3$ -Kette aufgehoben. Die gewinkelte Konformation kann hierbei als Präorganisation für den folgenden viergliedrigen Übergangszustands aufgefasst werden, über welchen die Freisetzung von Distickstoff und die Bildung des Staudingerprodukts stattfindet. Dieses scheint reaktiver zu sein als das Diazidodiazadiborinin **19** selbst und bildet in einem zweiten Schritt umgehend das Addukt **56** aus, weshalb das Staudingerprodukt spektroskopisch auch nicht zu fassen ist.



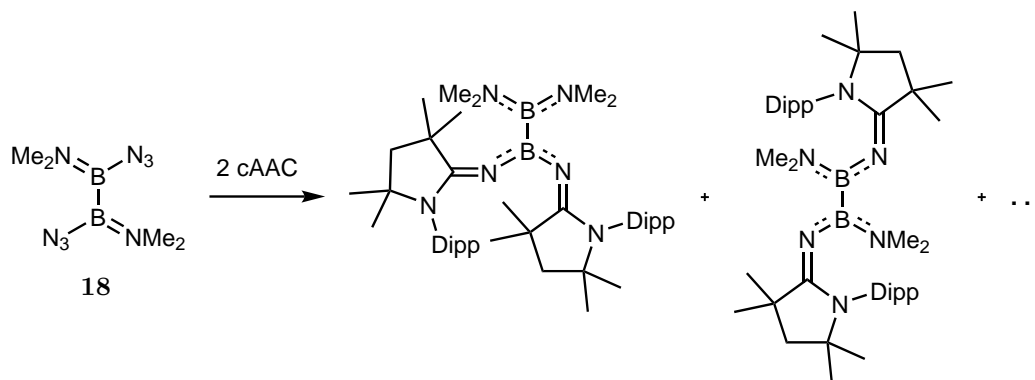
**Schema 64:** Mechanismus der Staudinger-artigen Reaktion von **19** mit der Lewis-Base cAAC.

Die Identität von **56** kann ebenfalls durch die Molekülstruktur im Festkörper bestätigt werden (Abbildung 39), wobei die genaue Darstellung der Bindungssituation durch eine einzelne Lewis-Formel kaum möglich ist. Die Planarität des zentralen  $B_2N_2C_2$ -Rings wird durch die strukturellen Änderungen in der Peripherie, durch die Staudinger-artige Reaktion und die Adduktbildung im Vergleich zu **19** kaum beeinflusst, wie aus den Torsionswinkeln von  $2.4(5)^\circ$  ( $N1-C1-C2-N2$ ) und  $2.2(4)^\circ$  ( $N1-B1-B2-N2$ ) hervorgeht. Auch die beiden Boratome bleiben mit Winkelsummen von  $359.6^\circ$  (B1) und  $358.5^\circ$  (B2) trigonalplanar koordiniert. Die BB-Bindung von **56** ( $1.700(5)$  Å) ist im Vergleich zu **19** leicht verlängert. Der B1-N3-Abstand ( $1.391(5)$  Å) entspricht einer Doppelbindung und zeigt demnach eine ausgeprägte  $\pi$ -Wechselwirkung an.<sup>[205]</sup> Als Folge hiervon ist die endocyclische B1-N1-Bindung ( $1.461(4)$  Å) deutlich verlängert und weist nur noch geringen Doppelbindungscharakter auf. Trotz eines Bindungswinkels von  $145.1(3)^\circ$  in dem Heteroallenfragment B1-N3-C1 kann die N3-C1-Bindung als typische CN-Doppelbindung klassifiziert werden ( $1.267(5)$  Å), was eine  $sp$ -Hybridisierung für N3 andeutet. Im Gegensatz dazu ändert sich die Bindungssituation von B2 in **56** vergleichsweise wenig. Interessant ist die Betrachtung der  $N_3$ -Kette von **56**. Die N4-N5-Bindung ( $1.250(4)$  Å) ist im Vergleich zur  $N_\alpha-N_\beta$ -Bindung in **19** kaum verlängert und liegt damit im Bereich einer NN-Doppelbindung, wie z. B. in Azofarbstoffen (vgl. 4,4'-Bishydroxyazobenzol:  $1.254(3)$  Å).<sup>[204,270]</sup> Die N5-N6-Bindung ( $1.410(4)$  Å) ist hingegen als eine typische NN-Einfachbindung einzustufen,<sup>[204]</sup> während die entsprechende Bindung im Startmaterial **19** ( $1.132(4)$  Å) einer NN-Dreifachbindung entspricht.<sup>[204]</sup> Dies lässt sich auf die Koordination der cAAC-Base an das  $\gamma$ -Stickstoffatom zurückführen, die durch ihre hohe  $\pi$ -Akzeptorstärke die N5-N6-Bindung schwächt. Die N6-C2-Bindung ( $1.304(4)$  Å) ist geringfügig länger als die C1-N3-Bindung ( $1.267(5)$  Å) in **56**, jedoch nach wie vor im Rahmen einer CN-Doppelbindung.<sup>[204]</sup>



**Abbildung 39:** Molekülstruktur von **56** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **56**: B1–B2 1.700(5), B2–N2 1.420(5), N1–B1 1.461(4), B1–N3 1.391(5), N3–C1 1.267(5), B2–N4 1.458(4), N4–N5 1.250(4), N5–N6 1.410(4), N6–C2 1.304(4), C4–C3 1.330(4), B1–N3–C1 145.1(3), N1–B1–B2 112.2(3), N1–B1–N3 119.7(3), N3–B1–B2 127.7(3), B1–B2–N2 116.8(3), B1–B2–N4 124.0(3), N4–B2–N2 117.7(3), B2–N4–N5 127.0(3), N4–N5–N6 110.0(3), N5–N6–C2 112.9(3), N1–B1–B2–N2 2.2(4), N2–C4–C3–N1 2.4(5).

Eine vergleichbare, jedoch deutlich unselektiver verlaufende Reaktivität wurde bereits von *Dr. Guillaume Bélanger-Chabot* bei der Umsetzung von  $B_2(NMe_2)_2(N_3)_2$  mit zwei Äquivalenten cAAC beobachtet (Schema 65). Hier konnten zwei der entstehenden Produkte durch Einkristallröntgenstrukturanalysen als Staudinger-artige Spezies identifiziert werden, wobei es sich hierbei um ein 1,1-, als auch ein 1,2-Isomer handelte.<sup>[271]</sup>

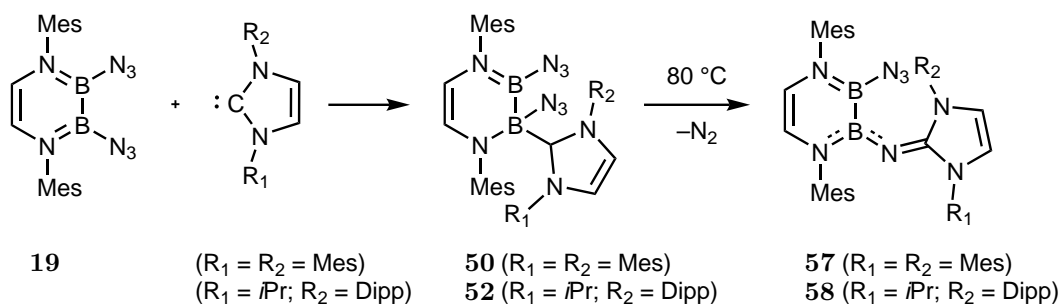


**Schema 65:** Unselektive Umsetzung von  $B_2(NMe_2)_2(N_3)_2$  mit cAAC.

## 2.5.2 Thermische Umlagerung von 2,3-Diazidodiboran(4)-Addukten

Im Verlauf der Umsetzung des monocyclischen Diazidodiazadiborinins **19** mit NHCs, wurden neben den Adduktensignalen gelegentlich auch Resonanzen im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum bei etwa 28 ppm beobachtet, welche auf Staudinger-artige Nebenreaktionen hindeuten. Zur näheren Untersuchung werden die Addukte **50** und **52** *in situ* generiert und anschließend auf 80 °C erwärmt (Schema 66). Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Umsetzung

von **19** mit IMes liefert im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum hierbei eine breite Resonanz bei 31.4 ppm ( $\omega_{1/2} = 2412$  Hz), welche vermutlich aus der Überlagerung von zwei separaten Resonanzen bei 33.9 und 29.6 ppm entsteht. Diese befinden sich somit in einer vergleichbaren Region wie die von **56**, was auf die Bildung des einfachen Staudingerprodukts **57** hindeutet. Da kein freies Startmaterial **19** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum detektiert wird, ist davon auszugehen, dass eine 1:1 Reaktion abläuft und es nicht zu der Koordination eines weiteren Äquivalents Lewis-Base an das  $\gamma$ -Stickstoffatom der intakten Azidfunktion kommt. Dieser Befund ist vermutlich auf die schlechtere  $\pi$ -Akzeptorstärke von NHCs im Vergleich zu cAACs zurückzuführen. Etwas unselektiver verläuft die Umsetzung von **19** mit IDipp*i*Pr. Erneut wird im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine sehr breite Resonanz bei 30.3 ppm ( $\omega_{1/2} = 2723$  Hz) beobachtet, welche in diesem Fall jedoch aus der Überlagerung von mindestens drei Resonanzen besteht, von denen zwei (32.2 und 28.5 ppm) wahrscheinlich dem Staudingerprodukt **58** zuzuordnen sind. Aufgrund der Bildung von Nebenprodukten erlaubt die Analyse des entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der Reaktionsmischung jedoch keine eindeutige Aussage. Die Isolierung der beiden Staudingerprodukte **57** und **58** als spektroskopisch reine Verbindungen gelingt bisher nicht.



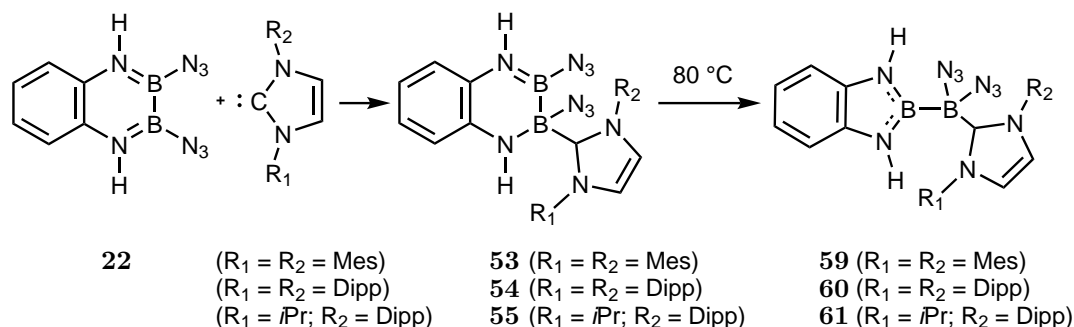
**Schema 66:** Thermisch induzierte Bildung der Staudinger-Produkte **57** und **58** aus den Addukten **50** und **52**.

Als Nächstes werden die analogen Addukte **53**–**55** des Diazidobenzodiazadiborinins **22** *in situ* generiert und auf 80 °C erhitzt (Schema 67). Im Gegensatz zu den Beobachtungen bei **50** und **52** führt die thermische Belastung hier nicht zu einem Verschwinden der Resonanz im negativen ppm-Bereich, sondern zu einer Verschiebung beider  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale. Die dreifach koordinierten Boratome werden nun bei 32.4 ppm, und die vierfach koordinierten bei –5 ppm (NHC = IDip, IDipp*i*Pr) bzw. –6.5 ppm (NHC = IMes) beobachtet.

Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen von **59** und **60** belegen, dass diese Umsetzung mit einer thermisch induzierten Ringverkleinerung des  $\text{B}_2\text{N}_2\text{C}_2$ -Rings unter Bildung von Diazaborolen (**59**–**61**) verbunden ist (Abbildung 40). Hierbei bleiben die BB-Einheiten erhalten und je einer der Azidreste wandert auf das exo-ständige, NHC-stabilisierte Boratom. Die so erhaltenen Diborane(5) **59** (NHC = Mes), **60** (NHC = IDip) und **61** (NHC = IDipp*i*Pr) zeigen das gleiche Strukturmotiv wie das Diboran(5) **XXII**, welches

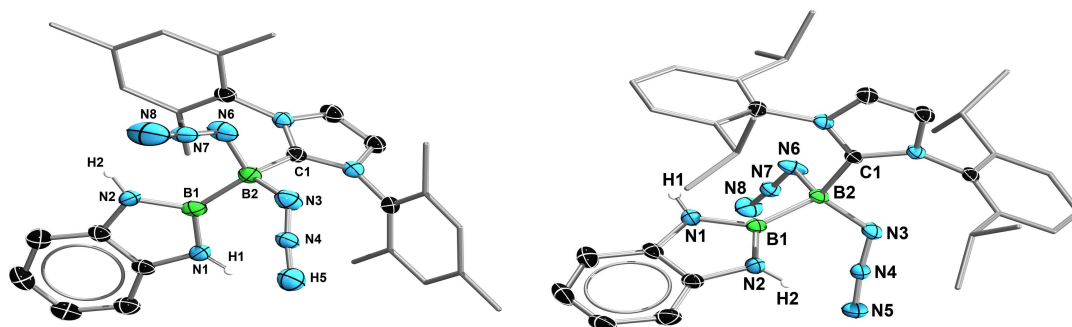


aus der Reaktion von **XIX** mit  $\text{PEt}_3$  unter photochemischen Bedingungen erhalten wurde (Schema 25, Seite 22).<sup>[165]</sup>



**Schema 67:** Adduktbildung von **22** mit IMes, IDip, IDippiPr und thermisch-induzierte Umlagerung der Addukte **53–55** zu den Diazaboroldiboranen(5) **59–61**.

Vergleichbare Diborane(5) werden auch bei der Basen-induzierten „anorganischen Wagner-Meerwein-Umlagerung“ generiert, d.h. bei Lewis-Basen-induzierter Umlagerung von 1,2-Diaryl-1,2-dihalogendiboranen(4) zu 1,1-Dihalogen-2,2-diaryldiboranen(5).<sup>[268]</sup> Die Diborane(5) **59–61** sind thermisch stabil und gehen auch bei weiterer thermischer Belastung keine Staudinger-artigen Reaktionen ein.

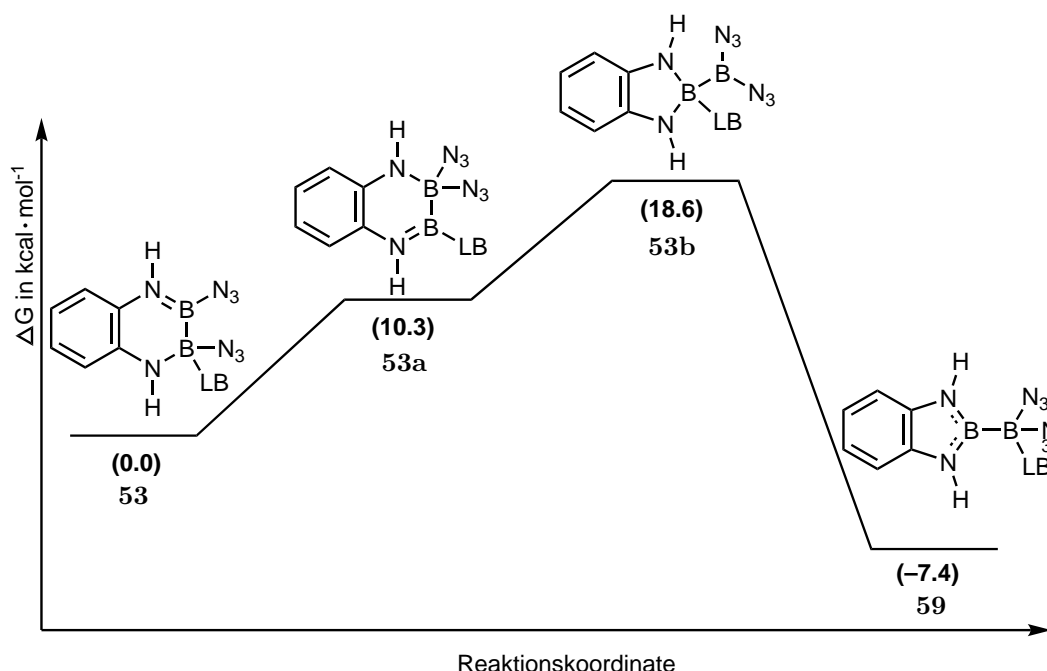


**Abbildung 40:** Molekülstrukturen von **59** (links) und **60** (rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit von **59** enthält drei unabhängige Moleküle, die sich nur geringfügig unterscheiden, weswegen nur ein Molekül dargestellt ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ein Teil der Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **59**: B1–B2 1.718(6), B1–N2 1.433(5), N1–B1 1.435(5), B2–N3 1.561(5), N3–N4 1.177(4), N5–N4 1.153(4), B2–N6 1.562(5), N6–N7 1.182(4), N7–N8 1.133(4), C2–C3 1.400(5), C1–B2 1.635(4), N2–B1–N1 103.0(3), N2–B1–B2 127.7(3), B2–B1–N1 129.3(3), B1–B2–N6 112.9(3), B1–B2–N3 114.5(3), B1–B2–C1 110.1(3), C1–B2–N3 109.0(3), C1–B2–N6 104.9(3), N3–B2–N6 104.9(3), N6–N7–N8 174.3(4), N3–N4–N5 173.9(4). Für **60**: B1–B2 1.722(3), B1–N1 1.432(2), N2–B1 1.430(2), C2–C3 1.402(2), B2–C1 1.630(2), B2–N3 1.560(2), N3–N4 1.208(2), N4–N5 1.140(2), B2–N6 1.562(2), N6–N7 1.203(2), N7–N8 1.142(2), N1–B1–N2 104.1(1), N1–B1–B2 124.6(1), B2–B1–N2 130.9(2), N6–B2–N3 108.7(1), N3–B2–C1 106.7(1), C1–B2–N6 104.9(1), N6–B2–N3 108.7(1), B1–B2–N3 112.2(1), B1–B2–N6 108.2(1), N3–N4–N5 174.3(4), N6–N7–N8 173.9(4).

Die Molekülstrukturen von **59** und **60** im Festkörper ähneln sich stark. Die durchschnittlichen BN-Bindungslängen (1.435(5) Å) der Diazaboroleinheit liegen im Bereich

für verlängerte BN-Doppelbindungen.<sup>[205]</sup> Die BB-Abstände ( $\varnothing = 1.720(6)$  Å) sind vergleichbar mit denen der Tetraaminodiborane(4) und somit als BB-Einfachbindungen einzustufen.<sup>[164,204]</sup> Aufgrund der Quaternisierung des B2-Boratoms werden längere BN $_{\alpha}$ -Bindungen (1.586(5) Å) aufgefunden, deren Länge vergleichbar mit denen des BCl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>-Trimers ( $\varnothing = 1.577(16)$  Å) und als verlängerte BN-Einfachbindungen zu klassifizieren sind.<sup>[205,245]</sup> Die N $_{\alpha}$ -N $_{\beta}$ -Bindungen sind in **59** ( $\varnothing = 1.180(4)$  Å) geringfügig kürzer als in **60** ( $\varnothing = 1.207(2)$  Å) und liegen wie die N $_{\beta}$ -N $_{\gamma}$ -Bindungen (**59**:  $\varnothing = 1.140(4)$  Å; **60**:  $\varnothing = 1.142(2)$  Å) im erwarteten Bereich für kovalent Bor-gebundene Azide.<sup>[246,248]</sup> Die B2-C1-Bindungen zeigen für **59** und **60** ( $\varnothing = 1.633$  Å) typische Abstände für Bor-NHC-Bindungen<sup>[198,268]</sup> (vgl. auch **51** und **54**).

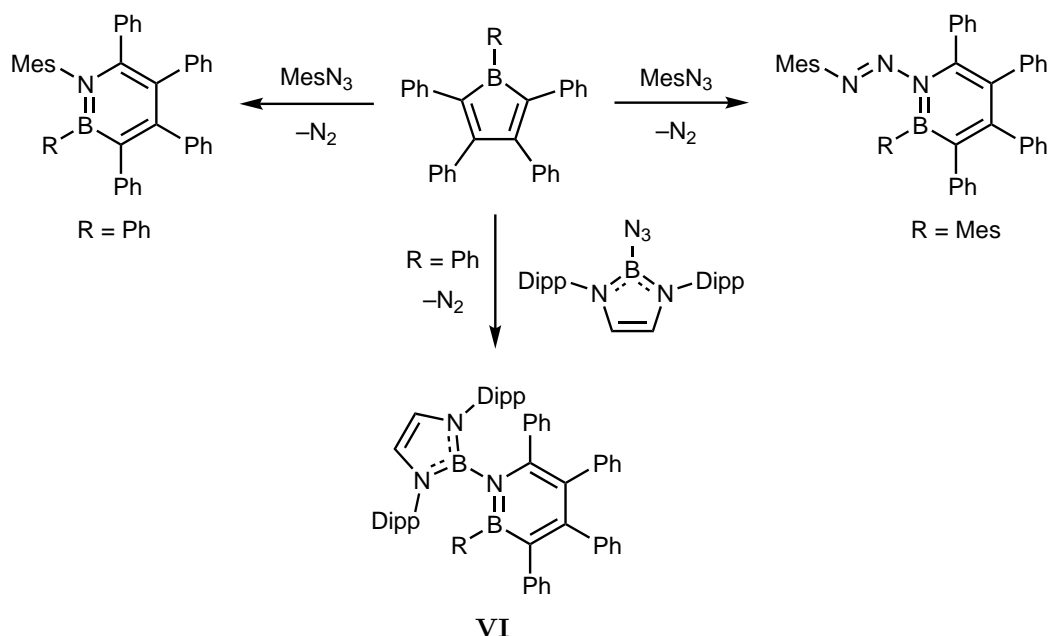
In Abbildung 41 ist ein möglicher Reaktionsverlauf für die Bildung der Diborane(5) **59**–**61** am Beispiel der Umlagerung von **53** zu **59** gezeigt. Im ersten Schritt kommt es hier zu einem Transfer der Azidgruppe auf das dreifach koordinierte Boratom des Addukts unter Bildung des Intermediats **53a**. Dieses reagiert in einer Ringverkleinerungsreaktion zu dem Diazaborol **53b**, wobei das NHC-stabilisierte Boratom die Diazaboroleinheit ausbildet. Im letzten Schritt erfolgt der Transfer des NHC-Liganden auf das exo-ständige Boratom, wodurch letztendlich das Diboran(5) **59** erhalten wird. Die energetische Lage der beiden Intermediate (**53a**:  $\Delta G = 10.3$  kcal·mol<sup>-1</sup>; **53b**:  $\Delta G = 18.6$  kcal·mol<sup>-1</sup>) steht hierbei im Einklang mit den benötigten Reaktionstemperaturen. Die gesamte Reaktion erweist sich als exergonisch ( $\Delta G = -7.4$  kcal·mol<sup>-1</sup>).



**Abbildung 41:** Postulierter Mechanismus für die Bildung von **59** aus **53** über die beiden Intermediate **53a** und **53b**. Das Carben IMes ist als LB (Lewis-Base) abgekürzt.

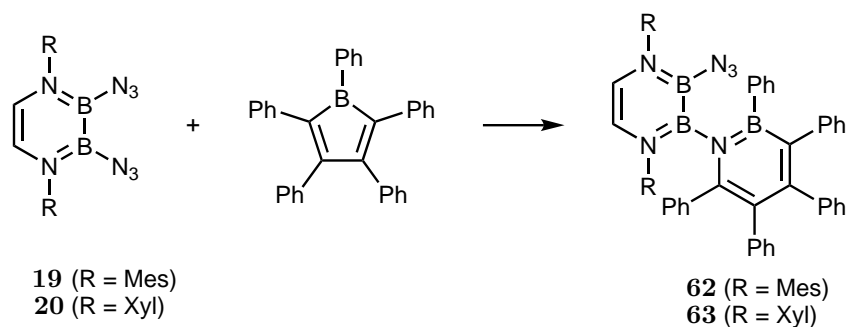
### 2.5.3 Reaktivität von 2,3-Diazidodiboranen(4) gegenüber der Lewis-Säure Pentaphenylborol

Da die Diazidodiborane(4) sowohl über elektrophile (Borzentren) als auch nucleophile (Azidgruppen) Positionen verfügen, soll auch deren Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren untersucht werden, wobei prinzipiell eine Reaktivität sowohl über das  $\alpha$ -Stickstoffatom,<sup>[17]</sup> als auch das  $\gamma$ -Stickstoffatom<sup>[265]</sup> möglich sein könnte. Der Fokus liegt hier auf der Reaktivität gegenüber Pentaphenylborol (PPB), dessen Umsetzungen mit organischen Aziden bereits intensiv untersucht wurde.<sup>[55,57–60,272]</sup> Hier werden häufig Insertionsreaktionen eines Stickstoffatoms in den Bororing und die Bildung von 1,2-Azaborininen beobachtet, wobei der genaue Reaktionsverlauf stark von den sterischen Gegebenheiten der Reaktanten abhängt (Schema 68).



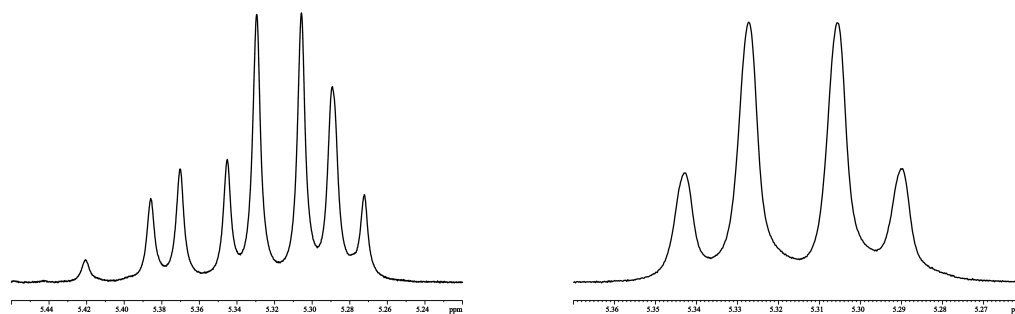
**Schema 68:** Beispiele für die Reaktivität von PPB gegenüber Organoaziden.

Dementsprechend werden die Diazide **19** und **20** zunächst bei Raumtemperatur langsam mit einer Lösung von einem Äquivalent PPB in  $C_6D_6$  versetzt (Schema 69), wobei die spontane Freisetzung von Distickstoff und Entfärbung der intensiv blauen PPB-Lösung beobachtet wird, was auf einen quantitativen Umsatz von PPB hindeutet. Die  $^{11}B$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischung zeigen ein sehr breites Signal bei 36.5 ppm ( $\omega_{1/2} \approx 4000$  Hz), welches im Bereich für 1,2-Azaborinine liegt.<sup>[57]</sup>



**Schema 69:** Umsetzung der Diazidodiborane(4) **19** und **20** mit PPB zu den 1,2-Azaborininen **62** und **63**.

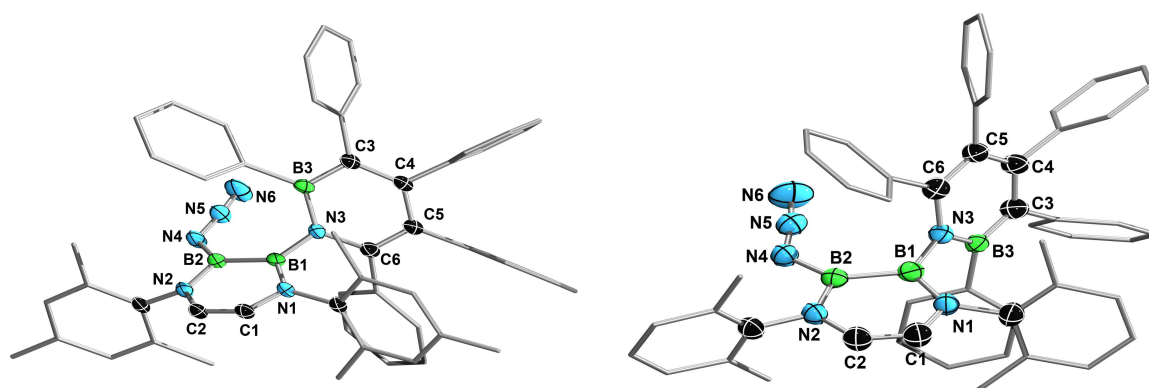
Eine genaue Analyse der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der gelben Reaktionslösungen offenbart hierbei nähere Details über den Reaktionsverlauf. Wie aus den Signalen der Diazadiborinrückgratprotonen hervorgeht, werden mindestens zwei verschiedene Spezies mit unsymmetrischem Substitutionsmuster des  $\text{B}_2\text{N}_2\text{C}_2$ -Rings gebildet (Abbildung 42, links). Durch kurzes Erhitzen der Reaktionsmischung reduziert sich der Signalsatz auf zwei Dubletts, was einer einzigen unsymmetrischen Spezies entspricht (Abbildung 42, rechts). Nach Aufarbeitung können die beiden 1,2-Azaborininy-1,4,2,3-diazadiborine **62** ( $\text{Ar} = \text{Mes}$ ) und **63** ( $\text{Ar} = \text{Xyl}$ ) als farblose, kristalline Feststoffe isoliert werden. Das NMR-spektroskopisch beobachtete Intermediat konnte bisher nicht identifiziert werden. Die verbleibende Azidgruppe in **62** und **63** reagiert auch bei Zugabe eines Überschusses an PPB vermutlich aus sterischen Gründen nicht.



**Abbildung 42:** Auszug aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionskontrolle von **63** vor (links) und nach dem Erhitzen (rechts).

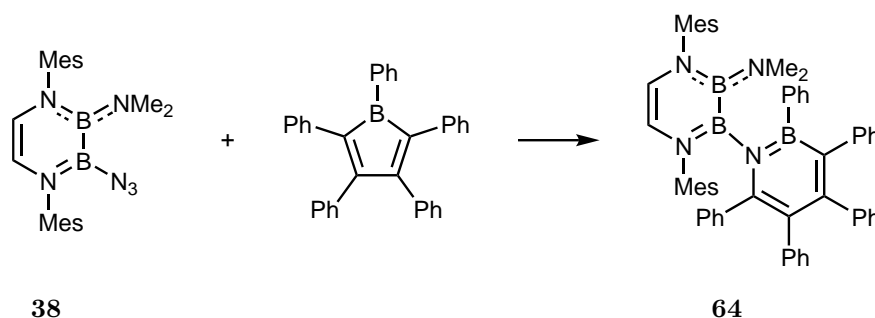
Obwohl alle drei Borzentren von **62** und **63** chemisch und magnetisch nicht äquivalent sind, wird in den  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren jeweils nur eine breite Resonanz bei 35.9 ppm beobachtet. Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Parameter von **62** und **63** sind unauffällig und stehen im Einklang mit der Gegenwart von 1,2-Azaborininen<sup>[55]</sup> bzw. Diazadiborininen. Die Rückgratprotonen der Diazadiborinfragmente werden hierbei je als zwei Dubletts mit ausgeprägtem Dacheffekt bei 5.42 und 5.39 ppm (**62**) bzw. 5.42 und 5.39 ppm (**63**) mit Kopplungskonstanten von 5.0 Hz detektiert.

Für beide Reaktionsprodukte **62** und **63** können die Molekülstrukturen im Festkörper bestimmt werden, wobei die Qualität des erhaltenen Datensatzes von **63** für die Diskussion der Bindungsparameter nicht ausreicht und daher nur als Strukturbeleg dient (Abbildung 43). Die  $B_2N_2C_2$ - und  $BNC_4$ -Ringebenen von **62** sind mit einem Winkel von  $72.2^\circ$  deutlich gegeneinander verdreht, was auf die Abwesenheit von signifikanten  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den beiden Heterocyclen hindeutet. Dies spiegelt sich auch in der B1–N3-Bindungslänge von  $1.508(2)$  Å wider, die sich in der Größenordnung einer leicht verkürzten BN-Einfachbindung befindet,<sup>[205]</sup> was vermutlich auch dadurch bedingt ist, dass das Stickstoffatom N3 bereits eine ausgeprägte und für typische 1,2-Azaborinine  $\pi$ -Wechselwirkung mit B3 innerhalb der 1,2-Azaborinineinheit eingeht ( $1.432(2)$  Å).<sup>[55,57,67,273]</sup> Die weiteren Bindungsparameter des 1,4,2,3-Diazadiborinfragments werden durch die Insertion des  $\alpha$ -Stickstoffatoms in das Borol nicht weiter beeinflusst und entsprechen annähernd denen des Startmaterials **19**. Alle drei Boratome sind mit Winkelsummen von  $360^\circ$  trigonal-planar koordiniert. Eine deutliche Abweichung zu anderen 1,2-Azaborininen zeigt sich indes in den B3–C3 ( $1.505(2)$  Å) und C3–C4-Bindungslängen ( $1.388(2)$  Å), die signifikant länger bzw. kürzer sind als z. B. im Hexaphenyl-1,2-azaborinin ( $1.461(4)$  Å bzw.  $1.457(4)$  Å).<sup>[55]</sup> Auch die Planarität der 1,2-Azaborinineinheit von **62** ist im Vergleich zu Hexaphenyl-1,2-azaborinin etwas geringer. Während der C3–C4–C5–C6-Torsionswinkel von **62** ( $-5.5^\circ$ ) nahezu identisch mit dem entsprechenden Winkel im Hexaphenyl-1,2-azaborinin ist, beträgt der C3–B3–N3–C6-Winkel ( $-8.9^\circ$ ) von **62** annähernd das doppelte ( $4.94^\circ$ ).<sup>[55]</sup> Die Bindungssituation in **62** liegt somit zwischen der von Hexaphenyl-1,2-azaborinin und **VI**, welches von *Braunschweig* durch Umsetzung von einem 2-Azido-1,3,2-diazaborol mit PPB erhalten wurde.<sup>[58]</sup>



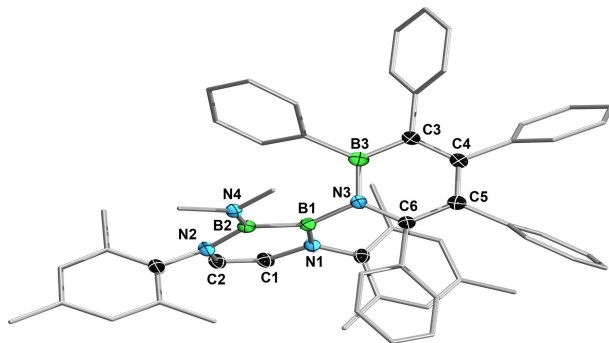
**Abbildung 43:** Molekülstrukturen von **62** (links) und **63** (rechts) im Festkörper. Die asymmetrische Einheit von **63** enthält ein Molekül Et<sub>2</sub>O, welches stark fehlgeordnet ist. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind das Lösungsmittelmolekül, die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Bindungsparameter für **63** können aufgrund der unzureichenden Qualität der erhaltenen Daten nicht diskutiert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **62**: B1–B2 1.687(2), B2–N2 1.421(2), C2–C1 1.331(2), N1–B1 1.426(2), B1–N3 1.508(2), N3–B3 1.434(2), B3–C3 1.505(2), C3–C4 1.388(2), C4–C5 1.426(2), C5–C6 1.404(2), C6–N3 1.400(2), B2–N4 1.463(2), N4–N5 1.229(2), N6–N5 1.133(2), N2–B2–B1 116.0(1), N4–B2–B1 129.6(1), N2–B2–N4 114.0(1), B2–B1–N1 114.0(1), B2–B1–N3 127.3(1), N1–B1–N3 118.7(1), C3–B3–N3 117.7(1), N3–B3–C<sub>aryl</sub> 120.4(1), C3–B3–C<sub>aryl</sub> 121.9(1), N4–N5–N6 173.0(2), N1–C1–C2–N2 0.7(2), N2–B2–B1–N1 1.6(2), C3–C4–C5–C6 –5.5(2), C3–B3–N3–C6 –8.9(2), Ebene(N1–C1–C2–N2–B1–B1) zu Ebene (N3–B3–C3–C4–C5–C6) 72.2.

Neben den beiden Diaziden **19** und **20** wird auch das Monoazidodiboran(4) **38** mit PPB umgesetzt (Schema 70). Hier sollte nach erfolgreicher Reaktion die Möglichkeit bestehen, das erhaltene Produkt an der NMe<sub>2</sub>-Gruppe weiter zu funktionalisieren. Entgegen den vorherigen Beobachtungen findet hier jedoch bei Raumtemperatur keinerlei Reaktion statt. Erst beim Erwärmen auf 80 °C wird die Entfärbung der blauen Reaktionsmischung beobachtet, wobei die <sup>11</sup>B-NMR-Reaktionskontrolle einen quantitativer Umsatz anzeigt. Nach Aufarbeitung wird das 1,2-Azaborinyl-1,4,2,3-diazadiborin **64** als farbloses kristallines Material erhalten. Die höhere Reaktionstemperatur ist vermutlich auf den sterischen Einfluss der NMe<sub>2</sub>-Gruppe und damit verbundene sterische Abschirmung der Azidfunktion zurückzuführen. Auch das Azaborin **64** zeigt im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum lediglich eine einzelne sehr breite Resonanz bei 33.3 ppm, deren chemische Verschiebung vergleichbar zu **62** und **63** und anderen in der Literatur bekannten 1,2-Azaborininen ist.<sup>[55,57,58,274]</sup>



**Schema 70:** Umsetzung von **19** und PPB zum 1,2-Azaborin **64**.

Die Molekülstruktur von **64** im Festkörper ähnelt stark der von **62**. So sind die beiden heterocyclischen Sechsringe auch in **64** mit  $75.2^\circ$  stark gegeneinander verdreht, was erneut nur eine sehr geringe elektronische Kommunikation der beiden  $\pi$ -Systeme miteinander vermuten lässt. Dementsprechend ist die B1–N3-Bindung (1.522 Å) wiederum als leicht verkürzte BN-Einfachbindung zu klassifizieren.<sup>[205]</sup> Die Ringe selbst zeigen in **64** annähernd identische Torsionswinkel und Bindungslängen wie in **62**.



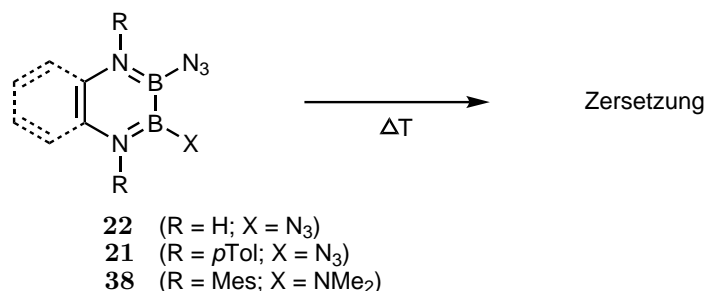
**Abbildung 44:** Molekülstruktur von **64** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **64**: B1–B2 1.713(3), N1–B1 1.424(3), N3–B1 1.522(3), B2–N2 1.464(3), B2–N4 1.427(3), N3–B3 1.429(2), B3–C3 1.478(3), C3–C4 1.402(2), C4–C5 1.419(2), C5–C6 1.419(3), C6–N3 1.409(2), N3–B1–B2 128.4(2), B2–B1–N1 116.3(2), N1–B1–N3 115.2(2), B1–B2–N4 126.6(2), N4–B2–N2 120.8(2), N2–B2–B1 112.4(2), N3–B3–C3 118.3(2), N3–B3–C<sub>aryl</sub> 120.1(2), C3–B3–C<sub>aryl</sub> 121.5(2), N2–C2–C1–N1  $-1.5(3)$ , N1–B1–B2–N2  $-1.2(2)$ , C3–C4–C5–C6  $6.2(3)$ , C3–B3–N3–C6  $7.9(2)$ , Ebene(B1–B2–N2–C2–C1–N1) zu Ebene(N3–B3–C3–C4–C5–C6)  $75.2$ .

### 2.5.4 Thermisch und photolytisch induzierte Bildung transienter Iminoborane aus 2,3-Diazidodiboranen(4)

Neben der Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren und Lewis-Basen zeigen Azidoborane auch eine reichhaltige Chemie im Zusammenhang mit einer thermisch oder photochemisch induzierten Freisetzung von Distickstoff und damit einhergehender Iminoboranbildung.<sup>[3,12,22,51,275]</sup> Folgeprodukte solcher Iminoborane aus Azidodiboranen(4) konnten von *Dr. Guillaume Bélanger-Chabot* bereits bei Versuchen zur Darstellung von Azidodiboranen(4) isoliert werden (Schema 5, Seite 7).<sup>[52]</sup> Das stabile Diazidodiboran(4)  $B_2(NMe_2)_2(N_3)_2$  wurde diesbezüglich ebenfalls bereits von *Dr. Guillaume Bélanger-Chabot* untersucht. Zwar konnte die Freisetzung von Distickstoff *via*  $^{14}N$ -Spektroskopie nachgewiesen werden, die untersuchten Reaktionen erwiesen sich jedoch als äußerst unselektiv und waren Vermutlich mit BB-Bindungsspaltung verbunden.<sup>[239]</sup>

Die erhöhte Sterik und bessere kinetische Stabilisierung der Borzentren sollte für Diazidodiazadiborane einen deutlich selektiveren Reaktionsverlauf ermöglichen. Für Diazidobenzodiazadiborin **22** werden jedoch ähnliche Beobachtungen gemacht wie für  $B_2(NMe_2)_2(N_3)_2$ . Ab einer Temperatur von  $100^\circ C$  findet in Lösung eine Reaktion statt und

im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum werden Resonanzen bei 26.2 und 23.0 ppm detektiert, deren chemische Verschiebungen vergleichbar mit denen der Pyrolysereaktion von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{N}_3)_2$  sind.<sup>[239]</sup> Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt eine Vielzahl an undefinierten Signalen im Bereich von 7.14 bis 6.76 ppm, die nicht näher zugeordnet werden können. Zudem können die N–H-Protonen des Rückgrats nicht mehr detektiert werden, was zusammen genommen auf Zersetzung hindeutet. Wird **22** in einem verschlossenen Glasrohr mit einer Lötlampe erhitzt, kommt es zu einer schlagartigen Deflagration unter Flammenbildung. Der verbleibende braune Rückstand kann zu einem geringen Teil mit Benzol extrahiert werden, wobei ähnliche Signalsätze wie bei der thermischen Umsetzung bei 100 °C in Lösung erhalten werden (Schema 71). Ähnlich unselektiv verlaufen die Pyrolysereaktionen für **21** und **38**. Wie bei **22** sind in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren jeweils Signale bei 24.2 und 19.1 ppm (**21**) bzw. 27.1 ppm (**38**) zu erkennen, die nicht zugeordnet werden können. Auch die entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen wiederum einen unselektiven Reaktionsverlauf, vermutlich unter Zersetzung von **21** und **38** an.

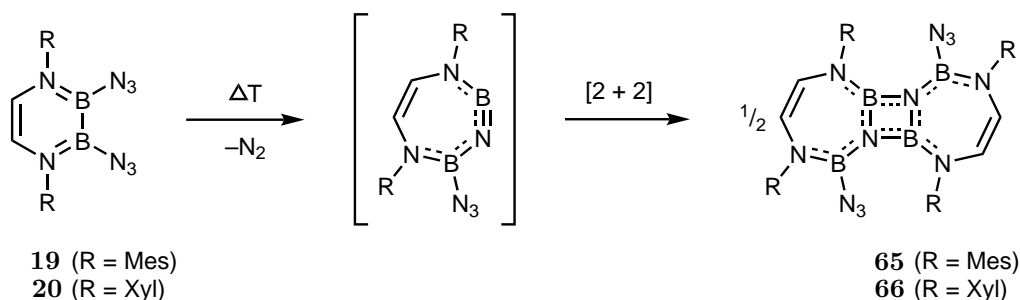


**Schema 71:** Pyrolyse von **21**, **22** und **38** unter Zersetzung.

Eine überraschend selektive Pyrolyse wird indes für die beiden, sterisch anspruchsvolleren Diazidodiazadiborinine **19** und **20** beobachtet (Schema 72), welche sowohl bei 150 °C in Mesitylen, als auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden kann. Bei letzterer Methode wird das Diazid als Feststoff in ein dünnes Schlenkrohr eingewogen, die Apparatur unter Vakuum gesetzt und der Feststoff mit einer Heißluftpistole im statischen Vakuum zügig erhitzt. Kurz nach dem Schmelzen des Feststoffs wird eine schlagartige Gasfreisetzung beobachtet. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des erhaltenen beigen Rückstands deutet jeweils die selektive Bildung einer einzigen neuen Spezies an. Nach Aufarbeitung können die beiden Diazadiboretidine **65** (Ar = Mes) und **66** (Ar = Xyl) in Ausbeuten von 80% bzw. 42% isoliert werden. Diese stellen formal das Dimerisierungsprodukt eines kurzlebigen, cyclischen Iminoborans dar, welches zunächst durch Abspaltung von Distickstoff gebildet wird.<sup>[22,51]</sup> Bemerkenswert ist, dass unter diesen Bedingungen pro Molekülhälfte eine Azidfunktion in **65** und **66** erhalten bleibt, welche auch durch Temperaturen weit über 150 °C nicht zur Reaktion gebracht werden kann. Beide Spezies können auch durch Bestrahlung von **19** und **20** in Lösung mit einer Quecksilberdampfampe generiert werden. Hierbei muss jedoch die Reaktionszeit kurz gehalten werden (ca. 45 min), da es sonst

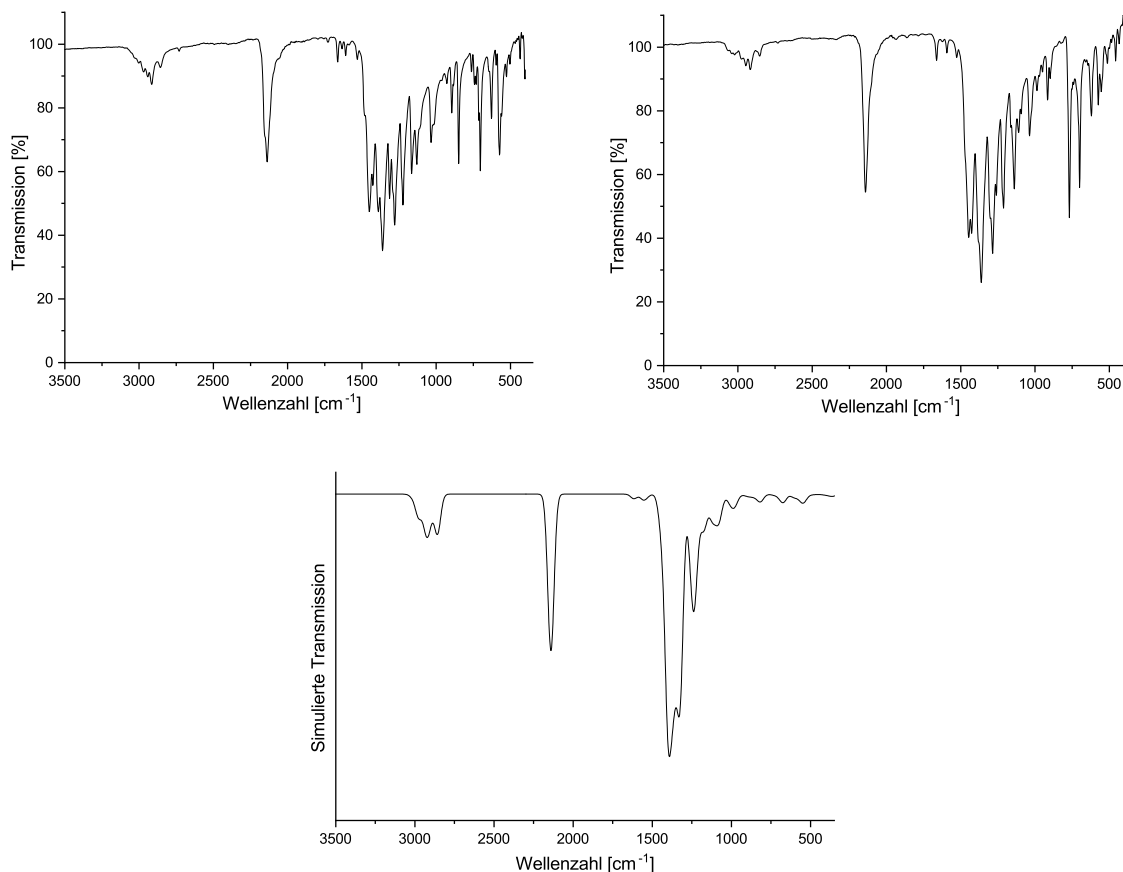


zur Bildung weiterer, undefinierter Nebenprodukte kommt. Da die Selektivität bei dieser Methode deutlich geringer ist, ist die Pyrolyse die Methode der Wahl für die Darstellung von **65** und **66**. Die transienten Iminoborane gehören mit ihren NBN-Gerüst zur seltenen Gruppe der borylierten Iminoborane<sup>[52,276,277]</sup> und stellen die ersten Beispiele für Borylimino(amino)borane dar. Die Dimerisierungsprodukte **65** und **66** besitzen einen zentralen 1,3,2,4-Diazadiboretidinring, welcher von zwei Borepinsystemen flankiert ist. Obwohl Borepine seit langem bekannt sind,<sup>[66,278–281]</sup> wurde bisher von keinem NBNBN-Derivat berichtet. Verwandte BN-haltige Siebenringe sind z. B. durch Ringerweiterungsreaktionen von Borolen zugänglich.<sup>[56,61]</sup> Eine vergleichbare Cyclisierungsreaktion wurde auch von *Bettinger* bei der Thermolyse von 9-Azido-9-borfluoren beobachtet, bei der ebenfalls ein kurzlebiges, cyclisches Iminoboran durchlaufen wird.<sup>[282]</sup> Auch die zentrale Diazadiboretidineinheit von **65** und **66** kann als etwas Besonderes betrachtet werden, da es nur wenige strukturell aufgeklärte Beispiele zu dieser Verbindungsklasse gibt.<sup>[16,18,20,52,283–287]</sup>



**Schema 72:** Pyrolyse der Diazide **19** und **20** zu den polycyclischen Diazadiboretidinen **65** und **66**.

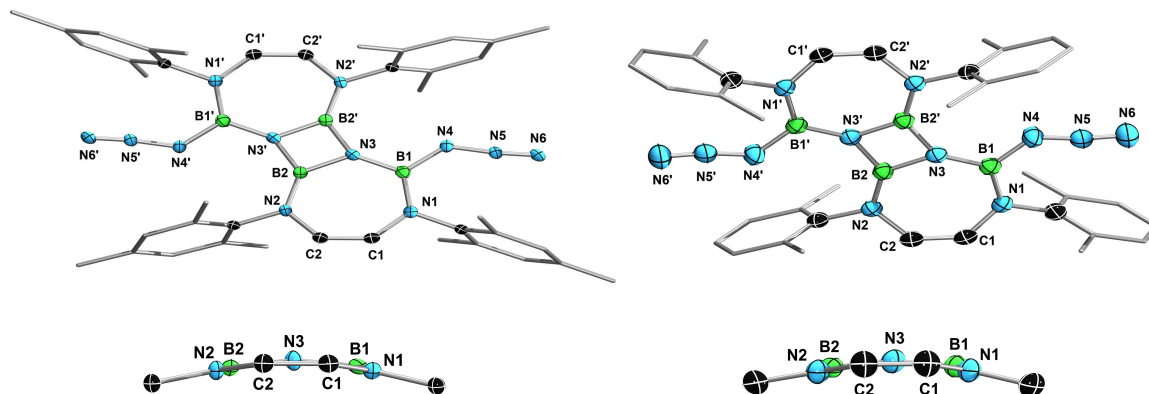
Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von **65** und **66** werden jeweils zwei Resonanzen bei 29.1 und 22.2 ppm beobachtet, wobei Erstere dem Diboretidin-Boratom zugeordnet werden kann.<sup>[285,287]</sup> Die Azid-substituierten Boratome (22 ppm) von **65** und **66** besitzen eine ähnliche chemische Verschiebung wie das verwandte 1,3-Diaryl-2-azido-1,3,2-diazaborol (18.9 ppm).<sup>[58]</sup> Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **65** und **66** sind unauffällig und alle Resonanzen werden in den zu erwartenden Bereichen detektiert. Die Rückgratprotonen der Borepine zeigen ähnlich wie die unsymmetrisch substituierten Diazadiborinine zwei Doublets in einem Bereich von 4.58 bis 4.27 ppm mit Kopplungskonstanten von ca. 8.5 Hz. Die IR-Spektren von **65** und **66** sind nahezu identisch und zeigen jeweils eine starke Bande bei 2138 cm<sup>-1</sup> (**65**) bzw. 2141 cm<sup>-1</sup> (**66**), welche charakteristisch für die asymmetrische Streckschwingung des N<sub>3</sub>-Restes ist (Abbildung 45).<sup>[23,32–34,246,249]</sup> Die Lage dieser Banden wurde für **65** durch Frequenzberechnungen von *Dr. Felipe Fantuzzi* verifiziert (Abbildung 45, unten).



**Abbildung 45:** IR-Spektren von **65** (oben links), **66** (oben rechts) und das simulierte IR-Spektrum für **65** (unten).

Eine mögliche Ursache für die hohe thermische Stabilität der verbleibenden Azidfunktionen von **65** und **66** kann aus den Festkörperstrukturen abgeleitet werden. Wie aus Abbildung 46 ersichtlich ist, werden diese äußerst effektiv durch die anspruchsvollen Arylreste abgeschirmt, wobei der durchschnittliche Abstand der drei Stickstoffatome zu den Mittelpunkten der umschließenden Aromaten lediglich  $3.54 \text{ \AA}$  (**65**) bzw.  $3.61 \text{ \AA}$  (**66**) beträgt. Hierbei sind die Arylreste mit Torsionswinkeln von durchschnittlich  $88^\circ$  annähernd orthogonal zu den  $B_2N_3C_2$ -Ringen angeordnet. In beiden Fällen ist das Rückgrat des Borepins mit Torsionswinkeln von  $0.0(1)^\circ$  (N1–C1–C2–N2) planar. Die leichte Verzerrung des Siebenrings spiegelt sich indes in den NBNBN-Einheiten mit Torsionswinkel von  $13^\circ$  (N1–B2–N3–B2) und  $16^\circ$  (B1–N3–B2–N2) wieder, was zu der leichten Wannenform führt (Abbildung 46, unten). Der hohe Grad an Planarität der  $B_2N_3C_2$ -Systeme ist in der vollständigen  $sp^2$ -Hybridisierung aller an den drei Ringen beteiligten Atome begründet, wodurch ein ausgedehntes  $\pi$ -System ermöglicht wird. Die Hybridisierung zeigt sich auch in den Winkelsummen der Boratome, die mit  $360^\circ$  trigonal-planar koordiniert sind. Die N1–B1- und die N3–B1-Bindungen sind annähernd gleich lang ( $1.422(2) \text{ \AA}$ ) und liegen im Bereich von BN-Doppelbindungen.<sup>[205]</sup> Beide Stickstoffatome tragen somit gleichermaßen zur elektronischen Absättigung von B1 bei. Demnach ist natürlich das Vermögen von N3 zur Ausbildung von  $\pi$ -Wechselwirkungen zum zweiten Borzentrum des Bore-

pinrings B2 deutlich vermindert, weshalb die B2–N3-Bindungen signifikant länger sind ( $\varnothing = 1.471(2)$  Å). Im Gegensatz dazu zeigen die kurzen B2–N2-Abstände ( $\varnothing = 1.398(2)$  Å) starke  $\pi$ -Wechselwirkungen und Doppelbindungscharakter an.<sup>[205]</sup> Die B1–N4-Bindungen sind mit durchschnittlich 1.449(3) Å mit denen der Startmaterialien **19** und **20** vergleichbar und somit im erwarteten Bereich.<sup>[246]</sup>



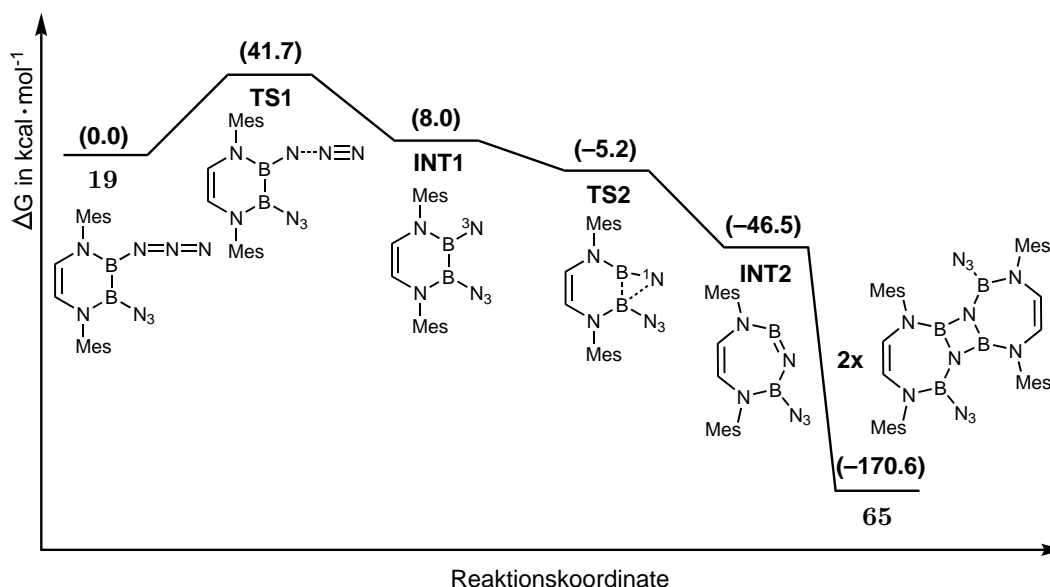
**Abbildung 46:** Molekülstrukturen von **65** (links) und **66** (rechts) im Festkörper, mit jeweils einer alternativen Ansicht des  $B_2N_3C_2$ -Rings (unten). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Symmetrieäquivalente Positionen von **65** und **66** ( $-x+1, -y+1, -z+1$ ) sind mit ' gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **65**: B1–N1 1.421(2), B1–N4 1.441(2), N3–B1 1.421(2), C1–C2 1.326(2), N2–B2 1.396(2), B2–N3 1.469(2), N4–N5 1.230(4), N5–N6 1.133(5), B2–N3' 1.463(2), B2–B2' 1.953(3), N3–B1–N1 122.6(1), N1–B1–N4 121.4(4), N4–B1–N3 115.9(4), N3–B2–N3' 96.4(1), N3–B2–N2 135.2(1), N2–B2–N3' 128.4(1), N4–N5–N6 171(2), B2–N3–B2' 83.6(1), N3–B2–N3' 96.4(1), B2–N3–B2'–N3' 0.0(1), N1–C1–C2–N2  $-0.1(3)$ , N1–B2–N3–B2 14.7(3), B1–N3–B2–N2  $-17.6(3)$ , Ebene(B1–N1–C1–C2–N2–B2–N3) zu Aryl-N1 86.2, Ebene(B1–N1–C1–C2–N2–B2–N3) zu Aryl-N2 88.0. Für **66**: N1–B1 1.423(2), N3–B1 1.423(2), B1–N4 1.457(3), B2–N3 1.472(2), N2–B2 1.399(2), C1–C2 1.327(2), N4–N5 1.212(2), N5–N6 1.125(2), B2–N3' 1.462(2), B2–B2' 1.954(3), N2–B2–N3 128.3(2), N3–B2–N3' 96.5(1), N3'–B2–N2 135.2(2), N3–B1–N1 122.0(2), N1–B1–N4 122.0(2), N4–B1–N3 116.0(2), N4–N5–N6 171.0(2), B2–N3–B2' 83.5(1), N3–B2–N3' 96.5(1), B2–N3–B2'–N3' 0.0(1), N1–C1–C2–N2 0.0(2), N1–B2–N3–B2  $-12.5(2)$ , B1–N3–B2–N2 13.2(3), Ebene(B1–N1–C1–C2–N2–B2–N3) zu Aryl-N1 86.4, Ebene(B1–N1–C1–C2–N2–B2–N3) zu Aryl-N2 89.7.

Die CC-Bindungen im Rückgrat sind mit 1.327(2) Å nach wie vor im Bereich klassischer CC-Doppelbindungen.<sup>[204]</sup> Die Bindungslängen in den Azidresten (**65**: 1.230(4) Å, 1.133(5) Å; **66**: 1.212(2) Å, 1.125(2) Å) sowie die N4–N5–N6-Winkel von 171° sind ebenso vergleichbar mit den Bindungsparametern von **19** bzw. **20** und entsprechen den Werten in der Literatur.<sup>[204,246–248]</sup> Wird die Bindungssituation der zentralen Diazadiboretidin-Fragmente betrachtet, so ist von der Gegenwart leicht delokalisierten  $\pi$ -Systeme auszugehen. Die B2–N3- und B2–N3'-Bindungen sind alle sehr ähnlich ( $\varnothing = 1.467(2)$  Å) und weisen gewissen Doppelbindungscharakter auf. Sie sind somit vergleichbar mit denen, wie sie in Diazadiboretidinen mit Bor-gebundenen Aminosubstituenten gefunden werden.<sup>[285,287]</sup> Wie bei den meisten Diazadiboretidinen ist der  $B_2N_2$ -Ring planar,<sup>[20,52,285,288]</sup> wobei hier das  $tBu_4B_2N_2$  (**I**) als Ausnahme genannt werden muss. Bei diesem führt die sterische Überfrachtung durch die vier benachbarten *tert*-Butylgruppen zu einer leichten Verzerrung.<sup>[20]</sup>

Die Bindungswinkel im Diazadiboretidinring von **65** ( $83.6^\circ$  und  $96.4^\circ$ ) bzw. **66** ( $83.5^\circ$  und  $96.5^\circ$ ) decken sich mit den Befunden anderer 1,3,2,4-Diazadiboretidine wie z. B. **IIIa**.<sup>[18,52,287]</sup>

### 2.5.5 Quantenmechanische Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der Bildung von **65**

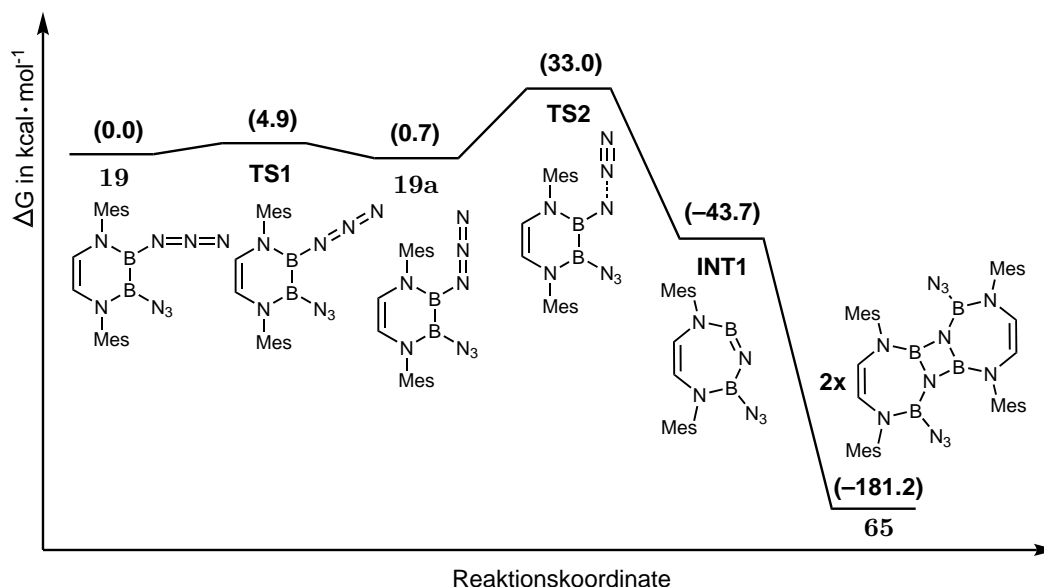
Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Bildung der Diazadiboretidine **65** und **66** wurden in Zusammenarbeit mit *Dr. Felipe Fantuzzi* quantenchemische Rechnungen durchgeführt (Methode: B3LYP/6-311++G\*\*//B3LYP/6-31+G\*), wobei die Bildung von **65** aus **19** als Modellsystem herangezogen wurde. Zunächst lag es nahe, von einer typischen Azidreaktivität auszugehen, die über eine Nitrenstufe verläuft (Abbildung 47).



**Abbildung 47:** Möglicher Reaktionspfad für die Bildung von **65** aus **19** über Triplettnitren ( $^3\text{N}$ ). Die Insertion des Nitrenstickstoffatoms in den Ring findet aus einem Singulettzustand ( $^1\text{N}$ ) statt.

Somit wird vermutlich im ersten Schritt über eine Aktivierungsbarriere von  $42.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  Distickstoff aus **19** freigesetzt und das Triplettnitren **INT1** erhalten, welches energetisch  $8.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  über **19** liegt. Die Freisetzung von Distickstoff ist hierbei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Umsetzung, da der weitere Verlauf der Reaktion nahezu barrierefrei abläuft. Der nächste Schritt besteht aus der Insertion des Nitrens in die BB-Bindung über einen Übergangszustand **TS2** mit Singulettcharakter. Dies führt zur Bildung des Iminoborans **INT2**. Zuletzt erfolgt die Dimerisierung von zwei Iminoboranen zum Diazadiboretidin **65** mit einer Energiebilanz von  $-170.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  (bezogen auf die Freisetzung von zwei Äquivalenten Distickstoff).

Ein zweiter, Nitren-freier Mechanismus konnte ebenso aufgefunden werden. Bei diesem findet zunächst eine Änderung der Konformation von **19** statt, in der sich eine Azidgruppe in Richtung des aromatischen Restes orientiert (**19a**). Die beiden Konformere unterscheiden sich energetisch um lediglich  $0.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Aus **19a** findet die Freisetzung von Distickstoff statt, welche mit einer Aktivierungsbarriere von  $33.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  auch hier den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Die Insertion des verbleibenden Stickstoffatoms in die BB-Bindung verläuft hierbei konzertiert zur Freisetzung von Distickstoff ab und führt zur Bildung des Iminoborans **INT1**. Dieses dimerisiert letztendlich barrierefrei zum Diazadiboretidin **65** mit einer Gesamtenergiebilanz von  $-181.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Abbildung 48).



**Abbildung 48:** Alternativer, Nitren-freier Reaktionspfad für die Bildung von **65** aus **19**.

Beiden Mechanismen ist gemein, dass eine sehr hohe Aktivierungsbarriere überwunden werden muss, was sich mit den experimentell beobachteten hohen Reaktionstemperaturen deckt. Da die Aktivierungsbarriere für den Nitren-freien Mechanismus um  $8.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  niedriger liegt, deutet dies darauf hin, dass bei der Bildung von **65** vermutlich keine Nitrenstufe durchlaufen wird.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die dargestellten Diazidodiazadiborinine eine reichhaltige Chemie aufweisen. So reagieren sie mit NHCs zu metastabilen Addukten, welche je nach Art des Diazadiborinins unter thermischer Belastung zu Staudinger-artigen Produkten führen oder zu Diazaborolen mit intakter BB-Einheit umlagern. Weiterhin reagieren die Azidodiazadiborinine in bekannter Weise mit PPB unter Freisetzung von  $\text{N}_2$  zu 1,2-Azaborininen. Bei der thermischen oder photochemischen Belastung der Diazidodiazadiborinine **19** und **20** werden polycyclische Systeme gebildet, die formal der Dimerisierung von cyclischen Iminoboranen entsprechen. Weiterhin konnten zwei mögliche Mechanismen zu Bildung der polycyclischen Moleküle **65** und **66** aufgeklärt werden.

## 2.6 Reaktivität von 2,3-Dihydro-1,4,2,3-diazadiborinin XIX gegenüber Lewis-Basen

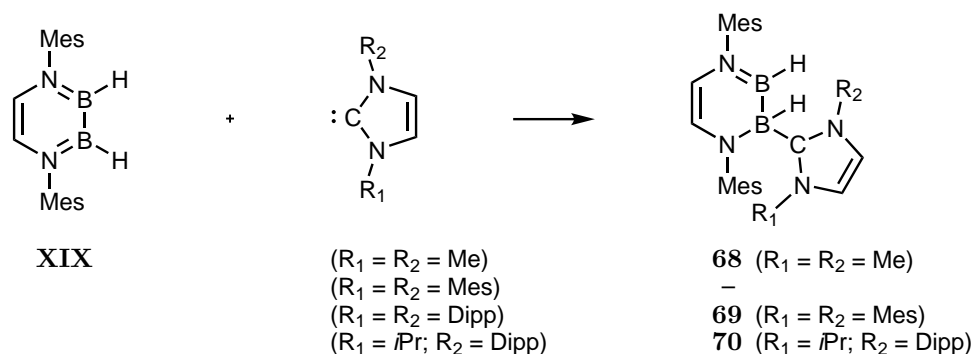
Auszüge dieses Kapitels wurden bereits in *B–B Cleavage and Ring-Expansion of a 1,4,2,3-Diazadiborinine with N-Heterocyclic Carbenes* veröffentlicht.<sup>[289]</sup>

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, lässt sich das Diaminodiazadiborinin **XVII** quantitativ in die entsprechende 2,3-Dihydrospezies **XIX** überführen. Dieses Molekül ist thermisch stabil, geht unter UV-Bestrahlung jedoch eine Ringverkleinerungsreaktion zum 1,3,2-Diazaborol **XXI** ein, wobei formal eine BH-Einheit verloren geht. Ist während der Bestrahlung eine Lewis-Base wie  $\text{PEt}_3$  anwesend, bleibt die BB-Bindung hingegen erhalten und es wird das Diboran(5) **XXII** erhalten, ohne dass die Bildung einer Adduktspezies des Diazadiborinins beobachtet wird (Schema 25, Seite 22).<sup>[165]</sup>

Es sollte jedoch auch möglich sein, die trigonal-planaren Boratome in **XIX** durch Koordination einer Lewis-Base zu quaternisieren. Zu Beginn soll die Reaktivität gegenüber einer sterisch weniger anspruchsvollen Phosphanbase als  $\text{PEt}_3$  überprüft werden. Hierzu wird **XIX** mit einem Überschuss an  $\text{PMe}_3$  umgesetzt, wobei im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ausschließlich das Signal des Startmaterials **XIX** bei 45.1 ppm zu beobachten ist. Die Bestrahlung der Probe mit einer Quecksilberdampfampe über Nacht führt zur quantitativen Bildung des Diborans(5) **67**, welches im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 31.8 ppm für das dreifachkoordinierte und eine bei –39.4 ppm für das vierfach koordinierte Boratom zeigt. Diese chemischen Verschiebungen sind mit denen von **XXII** vergleichbar (33.0 und –45.5 ppm).<sup>[165]</sup> Es scheint also, dass Trialkylphosphane nicht dazu in der Lage sind, an das Diazadiborinin **XIX** zu koordinieren.

### 2.6.1 Reaktionen von XIX mit Carbenen

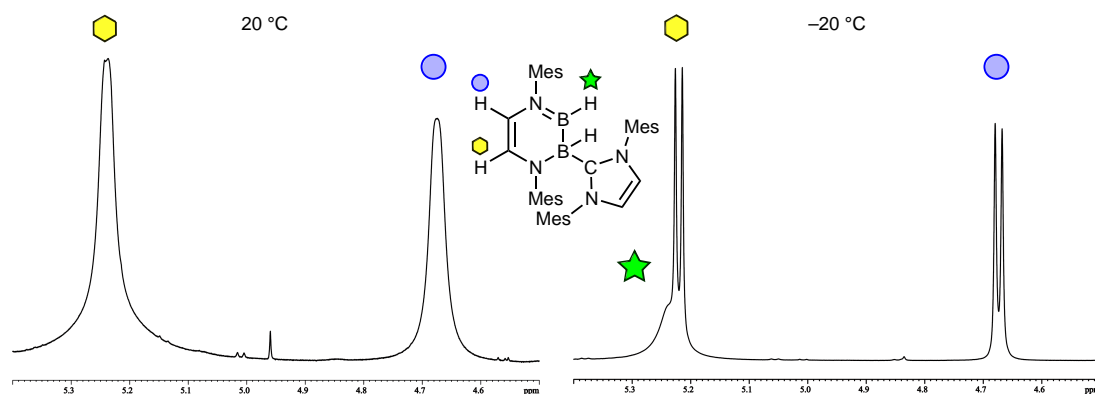
Als nächstes wird **XIX** mit stärkeren Lewis-Basen zur Reaktion gebracht. Von besonderem Interesse sind hierbei NHCs,<sup>[290,291]</sup> die eine deutlich stärkere  $\sigma$ -Donorstärke und ein höheres  $\pi$ -Akzeptorvermögen als tertiäre Phosphane aufweisen.<sup>[292]</sup> Das Dihydrodiazadiborinin **XIX** wird deshalb jeweils mit einem Äquivalent der ungesättigten NHCs IMe, IMes, IDip und IDipp*i*Pr umgesetzt (Schema 73).



**Schema 73:** Umsetzung von **XIX** mit den NHCs IMe, IMes, IDipp und IDipp*i*Pr.

Die Adduktbildung mit IMe wird durch zwei Resonanzen bei 54.2 und  $-16.8$  ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung angezeigt. Letztere kann hierbei dem vierfach koordinierten Boratom des Addukts **68** zugeordnet werden. Das Signal des dreifach koordinierten Boratoms ist im Vergleich zum Startmaterial **XIX** um  $\Delta\delta = 9.1$  ppm zu tieferem Feld verschoben.<sup>[268,293]</sup> Aufgrund der Aufhebung der Symmetrie werden die Rückgratprotonen von **68** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wieder als zwei Dubletts bei 5.65 und 5.63 ppm mit Kopplungskonstanten von jeweils 5.8 Hz beobachtet. Die Bor-gebundenen Hydride werden je als breites Signal bei 5.75 ppm für das an das dreifachkoordinierten Borzentrum und bei 3.61 ppm für das an das vierfach koordinierte Borzentrum aufgefunden. Auch das Signal der NHC-Methylprotonen ist stark verbreitert, was vermutlich auf eine erhöhte Rotationsbarriere um die BC-Achse zurückzuführen ist. Bei der Darstellung von **68** muss penibel auf kurze Reaktionszeiten geachtet werden, da das Addukt **68** ansonsten eine Folgereaktion eingeht (siehe Kapitel 2.6.2, ab Seite 102). Durch Entfernen des Lösungsmittels der Reaktionsmischung kann **68** in einer Ausbeute von 69% isoliert werden.

Auch bei der Umsetzung von **XIX** mit dem sterisch anspruchsvolleren IMes<sup>[294]</sup> werden im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionskontrolle Signale bei 54.1 und  $-16.4$  ppm beobachtet, die die Generierung des Addukts **69** nahe legen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt sich jedoch eine sehr starke Verbreiterung aller Resonanzen, was dynamisches Verhalten vermuten lässt (vgl.  $\text{B}_2\text{Pin}_2 \cdot \text{ICy}$ ).<sup>[198,295]</sup> Daher wird **69** auch bei tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch untersucht.<sup>[296]</sup> Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden bei  $-20$  °C die Resonanzen nun als scharfe Signale mit den erwarteten Aufspaltungsmustern detektiert. Dies ist in Abbildung 49 am Beispiel des Bereichs für die Rückgratprotonen von **69** dargestellt. Auf der linken Seite ist die Messung bei Raumtemperatur mit stark verbreiterten Signalen abgebildet, auf der rechten Seite ist im Gegenzug die Messung bei  $-20$  °C mit scharfen Signalen aufgezeigt. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wird bei tiefen Temperaturen eine starke Verbreiterung der Resonanzen beobachtet, was bei Hydroboranen häufig beschrieben wurde.<sup>[297]</sup> Die beobachteten Signale von **69** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum entsprechen bei  $-20$  °C somit weitestgehend denen von **68** und werden nicht weiter im Detail diskutiert. Das Addukt **69** kann analog zu **68** mit einer Ausbeute von 82% als gelben Pulvers isoliert werden.



**Abbildung 49:** Auszug aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **69** bei 20 °C (links) und –20 °C (rechts) in Toluol- $d_8$ .

Im Gegensatz zu diesen Befunden führt die Umsetzung von **XIX** mit dem sterisch noch anspruchsvolleren Carben IDip weder bei Raumtemperatur, noch bei 80 °C zu einem Umsatz. Vermutlich ist die sterische Überfrachtung in IDip zu groß, um in diesem Fall eine Adduktbildung zu ermöglichen. Für die Beurteilung des sterischen Anspruchs von Lewis-Basen wurde von *Nolan* und *Clavier* das *Prozentual verdeckte Volumen* ( $\%V_{\text{bur}}$ ) als Maß eingeführt.<sup>[294]</sup> Für dieses wird das von der Lewis-Base eingenommene Volumen bestimmt, wenn diese in einem Abstand von 2.00 Å an AuCl koordiniert ist. Das eingenommene Volumen für IMe ist mit 26.3% sehr gering und vergleichbar mit dem von  $\text{PMe}_3$ . Für IMes beträgt  $\%V_{\text{bur}}$  hingegen 36.5% und für IDip sogar 44.5% (Tabelle 3).<sup>[294]</sup>

**Tabelle 3:** Prozentual verdecktes Volumen ( $\%V_{\text{bur}}$ ) von ausgewählten Lewis-Basen an AuCl nach *Nolan* und *Clavier* bei einer Bindungslänge von 2.00 Å zwischen Metallzentrum und Carbenkohlenstoffatom.<sup>[294]</sup>

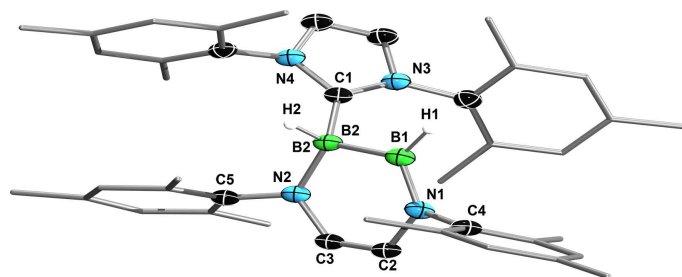
Lewis-Base	IMe	IMes	SIMes	IDip	IPr	$\text{PMe}_3$
$\%V_{\text{bur}}$	26.3	36.5	36.9	44.5	27.4	26.1

Der sterische Anspruch des unsymmetrischen NHCs IDipp*i*Pr sollte zwischen denen von IDip und IPr (1,3-Diisopropyl-1,3-dihydro-2*H*-imidazol-2-yliden;  $\%V_{\text{bur}} = 27.4\%$ ) liegen und in etwa mit dem von IMes vergleichbar sein, was wiederum die Synthese des Addukts mit **XIX** möglich erscheinen lässt. Demnach führt die Umsetzung von **XIX** und IDipp*i*Pr zur Entstehung von zwei neuen Resonanzen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei 55.2 und –15.1 ppm, die die erfolgreiche Bildung von **70** belegen (vgl. **68** und **69**). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden aufgrund der unsymmetrischen Natur des verwendeten Carbens und der Aufhebung der Symmetrie durch die Adduktbildung alle Protonengruppen als separate Resonanzen beobachtet. Die Dubletts des NHCs werden bei 6.25 und 6.19 ppm mit einer Kopplungskonstanten von jeweils 2.0 Hz beobachtet, während die Rückgratprotonen des Sechsrings bei 5.46 und 5.05 ppm mit Kopplungskonstanten von 5.8 Hz detektiert werden. Die beiden Hydride werden als breite Signale bei 5.69 und 3.22 ppm detektiert,



was den Beobachtungen bei **68** und **69** entspricht. Eine Isolierung von **70** gelingt bisher nicht.

Die Molekülstruktur von **69** kann im Festkörper bestimmt werden (Abbildung 50). Trotz der Koordination durch die Lewis-Base bleibt der zentrale  $B_2N_2C_2$ -Ring mit Torsionswinkeln von  $-3.6(2)^\circ$  ( $N1-B1-B2-N2$ ) und  $0.3(2)^\circ$  ( $N1-C1-C2-N2$ ) annähernd planar und zeigt im Vergleich zum Startmaterial **XIX** kaum strukturelle Veränderung.<sup>[165]</sup> So bleibt das Boratom B1 mit einer Winkelsumme von  $359.1^\circ$  nahezu ideal trigonal-planar koordiniert und die BB- ( $1.699(2)$  Å) und CC-Bindungen ( $1.337(2)$  Å) des Sechsrings sind im Vergleich zu **XIX** nur leicht verlängert bzw. verkürzt.<sup>[165]</sup> Sehr deutlich wird die Aufhebung der Symmetrie in **69** hingegen bei der Betrachtung der BN-Bindungen. Während die B1–N1-Bindung ( $1.408(2)$  Å) noch immer starken Doppelbindungscharakter aufweist,<sup>[264]</sup> ist die B2–N2-Bindung ( $1.570(2)$  Å) signifikant zu einer BN-Einfachbindung verlängert, was durch die Quaternisierung von B2 verursacht wird.<sup>[205]</sup> Dies wirkt sich auch auf die weiteren Bindungslängen im  $B_2N_2C_2$ -Ring aus. Die N2–C3-Bindung ist mit  $1.386(2)$  Å deutlich kürzer als die N1–C2-Bindung mit  $1.427(2)$  Å.



**Abbildung 50:** Molekülstruktur von **69** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ein Teil der Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **69**: B1–B2  $1.699(2)$ , B2–N2  $1.570(2)$ , N2–C3  $1.386(2)$ , C2–N1  $1.427(2)$ , C2–C3  $1.337(2)$ , N1–B1  $1.408(2)$ , B2–C1  $1.633(2)$ , N1–B1–B2  $119.0(1)$ , N1–B1–H1  $114.8(8)$ , H1–B1–B2  $125.3(8)$ , N2–B2–C1  $114.1(1)$ , B1–B2–N2  $110.4(1)$ , B1–B2–H2  $104.1(8)$ , H2–B2–N2  $111.1(8)$ , N1–B1–B2–N2  $-3.6(2)$ , N2–C3–C2–N1  $0.3(2)$ , C3–N2–B2–C1  $125.9(1)$ , C3–C2–N1–C4  $163.4(1)$ , C2–C3–N2–C5  $-159.44(2)$ , C2–N1–B1–H1  $-179.6(9)$ , C3–N2–B2–H2  $-119.89(9)$ .

Dieser Unterschied kann anhand der theoretisch möglichen mesomeren Grenzstrukturen von **69** erklärt werden (Abbildung 51). So sind neben **69** noch die beiden mesomeren Grenzstrukturen **69a** und **69b** denkbar. Beim Vergleich von **69** mit **69a** und **69b** ist ersichtlich, dass **69** und **69a** einen deutlich höheren Beitrag zur elektronischen Gesamtsituation leisten als **69b**. In **69** sind nur zwei entgegengesetzte Ladungen vorhanden, welche sich durch ihre direkte Nachbarschaft stabilisieren. Bei **69a** sind es zwar zwei positive und zwei negative Ladungen, doch auch hier liegen diese in einer alternierenden Abfolge vor, ohne dass es zu abstoßenden Wechselwirkungen kommt. In **69b** hingegen ist die negative Ladung an einem Kohlenstoffatom in direkter Nachbarschaft zum freien Elektronenpaar eines Stickstoffatoms lokalisiert, was zu Repulsion führt. Somit ist der Beitrag von **69b**

als eher gering einzuschätzen, was eine relativ lange N1–C2-Bindung bedingt. Die B2–C1-Bindung ist mit 1.633(2) Å im erwarteten Bereich für NHC-Diboran(4)-Addukte wie z. B.  $B_2Cat_2 \cdot IMes$  (1.645(2) Å).<sup>[195]</sup>

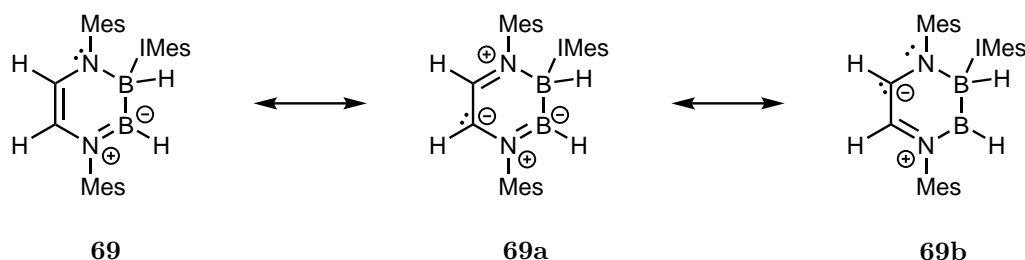


Abbildung 51: Ausgewählte mesomere Grenzstrukturen **69a** und **69b** von **69**.

In weiteren Experimenten soll der Einfluss der  $\sigma$ -Hin- und  $\pi$ -Rückbindung des Carbens auf die Umsetzung mit **XIX** untersucht werden. Hierzu wird sowohl auf NHCs mit gesättigtem Rückgrat, als auch auf cAAC zurückgegriffen. Exemplarisch für die NHCs wird die Umsetzung mit SIMes untersucht, dem gesättigten Pendant von IMes, welches einen identischen sterischen Anspruch besitzt ( $\%V_{bur} = 36.9$ ).<sup>[294]</sup> Die gesättigten NHCs zeigen hierbei ein stärkeres  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorvermögen als die ungesättigten NHCs, wobei beide Eigenschaften noch von den cAACs übertroffen werden (Abbildung 52).<sup>[298–300]</sup>

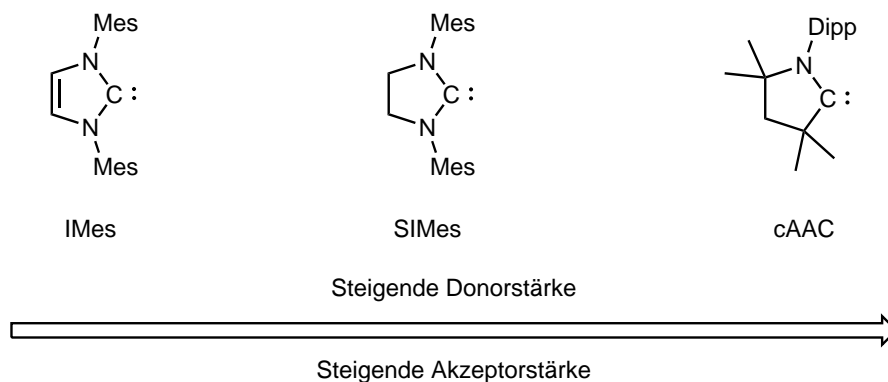
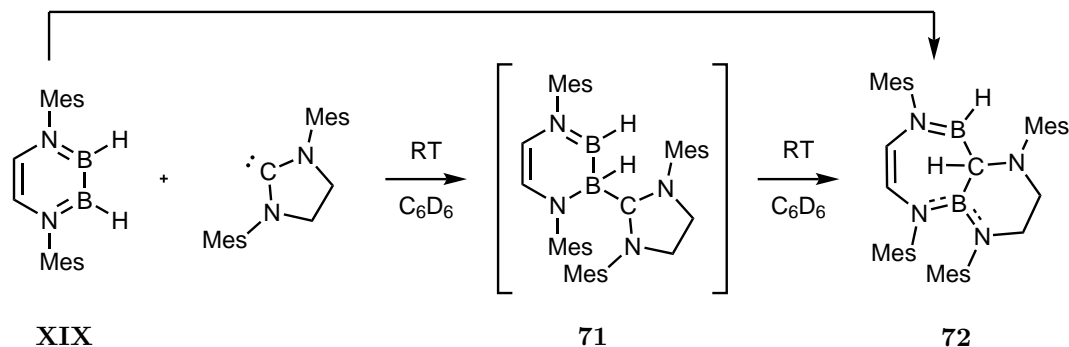


Abbildung 52: Steigende  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorstärke von Carbenen. Diese steigen von IMes über SIMes bis zum cAAC an.

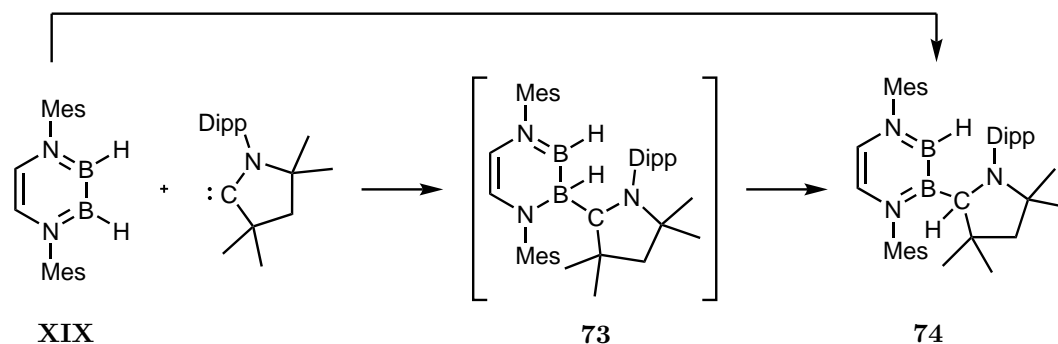
Bei der Umsetzung von **XIX** und SIMes werden im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum keine typischen Signale für ein Addukt des Typs **71** erhalten. Stattdessen werden zwei Resonanzen bei 43.5 und 31.1 ppm detektiert, welche beide im Bereich für dreifachkoordinierte Boratome liegen und vermutlich dem Umlagerungsprodukt **72** zuzuordnen sind (Schema 74). Eine ähnliche Reaktivität wurde bereits von *Marder* beschrieben. So führt die Umsetzung von HBCat mit IDip ausschließlich zur Bildung des Addukts **XXXVI**, wohingegen die Umsetzung von HBCat mit SIDip das Umlagerungsprodukt **XXXVII** ergibt (Schema 31, Seite 27).<sup>[196]</sup> Die Bildung von **72** erfolgt vermutlich über die Adduktspezies **71**, auch wenn diese NMR-

spektroskopisch nicht beobachtet werden kann. Die Ringinsertionen in das Carbengerüst werden in Kapitel 2.6.2 ausführlicher diskutiert.



**Schema 74:** Darstellung von **72** aus **XIX** und SIMes. Die Adduktspezies **71** stellt vermutlich ein Intermediat dar, welches NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden kann.

Die Umsetzung von **XIX** mit cAAC führt hingegen zu einer Spezies, mit einem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei 48.1 ppm, was für trigonal planar koordinierte Boratome spricht. Erneut ist jedoch zu vermuten, dass im ersten Schritt ein Addukt vom Typ **73** gebildet wird, welches durch einen Hydridtransfer vom vierfach koordinierten Boratom auf das Carbenkohlenstoffatom in Verbindung **74** übergeht, dem formalen Produkt einer BH-Bindungsaktivierung (Schema 75). Die große Halbwertsbreite des Signals für das Diboran(4) **74** scheint einer Überlagerung zweier separater Resonanzen ähnlicher chemischer Verschiebung zu entsprechen. Im Gegensatz zu den Tetraalkoxydiboranen(4)  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  und  $\text{B}_2\text{Pin}_2$ , bei denen die BB-Bindung durch cAAC aktiviert wird,<sup>[197]</sup> reagiert **XIX** mit cAAC eher wie HBCat unter BH-Bindungsaktivierung.<sup>[196]</sup>

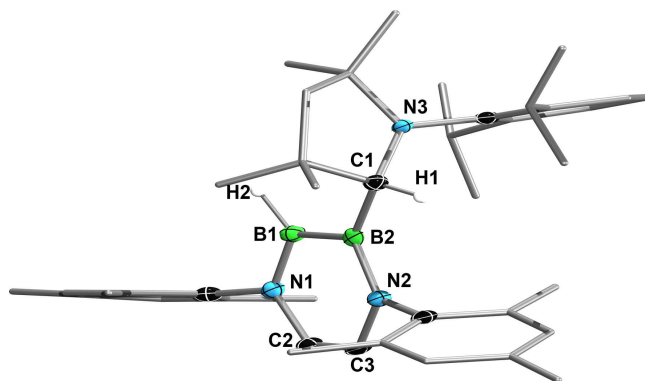


**Schema 75:** Reaktion von **XIX** mit cAAC zum Diboran(4) **74**. Das Addukt **73** wird vermutlich als Intermediat durchlaufen, kann spektroskopisch jedoch nicht beobachtet werden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist wieder die Aufhebung der Symmetrie des Diazadiborinins anhand der Aufspaltung der Rückgratprotonen zu beobachten. Diese werden bei 5.78 und 5.55 ppm jeweils als Dublett mit Kopplungskonstanten von 6.04 Hz beobachtet. Aufgrund der sterischen Überfrachtung des Systems ist keine freie Drehbarkeit um die NC-Bindungen zum Aromaten des ehemaligen cAAC-Liganden und um die des benachbarten

Mesitylrests möglich, weswegen die *ortho*-Methylgruppen dieses Mesitylrests, sowie die CH- und CH<sub>3</sub>-Protonen des Dipp-Liganden als eigene Signalsätze beobachtet werden. Die Generierung eines stereogenen Zentrums am ehemaligen Carbenkohlenstoffatom von **74** zeigt sich in den vier Signalsätzen der Methylgruppen des Rückgrats des ehemaligen cAAC-Liganden, die somit nicht mehr enantio-, sondern diastereotop sind.

Die vermutete BH-Bindungsaktivierung wird auch durch die Bestimmung der Molekülstruktur von **74** im Festkörper bestätigt (Abbildung 53). Die Torsionswinkel des planaren B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Rings ähneln mit 2.0(4)° (N1–B1–B2–N2) und 1.0(5)° (N1–C1–C2–N2) denen von **XIX** (3.1(1)° und 1.4(1)°).<sup>[165]</sup> Auch beide Boratome B1 und B2 sind weiterhin trigonal-planar koordiniert, wie aus den Winkelsummen von je 359.7° hervorgeht. Die Bindungslängen im B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Ring von **74** unterscheiden sich kaum von denen in **XIX**, was belegt, dass die Aktivierung der BH-Bindung kaum einen elektronischen Einfluss auf das Diazadiborinin-Grundgerüst hat.



**Abbildung 53:** Molekülstruktur von **74** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ein Teil der Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **74**: B1–B2 1.685(5), B2–N2 1.426(4), N1–B1 1.419(5), N2–C3 1.408(5), C2–N1 1.403(4), C2–C3 1.321(5), B2–C1 1.604(6), N1–B1–B2 116.7(3), H2–B1–N1 114(2), H2–B1–B2 129(2), B1–B2–N2 112.9(3), N2–B2–C1 120.5(3), C1–B2–B1 126.3(3), N1–B1–B2–N2 2.0(4), N2–C3–C2–N1 1.0(5).

### 2.6.2 Umlagerungen der NHC-Addukte von **XIX**

Da die Umsetzung von **XIX** mit SIMes vermutlich über das Addukt **71** als Intermediat zu dem Umlagerungsprodukt **72** führt, soll im folgenden untersucht werden, ob die Adduktspezies **68**–**70** eine analoge Ringerweiterungsreaktivität zeigen. Ein Grund für die höhere Stabilität der Addukte mit ungesättigten NHCs ist, dass die Quaternisierung des Kohlenstoffatoms eines ungesättigten NHCs zum Verlust an Aromatizität führen würden, wodurch die Aktivierungsbarriere erhöht wird.<sup>[194,196,301]</sup>

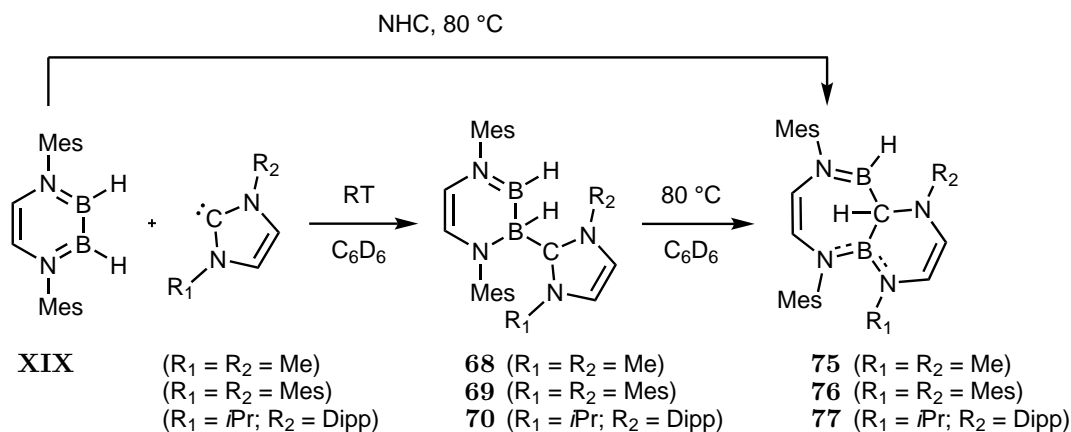
Hierzu werden die isolierten Addukte **68**–**70** oder stöchiometrische Mischungen von **XIX** und dem entsprechenden NHC in Lösung erwärmt, wobei beide Strategien zu einem identischen Reaktionsverlauf führen. In den <sup>11</sup>B-NMR-Spektren der Reaktionslösungen werden

jeweils Signale bei 43.9 und 28.4 ppm (NHC = IMe), 44.3 und 29.4 ppm (NHC = IMes) bzw. 42.7 und 26.8 ppm (NHC = IDipp*i*Pr) beobachtet, deren chemische Verschiebungen vergleichbar mit denen der Umsetzung von XIX mit SIMes zu 72 sind (Tabelle 4). Die NMR-spektroskopischen Parameter deuten somit die erfolgreiche Bildung der Umlagerungsprodukte 75 (NHC = IMe) 76 (NHC = IMes) und 77 (NHC = IDipp*i*Pr) an, wobei das zu tieferem Feld verschobene <sup>11</sup>B-NMR-Signal jeweils der B–H-Funktionalität zuzuordnen ist.

**Tabelle 4:** <sup>11</sup>B-NMR-Signale [ppm] der Umlagerungsprodukte 72 und 75–77.

Verbindung	72	75	76	77
$\delta(^{11}\text{B})$	43.5, 31.3	43.9, 28.4	44.3, 29.4	42.7, 26.8

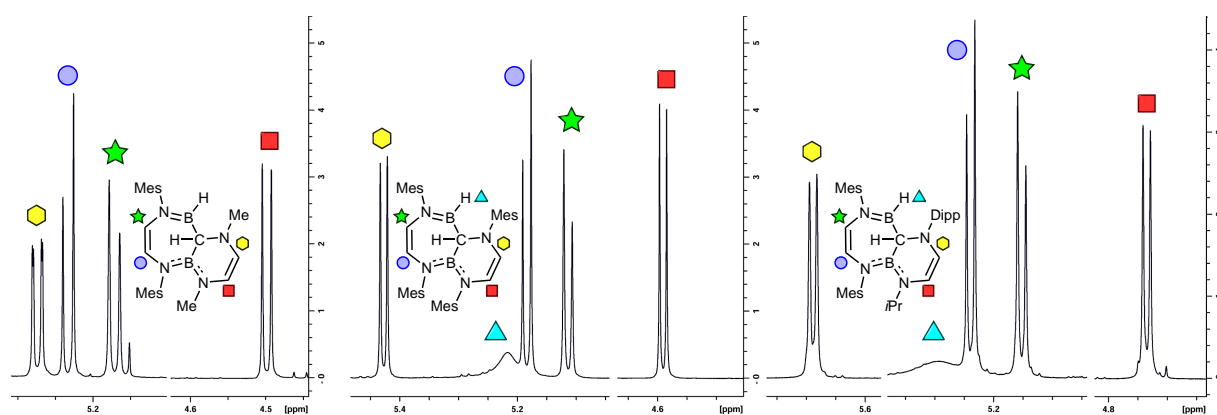
Die Verbindungen 75–77 stellen bicyclische Spezies dar, in denen je ein B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>3</sub>-Ring mit einem BN<sub>2</sub>C<sub>3</sub>-Ring über eine BC-Einheit verknüpft vorliegt (Schema 76). Formal werden diese Moleküle durch Insertion des Carbenkohlenstoffatoms in die BB-Bindung, Übertragung eines Stickstoffrestes des Carbens auf ein Boratom und Transfer dessen Hydrids auf das ehemalige Carbenkohlenstoffatom gebildet. Alternativ lässt sich diese Reaktion auch als die Insertion eines Boratoms, unter Bruch der BB-Bindung, in den Carbenring interpretieren, was z. B. auch für die NHC-Addukte von Tetraalkoxydiboranen(4) beschrieben wurde.<sup>[193,195,196]</sup> Daher können die Umlagerungen zu 75–77 als doppelte Ringerweiterungsreaktion angesehen werden.



**Schema 76:** Thermisch-induzierte Umlagerung der Addukte 68–70 zu den bicyclischen Systemen 75–77.

Die Aufhebung der Symmetrie und die durch sterische Überfrachtung verhinderte Rotation um die N–C<sub>aryl</sub>-Bindungen bedingen, dass 75–77 für alle Gruppen getrennte Resonanzen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in den zu erwartenden Bereichen zeigen. Hier soll lediglich auf den Bereich der Rückgratprotonen näher eingegangen werden, da sich dieser für die beiden Ringsysteme erwartungsgemäß unterscheidet. Die Rückgratprotonen der B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>3</sub>-Ringe werden bei 5.32 und 5.17 ppm für 75, 5.18 und 5.11 ppm für 76

bzw. 5.24 und 5.15 ppm für **77** detektiert und weisen jeweils Kopplungskonstanten von ca. 7 Hz auf. Im Gegensatz dazu sind die Resonanzen der  $\text{BN}_2\text{C}_3$ -Ringe bei 5.27 und 4.50 ppm für **75**, 5.43 und 4.60 ppm für **76** bzw. 5.69 und 4.73 ppm für **77** deutlich stärker voneinander separiert. Hierbei werden  $^3\text{J}_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von ca. 6 Hz bestimmt, wobei für **75** zusätzlich die  $^4\text{J}_{\text{HH}}$ -Fernkopplung zum Proton des Brückenkopfkohlenstoffatoms zum Teil aufgelöst werden kann ( $^4\text{J}_{\text{HH}} = 0.7$  Hz). Die Tatsache, dass diese  $^4\text{J}_{\text{HH}}$ -Kopplung überhaupt beobachtet werden kann, ist auf das rigide  $\text{H-C-N-C-H}$ -System zurückzuführen und wird auch als W-Kopplung bezeichnet.<sup>[302]</sup> Der Bereich der Rückgratprotonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung 54 dargestellt. Das Proton am ehemaligen Carbenkohlenstoffatom wird bei 2.81 (**75**), 3.63 (**76**) bzw. 3.29 ppm (**77**) detektiert und liegt damit in einem vergleichbaren Bereich wie bei **XXXVII** (3.21 ppm).<sup>[196]</sup>

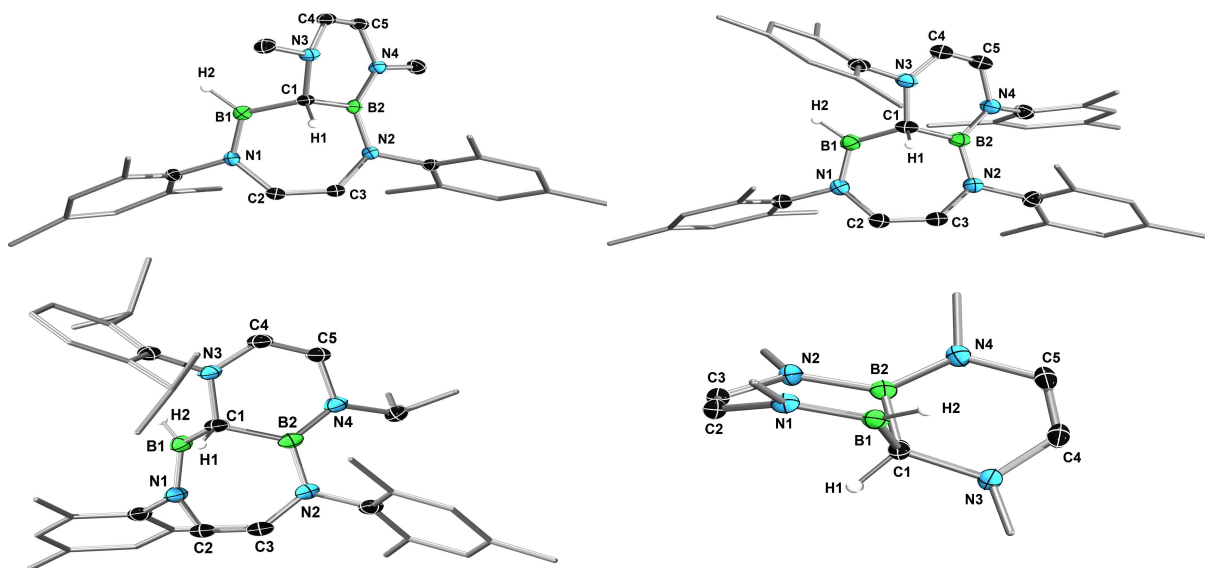


**Abbildung 54:** Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **75** (links), **76** (Mitte) und **77** (rechts).

Alle drei Ringerweiterungsprodukte **75**–**77** können im Festkörper durch Einkristallröntgenstrukturanalysen charakterisiert werden. Da sich auch die Molekülstrukturen sehr ähneln, werden im Folgenden nur die Parameter von **75** diskutiert (Abbildung 55). Die Konformation des  $\text{B}_2\text{N}_2\text{C}_3$ -Rings ist aufgrund des  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms eher die eines Cycloheptatriens als die eines planaren Borepins, was deutlich an der Bootkonformation zu erkennen ist (Abbildung 55, unten rechts).<sup>[303–305]</sup> Der größere der beiden Reste am Kohlenstoffatom nimmt aus sterischen Gründen die quasi-äquatoriale Position ein, wie dies auch für 7-Alkyl/Aryl-substituierte Cycloheptatriene berichtet wurde.<sup>[305,306]</sup> Dies zeigt sich auch in der *trans*-ähnlichen Anordnung des  $\text{H1-C1-B1-H2}$ -Fragments ( $134.8^\circ$ ). Die Sesselkonformation wird auch durch die Torsionswinkel  $\text{N1-C2-C3-N2} = -1.1(2)^\circ$ ,  $\text{C2-C3-N1-B1} = 30.1(1)^\circ$  und  $\text{C3-C2-N1-B1} = -36.0(2)^\circ$  verdeutlicht.

Auch der  $\text{BN}_2\text{C}_3$ -Sechsring zeigt keine planare Anordnung, wie aus den Torsionswinkeln  $\text{N3-C4-C5-N4} = 3.0(2)^\circ$  und vor allem  $\text{N3-C1-B2-N4} = -23.3^\circ$  hervorgeht, was erneut auf die  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung des ehemaligen Carbenkohlenstoffatoms zurückzuführen ist. Die Boratome sind mit Winkelsummen von  $360^\circ$  trigonal-planar koordiniert. Die  $\text{C2-C3}$ - ( $1.339(2)$  Å) und  $\text{C4-C5}$ -Abstände ( $1.334(2)$  Å) der beiden Ringfragmente liegen im Be-

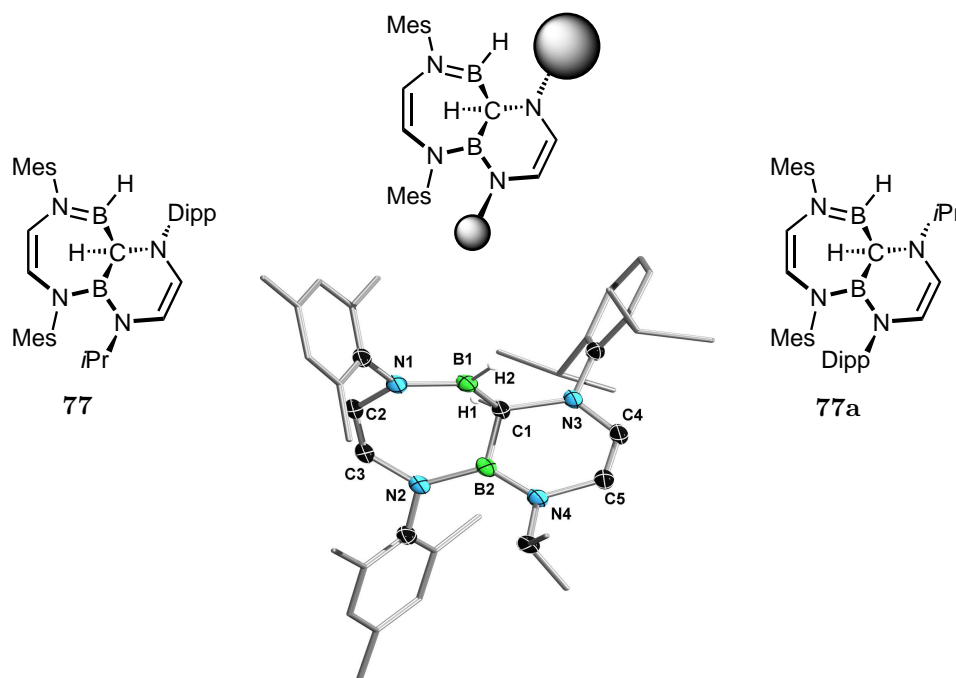
reich klassischer CC-Doppelbindungen und sind geringfügig kürzer als in XIX, was auf die fehlende Delokalisierung in den Ringsystemen zurückzuführen ist.<sup>[204]</sup> Die Länge aller BN-Bindungen (1.403(2)–1.443(2) Å) deutet erneut BN-Doppelbindungscharakter an.<sup>[205]</sup> Die BC-Bindungen werden mit 1.574(2) Å (B1–C1) und 1.588(2) Å (B2–C1) im erwarteten Bereich für  $BC_{sp^3}$ -Einfachbindungen wie in XXXVII (1.581(7) Å) aufgefunden.<sup>[196,256,307]</sup>



**Abbildung 55:** Molekülstrukturen von **75** (oben links), **76** (oben rechts) und **77** (unten links) im Festkörper. Eine alternative Ansicht des bicyclischen Systems von **75** ist unten rechts dargestellt, wobei die Substituenten in der Peripherie nicht abgebildet sind. In der Elementarzelle von **77** befindet sich ein Molekül THF, welches aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet ist. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ein Teil der Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für **75**: B1–N1 1.403(2), C2–C3 1.339(2), C4–C5 1.334(2), N2–B2 1.443(2), B2–C1 1.588(2), C1–B1 1.574(2), B2–N4 1.411(2), C2–N2 1.404(2), C2–N1 1.416(2), N3–C4 1.384(2), N4–C5 1.421(2), C1–B1–N1 118.7(1), N1–B1–H2 118.2(8), H2–B1–C1 123.1(8), N2–B2–C1 116.6(1), C1–B2–N4 118.9(1), N4–B2–N2 124.5(1), N1–C2–C3–N2 –1.1(2), C2–C3–N2–B2 30.1(2), B1–N1–C2–C3 –36.0(2), H1–C1–B1–H2 134.78, N3–C1–B2–N4 –23.3(1), N3–C4–C5–N4 3.0(2). Für **76**: N1–B1 1.410(3), C3–C2 1.333(4), C4–C5 1.326(3), B2–N2 1.446(3), B1–C1 1.564(4), C1–B2 1.577(4), B2–N4 1.418(4), N1–C2 1.410(2), N2–C3 1.411(3), N4–C5 1.432(2), N3–C4 1.387(4), N1–B1–C1 120.1(2), C1–B1–H2 123.3(3), H2–B1–N1 116.6(2), B1–C1–N3 114.1(2), C1–B2–N4 120.1(2), N2–B2–N4 123.0(2), C1–B2–N2 116.9(2), B1–N1–C2–C3 –33.0(4), N1–C2–C3–N2 –2.1(5), C2–C3–N2–B2 31.4(4), H1–C1–B1–H2 131.3, N3–C1–B2–N4 –16.5(4), N3–C4–C5–N5 –0.8(5). Für **77**: N1–B1 1.410(2), C3–C2 1.336(2), C5–C4 1.326(2), B2–N2 1.449(2), C1–B2 1.596(2), B1–C1 1.568(2), B2–N4 1.410(2), N1–C2 1.410(2), N2–C3 1.402(2), N3–C4 1.380(3), N4–C5 1.410(3), C1–B1–H2 124.3(2), N1–B1–H2 117(2), N1–B1–C1 118.7(1), C1–B2–N2 116.9(1), N4–B2–C1 119.4(1), N4–B2–N2 123.6(1), N2–C3–C2–N1 0.7(3), B2–N2–C3–C2 –31.3(2), C3–C2–N1–B1 38.7(2), H1–C1–B1–H2 –134.77, N4–B2–C1–N3 21.7(2), N3–C4–C5–N4 2.0(2).

Obwohl für das unsymmetrisch substituierte Umlagerungsprodukt **77** prinzipiell zwei mögliche Konstitutionsisomere existieren sollten, wird in Analogie zu den Befunden bei **70** nur ein Datensatz erhalten. Neben der Konstitution von **77** wie im Festkörper wäre hierbei auch die Konstitution **77a** denkbar, in der die beiden N-gebundenen Substituenten am Sechsring in ihrer Position vertauscht sind (Abbildung 56). Werden die beiden Halbräume

für diese Substituenten genauer betrachtet, so besetzt in **77** der größere Dipp-Rest den größeren Halbraum (Abbildung 55, unten links). Aus thermodynamischer Sicht ist die Konstitution von **77** lediglich  $3.04 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  günstiger als die von **77a** (wB97XD/6-31G\*), weshalb davon auszugehen ist, dass die Selektivität kinetisch kontrolliert ist.



**Abbildung 56:** Die möglichen Konstitutionsisomere **77** (links) und **77a** (rechts). Veranschaulichung der relativen Größe der beiden Halbräume für die Substituenten am Sechsering (Mitte oben). Die Festkörperstruktur von **77** verdeutlicht hier, dass der größere Rest den größeren Halbraum einnimmt (Mitte unten).

### 2.6.3 Quantenmechanische Betrachtung des Reaktionsmechanismus der Bildung von **75** und **76**

Der Mechanismus der Bildung der bicyclischen Verbindungen **75** und **76** durch Umsetzung von **XIX** mit den NHCs IMe und IMes soll durch quantenchemische Berechnungen näher betrachtet werden. Von *Radius* wurde ein Mechanismus für die Ringinsertion von Silanen in NHCs postuliert.<sup>[301]</sup> Auf diesem aufbauend wurden zeitgleich von *Brown*<sup>[308]</sup> bzw. *Dutton* und *Wilson*<sup>[309]</sup> die Insertion von ausgewählten Hauptgruppenelementen in NHCs theoretisch behandelt. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wird für die Bildung von **75** und **76** ein vierstufiger Mechanismus postuliert, der folgende Elementarschritte enthält: (i) Bildung eines Addukts zwischen der Lewis-Base (NHC) und der Lewis-Säure (Diboran(4)), (ii) Hydridmigration auf das Carbenkohlenstoffatom, (iii) C–N-Bindungsspaltung und Ringerweiterung des NHCs durch Insertion eines Boratoms in den NHC-Ring und (iv) Stabilisierung des NHC-Ringerweiterungsproduktes. Der berechnete Reaktionsverlauf ist in Abbildung 57 dargestellt.



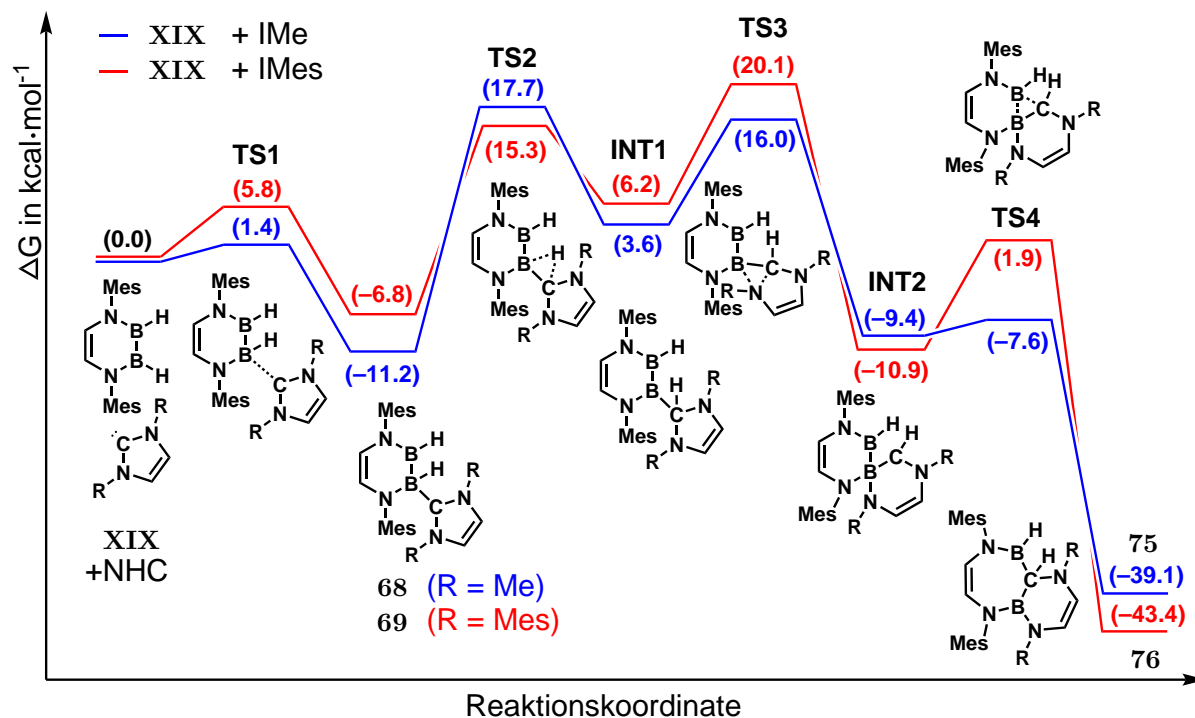


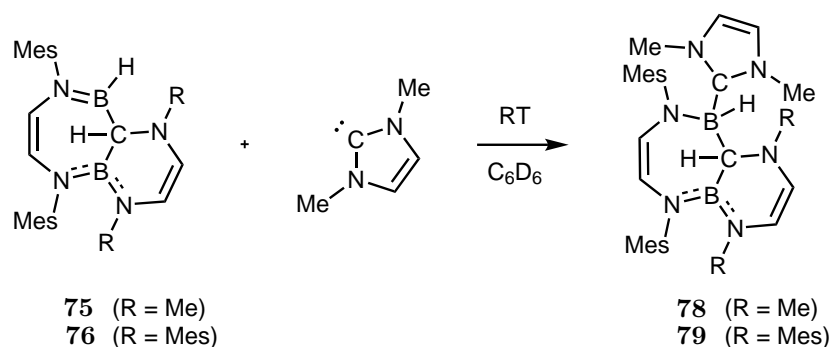
Abbildung 57: Berechneter Reaktionsmechanismus für die Bildung von **75** (blau) und **76** (rot).

Im ersten Schritt findet die Adduktbildung (i) zu **68** bzw. **69** statt, welche sowohl für IMe, als auch IMes nur eine geringe Aktivierungsbarriere von 1.4 bzw. 5.8 kcal·mol<sup>-1</sup> besitzt (**TS1**). Anschließend erfolgt der Hydridtransfer (ii), welcher für die Umsetzung mit IMe ( $\Delta G = 28.9$  kcal·mol<sup>-1</sup>) den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt (**TS2**), was sich mit den Ergebnissen von *Brown, Dutton* und *Wilson* deckt.<sup>[308,309]</sup> Das aus **TS2** hervorgehende Intermediat **INT1** ist vergleichbar mit dem Reaktionsprodukt **74** aus der Umsetzung von **XIX** mit cAAC. Hierauf folgt die Insertion des Boratoms unter Bruch der C–N-Bindung (iii) in dem NHC-Ring unter Bildung von **INT2**. Dies verläuft über den Übergangszustand **TS3**, der mit 26.9 kcal·mol<sup>-1</sup> für die Umsetzung mit IMes den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Im letzten Schritt insertiert das ehemalige Carbenkohlenstoffatom (iv) mit einer geringen Barriere (**TS4**) in die BB-Bindung, wodurch die Umlagerungsprodukte **75** und **76** erhalten werden. Diese liegen energetisch um 39.1 kcal·mol<sup>-1</sup> (**75**) bzw. 43.4 kcal·mol<sup>-1</sup> (**76**) niedriger als die Ausgangsverbindungen. Die Werte für die freien Energien sind hierbei vergleichbar mit denen der Umlagerung des Addukts BH<sub>2</sub>(NHMe)·Ime (-35.5 kcal·mol<sup>-1</sup>).<sup>[309]</sup> Insgesamt ähnelt das Energieprofil für die Bildung von **75** und **76** aus den Addukten **68** und **69** stark dem von *Dutton* berechneten Mechanismus für die Ringerweiterungsreaktion von BH<sub>2</sub>(NHMe)·IMes.<sup>[309]</sup>

2.6.4 Addukte der Bicyclen **75** und **76**

Beim Vergleich der Umlagerungsprodukte **75**–**77** mit **XXXII**, **XXXV** und **XXXVII** fällt auf, dass das außenständige Boratom der Alkoxyborane in allen Fällen quaternisiert vorliegt. Deshalb soll auch für die Umlagerungsprodukte **75**–**77** untersucht werden, ob die Koordination von Lewis-Basen an die Boratome möglich ist. Hierbei ist davon auszugehen, dass die B–H-Funktionalitäten deutlich zugänglicher als die Brückenkopfboratome sein sollten, welche bereits durch die beiden elektronenschiebenden Stickstoffatome elektronisch abgesättigt, als auch durch die Peripherie sterisch abgeschirmt sind.

Hierzu werden **75** und **76** sowohl mit dem kleinen NHC IMe, als auch dem sterisch anspruchsvolleren IMes umgesetzt (Schema 77). Während die Reaktionen mit IMes aufgrund der sterischen Überfrachtung zu keinerlei Umsatz führen, lassen die Umsetzungen von **75** und **76** mit IMe quantitativ die Bildung der Addukte **78** und **79** zu. Die Darstellung von **78** gelingt auch durch direkte Umsetzung von **XIX** mit zwei Äquivalenten IMe.



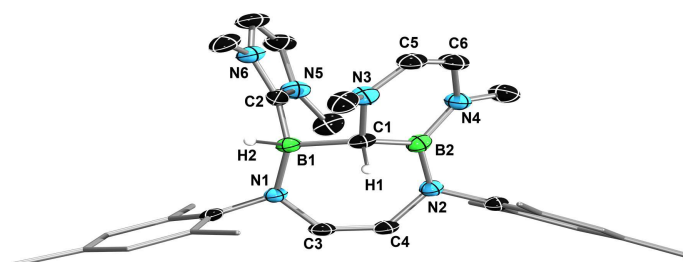
**Schema 77:** Umsetzung von **75** und **76** mit IMe zu den Addukten **78** und **79**. Die analoge Reaktion mit IMes führt zu keinem Umsatz.

Wie erwartet, koordiniert die Lewis-Base hierbei jeweils an das reaktivere Hydrid-tragende Boratom, wie aus den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren hervorgeht. So bedingt das vierfach koordinierte Boratom eine Resonanz bei  $-8.8$  ppm (**78**) bzw.  $-8.9$  ppm (**79**), wohingegen das Signal des dreifachkoordinierte Boratoms im Vergleich zu **75** und **76** nur leicht verschoben beobachtet wird (**78**: 33.1 ppm; **79**: 32.0 ppm). Durch die sterische Überfrachtung von **78** und **79** ist die Drehbarkeit um die  $\text{NC}_{\text{Aryl}}$ -Bindungen stark eingeschränkt, weshalb die Arylgruppen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren jeweils getrennte Signalsätze zeigen. Auffällig ist, dass sich die Rotation um die  $\text{BC}_{\text{Carben}}$ -Bindung für **78** bereits bei Raumtemperatur im Koaleszenzbereich zu befinden scheint, da alle Signale des Carbens als breite Resonanzen detektiert werden. Für das sterisch anspruchsvollere Addukt **79** ist bei Raumtemperatur hingegen keine freie Drehbarkeit gegeben, was sich in scharfen und getrennten Signalen äußert. So werden die Rückgratprotonen des Carbens als zwei Dubletts bei 5.33 und 5.29 ppm, mit einer Kopplungskonstanten von 1.6 Hz beobachtet, wobei diese nicht vollständig aufgelöst ist. Durch die Quaternisierung der B–H-Funktionalität wird die Signalverbreiterung durch

das Quadrupolmoment des Boratoms verringert. Dies führt in **79** zu einer Kopplungskonstante von 8.1 Hz zwischen dem Proton am Brückenkopfkohlenstoffatom (4.0 ppm) und dem Hydrid (4.3 ppm) des vierfach koordinierten Boratoms, welche für das Hydridsignal jedoch kaum aufgelöst ist.

Die Festkörperstruktur von **78** zeigt (Abbildung 58), dass die Koordination der Lewis-Base IMe an das Boratom B1 über den leichter zugänglichen Halbraum von **75** erfolgt. Dieser ist der dem H1-Wasserstoffatom an der Bootspitze (C1) abgewandte Halbraum. Die Bootkonfiguration des Siebenrings bleibt auch durch die Koordination der Base erhalten, ist jedoch nicht so stark ausgeprägt wie in **75**, wie durch die Torsionswinkel  $N1-C3-C4-N2 = 1.3(5)^\circ$ ,  $B1-N1-C3-C4 = -17.0(5)^\circ$  und  $C3-C4-N2-B2 = 19.4(4)^\circ$  verdeutlicht wird. Der Sechsring von **78** ist mit Torsionswinkeln von  $-5.5(5)^\circ$  ( $N3-C3-C4-N4$ ) und  $-12.2(3)^\circ$  ( $N4-B2-C1-N3$ ) ebenfalls weniger stark verzerrt als in **75**. Am deutlichsten ändert sich der Torsionswinkel  $H1-C1-B1-H2$  ( $64^\circ$ ), wodurch die beiden  $sp^3$ -hybridisierten Atome C1 und B1 entlang ihrer Bindungsachse eine annähernd ideale gestaffelte Konformation einnehmen. Weitere Veränderungen werden auch in den Bindungslängen beobachtet. Durch das Carben wird das B1-Boratom elektronisch abgesättigt, was eine  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen B1 und N1 verhindert. Dies führt zu einer Verlängerung der N1-B1-Bindung ( $1.539(3) \text{ \AA}$ ), die in **78** einer BN-Einfachbindung entspricht ( $1.55 \text{ \AA}$ ).<sup>[205]</sup> Die BN-Bindungen von B2 sind mit  $1.443(4) \text{ \AA}$  ( $B2-N2$ ) und  $1.426(3) \text{ \AA}$  ( $B2-N4$ ) vergleichbar mit denen von **75**. Die CN-Bindungen im Siebenring gleichen sich denen des Sechsrings an. In beiden Ringen trägt ein Stickstoffatom zwei  $sp^2$ -hybridisierte Atome und das andere Stickstoffatom ein  $sp^2$ - und ein  $sp^3$ -hybridisiertes Atom. Dies führt dazu, dass die N1-C3- und die N3-C5-Bindungen mit  $1.391(5) \text{ \AA}$  bzw.  $1.384(6) \text{ \AA}$  kürzer sind als die N2-C4- und N4-C6-Bindungen mit  $1.423(4) \text{ \AA}$  bzw.  $1.418(3) \text{ \AA}$ .

Die B1-C2-Bindung ist mit  $1.641(3) \text{ \AA}$  fast identisch mit der Bor-NHC-Bindung in **XXXII** ( $1.653(2) \text{ \AA}$ ).<sup>[193]</sup> Die C1-B2-Bindung kann mit  $1.577(4) \text{ \AA}$  als BC-Einfachbindung klassifiziert werden,<sup>[205]</sup> während die B1-C1-Bindung mit  $1.648(4) \text{ \AA}$  deutlich länger ist und eher im Bereich einer dativen Bor-NHC-Bindung liegt. Die CC-Bindungen im Rückgrat der beiden Ringfragmente sind mit  $1.332(4) \text{ \AA}$  ( $C3-C4$ ) und  $1.324(3) \text{ \AA}$  ( $C5-C6$ ) als klassische CC-Doppelbindungen einzustufen.<sup>[204]</sup>



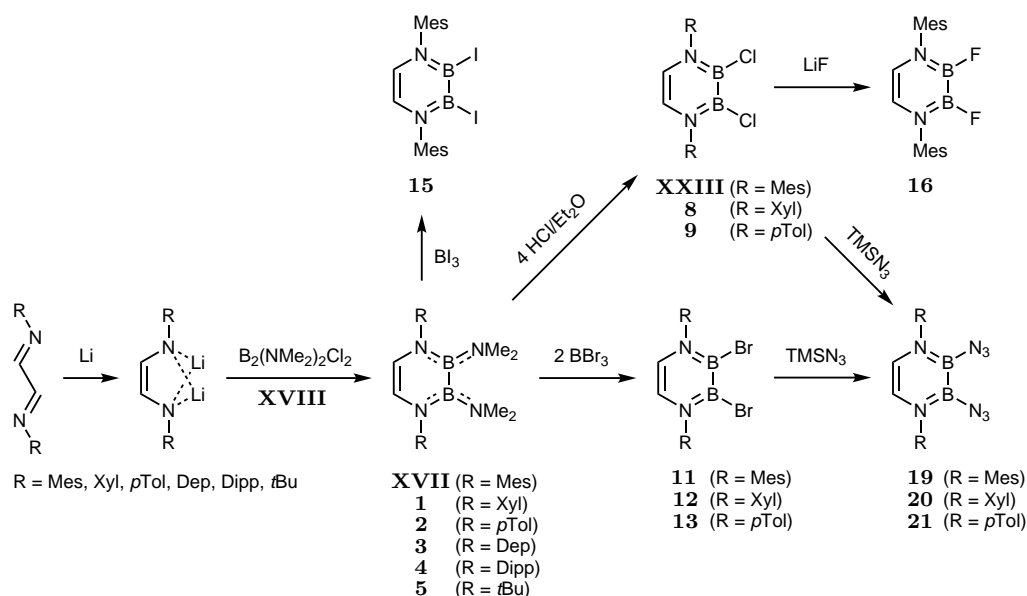
**Abbildung 58:** Molekülstruktur von **78** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ein Teil der Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ], -winkel [ $^\circ$ ] und Torsionswinkel [ $^\circ$ ] für **78**: B1–N1 1.539(3), C3–C4 1.332(4), N2–B2 1.443(4), B2–N4 1.426(3), B2–C1 1.577(4), B1–C1 1.648(4), B1–C2 1.641(3), N1–C3 1.391(5), N2–C4 1.423(4), N4–C6 1.418(3), N3–C5 1.384(6), C5–C6 1.324(3), N2–B2–N4 120.7(2), N4–B2–C1 119.6(2), C1–B2–N2 119.7(2), B1–N1–C3–C4  $-17.0(5)$ , N1–C3–C4–N2  $-1.3(5)$ , C3–C4–N2–B2 19.4(4), N3–C5–C6–N4  $-5.5(5)$ , N4–B2–C1–N3  $-12.2(3)$ , H1–C1–B1–B2 64.0.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass das Dihydrodiazadiborinin **XIX** mit NHC-Basen Addukte bildet, die unter thermischer Belastung zu bicyclischen Heterocyclen weiter reagieren. Bei diesen inserieren ein Boratom in den NHC-Ring und das ehemalige Carbenkohlenstoffatom in die BB-Einheit. Somit findet eine doppelte Ringerweiterungsreaktion statt, bei der ein Sechs- und ein Siebenringsystem gebildet werden. Trotz der sterischen Überfrachtung sind diese Moleküle noch in der Lage, mit kleinen Lewis-Basen (IME) Addukte zu bilden. Bei der Umsetzung von **XIX** mit cAAC kommt es hingegen zu Aktivierung einer BH-Bindung durch das Carbenkohlenstoffatom.

### 3 Zusammenfassung

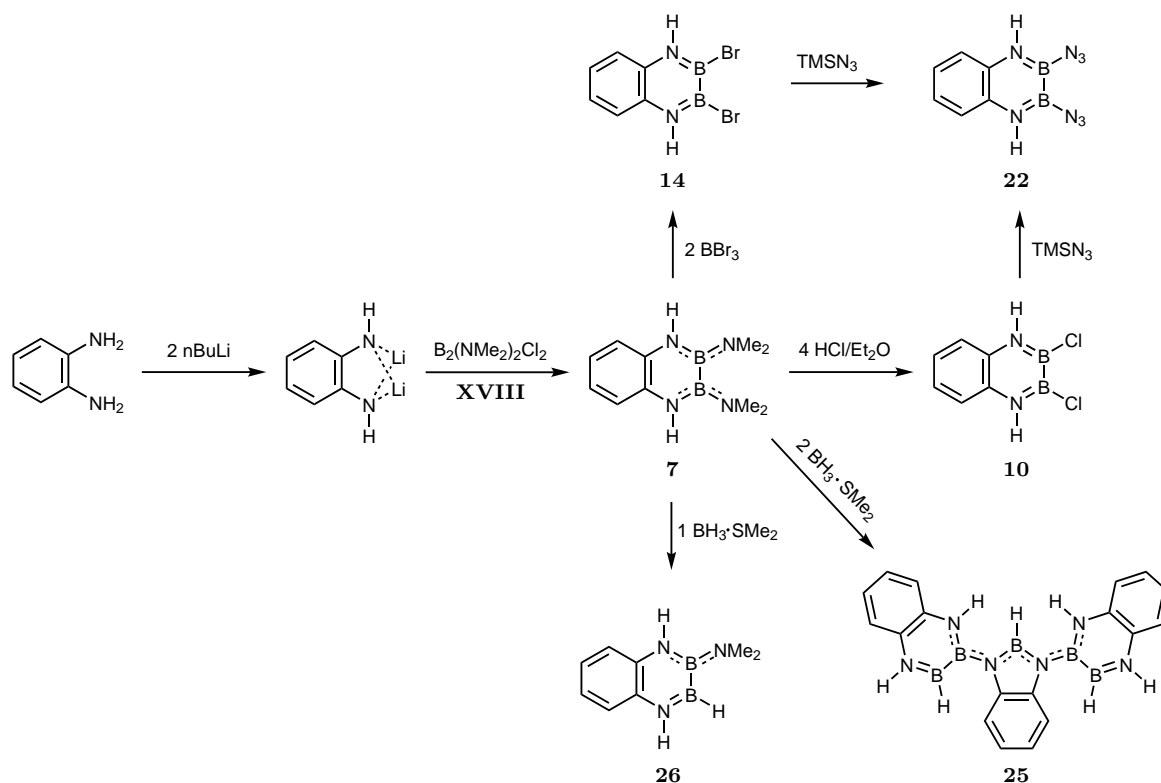
In der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese, Funktionalisierung und Reaktivität von 1,4,2,3-Diazadiborininen untersucht. Zu Beginn sollten Bis(dimethylamino)-substituierte Diazadiborinine mit unterschiedlichen Resten an den Stickstoffatomen dargestellt werden, deren weitere Funktionalisierung später im Fokus stand. Die Synthese erfolgte durch Reduktion von 1,4-Diazabutadienen mit elementarem Lithium und anschließender Salzeleminierungsreaktion mit  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$ .<sup>[163,165,168]</sup> Dadurch ließen sich die monocyclischen *N,N'*-Diaryl-substituierten Diazadiborinine **1–4** sowie das Alkyl-substituierte Diazadiborinin **5** realisieren. Durch etablierte Methoden der Diboran(4)-Chemie wurden diese in ihre Halogenderivate überführt. Umsetzungen mit HCl lieferten hierbei die *B,B'*-Dichloroderivate **8** und **9**,<sup>[168]</sup> während die Dibromoderivate **11–13** sowie das Diiododerivat **15** durch Reaktion mit  $BBr_3$  bzw.  $BI_3$  zugänglich waren.

Aus den Dichloroderivaten war prinzipiell auch der Zugang zu den Difluoroderivaten möglich.<sup>[231]</sup> Dies konnte am Beispiel von **16** demonstriert werden, auch wenn dessen vollständige Charakterisierung nicht gelang. Weiterhin konnten die 2,3-Diazido-1,4,2,3-diazadiborinine **19–21** durch Umsetzung mit  $TMSN_3$  aus den Dihalogenderivaten dargestellt werden. Diese stellen hierbei die ersten isolierten Diboran(4)azidverbindungen dar (Schema 78).



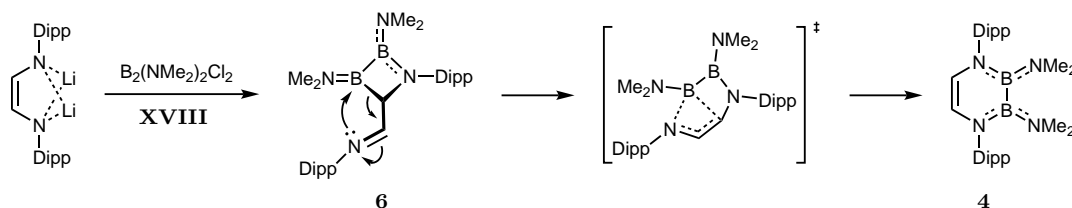
**Schema 78:** Darstellung und Funktionalisierung von Diazadiborininen.

Ebenso gelang die Synthese des bicyclischen Naphthalinisosters **7**, welches erneut erfolgreich in die beiden Halogenderivate **10** und **14** sowie das Pseudohalogenderivat **22** überführt werden konnte. Versuche zur Realisierung der Stammverbindung 2,3-Dihydro-1,4,2,3-benzodiazadiborinin führten hingegen zu Polymerisierungsreaktionen, von denen das Oligomer **25** als eines der Produkte nachgewiesen werden konnte. Die Umsetzung von **7** mit einem Äquivalent  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  lieferte das gemischt substituierten Derivat **26**, welches NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte (Schema 79).



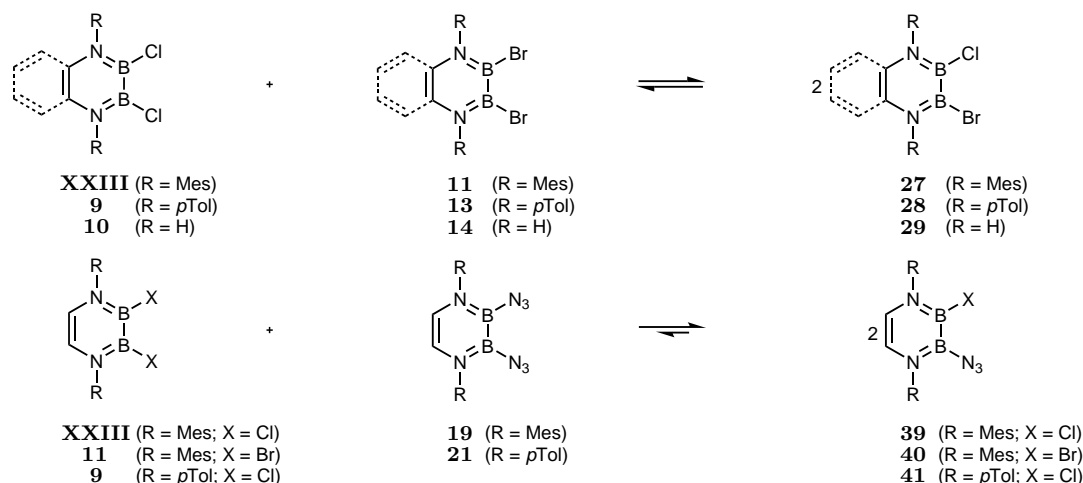
**Schema 79:** Synthese und Funktionalisierung des Benzo-1,4,2,3-diazadiborinins **7**.

Einen Einblick in den Mechanismus der 1,4,2,3-Diazadiborininbildung ermöglichte die Isolierung des Intermediats **6**, welches durch doppelte Salzeliminierung entsteht. Das Azadiboretidin **6** erwies sich jedoch als metastabil und lagerte zum Sechsring **4** um (Schema 80). Quantenchemische Berechnungen unterstützten die experimentellen Befunde.



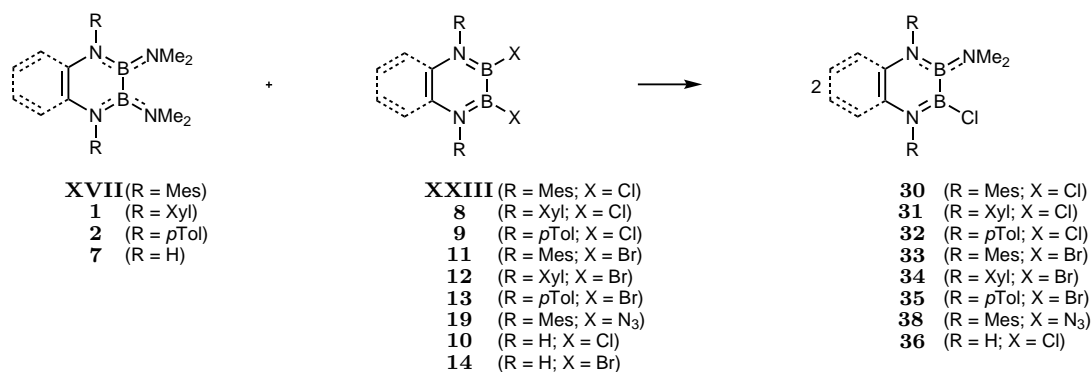
**Schema 80:** Darstellung des Azadiboretidins **6** als Intermediat bei der Bildung von 1,4,2,3-Diazadiborininen.

Des Weiteren konnten Kommutierungsreaktionen als leistungsfähige Methode, die Diazadiborinine an der BB-Einheit unsymmetrisch zu substituieren, etabliert werden. So wurden bei Umsetzung von zwei Halogen-substituierten Diboranen(4) statistische Gleichgewichte zwischen den jeweiligen Startmaterialien und den gemischt substituierten Diazadiborininen **27–29** in einem Verhältnis von 1:1:2 erhalten. Auch die Kommutierung mit den Diazidospezies **19** und **21** lieferte Gleichgewichtsreaktionen, welche jedoch zu ca. 70% bis 80% auf der Seite der gemischt substituierten Diazadiborinine **39–41** lagen (Schema 81).



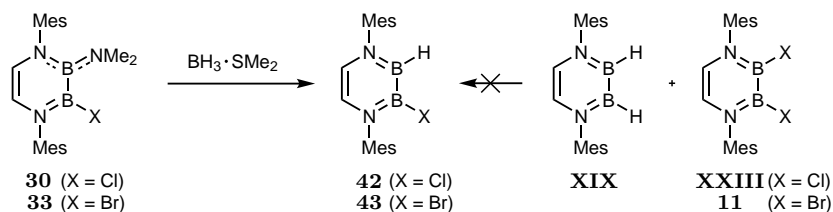
**Schema 81:** Versuch der Synthese von gemischt halogenierten Diazadiborininen mit statistischer Verteilung (oben). Versuch der Synthese von gemischten Azid/Halogen-Diazadiborininen (unten).

Die Kommutierungsreaktionen zwischen den Diamin- und den Dihalogen- bzw. Diazidodiazadiborininen verliefen hingegen alle quantitativ. Auf diese Weise ließen sich die monocyclischen Diazadiborinine **30–35** und **38** darstellen und vollständig charakterisieren (Schema 82). Bei dem Benzodiazadiborininen war hingegen nur die Monochlorspezies **36** zugänglich. Versuche, das Monobromderivat **37** darzustellen, führten sowohl bei Kommutierung, als auch bei Umsetzung von **7** mit einem Äquivalent BBr<sub>3</sub> zu gelartigen, polymeren Reaktionsmischungen, deren Charakterisierung nicht weiter gelang.



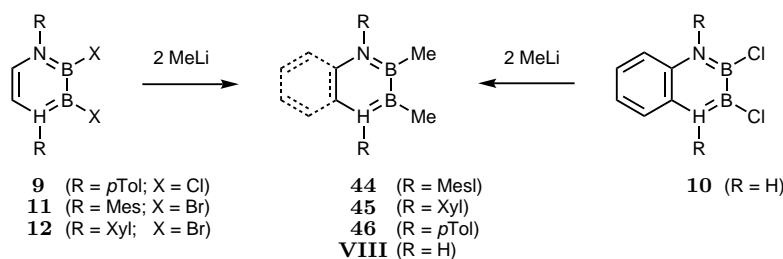
**Schema 82:** Synthese von unsymmetrisch substituierten Diazadiborininen über Kommutierungsreaktionen.

Die weitere Funktionalisierung der bereits unsymmetrisch substituierten Diazadiborinine **30** und **33** ermöglichte den Zugang zu weiteren Derivaten wie den Halogen/Hydrodiboranen(4) **42** und **43**, welche über Kommutierungsreaktionen nicht zugänglich waren (Schema 83).



**Schema 83:** Weitere Funktionalisierung von gemischt substituierten Diazadiborininen.

Zudem wurde die Reaktivität der Dihalogen diazadiborinine in Salzeliminierungsreaktionen untersucht, wodurch die Dimethylderivate **VIII** und **44–46** zugänglich gemacht wurden (Schema 84). Die Verwendung von unsymmetrisch-substituierten Diazadiborininen in Salzeliminierungsreaktionen war hingegen nicht möglich, da hier immer Produktgemische von symmetrisch- und unsymmetrisch-substituierten Verbindungen erhalten wurden.

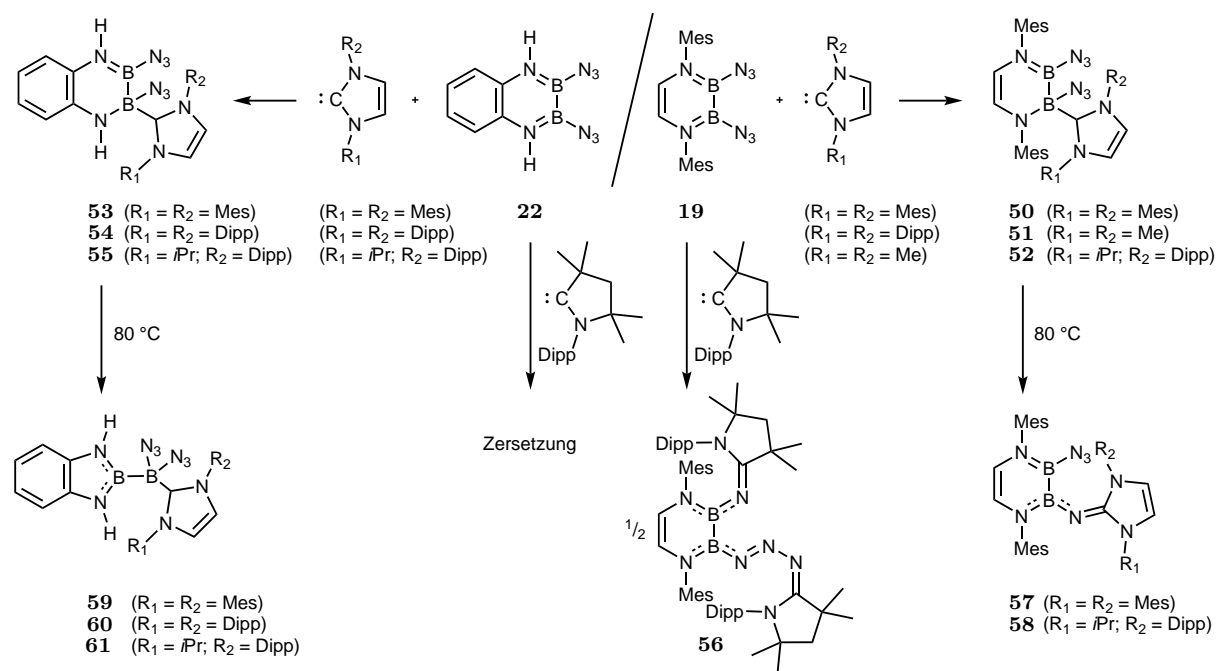


**Schema 84:** Umsetzung von **32–12** mit MeLi zu den Dimethylderivaten **VIII** und **44–46**.

Ebenso wurde die Reaktivität der neuartigen Diazidodiborane(4) gegenüber Lewis-Basen untersucht. Sowohl das monocyclische Diazadiborinin **19**, als auch das Benzodiazadiborinin **22** konnten so mit NHC-Basen zu den Addukten **50–55** umgesetzt werden. Unter thermischer Belastung wurde bei den monocyclischen Addukten eine Staudingerartige Reaktion beobachtet,<sup>[53]</sup> die unter Freisetzung von N<sub>2</sub> zur Bildung der Guanadin-substituierten Diborane(4) **57** und **58** führte. Die Benzodiazadiborininaddukte zeigten jedoch eine gänzlich andere Reaktivität. Hier fand eine Ringverkleinerungsreaktion unter Bildung von Diazaborolen statt, welche unter Wanderung einer Azidfunktion auf das NHC-stabilisierte Boratom gebildet wurden. Auf diese Weise konnten die 1,1-Diamino-2,2-diazidodiborane(5) **59–61** isoliert werden. Während bei der Umsetzung von **22** mit cAAC keine selektive Reaktion beobachtet wurde, reagierte das monocyclische Diazadiborinin **19** mit zwei Äquivalenten cAAC zu **56**. Hier bedingte das erste Carben eine Staudingerartige Reaktion, die unter Distickstofffreisetzung zu einem Formamidin führte. Die zweite

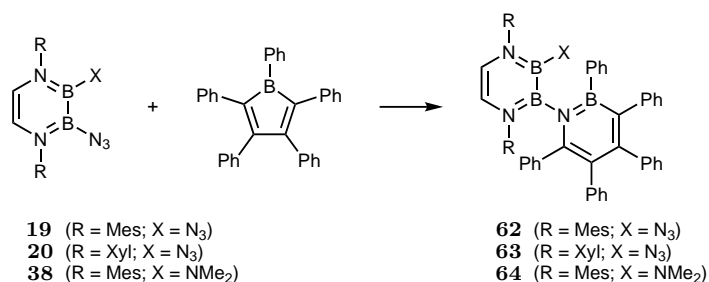


Azidgruppe wurde am  $\gamma$ -Stickstoffatom von einem weiteren Äquivalent cAAC koordiniert (Schema 85).



**Schema 85:** Darstellung und Reaktivität von Diazidodiazadiborinin-NHC-Addukten.

Neben Lewis-Basen wurden die Azidodiazadiborinine auch mit der Lewis-Säure Pentaphenylborol zur Reaktion gebracht, was zur Insertion des  $\alpha$ -Stickstoffatoms in den Borolring und unter Distickstoffabspaltung zur Bildung von 1,2-Azaborininen führte. Diese Reaktivität wurde sowohl für die Diazide **19** und **20**, als auch für das Monoazid **38** demonstriert, was die Isolierung der 1,2-Azaborininy-1,4,2,3-diazadiborinine **62**–**64** ermöglichte (Schema 86).

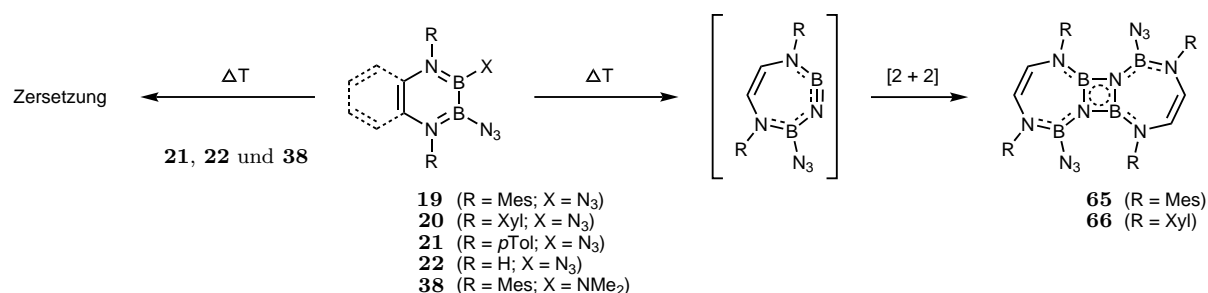


**Schema 86:** Umsetzung von Azidodiboranen(4) mit PPB und Bildung von 1,2-Azaborininy-1,4,2,3-diazadiborininen.

In weiteren Reaktivitätsstudien wurde die Generierung von transienten Iminoboranen aus Diazidodiazadiborininen untersucht. Die Diazide **19** und **20** zeigten bei Temperaturen von über 150 °C ein sehr selektives Reaktionsverhalten und gingen unter Freisetzung von Distickstoff in **65** und **66** über, wobei dies über die Dimerisierung eines intermediär gebildeten siebengliedrigen, endocyclischen Iminoborans verlief. Bemerkenswerterweise

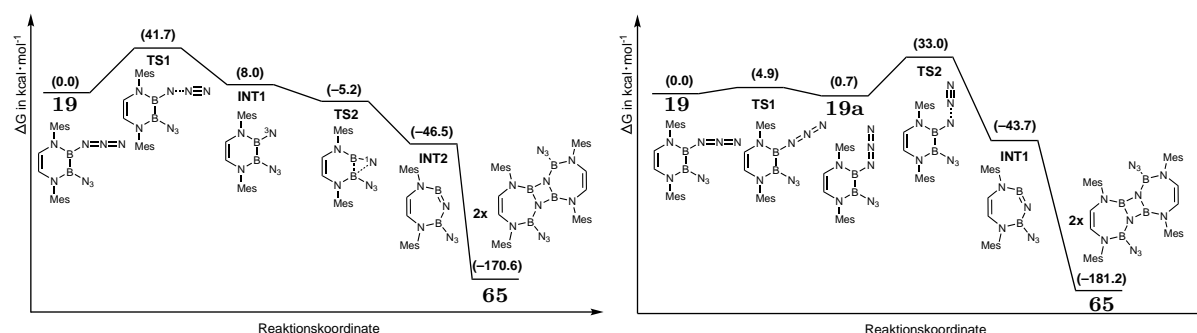
### 3. ZUSAMMENFASSUNG

erwiesen sich die verbleibenden Azidfunktionen in den Dimeren **65** und **66** thermisch als inert, auch bei Temperaturen von weit über 150 °C. Unselektiv verlief hingegen die Pyrolyse von **21**, **22** und **38** (Schema 87).



**Schema 87:** Darstellung von transienten Iminoboranen durch thermische Belastung von Diazadiborininen.

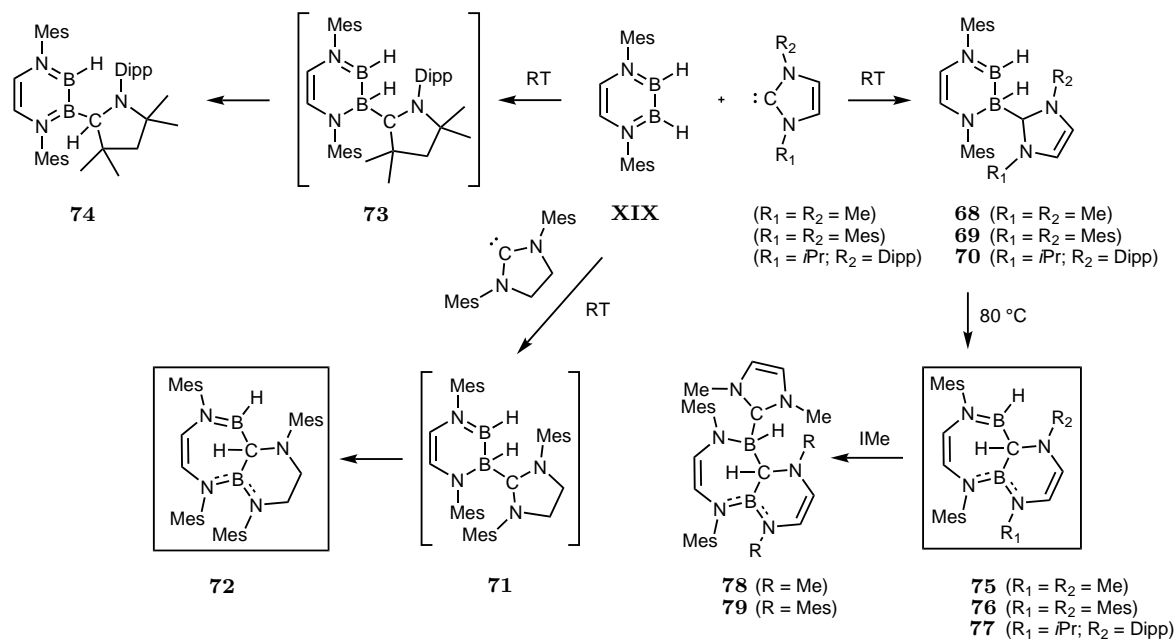
Der Mechanismus zur Bildung der transienten Iminoborane wurde am Beispiel von **19** mit quantenchemischen Methoden untersucht. Es wurden zwei mögliche Pfade ermittelt, von denen der erste über Distickstoffabspaltung zu einem Triplettnitren führt (Abbildung 59, links). Anschließend insertiert das Nitren unter Bildung des transienten Iminoborans in die BB-Bindung, welches letztendlich zu **65** dimerisiert. Der zweite Mechanismus beginnt mit einer *cis-trans*-Isomerisierung einer Azidfunktion von **19**. Die Freisetzung von Distickstoff und Insertion des  $\alpha$ -Stickstoffatoms in die BB-Bindung verlaufen konzertiert (Abbildung 59, rechts). In beiden Mechanismen stellt die Distickstofffreisetzung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar, welcher für den Nitren-freien Pfad jedoch um 8.7 kcal·mol<sup>-1</sup> günstiger und somit als wahrscheinlicher zu betrachten ist. Die hohe Aktivierungsbarriere war hierbei im Einklang mit den experimentell beobachteten Reaktionstemperaturen.



**Abbildung 59:** Zwei mögliche Mechanismen für die Bildung der transienten Iminoborane und deren Dimerisierung. Mechanismus mit Nitrenintermediat (links) und Nitren-freier Reaktionspfad (rechts).

Im letzten Kapitel wurde die Reaktivität des Dihydrodiazadiborinins **XIX** gegenüber NHC- und cAAC-Lewis-Basen untersucht. Die Umsetzung mit cAAC führte zu einer B–H-Bindungsaktivierung durch das Carbenkohlenstoffatom (**74**), die vermutlich über die

Adduktspezies **73** verläuft. Mit dem gesättigten NHC SIMes wurde ebenfalls keine Adduktbildung beobachtet, auch wenn ein derartiges Intermediat vermutlich durchlaufen wird. Als Produkt der Umsetzung wurde indes das bicyclische Molekül **72** identifiziert, welches durch doppelte Ringerweiterung gebildet wurde. Mit ungesättigten NHCs wurden die Addukte **68**–**70** isoliert, welche jedoch nur metastabil waren und beim Erwärmen zu den bicyclischen Verbindungen **75**–**77** umlagerten. Die Umlagerungsprodukte **75** und **76**, konnten weiterhin durch Koordination eines weiteren Äquivalents IMe an die B–H-Funktionalität zu den Addukten **78** und **79** umgesetzt werden (Schema 88).



**Schema 88:** Darstellung und Reaktivität von Addukten des 2,3-Dihydro-1,4,2,3-Diazadiborinins mit NHCs und cAAC.

Die Bildung der bicyclischen Verbindungen **75** und **76** wurde ebenfalls mit quantenchemischen Methoden untersucht, wobei ein vierstufiger Prozess durchlaufen wird. Nach der Bildung des NHC-Addukts erfolgt die Übertragung eines Hydrids auf das Carbenkohlenstoffatom. Durch Insertion eines Boratoms in die NC-Bindung des Carbenrings wird eine Spiroverbindung gebildet (**INT2**) und im letzten Schritt folgt die Spaltung der BB-Bindung durch Insertion des ehemaligen Carbenkohlenstoffatoms, was zur Bildung der Produkte **75** und **76** führt (Abbildung 60).

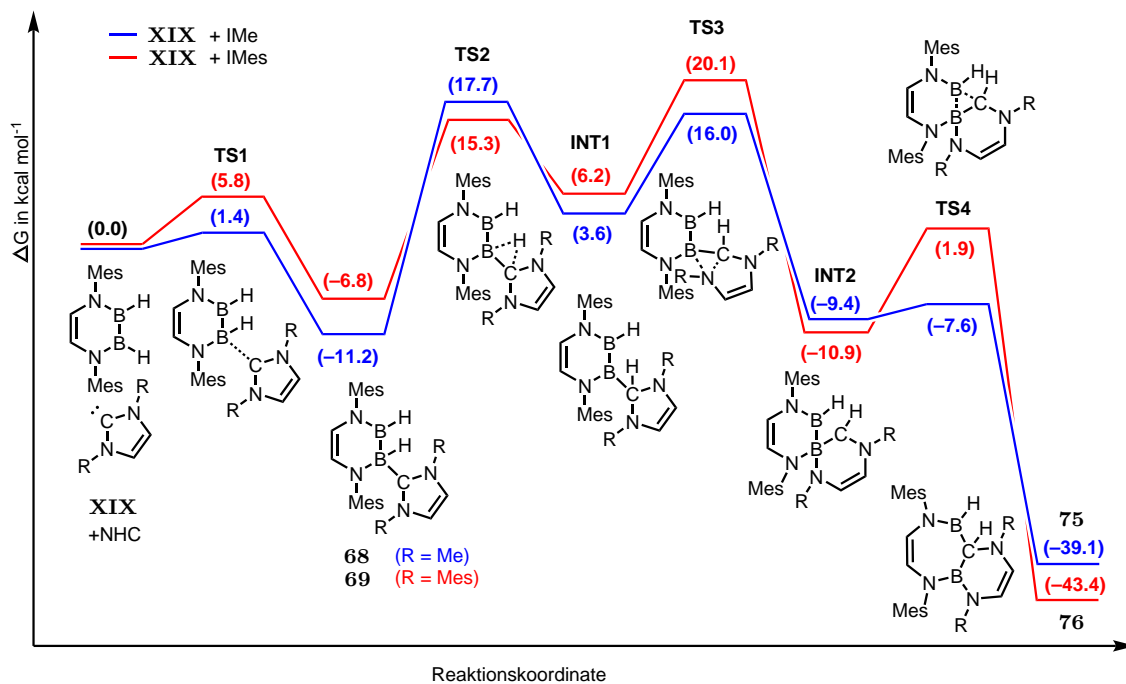
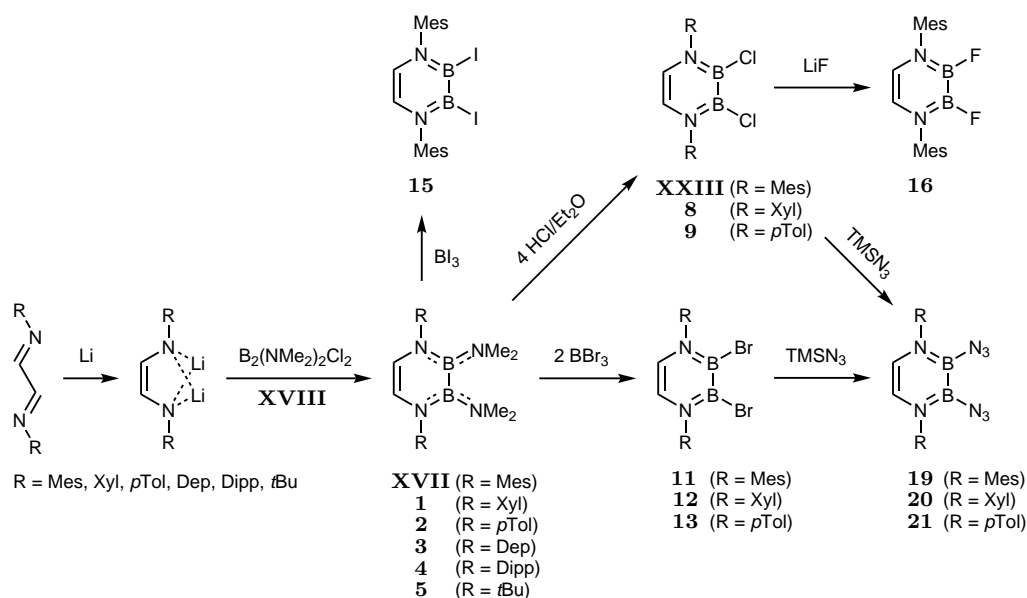


Abbildung 60: Mechanismus für die Bildung der bicyclischen Verbindungen **75** und **76**.

## 4 Summary

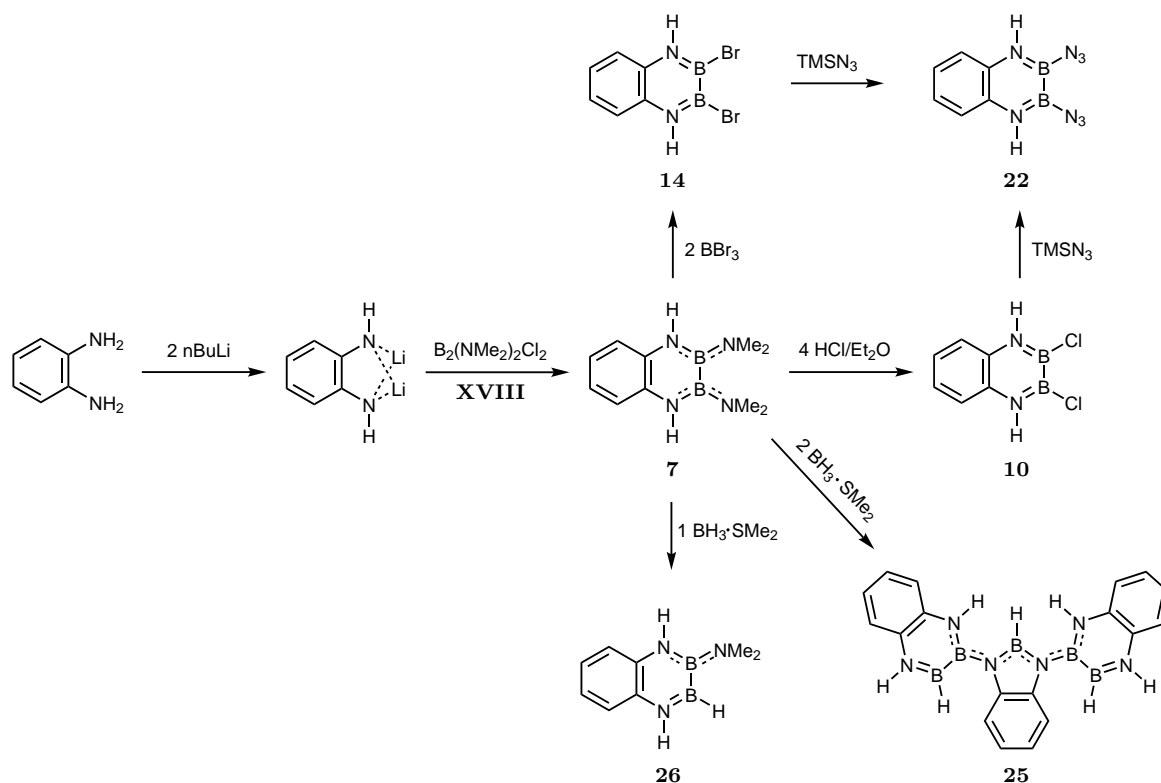
The present work focused on the synthesis, functionalisation and reactivity of 1,4,2,3-diazadiborinines. Initially, a variety of bis(dimethylamino)-substituted derivatives with different moieties on the endocyclic nitrogen atoms were investigated, whose further functionalisation was later the focus of attention. The synthesis was carried out by reduction of 1,4-diazabutadienes with elemental lithium and a subsequent salt elimination reaction with  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$ .<sup>[163,165,168]</sup> This allowed the preparation of the monocyclic  $N,N'$ -diaryl-substituted diazadiborinines **1**–**4** and the alkyl-substituted diazadiborinine **5**. Reactions with HCl provided the  $B,B'$ -dichloroderivatives **8** and **9**,<sup>[168]</sup> while the dibromo derivatives **11**–**13** and the diiodo derivative **15** were accessible by reactions with  $BBr_3$  and  $BI_3$ , respectively.

In principle, access to difluoro derivatives was also possible via the dichloro derivatives.<sup>[231]</sup> This was demonstrated by the example of **16**, even if its complete characterization was not successful. Furthermore, the 2,3-diazido-1,4,2,3-diazadiborinines **19**–**21** could be prepared by reaction with  $TMSN_3$  from the dihalogen derivatives. These represent the first isolated diborane(4)azido compounds (Figure 1).



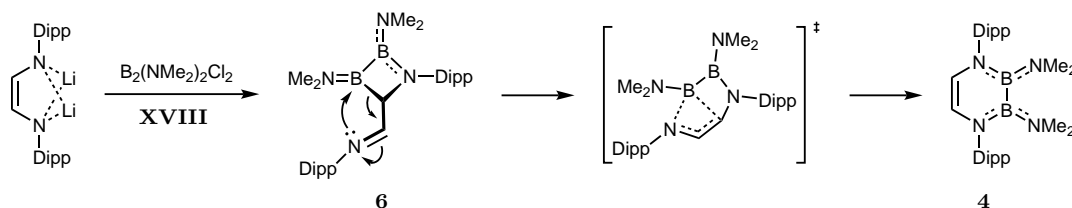
**Figure 1:** Preparation and functionalisation of Diazadiborinines.

The synthesis of the bicyclic naphthalene isostere **7** was also successful, which was again successfully converted into the two halogen derivatives **10** and **14** and the azide derivative **22**. In contrast, attempts to synthesize the parent compound 2,3-dihydrobenzo-1,4,2,3-diazadiborinin led to polymerization reactions, from which the oligomer **25** could be detected as one of the products. The reaction of **7** with one equivalent of  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  yielded the mono-hydro derivative **26**, which could be characterized by NMR spectroscopy (Figure 2).



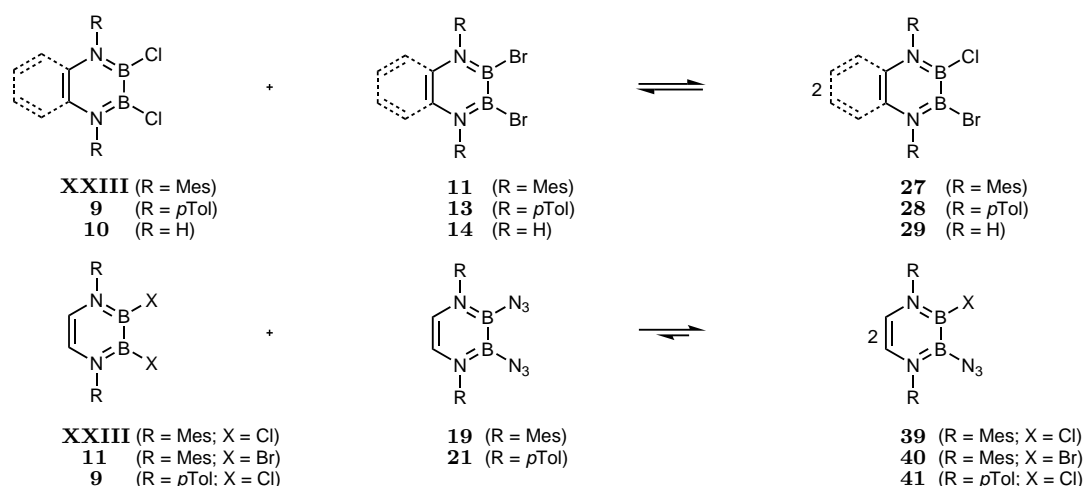
**Figure 2:** Synthesis and functionalisation of benzo-1,4,2,3-diazadiborinine **7**.

An insight into the mechanism of 1,4,2,3-diazadiborinine formation was provided by the isolation of the intermediate **6**, which is formed by double salt elimination. The azadiboretidine **6** proved to be metastable and rearranged to the six-membered ring **4** (Figure 3). Quantum chemical calculations supported the experimental findings.



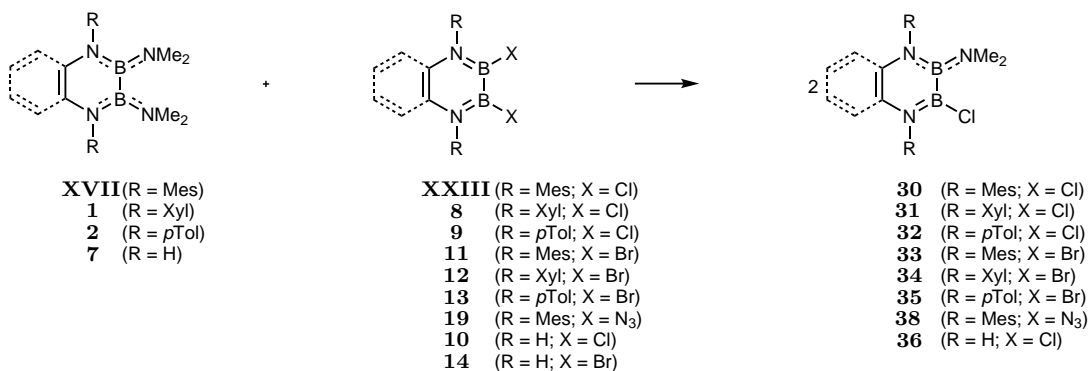
**Figure 3:** Synthesis of the azadiboretidine **6** as an intermediate in the formation of 1,4,2,3-diazadiborinines.

Furthermore, commutation reactions were established as methods to unsymmetrically substitute the diazadiborinines at the BB unit. In the reactions between two halogen-substituted diboranes(4), statistical equilibria were obtained between the respective starting materials and the mixed-substituted diazadiborinines **27–29** were formed in a ratio of 1:1:2. The commutation of the halogen derivatives with the diazido species **19** and **21** also yielded equilibria, nonetheless achieving between 70%–80% conversion to the mixed-substituted diazadiborinines **39–41** (Figure 4).



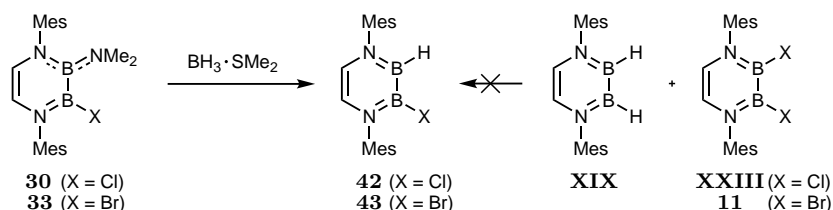
**Figure 4:** Attempted synthesis of mixed-halogenated diazadiborinines resulting in statistical distribution (top). Attempted synthesis of mixed azide/halogenated diazadiborinines (bottom).

In contrast, commutation reactions between the diamino and the dihalo or diazidodiazadiborinines resulted in quantitative conversion to the mixed species. In this way, the monocyclic diazadiborinines **30–35** and **38** were prepared and fully characterized (Figure 5). For the benzodiazadiborinine, however, only the monochloride derivative **36** was accessible. Attempts to prepare the monobromide derivative **37** led to the formation of gel-like, intracable reaction mixtures.



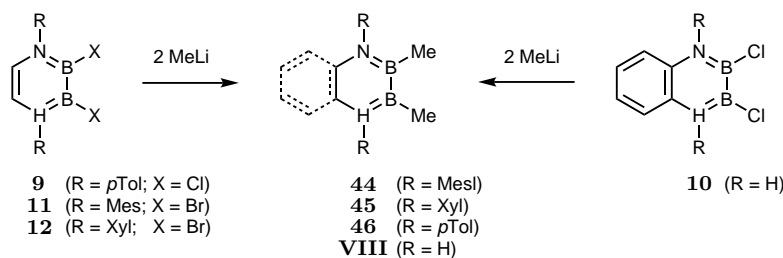
**Figure 5:** Synthesis of unsymmetrically substituted diazadiborinines via commutation reactions.

The further functionalization of the non-symmetrically substituted diazadiborinines **30** and **33** allowed access to additional derivatives such as the halo(hydro)diboranes(4) **42** and **43**, which were not accessible via commutation reactions (Figure 61).



**Abbildung 61:** Further functionalization of mixed-substituted diazadiborinines.

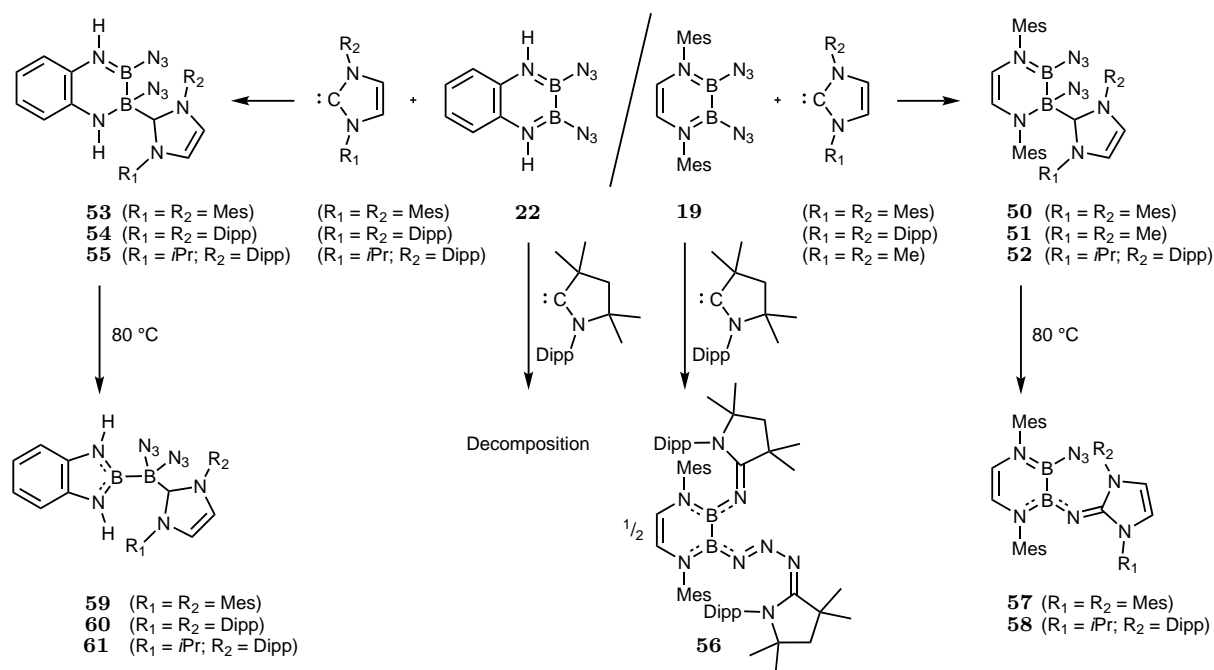
In addition, the reactivity of the dihalodiaza-diborinines in salt elimination reactions was investigated, allowing access to the dimethyl derivatives **VIII** and **44–46** (Figure 6). The use of unsymmetrically substituted diazadiborinines in salt elimination reactions, however, proved unselective as product mixtures consisting of symmetrically and unsymmetrically substituted compounds were obtained.



**Figure 6:** Conversion of **32–12** with MeLi to the dimethyl derivatives **VIII** and **44–46**.

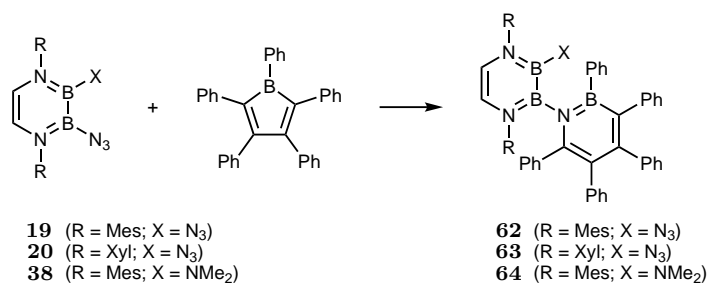
The reactivity of the novel diazidodiboranes(4) towards Lewis bases was also investigated. Both the monocyclic diazadiborinine **19** and the benzodiazadiborinine **22** could be converted with NHC bases to the adducts **50–55**. Upon heating, a Staudinger-like reaction was observed in the monocyclic adducts,<sup>[53]</sup> which led to the formation of the guanadine-substituted diboranes(4) **57** and **58** with release of N<sub>2</sub>. However, heating the corresponding benzodiazadiborinine adducts revealed a different reactivity. A ring contraction reaction and formation of diazaborole was instead observed, concomitant with the migration of an azide to the NHC coordinated boron atom. In this way, the 1,1-diamino-2,2-diazidodiboranes(5) **59–61** were isolated. While an unselective reaction was observed in the reaction of **22** with cAAC, the monocyclic diazadiborinine **19** reacted selectively with two equivalents of cAAC to form product **56**. The first equivalent of carbene resulted in a Staudinger-like reaction and the formation of a formamidine product while the other azide was coordinated at the  $\gamma$ -nitrogen atom by the second equivalent of cAAC (Figure 7).





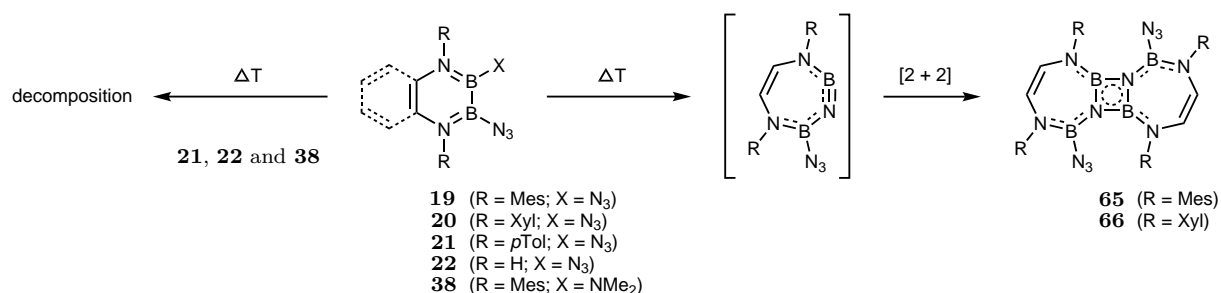
**Figure 7:** Synthesis and reactivity of diazidodiazadiborinine-NHC adducts.

In addition to Lewis bases, the azidodiazadiborinines were also reacted with the Lewis acid pentaphenylborole, which led to the insertion of the  $\alpha$ -nitrogen atom into the borole ring and to the formation of 1,2-azaborinines with release of dinitrogen. This reactivity was demonstrated for both the diazides **19** and **20** and the monoazide **38**, which permitted the isolation of the 1,2-azaborinyl-1,4,2,3-diazadiborinines **62** – **64** (Figure 8).



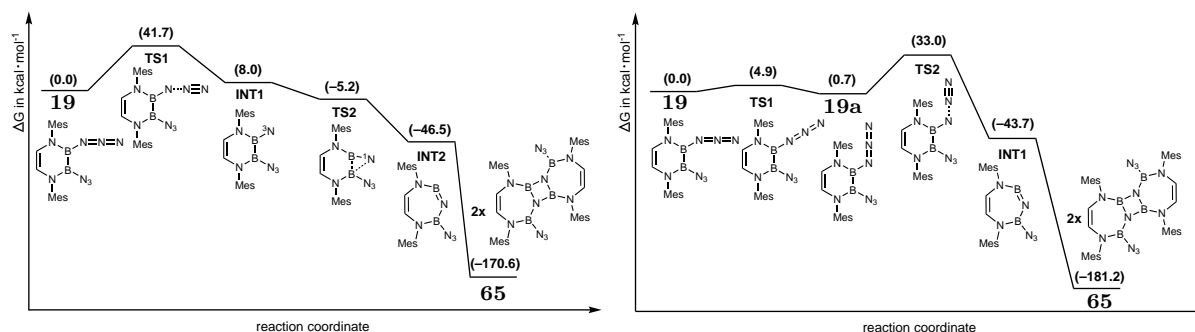
**Figure 8:** Reaction of azidodiboranes(4) with PPB and formation of 1,2-azaborinyl-1,4,2,3-diazadiborinines.

In further reactivity studies, the generation of transient iminoboranes from diazidodiazadiborinines was investigated. The diazides **19** and **20** showed a very selective reaction at temperatures above 150 °C and were transformed into the endocyclic seven-membered iminoboranes via the release of dinitrogen and subsequent dimerisation to tricyclic products **65** and **66**. Remarkably, the remaining azide moieties in the dimers **65** and **66** proved to be thermally inert at temperatures well above 150 °C. In contrast, the pyrolysis of **21**, **22** and **38** was non-selective (Figure 9).



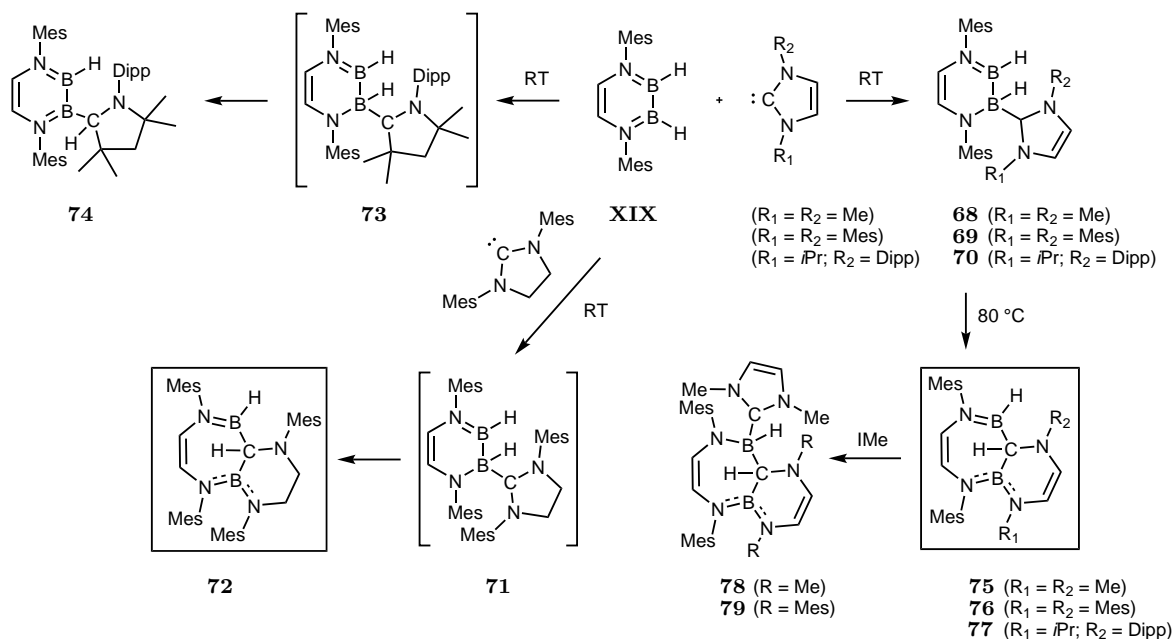
**Figure 9:** Synthesis of transient iminoboranes from diazadiborinines under thermal conditions.

The mechanism of the formation of the transient iminoborane from **19** was investigated with quantum chemical methods. Two possible pathways were identified, the first of which involves the initial release of dinitrogen yielding a triplet nitrene (Figure 10, left). Subsequently, the nitrene inserts into the BB bond to form the transient iminoborane, which finally dimerizes to form **65**. The second mechanism involves an initial *cis-trans* isomerization of an azide functionality of **19**. Subsequent release of dinitrogen and insertion of the  $\alpha$ -nitrogen atom into the BB bond proceeds in a concerted manner (Figure 10, right). In both mechanisms, the release of dinitrogen represents the rate-determining step, which is 8.7 kcal·mol<sup>-1</sup> more favourable for the nitrene-free pathway and is thus more probable. The high activation barrier was consistent with the experimentally observed reaction temperatures.



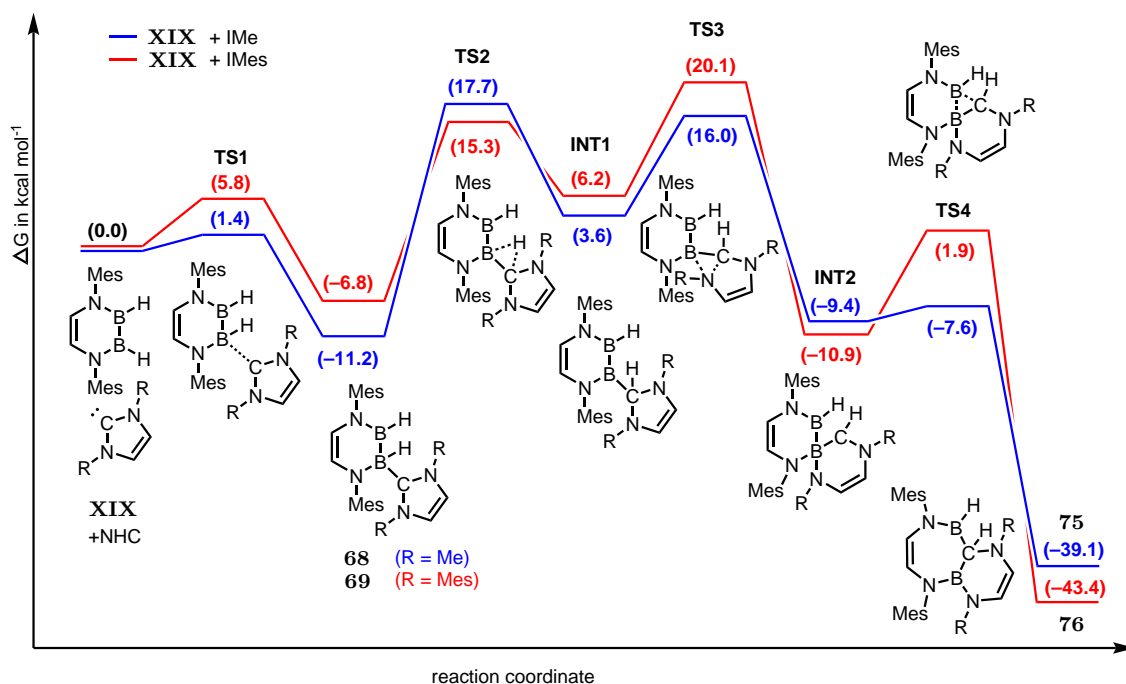
**Figure 10:** Two possible mechanisms for the formation of transient iminoboranes and their dimerization. Mechanism with nitrene intermediate (left) and nitrene-free reaction path (right).

In the final chapter the reactivity of dihydrodiazadiborinine **XIX** towards NHC and cAAC Lewis bases was investigated. The reaction with cAAC resulted in B–H bond activation by the carbene carbon atom (**74**), presumably via the adduct **73**. The bicyclic molecule **72** was identified as the product of the reaction of **XIX** with the saturated NHC SIMes, which was formed by double ring expansion. No adduct formation was also observed in this case, although such an intermediate is likely. The adducts **68–70** were isolated with unsaturated NHCs, but were only metastable and rearranged to the bicyclic compounds **75–77** on heating. The rearrangement products **75** and **76** could be coordinated at the B–H functionality by an equivalent IMe to form the adducts **78** and **79** (Figure 11).



**Figure 11:** Synthesis and reactivity of adducts of 2,3-dihydro-1,4,2,3-diazadiborinine with NHCs and cAAC.

The formation of the bicyclic compounds **75** and **76** was also investigated by quantum chemical methods, whereby a four-step process was determined. After formation of the NHC-adduct, a hydride is transferred to the carbene carbon atom. Subsequent insertion of a boron atom into the NC bond of the carbene ring yielded a spiroborane intermediate (INT2). In the final step the BB bond is cleaved by insertion of the formerly carbene carbon atom to form the products **75** and **76** (Figure 12).



**Figure 12:** Mechanism for the formation of the bicyclic compounds **75** and **76**.

# 5 Experimentaltteil

## 5.1 Allgemeines

### 5.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen wurden sämtliche Arbeiten, wenn nicht anders angegeben, unter trockener Argonatmosphäre (Argon 5.0) und unter Verwendung gängiger Schlenktechniken oder in Gloveboxen der Firma *MBraun* bzw. *Inert* durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden über geeigneten Trocknungsmitteln unter Argonatmosphäre getrocknet (Benzol und Toluol über Natrium, Hexan und Pentan über NaK<sub>2,8</sub>-Legierung, Dichlormethan über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Diethylether und Tetrahydrofuran über Na/Benzophenon bzw. K/Benzophenon, Methanol über Magnesium), anschließend destilliert und über Molekularsieb unter einer Argonatmosphäre gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden durch drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen entgast, über Molekularsieb getrocknet und unter Argon gelagert.

### 5.1.2 Analytische Methoden

Alle **NMR-spektroskopischen Messungen** wurden entweder auf einem *Avance 400* Spektrometer (<sup>1</sup>H: 400.1 MHz, <sup>11</sup>B: 128.4 MHz) oder *Avance I 500* Spektrometer (<sup>1</sup>H: 500.1 MHz, <sup>11</sup>B: 160.5 MHz, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: 125.8 MHz) der Firma *Bruker* durchgeführt. Die <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektren wurden über das Restprotonensignal im Solvens (<sup>1</sup>H) oder dem Solvens selbst (<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) kalibriert. Die <sup>11</sup>B-NMR Spektren wurden durch den externen Standard BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> kalibriert. Die Angabe der chemischen Verschiebung ( $\delta$ ) erfolgt in *parts per million* (ppm). Die Resonanzen sind als Singulett (s), breites Singulett (s br), Dublett (d), Triplett (t), Septett (sept) oder Multiplett (m) angegeben. Die Angabe der Halbwertsbreiten der <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzen ( $\omega_{1/2}$ ) erfolgt in Hertz. Die **Verbrennungsanalysen** (C, H, N) wurden mit einem *Vario Micro Cube* der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* gemessen. Die Bestimmungen der **hochauflösenden Massen** wurde an einem *Exactive Plus* mit Orbitrap-Detektor der Firma *Thermo-Scientific* mit *Atmospheric Sample Analysis Probe* (ASAP) durchgeführt. Die Angabe der Werte erfolgt als Masse pro Ladung in atomaren Einheiten. Die **IR-Spektren** wurden in einer Glovebox unter Argonatmosphäre auf einem *Bruker Alpha* Spektrometer mit ATR-Modul aufgenommen. Die Angaben der Wellenzahlen erfolgen in cm<sup>-1</sup>. Die **Photolyseexperimente** wurden mit einer Quecksilberdampflampe (Spannung: 26 V, Strom: 19 A)

durchgeführt. Die **Einkristallröntgenstrukturanalysen** wurden an einem *Bruker X8 APEX II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einer *D8-QUEST* mit CMOS-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ) durchgeführt. Die Molekülstrukturen im Festkörper wurden unter Verwendung direkter Methoden gelöst, nach der Methode *full-matrix least-squares on  $F^2$*  mit dem ShelX-Software-Paket verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt. Alle Nichtwasserstoffatome, wurden anisotrop verfeinert, ebenso wie die Wasserstoffatome, falls explizit erwähnt. Allen weiteren Wasserstoffatomen wurden idealisierte Positionen zugewiesen, welche in die Berechnung der Strukturparameter mit einbezogen wurden. Kristallographische Daten veröffentlichter Verbindungen wurden im *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) hinterlegt. Wichtige Daten und Parameter sowie CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen in Kapitel 5.4 entnommen werden.

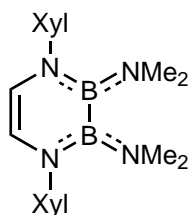
### 5.1.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekanntem Synthesen oder in Anlehnung an diese hergestellt: 2,3-Bis(dimethylamino)-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (**XVII**),<sup>[165,168]</sup> 2,3-Dihydro-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (**XIX**),<sup>[165]</sup> 2,3-Dichloro-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (**XXIII**),<sup>[168]</sup> *N,N'*-Dimesityl-1,4-diazabutadien,<sup>[310]</sup> *N,N'*-Bis(2,6-*diisopropylphenyl*)-1,4-diazabutadien,<sup>[310]</sup> *N,N'*-Bis(4-*tolyl*)-1,4-diazabutadien,<sup>[311]</sup> *N,N'*-Bis(2,6-*dimethylphenyl*)-1,4-diazabutadien,<sup>[312]</sup> *N,N'*-Bis(*tert*-butyl)-1,4-diazabutadien,<sup>[313]</sup> *N,N'*-Bis(2,6-*diethylphenyl*)-1,4-diazabutadien,<sup>[314]</sup>  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$  (**XVIII**).<sup>[166,178]</sup> Die folgenden Verbindungen wurden durch Mitarbeiter des Arbeitskreises Braunschweig zur Verfügung gestellt: *N,N'*-Bis(2,6-*dibenzhydryl*-4-*methylphenyl*)-2,4-diazabutadien,<sup>[315]</sup>  $\text{BI}_3$ ,<sup>[316,317]</sup> 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (PPB),<sup>[318]</sup> IDip,<sup>[319]</sup> IMes,<sup>[320]</sup> IMe,<sup>[320]</sup> cAAC,<sup>[299,321]</sup> IDipp $i$ Pr,<sup>[322]</sup> SIMes,<sup>[323]</sup> PhLi,<sup>[324]</sup> (*Z*)-1,2-Bis(2-lithiumphenyl)ethen-2 TMEDA,<sup>[238]</sup>  $\text{PMe}_3$ .<sup>[325]</sup> Die folgenden Verbindungen wurden käuflich erworben und wie im Folgenden beschrieben präpariert.  $\text{BBr}_3$  wurde zur Reinigung über Quecksilber gerührt, filtriert, anschließend im statischen Vakuum umkondensiert und unter Argonatmosphäre gelagert. Etherische Salzsäure wurde durch Einleiten von HCl-Gas in getrockneten Diethylether unter Eiskühlung hergestellt und zur Bestimmung der Konzentration gegen 1 N Natronlauge titriert. Elementares Lithium wurde unter Öl gelagert und kurz vor der Verwendung mit Pentan vom Öl befreit und zügig der Reaktionsmischung im Argongegenstrom zugegeben. Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben und in der gelieferten Qualität verwendet:  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ , 4-Dimethylaminopyridin, *n*BuLi (1.6 M), MeLi (2.2 M), 1,2-Diaminobenzol, LiF,  $\text{TMSN}_3$ .

## 5.2 Experimentelle Vorschriften und spektroskopische Daten

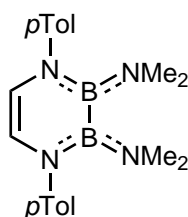
### 5.2.1 Synthese neuartiger 2,3-Diamino-1,4,2,3-diazadiborinine

#### 5.2.1.1 Synthese von 2,3-Bis(dimethylamino)-1,4-bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**1**)



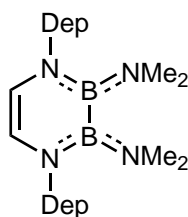
Eine Lösung von *N,N'*-Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4-diazabutadien (1.09 g, 4.12 mmol) in 20 mL THF wurde mit einem Überschuss Lithiumgranulat versetzt und die Reaktionsmischung für mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis eine intensiv gelbe Lösung erhalten wurde. Die Reaktionsmischung wurde von überschüssigem Lithium abgetrennt und bei Raumtemperatur langsam mit einer Lösung von  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$  (0.684 mL, 775 mg, 4.12 mmol) in 15 mL THF versetzt und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile der tiefroten Lösung wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert, eingengt und für 16 Stunden bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert, woraufhin farblose Kristalle erhalten wurden. Der Überstand wurde entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Verbindung 2,3-Bis(dimethylamino)-1,4-bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**1**) konnte in einer Ausbeute von 32% (500 mg, 1.32 mmol) erhalten werden. Das Diazadiborinin **1** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Einkristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aus einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 7.02–6.99 (m, 6 H, aryl-CH), 5.17 (s, 2 H, HC=CH), 2.47 (s, 12 H,  $N(CH_3)_2$ ), 2.29 (s, 12 H, *ortho*- $CH_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 148.98 (s, *ipso*- $C_q$ ), 135.41 (s, *ortho*- $C_q$ ), 128.42 (s, *meta*-CH), 126.04 (s, *para*-CH), 116.24 (s, HC=CH), 40.99 (s,  $N(CH_3)_2$ ), 18.83 (s, *para*- $CH_3$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 33.5 (s br,  $\omega_{1/2} = 1027$ ). **El. Anal.** [%]: ber. für  $C_{22}H_{32}B_2N_4$  ( $374.15\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C: 70.63, H: 8.62, N: 14.97; gef.: C: 70.66, H: 8.57, N: 14.53.

### 5.2.1.2 Synthese von 2,3-Bis(dimethylamino)-1,4-di(4-methylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (2)



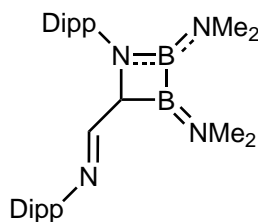
Eine Lösung von *N,N'*-Bis(4-methylphenyl)-1,4-diazabutadien (2.05 g, 8.67 mmol) in 50 mL THF wurde mit einem Überschuss Lithiumgranulat versetzt und die Reaktionsmischung für fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis eine intensiv gelbe Lösung erhalten wurde. Die Reaktionsmischung wurde von überschüssigem Lithium abgetrennt und bei Raumtemperatur langsam mit einer Lösung von  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$  (1.45 mL, 1.57 g, 8.67 mmol) in 20 mL THF versetzt und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile der tiefroten Lösung wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert, eingengt und für 16 Stunden bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert, woraufhin farblose Kristalle erhalten wurden. Der Überstand wurde entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Verbindung 2,3-Bis(dimethylamino)-1,4-di(4-methylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**2**) konnte in einer Ausbeute von 54% (1.62 g, 4.67 mmol) erhalten werden. Das Diazadiborinin **2** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Einkristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aus einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.04\text{--}6.99$  (m, 8 H, aryl-CH), 6.03 (s, 2 H, HC=CH), 2.51 (s, 12 H,  $N(CH_3)_2$ ), 2.16 (s, 6 H,  $CH_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 147.36$  (s, *ipso*- $C_q$ ), 130.87 (s, *para*- $C_q$ ), 130.06 (s, *meta*-CH), 122.59 (s, *ortho*-CH), 113.48 (s, HC=CH), 42.09 (s,  $N(CH_3)_2$ ), 20.81 (s, *para*- $CH_3$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 34.1$  (s br,  $\omega_{1/2} = 941$ ). **El. Anal.** [%]: ber. für  $C_{20}H_{30}B_2N_4$  ( $346.09\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C: 69.41, H: 8.16, N: 16.19; gef.: C: 69.24, H: 8.10, N: 16.04.

### 5.2.1.3 Synthese von 2,3-Bis(dimethylamino)-1,4-bis(2,6-diethylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (3)



Eine Lösung von *N,N'*-Bis(2,6-diethylphenyl)-1,4-diazabutadien (1.20 g, 3.74 mmol) in 20 mL THF wurde mit einem Überschuss an Lithiumgranulat versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine intensiv gelbe Lösung erhalten wurde. Die Reaktionsmischung wurde von überschüssigem Lithium abgetrennt, auf 60 °C erwärmt und langsam mit einer Lösung von  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$  (0.621 mL, 677 mg, 3.74 mmol) in 20 mL THF versetzt. Nach zwei Stunden wurden alle flüchtigen Bestandteile der tiefroten Lösung *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert, eingeeengt und bei -30 °C gelagert, woraufhin farblose Kristalle erhalten wurden. Der Überstand wurde abgenommen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Isolation einer spektroskopisch reinen Verbindung gelang jedoch nicht. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Diazadiborinins **3** konnten bei -30 °C aus einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden.  $^{11}B$ -NMR (128.4 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 33.9$  (s br,  $\omega_{1/2} = 474$ ).

#### 5.2.1.4 Synthese des 1,2,3-Azadiboretidins **6**

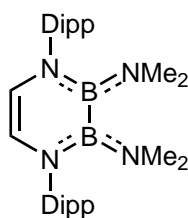


Eine Lösung von *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien (1.05 g, 2.79 mmol) in 25 mL THF wurde mit einem Überschuss Lithiumgranulat versetzt und die Reaktionsmischung so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis eine intensiv gelbe Färbung erhalten wurde. Die Reaktionsmischung wurde vom überschüssigen Lithium abgetrennt, auf -78 °C gekühlt, langsam mit einer Lösung von  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$  (463  $\mu$ L, 504 mg, 2.79 mmol) in 15 mL THF versetzt und über einen Zeitraum von 16 Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile der tiefroten Lösung wurden *in vacuo* entfernt, der verbleibende ölige Rückstand mit Pentan extrahiert, eingeeengt und bei -30 °C gelagert, woraufhin farblose Kristalle erhalten wurden. Der Überstand wurde abgenommen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das 1,2,3-Azadiboretidin **6** konnte in einer Ausbeute von 26% (350 mg, 719  $\mu$ mol) erhalten werden und ist mittels 1D-NMR-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Einkristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten bei -30 °C aus einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden. Die langsame Umlagerung zu dem korrespondierenden Diazadiborinin **4** wurde im Festkörper bei Raumtemperatur beobachtet.  $^1H$ -NMR (400.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.93$  (d, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz, N=CH), 7.12–6.99 (m, 6 H, aryl-CH), 4.69 (d, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz, BCH), 3.68 (sept, 1 H,  $^3J_{HH} = 6.88$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.54 (sept, 1 H,  $^3J_{HH} = 6.84$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.92 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.77 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.68 (br s, 3 H,



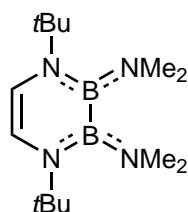
$\text{NCH}_3$ ), 2.27 (br s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.42 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.88$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ), 1.20 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.84$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ), 1.16 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.84$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ), 1.13 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.84$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ), 1.10 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.88$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ), 0.92 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.88$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ).  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 33.1$  (s br,  $\omega_{1/2} = 2768$ ,  $\text{BN}_2$ ), 48.6 (s br,  $\omega_{1/2} = 2059$ ,  $\text{CBN}$ ).

#### 5.2.1.5 Synthese von 2,3-Bis(dimethylamino)-1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (4)



Eine Lösung von **6** (8.50 mg, 17.5  $\mu\text{mol}$ ) in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde für zwei Stunden auf 60 °C erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und 2,3-Bis(dimethylamino)-1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**4**) als farbloses Pulver erhalten. Das Diazadiborinin **4** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert.  $^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.22\text{--}7.12$  (m, 6 H, aryl-CH), 5.27 (s, 2 H,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 3.51 (sep,  $^3J_{\text{HH}} = 6.91$  Hz, 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.49 (s, 12 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.25 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.91$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ), 1.23 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.91$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.76 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 146.22$  (s, *ipso*- $\text{C}_q$ ), 145.61 (s, *ortho*- $\text{C}_q$ ), 127.16 (s, *para*-CH), 123.94 (s, *meta*-CH), 117.39 (s, CH), 41.45 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.93 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.14 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ), 23.57 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ).  $^{11}\text{B-NMR}$  (160.46 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 33.7$  (s br,  $\omega_{1/2} = 1090$ ). **El. Anal.** [%]: ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_4$  (486.36  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C: 74.09, H: 9.95, N: 4.45; gef.: C: 74.13, H: 9.97, N: 11.50.

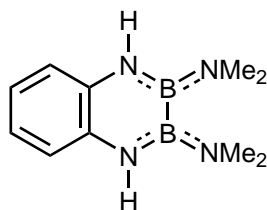
#### 5.2.1.6 Synthese von 2,3-Bis(dimethylamino)-1,4-bis(*tert*-butyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (5)



Eine Lösung von *N,N'*-Bis(*tert*-butyl)-1,4-diazabutadien (1.05 g, 6.24 mmol) in 50 mL THF wurde mit einem Überschuss Lithiumgranulat versetzt und die Reaktionsmischung

für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis eine intensiv gelbe Lösung erhalten wurde. Die Reaktionsmischung wurde von überschüssigem Lithium abgetrennt, auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt, langsam mit einer Lösung von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$  (1.04 ml, 1.13 g, 6.24 mmol) in 20 mL THF versetzt und über einen Zeitraum von 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Die erhaltene orange Lösung wurde für zehn Minuten zum Sieden erhitzt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile der tiefroten Lösung *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert, eingengt und bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert, woraufhin farblose Kristalle erhalten wurden. Der Überstand wurde entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Verbindung 2,3-Bis(dimethylamino)-1,4-bis(*tert*-butyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**5**) konnte in einer Ausbeute von 26% (452 mg, 1.63 mmol) erhalten werden. Das Diazadiborinin **5** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Einkristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus einer gesättigten Pentanlösung erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.45$  (s, 2 H,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 2.71 (s, 12 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.30 (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 110.06$  (s,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 54.09 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 41.71 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.99 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 36.7$  (s br,  $\omega_{1/2} = 347$ ). **El. Anal.** [%]: ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{N}_4$  ( $278.06\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C: 60.47, H: 11.60, N: 20.15; gef.: C: 60.32, H: 11.53, N: 20.43.

#### 5.2.1.7 Synthese von 2,3-Bis(dimethylamino)benzo-1,4,2,3-diazadiborinin (**7**)

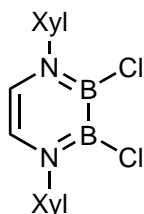


Eine Lösung von 1,2-Diaminobenzol (251 mg, 2.32 mmol) in 20 mL THF wurde auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt, tropfenweise mit *n*BuLi (3.20 mL, 327 mg, 5.11 mmol,  $1.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 2.2 Äq.) versetzt und die gelbliche Lösung für vier Stunden bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  und zwei weitere bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt, tropfenweise mit einer Lösung von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$  (419 mg, 2.23 mmol) in 10 mL THF versetzt und über einen Zeitraum von 16 Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der farblose Rückstand mit Pentan extrahiert und nach Entfernen des Lösungsmittels konnte 2,3-Bis(dimethylamino)-benzo-1,4,2,3-diazadiborinin (**7**) in einer Ausbeute von 55% (274 mg, 1.27 mmol) als farbloser Pulver erhalten werden. Das Diazadiborinin **7** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für

die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.91\text{--}6.87$  (m, 2 H,  $\text{C}_q\text{CHCH}$ ), 6.66–6.62 (m, 2 H,  $\text{C}_q\text{CH}$ ), 5.58 (s br, 2 H,  $\text{NH}$ ), 2.55 (s, 12 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 133.55$  (s,  $\text{NC}_q$ ), 119.56 (s,  $\text{C}_q\text{CHCH}$ ), 117.51 (s,  $\text{C}_q\text{CH}$ ), 39.26 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 31.6$  (s br,  $\omega_{1/2} = 337$ ,  $\text{NBN}$ ). **El. Anal.** [%]: ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_4$  (215.90  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C: 55.63, H: 8.40, N: 25.95; gef.: C: 55.85, H: 8.52, N: 25.31.

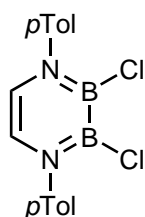
## 5.2.2 Synthese neuartiger 2,3-Dichloro-1,4,2,3-diazadiborinine

### 5.2.2.1 Synthese von 2,3-Dichloro-1,4-bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (8)



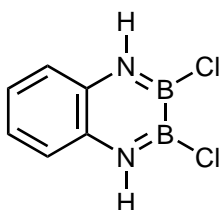
Eine Lösung von **1** (411 mg, 1.10 mmol) in 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und tropfenweise mit etherischer  $\text{HCl}$ -Lösung (1.30 mL, 160 mg, 4.39 mmol, 3.4  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 4.0 Äq.) versetzt, wobei die Bildung eines farblosen Niederschlags zu beobachten war. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der farblose Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert, eingengt und für 16 Stunden bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert, woraufhin farblose blockförmige Kristalle erhalten wurden. Der Überstand wurde abgenommen, der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und 2,3-Dichloro-1,4-bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**8**) in einer Ausbeute von 10% (38 mg, 106  $\mu\text{mol}$ ) erhalten. Durch erneute Kristallisation aus der Mutterlauge, konnte die Ausbeute auf insgesamt 36% (142 mg, 392  $\mu\text{mol}$ ) erhöht werden. Das Diazadiborinin **8** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aus einer gesättigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.02\text{--}6.94$  (m, 6 H, aryl- $\text{CH}$ ), 5.49 (s, 2 H,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 2.02 (s, 12 H, *ortho*- $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 144.39$  (s, *ipso*- $\text{C}_q$ ), 133.53 (s, *ortho*- $\text{C}_q$ ), 128.78 (s, *meta*- $\text{CH}$ ), 127.78 (s, *para*- $\text{CH}$ ), 119.82 (s,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 17.95 (s, *ortho*- $\text{CH}_3$ ).  $^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 40.5$  (s br,  $\omega_{1/2} = 822$ ). **El. Anal.** [%]: ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$  (356.89  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C: 60.58, H: 5.65, N: 7.85; gef.: C: 60.85, H: 5.58, N: 7.58.

### 5.2.2.2 Synthese von 2,3-Dichloro-1,4-di(4-methylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (9)



Eine Lösung von **2** (458 mg, 1.32 mmol) in 20 mL Et<sub>2</sub>O wurde auf –78 °C gekühlt und tropfenweise mit etherischer HCl-Lösung (1.56 mL, 193 mg, 5.30 mmol, 3.4 mol·L<sup>-1</sup>, 4.0 Äq.) versetzt, wobei die Bildung eines farblosen Niederschlags zu beobachten war. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile der farblosen Suspension wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Et<sub>2</sub>O extrahiert, eingengt und für 16 Stunden bei –30 °C gelagert, woraufhin farblose Kristalle erhalten wurden. Der Überstand wurde entfernt, der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und 2,3-Dichloro-1,4-di(4-methylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**9**) in einer Ausbeute von 60% (263 mg, 801 µmol) erhalten. Das Diazadiborinin **9** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei –30 °C aus einer gesättigten Et<sub>2</sub>O-Lösung erhalten werden. <sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.97–6.89 (m, 8 H, aryl-CH), 5.89 (s, 2 H, HC=CH), 2.06 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 143.51 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 136.99 (s, *para*-C<sub>q</sub>), 129.90 (s, *meta*-CH), 126.32 (s, *ortho*-CH), 120.33 (s, HC=CH), 20.89 (s, *para*-CH<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 40.5 (s br, ω<sub>1/2</sub> = 1010). **El. Anal.** [%]: ber. für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (328.84 g·mol<sup>-1</sup>): C: 58.44, H: 4.90, N: 8.52; gef.: C: 58.77, H: 4.95, N: 8.45.

### 5.2.2.3 Synthese von 2,3-Dichlorobenzo-1,4,2,3-diazadiborinin (10)

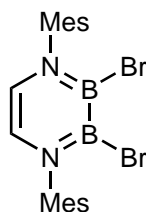


Eine Lösung von **7** (1.00 g, 4.63 mmol) in 100 mL Et<sub>2</sub>O wurde auf –78 °C gekühlt und tropfenweise mit einer etherischen HCl-Lösung (5.45 mL, 675 mg, 18.5 mmol, 3.4 mol·L<sup>-1</sup>, 4.0 Äq.) versetzt, wobei die Bildung einer farblosen Suspension beobachtet wurde. Die

Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Das Diazadiborinin 2,3-Dichlorbenzo-1,4,2,3-diazadiborinin (**10**) wurde in einer Ausbeute von 65% (602 mg, 3.04 mmol) als farbloses Pulver erhalten und ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus einer gesättigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.93$  (s br, 2 H, *NH*), 6.75–6.71 (m, 2 H,  $\text{C}_q\text{CHCH}$ ), 6.17–6.13 (m, 2 H,  $\text{C}_q\text{CH}$ ),  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 131.00$  (s,  $\text{C}_q\text{N}$ ), 122.74 (s,  $\text{C}_q\text{CH}$ ), 119.43 (s,  $\text{C}_q\text{CHCH}$ ).  $^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.9$  (s br,  $\omega_{1/2} = 158$ ).

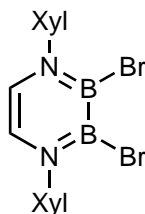
### 5.2.3 Synthese neuartiger 2,3-Dibromo-1,4,2,3-diazadiborinine

#### 5.2.3.1 Synthese von 2,3-Dibromo-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (**11**)



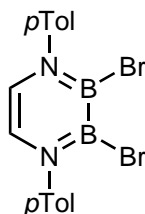
Eine Lösung von **XVII** (1.58 g, 3.93 mmol) in 100 mL Pentan wurde auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt, mit  $\text{BBr}_3$  (0.75 mL, 1.97 g, 7.86 mol, 2 Äq.) in 50 mL Pentan versetzt und über einen Zeitraum von 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert, eingengt und für 16 Stunden bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert, woraufhin farblose Kristalle erhalten wurden. Der Überstand wurde entfernt, der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und 2,3-Dibromo-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (**11**) in einer Ausbeute von 81% (1.51 mg, 3.19 mmol) erhalten. Das Diazadiborinin **11** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus einer gesättigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.77$  (s, 4 H, aryl-*CH*), 5.67 (s, 2 H,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 2.12 (s, 12 H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 2.03 (s, 6 H, *para-CH*<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 143.36$  (s, *ipso-C*<sub>q</sub>), 137.18 (s, *para-C*<sub>q</sub>), 132.87 (s, *ortho-C*<sub>q</sub>), 129.52 (s, *meta-CH*), 121.28 (s,  $\text{C}=\text{CH}$ ), 20.98 (s, *para-CH*<sub>3</sub>), 17.99 (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 42.1$  (s br,  $\omega_{1/2} = 847$ ). **El. Anal.** [%]: ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_2$  (473.85  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C: 50.69, H: 5.11, N: 5.91; gef.: C: 50.82, H: 5.05, N: 6.19.

### 5.2.3.2 Synthese von 2,3-Dibromo-1,4-bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**12**)



Eine Lösung von **1** (227.5 mg, 608  $\mu\text{mol}$ ) in 15 mL Pentan wurde auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt, mit  $\text{BBr}_3$  (115  $\mu\text{L}$ , 305 mg, 1.22 mmol, 2 Äq.) versetzt und über einen Zeitraum von 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert, eingengt und für 16 Stunden bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert, woraufhin farblose Kristalle erhalten wurden. Der Überstand wurde entfernt, der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und 2,3-Dibromo-1,4-bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**12**) in einer Ausbeute von 39% (105 mg, 236  $\mu\text{mol}$ ) erhalten. Das Diazadiborinin **12** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aus einer gesättigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.02\text{--}6.94$  (m, 6 H, aryl-CH), 5.95 (s, 2 H, HC=CH), 2.01 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.76 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 145.70$  (s, *ipso*- $\text{C}_q$ ), 133.28 (s, *ortho*- $\text{C}_q$ ), 128.82 (s, *meta*-CH), 127.87 (s, *para*-CH), 120.97 (s, HC=CH), 10.03 (s, *ortho*- $\text{CH}_3$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.46 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 41.4$  (s br,  $\omega_{1/2} = 462$ ). **El. Anal.** [%]: ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_2$  (445.80  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C: 48.50, H: 4.52, N: 6.28; gef.: C: 48.97, H: 4.53, N: 5.80.

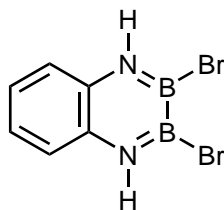
### 5.2.3.3 Synthese von 2,3-Dibromo-1,4-di(4-methylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**13**)



Eine Lösung von **2** (185 mg, 535  $\mu\text{mol}$ ) in 15 mL Pentan wurde auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt, mit  $\text{BBr}_3$  (102  $\mu\text{L}$ , 268 mg, 1.07 mmol, 2 Äq.) versetzt und über einen Zeitraum von 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Diethylether extrahiert, eingengt und für 16 Stunden bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert,

woraufhin farblose Kristalle erhalten wurden. Der Überstand wurde entfernt, der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und 2,3-Dibromo-1,4-di(4-methylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**13**) in einer Ausbeute von 21% (47.8 mg, 114  $\mu\text{mol}$ ) erhalten. Das Diazadiborinin **13** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus einer gesättigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung erhalten werden. Die geringe Ausbeute ist auf die geringere Beständigkeit von **13** gegenüber  $\text{Et}_2\text{O}$  zurückzuführen. Hier zeigte sich bei längerer Lagerung der Kristallisationslösung Zersetzung von **13**.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.95\text{--}6.88$  (m, 8 H, aryl- $\text{CH}$ ), 5.95 (s, 2 H,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 2.04 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 144.97$  (s, *ipso*- $\text{C}_q$ ), 137.20 (s, *para*- $\text{C}_q$ ), 129.93 (s, *meta*- $\text{CH}$ ), 126.44 (s, *ortho*- $\text{CH}$ ), 121.41 (s,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 20.90 (s, *para*- $\text{CH}_3$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 41.1$  (s br,  $\omega_{1/2} = 1061$ ). **El. Anal.** [%]: ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_2$  ( $417.75\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C: 46.00, H: 3.86, N: 6.71; gef.: C: 46.56, H: 3.98, N: 6.30.

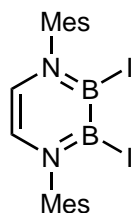
#### 5.2.3.4 Synthese von 2,3-Dibromobenzo-1,4,2,3-diazadiborinin (**14**)



Eine Suspension von **7** (1.00 g, 4.63 mmol) in 100 mL Pentan wurde auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt, mit  $\text{BBr}_3$  (818  $\mu\text{L}$ , 2.16 g, 8.62 mmol, 2 Äq.) in 20 mL Pentan versetzt und die Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und 2,3-Dibromobenzo-1,4,2,3-diazadiborinin (**14**) als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 97% (1.30 g, 4.52 mmol) erhalten. Das Diazadiborinin **14** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus einer gesättigten Toluollösung erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.23$  (s br, 2 H,  $\text{NH}$ ), 6.74–6.70 (m, 2 H,  $\text{C}_q\text{CHCH}$ ), 6.11–6.08 (m, 2 H,  $\text{C}_q\text{CH}$ ),  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 131.52$  (s,  $\text{C}_q\text{N}$ ), 123.00 (s,  $\text{C}_q\text{CHCH}$ ), 119.60 (s,  $\text{C}_q\text{CH}$ ),  $^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 39.1$  (s br,  $\omega_{1/2} = 173$ ).

## 5.2.4 Synthese neuartiger 2,3-Diiodo-1,4,2,3-diazadiborinine

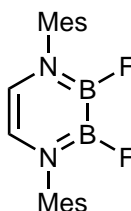
### 5.2.4.1 Synthese von 2,3-Diiodo-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (15)



Eine Mischung aus **XVII** (1.00 g, 2.49 mmol) und  $\text{BI}_3$  (973 mg, 2.49 mmol) wird in  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  kaltem Pentan suspendiert und die Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert, eingengt und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert, woraufhin ein farbloser Feststoff ausfiel. Der Überstand wurde abgenommen, dieser im Ölpumpenvakuum getrocknet und 2,3-Diiodo-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (**15**) in einer Ausbeute von 7% (100 mg, 176  $\mu\text{mol}$ ) als farbloses Pulver erhalten. Durch erneute Kristallisation aus der Mutterlauge konnte die Ausbeute auf 28% gesteigert werden. Das Diazadiborinin **15** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aus einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.76$  (s, 4 H, aryl-CH), 5.82 (s, 2 H, HC=CH), 2.14 (s, 12 H, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 2.01 (s, 6 H, *para*- $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 146.09$  (s, *ipso*- $\text{C}_q$ ), 137.34 (s, *para*- $\text{C}_q$ ), 132.52 (s, *ortho*- $\text{C}_q$ ), 129.61 (s, *meta*-CH), 122.66 (s, HC=CH), 21.00 (s, *para*- $\text{CH}_3$ ), 18.17 (s, *ortho*- $\text{CH}_3$ ).  $^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 41.4$  (s br,  $\omega_{1/2} = 1027$ ). **El. Anal.** [%]: ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{I}_2\text{N}_2$  (568.02  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C: 42.30, H: 4.26, N: 4.93; gef.: C: 42.68, H: 4.46, N: 4.92.

## 5.2.5 Synthese neuartiger 2,3-Difluoro-1,4,2,3-diazadiborinine

### 5.2.5.1 Synthese von 2,3-Difluoro-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (16)



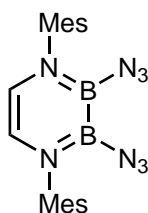
Eine Mischung von **XXIII** (20.0 mg, 52.0  $\mu\text{mol}$ ) und LiF (13.5 mg, 520  $\mu\text{mol}$ , 10 Äq.) wurde in 5 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  suspendiert und für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Alle



flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Et<sub>2</sub>O extrahiert und das rötliche Filtrat bei -30 °C gelagert. Die Isolation der Zielverbindung gelang nicht. <sup>11</sup>B-NMR (128.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 33.1 (s br, ω<sub>1/2</sub> = 573). <sup>19</sup>F-NMR (376.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -110.9 (s, BF).

## 5.2.6 Synthese neuartiger 2,3-Diazido-1,4,2,3-diazadiborinine

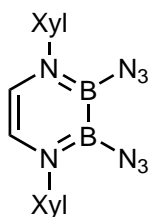
### 5.2.6.1 Synthese von 2,3-Diazido-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (19)



**Darstellung durch Umsetzung von XXIII mit TMSN<sub>3</sub>:** Eine Lösung von **XXIII** (500 mg, 1.30 mmol) in 15 mL Benzol wurde mit einem Überschuss an TMSN<sub>3</sub> versetzt und für 16 Stunden auf 60 °C erwärmt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* wurde **19** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 81% (471 mg, 1.05 mmol) erhalten.

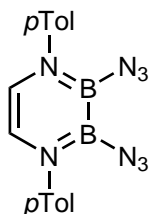
**Darstellung durch Umsetzung von 11 mit TMSN<sub>3</sub>:** Eine Lösung von **11** (1.00 g, 2.1 mmol) in 20 mL Benzol wurde mit einem Überschuss an TMSN<sub>3</sub> versetzt und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* wurde 2,3-Diazido-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (**19**) in einer Ausbeute von 95% (790 mg, 1.98 mmol) als farbloses Pulver erhalten. Das Diazadiborinin **19** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei -30 °C aus einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden. <sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.78 (s, 4 H, *meta*-CH), 5.37 (s, 2 H, HC=CH), 2.13 (s, 6 H, *para*-CH<sub>3</sub>), 2.06 (s, 12 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 141.45 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 137.04 (s, *para*-C<sub>q</sub>), 133.69 (s, *ortho*-C<sub>q</sub>), 129.32 (s, *meta*-CH), 118.75 (s, HC=CH), 20.96 (s, *para*-CH<sub>3</sub>), 17.96 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 34.0 (s br, ω<sub>1/2</sub> = 817). **El. Anal.** [%]: ber. für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>B<sub>2</sub>N<sub>8</sub> (398.09 g·mol<sup>-1</sup>): C: 60.34, H: 6.08, N: 28.15; gef.: C: 59.85, H: 5.97, N: 27.48. **HRMS-ASAP:** [M-H]<sup>+</sup> 399.2383 (berechnet: 399.2388).

### 5.2.6.2 Synthese von 2,3-Diazido-1,4-bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**20**)



Eine Lösung von **12** (187 mg, 419  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL Benzol wurde mit einem Überschuss an  $\text{TMSN}_3$  versetzt und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* wurde 2,3-Diazido-1,4-bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**20**) in einer Ausbeute von 94% (146 mg, 395  $\mu\text{mol}$ ) als farbloses Pulver erhalten. Das Diazadiborinin **20** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aus einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.02\text{--}7.00$  (m, 2 H, aryl-CH), 6.97–6.95 (m, 4 H, aryl-CH), 5.28 (s, 2 H, HC=CH), 2.05 (s, 12 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 143.91$  (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 134.07 (s, *ortho*-C<sub>q</sub>), 128.62 (s, *meta*-CH), 127.73 (s, *para*-CH), 118.40 (s, HC=CH), 18.00 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>).  $^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 33.9$  (s br,  $\omega_{1/2} = 595$ ). **El. Anal.** [%]: ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{N}_8$  (370.03  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C: 58.43, H: 5.45, N: 30.28; gef.: C: 59.85, H: 5.35, N: 28.12. **HRMS-ASAP**:  $[\text{M-H}]^+$  371.2070 (berechnet: 371.2075).

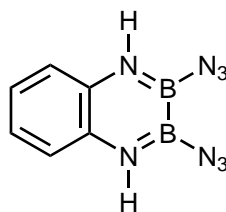
### 5.2.6.3 Synthese von 2,3-Diazido-1,4-di(4-methylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**21**)



Eine Lösung von **9** (100 mg, 304  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL Benzol wurde mit einem Überschuss an  $\text{TMSN}_3$  versetzt und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* wurde 2,3-Diazido-1,4-di(4-methylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**21**) in einer Ausbeute von 87% (90.3 mg, 264  $\mu\text{mol}$ ) als farbloses Pulver erhalten. Das Diazadiborinin **2** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aus einer gesättigten

Pentanlösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.99\text{--}6.93$  (m, 8 H, aryl-CH), 5.75 (s, 2 H, HC=CH), 2.09 (s, 6 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 143.25$  (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 136.63 (s, *para*-C<sub>q</sub>), 129.87 (s, *meta*-CH), 126.17 (s, *para*-CH), 118.85 (s, HC=CH), 20.88 (s, *para*-CH<sub>3</sub>).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 33.5$  (s br,  $\omega_{1/2} = 819$ ). **El. Anal.** [%]: ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{N}_8$  (341.98 g·mol<sup>-1</sup>): C: 56.20, H: 4.72, N: 32.77; gef.: C: 56.66, H: 4.76, N: 32.5. **HRMS-ASAP:** [M-H]<sup>+</sup> 343.1757 (berechnet: 343.1762).

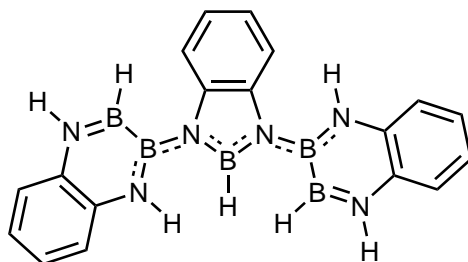
#### 5.2.6.4 Synthese von 2,3-Diazidobenzo-1,4,2,3-diazadiborinin (22)



Eine Lösung von **14** (106 mg, 369  $\mu\text{mol}$ ) in 5 mL Benzol wurde mit einem Überschuss an  $\text{TMSN}_3$  versetzt und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* wurde 2,3-Diazidobenzo-1,4,2,3-diazadiborinin (**22**) in einer Ausbeute von 90% (70 mg, 331  $\mu\text{mol}$ ) als farbloses Pulver erhalten. Das Diazadiborinin ist mittels 1D-NMR-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei  $-30$  °C aus einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.75\text{--}6.71$  (m, 2 H, aryl-CH), 6.22 (s br, 2 H, NH), 6.19–6.14 (m, 2 H, aryl-CH).  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.37 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 33.9$  (s br,  $\omega_{1/2} = 270$ ).

### 5.2.7 Synthese neuartiger 2,3-Dihydro-1,4,2,3-diazadiborinine

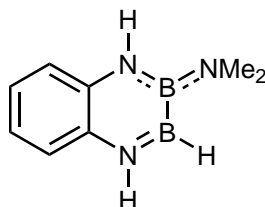
#### 5.2.7.1 Umsetzung von **7** mit $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$



Eine Lösung von **7** (100 mg, 464  $\mu\text{mol}$ ) in 15 mL Benzol wurde mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  (70.4 mg, 926  $\mu\text{mol}$ , 2.0 Äq.) in 10 mL Benzol versetzt und die Reaktionsmischung für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Eine Reaktionskontrolle *via*  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektroskopie

zeigte einen Umsatz von  $\frac{2}{3}$  bezüglich **7** an, weswegen ein weiteres Äquivalent  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  (35.2 mg, 463  $\mu\text{mol}$ ) in 5 mL Benzol hinzugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* wurde der verbleibende farblose Rückstand mit Benzol extrahiert, erneut alle flüchtigen Bestandteile entfernt, der Rückstand in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Geringe Mengen an, für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle von **25** konnten bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Benzollösung erhalten werden. Die Isolation der gewünschten Zielverbindung **23** gelang nicht.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 42.1$  (s br), 34.8 (s br), 27.8 (s br),  $-12.5$  (q,  $^1J_{\text{BH}} = 97.4$  Hz,  $\text{BH}_3\text{NHMe}_2$ ).

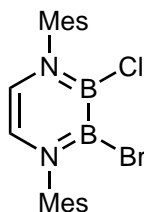
### 5.2.7.2 Versuch der Synthese von 2-Dimethylamino-3-hydrobenzo-1,4,2,3-diazadiborinin (**26**)



Eine Lösung von **7** (15.0 mg, 69.5  $\mu\text{mol}$ ) in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  (5.3 mg, 69.5  $\mu\text{mol}$ ) versetzt, die Reaktionsmischung für einen Tag bei Raumtemperatur gelagert und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Die Bildung von 2-Dimethylamino-3-hydrobenzo-1,4,2,3-diazadiborinin (**26**) konnte *in situ* sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden. Die Isolation von **26** gelang nicht.  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.33$  (s br, 1 H), 6.95–6.89 (m, 1 H, aryl-CH), 6.82–6.76 (m, 1 H, aryl-CH), 6.58–6.55 (m, 1 H, aryl-CH), 6.53–6.49 (m, 1 H, aryl-CH), 5.62 (s br, 1 H, NH).  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 43.2$  (s br,  $\omega_{1/2} = 379$ , BH), 30.3 (s br,  $\omega_{1/2} = 267$ , BNMe<sub>2</sub>), 5.57 (t,  $^1J_{\text{BH}} = 113$  Hz,  $[\text{BH}_2(\text{NMe}_2)]_2$ ).

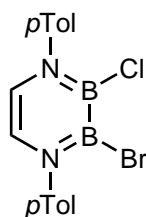
## 5.2.8 Synthese unsymmetrisch substituierter Diazadiborinine

### 5.2.8.1 Versuch der Synthese von 2-Bromo-3-chloro-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (**27**)



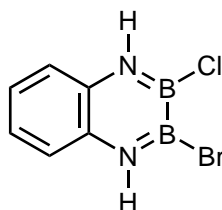
Eine Mischung aus **XXIII** (12.5 mg, 32.5  $\mu\text{mol}$ ) und **11** (15.4 mg, 32.5  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst, für 16 Stunden bei Raumtemperatur gelagert und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurde eine statistische Verteilung von 1:2 der beiden Startmaterialien **XXIII** und **11** und dem gewünschten Produkt **27** beobachtet. Längere Reaktionszeiten oder die Erhöhung der Reaktionstemperatur änderten nichts an der Gleichgewichtslage. Alle Versuche **27** zu isolieren scheiterten.  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.79\text{--}6.74$  (m br, aryl- $\text{CH}$  **XXIII**, **11** und **27**), 5.67 (s,  $\text{HC}=\text{CH}$  (**11**)), 5.64 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}$  (**27**)), 5.62 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}$  (**27**)), 5.59 (s,  $\text{HC}=\text{CH}$  (**XXIII**)), 2.23 (s, *para*- $\text{CH}_3$  (**XXIII**, **11** und **27**)), 2.16 (s, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 2.15 (s, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 2.14 (s, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 2.13 (s, *ortho*- $\text{CH}_3$ ).  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.37 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 41.5$  (s br,  $\omega_{1/2} = 728$ ,  $\text{BBr}$ ,  $\text{BCl}$ ).

### 5.2.8.2 Versuch der Synthese von 2-Bromo-3-chloro-1,4-bis(4-methylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**28**)



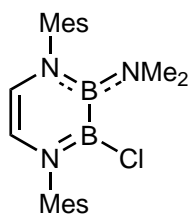
Eine Mischung aus **9** (7.90 mg, 24.0  $\mu\text{mol}$ ) und **13** (10.0 mg, 24.0  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und NMR-spektroskopisch vermessen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnte ein Umsatz von 50% bezüglich **9** und **13** zu **28** beobachtet werden. Längere Reaktionszeiten oder die Erhöhung der Temperatur änderten nicht die Gleichgewichtslage. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der Rückstand in Toluol- $d_8$  gelöst und bei verschiedenen Temperaturen NMR-spektroskopisch untersucht ( $-20$  °C bis  $+70$  °C). Es konnte keine Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage beobachtet werden. Alle Versuche **28** zu isolieren scheiterten.  $^1\text{H}$ -NMR (400.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.98\text{--}6.88$  (m br, aryl- $\text{CH}$  **9**, **13** und **28**), 5.96 (s,  $\text{HC}=\text{CH}$  (**13**)), 5.94 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}$  **28**), 5.92 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}$  **28**), 5.90 (s,  $\text{HC}=\text{CH}$  (**9**)), 2.06 (s, *para*- $\text{CH}_3$  (**9** und **28**)), 2.05 (s, *para*- $\text{CH}_3$  (**13** und **28**)).

### 5.2.8.3 Versuch der Darstellung von 2-Bromo-3-chlorobenzo-1,4,2,3-diazadiborinin (**29**)



Eine Mischung aus **10** (12.4 mg, 62.6  $\mu\text{mol}$ ) und **14** (18.0 mg, 62.6  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnte die Bildung von **29** beobachtet werden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurde ein Gleichgewicht von 1:2:1 zwischen **10**:**29**:**14** beobachtet. Alle Versuche **29** zu isolieren scheiterten.  $^1\text{H}$ -NMR (400.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.27$  (s br, 2 H, NH), 6.93 (s br, 2 H, NH), 6.76–6.70 (m, 4 H, aryl-CH), 6.18–6.09 (m, 4 H, aryl-CH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 131.52$  (s,  $C_{\text{qN}}$  (**14**)), 131.35 (s,  $C_{\text{qN}}$  (**29**)), 131.17 (s,  $C_{\text{qN}}$  (**29**)), 130.99 (s,  $C_{\text{qN}}$  (**10**)), 123.01 (s, meta-CH), 122.77 (s, meta-CH), 119.61 (s, ortho-CH (**14**)), 119.53 (s, ortho-CH (**29**)), 119.51 (s, ortho-CH (**29**)), 119.43 (s, ortho-CH (**10**)),  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 39.1$  (s br,  $\omega_{1/2} = 195$ , BBr, BCl).

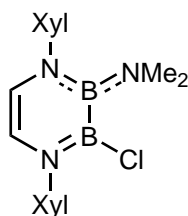
### 5.2.8.4 Synthese von 2-Chloro-3-dimethylamino-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (**30**)



Eine Mischung aus **XVII** (42.4 mg, 105  $\mu\text{mol}$ ) und **XXIII** (40.6 mg, 105  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 2 mL Benzol gelöst und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* wurde 2-Chloro-3-dimethylamino-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (**30**) in einer Ausbeute von 94% (78.3 mg, 199  $\mu\text{mol}$ ) als farbloser Feststoff erhalten. Das Diazadiborinin **30** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.  $^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.83$ –6.82 (m, 2 H, aryl-CH), 6.78–6.76 (m, 2 H, aryl-CH), 5.47 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, HC=CH), 5.33 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz,

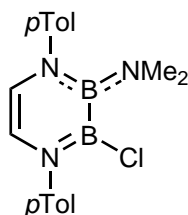
HC=CH), 2.65 (s br, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.23 (s, 6 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.17 (s, 6 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.15 (s, 3 H, *para*-CH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 3 H, *para*-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 145.84 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 143.43 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 136.22 (s, aryl-C<sub>q</sub>), 135.74 (s, aryl-C<sub>q</sub>), 134.37 (s, aryl-C<sub>q</sub>), 133.55 (s, aryl-C<sub>q</sub>), 129.39 (s, *meta*-CH), 129.26 (s, *meta*-CH), 122.93 (s, HC=CH), 113.18 (s, HC=CH), 41.31 (s br, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.01 (s, *para*-CH<sub>3</sub>), 20.97 (s, *para*-CH<sub>3</sub>), 18.61 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 18.18 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 41.1 (s br, ω<sub>1/2</sub> = 1207, BCl), 30.7 (s br, ω<sub>1/2</sub> = 1065, BNMe<sub>2</sub>). **El. Anal.** [%]: ber. für C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub>ClN<sub>3</sub> (393.57 g·mol<sup>-1</sup>): C: 67.14, H: 7.68, N: 10.68; gef.: C: 67.06, H: 8.03, N: 11.22.

### 5.2.8.5 Synthese von 2-Chloro-3-dimethylamino-1,4-bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (31)



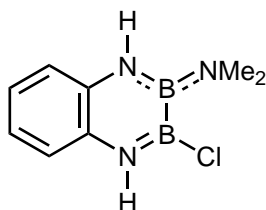
Eine Mischung aus **1** (10.5 mg, 28.0 μmol) und **8** (10.0 mg, 28.0 μmol) wurde in 0.5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erwärmt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* wurde 2-Chloro-3-dimethylamino-1,4-bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**31**) in einer Ausbeute von 59% (12 mg, 32.8 μmol) als farbloses Pulver erhalten. Das Diazadiborinin **31** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei -30 °C aus einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden. <sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.03–7.01 (m, 3 H, aryl-CH), 6.97–6.92 (m, 3 H, aryl-CH), 5.39 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, HC=CH), 5.24 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, HC=CH), 2.59 (s br, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.21 (s, 6 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.16 (s, 6 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 148.29 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 145.84 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 134.76 (s, *ortho*-C<sub>q</sub>), 133.69 (s, *ortho*-C<sub>q</sub>), 128.67 (s, *meta*-CH), 128.56 (s, *meta*-CH), 127.12 (s, *para*-CH), 126.59 (s, *para*-CH), 122.64 (s, HC=CH), 112.88 (s, HC=CH), 41.17 (s br, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.67 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 18.21 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 40.7 (s br, ω<sub>1/2</sub> = 873, BCl), 30.4 (s br, ω<sub>1/2</sub> = 821, BNMe<sub>2</sub>). **El. Anal.** [%]: ber. für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>B<sub>2</sub>ClN<sub>3</sub> (365.52 g·mol<sup>-1</sup>): C: 65.72, H: 7.17, N: 11.50; gef.: C: 64.78, H: 7.07, N: 11.84.

### 5.2.8.6 Synthese von 2-Chloro-3-dimethylamino-1,4-di(4-methylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (32)



Eine Mischung aus **2** (177 mg, 511  $\mu\text{mol}$ ) und **9** (168 mg, 511  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 20 mL Benzol gelöst für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Bildung einer leicht gelben Suspension beobachtet wurde. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. 2-Chloro-3-dimethylamino-1,4-di(4-methylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**32**) wurde in einer Ausbeute von 90% (311 mg, 922  $\mu\text{mol}$ ) als farbloses Pulver erhalten und ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.10–6.88 (m, 8 H, aryl-CH), 6.02 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, HC=CH), 5.73 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, HC=CH), 2.67 (s br, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.09 (s, 3 H, *para*-CH<sub>3</sub>), 2.07 (s, 3 H, *para*-CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 148.00 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 145.00 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 136.18 (s, *para*-C<sub>q</sub>), 134.46 (s, *para*-C<sub>q</sub>), 130.03 (s, *meta*-CH), 129.83 (s, *meta*-CH), 127.10 (s, *ortho*-CH), 126.18 (s, *ortho*-CH), 122.41 (s, HC=CH), 114.93 (s, HC=CH), 41.95 (s br, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.91 (s, *para*-CH<sub>3</sub>), 20.85 (s, *para*-CH<sub>3</sub>),  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 40.6 (s br,  $\omega_{1/2} = 1061$ , BCl), 31.6 (s br,  $\omega_{1/2} = 993$ , BNMe<sub>2</sub>). **El. Anal.** [%]: ber. für C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>B<sub>2</sub>ClN<sub>3</sub> (337.47 g·mol<sup>-1</sup>): C: 64.07, H: 6.57, N: 12.45; gef.: C: 63.64, H: 6.49, N: 11.90.

### 5.2.8.7 Synthese von 2-Chloro-3-dimethylaminobenzo-1,4,2,3-diazadiborinin (36)

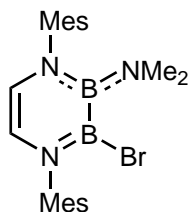


Eine Mischung aus **7** (10.9 mg, 50.3  $\mu\text{mol}$ ) und **10** (10.0 mg, 50.3  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und die farblose Suspension eine Stunde bei Raumtemperatur gelagert. Alle



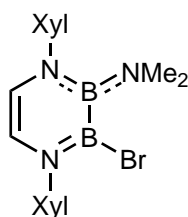
flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und 2-Chloro-3-dimethylamino-benzo-1,4,2,3-diazadiborinin (**36**) in einer Ausbeute von 88% (18.3 mg, 88.3  $\mu\text{mol}$ ) als farbloses Pulver erhalten. Das Diazadiborinin **36** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie charakterisiert.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.99$  (s br, 1 H, ClBNH), 6.86 (td, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 1.31$  Hz,  $\text{C}_q\text{CHCH}$ ), 6.72 (td, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 1.31$  Hz,  $\text{C}_q\text{CHCH}$ ), 6.47 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $\text{C}_q\text{CH}$ ), 6.25 (dm, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $\text{C}_q\text{CH}$ ), 5.54 (s br, 1 H, NBNH), 3.10 (s br, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.19 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 134.56$  (s, NBNC $_q$ ), 129.35 (s, ClBNC $_q$ ), 122.82 (s, NBNC(CH)CH), 119.37 (s, ClBNC(CH)CH), 119.00 (s, ClBNCCH), 117.80 (s, ClBNCCH), 40.71 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 36.05 (s,  $\text{NCH}_3$ ).  $^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 40.8$  (s br,  $\omega_{1/2} = 470$ , BCl), 28.1 (s br,  $\omega_{1/2} = 360$ , BNMe $_2$ ).

### 5.2.8.8 Synthese von 2-Bromo-3-dimethylamino-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (**33**)



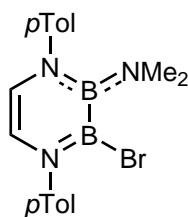
Eine Mischung aus **XVII** (501 mg, 1.25 mmol) und **11** (590 mg, 1.25 mmol) wurde in 20 mL Benzol gelöst und bei Raumtemperatur für 16 Stunden gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* wurde 2-Bromo-3-dimethylamino-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (**33**) in einer Ausbeute von 85% (927 mg, 2.12 mmol) als farbloses Pulver erhalten. Das Diazadiborinin **33** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.84\text{--}6.82$  (m, 2 H, aryl-CH), 6.76–6.75 (m, 2 H, aryl-CH), 5.50 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, HC=CH), 5.38 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, HC=CH), 2.68 (s br, 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.23 (s, 6 H, *ortho*-CH $_3$ ), 2.15 (s, 6 H, *ortho*-CH $_3$ ), 2.15 (s, 3 H, *para*-CH $_3$ ), 2.13 (s, 3 H, *para*-CH $_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 145.76$  (s, *ipso*-C $_q$ ), 144.87 (s, *ipso*-C $_q$ ), 136.31 (s, aryl-C $_q$ ), 135.78 (s, aryl-C $_q$ ), 134.28 (s, aryl-C $_q$ ), 133.34 (s, aryl-C $_q$ ), 129.43 (s, *meta*-C-H), 129.29 (s, *meta*-C-H), 123.67 (s, HC=CH), 113.49 (s, HC=CH), 41.54 (s br,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 21.02 (s, *para*-CH $_3$ ), 20.96 (s, *para*-CH $_3$ ), 18.61 (s, *ortho*-CH $_3$ ), 18.25 (s, *ortho*-CH $_3$ ).  $^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 40.7$  (s br,  $\omega_{1/2} = 1117$ , BBr), 31.1 (s br,  $\omega_{1/2} = 937$ BNMe $_2$ ). **El. Anal.** [%]: ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{BrN}_3$  (438.03  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C: 60.33, H: 6.90, N: 9.59; gef.: C: 58.55, H: 7.54, N: 9.22.

### 5.2.8.9 Synthese von 2-Bromo-3-dimethylamino-1,4-bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**34**)



Eine Mischung aus **1** (15.0 mg, 40.2  $\mu\text{mol}$ ) und **12** (17.9 mg, 40.2  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und für 30 Minuten auf 80 °C erwärmt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* wurde 2-Bromo-3-dimethylamino-1,4-bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**34**) in einer Ausbeute von 91% (30.1 mg, 73.4  $\mu\text{mol}$ ) als farbloses Pulver erhalten. Das Diazadiborinin **34** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.03–7.00 (m, 3 H, aryl-CH), 6.97–6.92 (m, 3 H, aryl-CH), 5.42 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, HC=CH), 5.29 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, HC=CH), 2.63 (s br, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.21 (s, 6 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 6 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 148.23 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 147.24 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 134.66 (s, *ortho*-C<sub>q</sub>), 133.76 (s, *ortho*-C<sub>q</sub>), 128.71 (s, *meta*-CH), 128.59 (s, *meta*-CH), 127.19 (s, *para*-CH), 126.62 (s, *para*-CH), 123.36 (s, HC=CH), 113.18 (s, HC=CH), 41.46 (s br, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.67 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 18.29 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 40.4 (s br,  $\omega_{1/2} = 1044$ , BBr), 31.0 (s br,  $\omega_{1/2} = 907$ , BNMe<sub>2</sub>). **El. Anal.** [%]: ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{BrN}_3$  (409.97 g·mol<sup>-1</sup>): C: 58.59, H: 6.39, N: 10.25; gef.: C: 58.69, H: 6.45, N: 10.14.

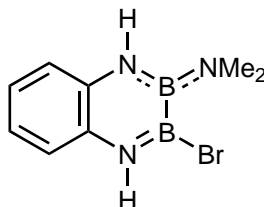
### 5.2.8.10 Synthese von 2-Bromo-3-dimethylamino-1,4-di(4-methylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**35**)



Eine Mischung aus **2** (20.0 mg, 57.8  $\mu\text{mol}$ ) und **13** (24.1 mg, 57.8  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.5 mL Benzol gelöst und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Bildung einer

leicht gelben Suspension zu beobachten war. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und 2-Bromo-3-dimethylamino-1,4-di(4-methylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**35**) in einer Ausbeute von 94% (41.3 mg, 108  $\mu\text{mol}$ ) als farbloses Pulver erhalten. Das Diazadiborinin **35** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.09\text{--}6.87$  (m, 8 H, aryl-CH), 6.04 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, HC=CH), 5.77 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, HC=CH), 2.71 (s br, 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.08 (s, 3 H, *para*- $\text{CH}_3$ ), 2.06 (s, 3 H, *para*- $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 147.93$  (s, *ipso*- $\text{C}_q$ ), 146.52 (s, *ipso*- $\text{C}_q$ ), 136.38 (s, *para*- $\text{C}_q$ ), 134.48 (s, *para*- $\text{C}_q$ ), 130.06 (s, *meta*-CH), 129.86 (s, *meta*-CH), 127.28 (s, *ortho*-CH), 126.06 (s, *ortho*-CH), 122.89 (s, HC=CH), 115.39 (s, HC=CH), 42.16 (s br,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 20.93 (s, *para*- $\text{CH}_3$ ), 20.84 (s, *para*- $\text{CH}_3$ ),  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 40.1$  (s br,  $\omega_{1/2} = 1198$ , BBr), 32.0 (s br,  $\omega_{1/2} = 941$ ,  $\text{BNMe}_2$ ). **El. Anal.** [%]: ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{BrN}_3$  (381.92  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C: 56.61, H: 5.81, N: 11.00; gef.: C: 56.66, H: 5.84, N: 10.83.

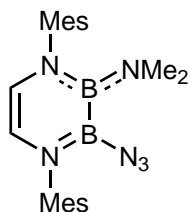
#### 5.2.8.11 Versuch der Synthese von 2-Bromo-3-dimethylaminobenzo-1,4,2,3-diazadiborinin (**37**)



**Durch Kommutierung von 7 und 14:** Eine Mischung aus **7** (10.5 mg, 48.6  $\mu\text{mol}$ ) und **14** (14.0 mg, 48.6  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und für 20 Minuten auf 80  $^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei die Bildung eines Gels zu beobachten war. Die Isolation der gewünschten Verbindung **37** gelang nicht.  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.37 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 40.1, 32.7, 28.5, 1.2$ .

**Durch Umsetzung von 7 mit 0.33 Äquivalenten  $\text{BBr}_3$ :** Eine Lösung von **7** (144 mg, 0.667 mmol) in 10 mL Benzol wurde mit  $\text{BBr}_3$  (21.1  $\mu\text{L}$ , 55.7 mg, 0.222  $\mu\text{mol}$ , 0.33 Äq.) versetzt und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur gelagert. Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur wurde ein Gel erhalten. Die Isolation von **37** gelang nicht.  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.37 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 40.6, 36.6, 31.8, 29.0$ .

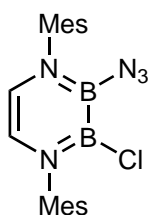
### 5.2.8.12 Synthese von 2-Azido-3-dimethylamino-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (**38**)



**Darstellung durch Umsetzung von **33** mit  $\text{TMSN}_3$ :** Eine Lösung von **33** (20.0 mg, 45.6  $\mu\text{mol}$ ) in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde mit einem Überschuss an  $\text{TMSN}_3$  versetzt und anschließend für 16 Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* kann **38** quantitativ isoliert werden.

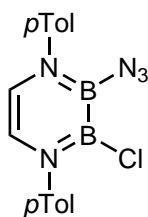
**Darstellung durch Kommutierungsreaktion von **XVII** und **19**:** Eine Mischung aus **XVII** (200 mg, 497  $\mu\text{mol}$ ) und **19** (198 mg, 497  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 20 mL Benzol gelöst und für 16 Stunden und bei 80 °C gerührt, wobei die Bildung einer gelben Lösung zu beobachten war. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen, im Ölpumpenvakuum getrocknet und 2-Azido-3-dimethylamino-1,4-dimesitylen-1,4,2,3-diazadiborinin (**38**) in einer Ausbeute von 71% (273 mg, 707  $\mu\text{mol}$ ) als farbloses Pulver erhalten. Das Diazadiborinin **38** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.80 (s, 2 H, aryl-CH), 6.78 (s, 2 H, aryl-CH), 5.37 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, HC=CH), 5.17 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, HC=CH), 2.56 (s br, 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.20 (s, 6 H, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 2.17 (s, 6 H, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 2.15 (s, 3 H, *para*- $\text{CH}_3$ ), 2.13 (s, 3 H, *para*- $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 145.84 (s, *ipso*- $\text{C}_q$ ), 141.85 (s, *ipso*- $\text{C}_q$ ), 136.86 (s, *ortho*- $\text{C}_q$ ), 135.68 (s, *ortho*- $\text{C}_q$ ), 134.56 (s, *para*- $\text{C}_q$ ), 134.48 (s, *para*- $\text{C}_q$ ), 129.29 (s, *meta*-CH), 129.22 (s, *meta*-CH), 121.60 (s, HC=CH), 113.81 (s, HC=CH), 41.09 (s br,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 21.05 (s, *para*- $\text{CH}_3$ ), 21.02 (s, *para*- $\text{CH}_3$ ), 18.61 (s, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 18.12 (s, *ortho*- $\text{CH}_3$ ).  $^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 35.8–29.6 (s br,  $\omega_{1/2} = 1362$ ,  $\text{BNMe}_2$ ,  $\text{BN}_3$ ). **El. Anal.** [%]: ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_6$  (400.27  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C: 66.04, H: 7.56, N: 21.00; gef.: C: 65.51, H: 7.12, N: 19.99. **HRMS-ASAP:**  $[\text{M-H}]^+$  401.2785 (berechnet: 401.2796).

### 5.2.8.13 Versuch der Synthese von 3-Azido-2-chloro-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (39)



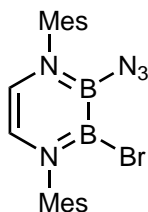
Eine Mischung aus **XXIII** (15.0 mg, 38.9  $\mu\text{mol}$ ) und **19** (15.5 mg, 38.9  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und für drei Tage auf 80 °C erhitzt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte ein Umsatz von 72% bezogen auf **XXIII** und **19** zu **39** festgestellt werden. Alle Versuche **39** zu isolieren scheiterten. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **39** konnten durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (400.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.78 (s, 4 H, *meta-CH*), 5.49 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 5.46 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 2.14 (s, 3 H, *para-CH*<sub>3</sub>), 2.13 (s, 3 H, *para-CH*<sub>3</sub>), 2.07 (s, 6 H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 2.02 (s, 6 H, *ortho-CH*<sub>3</sub>).  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 40.7 (s br,  $\omega_{1/2} = 663$ , *B*Cl), 34.6 (s br,  $\omega_{1/2} = 619$ , *BN*<sub>3</sub>).

### 5.2.8.14 Versuch der Synthese von 3-Azido-2-chloro-1,4-di(4-methylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (41)



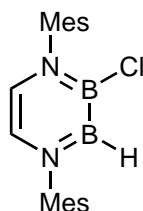
Eine Mischung aus **9** (9.60 mg, 29.2  $\mu\text{mol}$ ) und **21** (10.0 mg, 29.2  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und für drei Tage bei Raumtemperatur gelagert. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte ein Umsatz von ca. 80% bezüglich **9** und **21** zu **41** festgestellt werden. Alle Versuche **41** zu isolieren scheiterten.  $^1\text{H-NMR}$  (400.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.01–6.88 (m, 6 H, *aryl-CH*), 5.86 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 5.80 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 2.10 (s, 3 H, *para-CH*<sub>3</sub>), 2.07 (s, 3 H, *para-CH*<sub>3</sub>).  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 40.6 (s br, *B*Cl), 34.4 (s br, *BN*<sub>3</sub>).

### 5.2.8.15 Versuch der Synthese von 3-Azido-2-bromo-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (40)



Eine Mischung aus **11** (20.0 mg, 42.2  $\mu\text{mol}$ ) und **19** (16.8 mg, 42.2  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und für zwei Wochen auf 80 °C erhitzt. In einer Reaktionskontrolle *via*  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte ein Umsatz von ca. 75% zu **40** festgestellt werden. Alle Versuche **40** zu isolieren scheiterten. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **40** konnten durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.78 (s, 1 H, *meta-CH*), 6.77 (s, 1 H, *meta-CH*), 5.51 (s, 2 H,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 2.13 (s, 6 H, *ortho-CH*), 2.08 (s, 6 H, *ortho-CH*), 2.00 (s, 6 H, *ortho-CH*).  $^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 39.3 (s br,  $\omega_{1/2} = 1147$ ,  $\text{BCl}$ ), 34.1 (s br,  $\omega_{1/2} = 720$ ,  $\text{BN}_3$ ).

### 5.2.8.16 Versuch der Synthese von 2-Chloro-3-hydro-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (42)

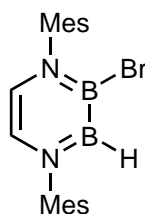


**Darstellung durch Kommutierungsreaktion von XIX und XXIII:** Eine Mischung aus **XXIII** (12.5 mg, 32.5  $\mu\text{mol}$ ) und **XIX** (10.3 mg, 32.5  $\mu\text{mol}$ ) in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde für eine Stunde auf 60 °C erwärmt. Eine Reaktionskontrolle *via*  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigte keinen Umsatz an, daher wurde die Reaktionstemperatur auf 80 °C erhöht. In einer erneuten Reaktionskontrolle konnte lediglich die Zersetzung von **XIX** zu **XXI** beobachtet werden.

**Darstellung durch Umsetzung von 30 mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ :** Eine Lösung von **30** (20.0 mg, 50.8  $\mu\text{mol}$ ) in 0.6 mL Benzol wurde mit einem Überschuss an  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  versetzt und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und 2-Chloro-3-hydro-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (**42**) in

einer Ausbeute von 89% (15.8 mg, 45.1  $\mu\text{mol}$ ) als farbloses Pulver isoliert.  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.81$  (s, 2 H, aryl-CH), 6.75 (s, 2 H, aryl-CH), 5.73 (s, 2 H, HC=CH), 5.66 (s br, 1 H, BH), 2.14 (s, 3 H, *para*-CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 3 H, *para*-CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 6 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 6 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>).  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 43.5$  (s br,  $\omega_{1/2} = 938$ , BH, BCl).

#### 5.2.8.17 Synthese von 2-Bromo-3-hydro-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (43)

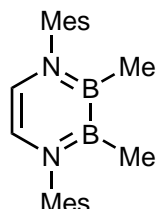


**Darstellung durch Kommutierungsreaktion von 33 und XIX:** Eine Mischung aus **11** (30.0 mg, 63.3  $\mu\text{mol}$ ) und **XIX** (20 mg, 63.3  $\mu\text{mol}$ ) in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde für eine Stunde auf 60 °C erwärmt. Eine Reaktionskontrolle *via*  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigte keinen Umsatz an, daher wurde die Reaktionstemperatur auf 80 °C erhöht. In einer erneuten Reaktionskontrolle konnte lediglich die Zersetzung von **XIX** zu **XXI** beobachtet werden.

**Darstellung durch Umsetzung von 33 mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ :** Eine Lösung von **33** (34.0 mg, 77.6  $\mu\text{mol}$ ) in 0.5 mL Benzol wurde mit einem Überschuss an  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  versetzt und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* konnte 2-Bromo-3-hydro-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (**43**) in einer Ausbeute von 94% (28.7 mg, 72.7  $\mu\text{mol}$ ) als farbloses Pulver erhalten werden. Das Diazadiborinin **43** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.81$ –6.80 (m, 2 H, aryl-CH), 6.74–6.83 (m, 2 H, aryl-CH), 5.79 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, HC=CH), 5.76 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, HC=CH), 5.70 (s br, 1 H, BH), 2.14 (s, 3 H, *para*-CH<sub>3</sub>), 2.12 (s, 3 H, *para*-CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 6 H, *para*-CH<sub>3</sub>), 2.02 (s, 6 H, *para*-CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 146.71$  (s, *ipso*-CH), 143.66 (s, *ipso*-CH), 136.92 (s, aryl- $C_q$ ), 136.33 (s, aryl- $C_q$ ), 133.08 (s, aryl- $C_q$ ), 132.36 (s, aryl- $C_q$ ), 129.48 (s, *meta*-CH), 129.35 (s, *meta*-CH), 122.22 (s, HC=CH), 121.63 (s, HC=CH), 21.01 (s, *para*-CH<sub>3</sub>), 20.92 (s, *para*-CH<sub>3</sub>), 18.10 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 17.99 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>).  $^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 43.2$  (s br,  $\omega_{1/2} = 1279$ , BH, BBr).

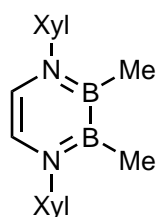
## 5.2.9 Salzeliminierungsreaktionen mit Halogen-funktionalisierten Diazadiborininen.

### 5.2.9.1 Synthese von 2,3-Dimethyl-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (44)



Eine Lösung von **11** (300 mg, 633  $\mu\text{mol}$ ) in 30 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und tropfenweise mit  $\text{MeLi}$  (0.58 mL, 27.8 mg, 1.27 mmol, 2.2  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 2.0 Äq.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt und über einen Zeitraum von 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile der farblosen Suspension wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert, eingeeengt und für 16 Stunden bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert, woraufhin farblose Kristalle erhalten wurden. Der Überstand wurde abgenommen, der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und 2,3-Dimethyl-1,4-dimesityl-1,4,2,3-diazadiborinin (**44**) in einer Ausbeute von 52% (113 mg, 328  $\mu\text{mol}$ ) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten. Das Diazadiborinin **44** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aus einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.84\text{--}6.83$  (m, 4 H, *meta-CH*), 5.77 (s, 2 H,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 2.17 (s, 6 H, *para-CH*<sub>3</sub>), 2.08 (s, 12 H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 0.72 (s, 6 H,  $\text{BCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 144.66$  (s, *ipso-C*<sub>q</sub>), 135.71 (s, *para-C*<sub>q</sub>), 133.27 (s, *ortho-C*<sub>q</sub>), 129.28 (s, *meta-CH*), 120.04 (s,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 21.00 (s, *para-CH*<sub>3</sub>), 18.06 (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 4.16 (s br,  $\text{BCH}_3$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 48.8$  (s br,  $\omega_{1/2} = 1220$ ). **El. Anal.** [%]: ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_2$  (344.12  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C: 76.79, H: 8.79, N: 8.14; gef.: C: 76.51, H: 8.72, N: 7.95.

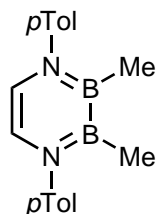
### 5.2.9.2 Synthese von 2,3-Dimethyl-1,4-bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (45)





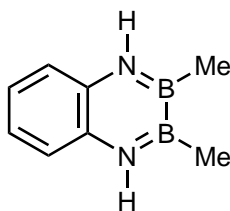
Eine Lösung von **12** (43.3 mg, 97.1  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und tropfenweise mit  $\text{MeLi}$  (0.09 mL, 4.27 mg, 0.19 mmol,  $2.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 2.0 Äq.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt und über einen Zeitraum von 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile der farblosen Suspension wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert, eingengt und für 16 Stunden bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert, woraufhin farblose Kristalle erhalten wurden. Der Überstand wurde abgenommen, der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und 2,3-Dimethyl-1,4-bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**45**) in einer Ausbeute von 41% (12.6 mg, 39.8  $\mu\text{mol}$ ) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten. Das Diazadiborinin **45** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aus einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.03\text{--}7.02$  (m, 6 H, aryl-CH), 5.68 (s, 2 H, HC=CH), 2.07 (s, 12 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 0.67 (s, 6 H, BCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 147.10$  (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 133.69 (s, *ortho*-C<sub>q</sub>), 128.59 (s, *meta*-CH), 126.70 (s, *para*-CH), 119.72 (s, HC=CH), 18.06 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>) 4.31 (s br, BCH<sub>3</sub>).  $^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 48.53$  (s br  $\omega_{1/2} = 1112$ ).

### 5.2.9.3 Versuch der Synthese von 2,3-Dimethyl-1,4-di(4-methylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin (**46**)



Eine Lösung von **9** (20.1 mg, 61.1  $\mu\text{mol}$ ) in 5 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und mit  $\text{MeLi}$  (56.0  $\mu\text{L}$ , 2.7 mg, 122  $\mu\text{mol}$ ,  $2.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 2.0 Äq.) versetzt und über einen Zeitraum von 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile der farblosen Suspension wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit wenig  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert, woraufhin ein farbloser Feststoff ausfiel. Der Überstand wurde abgenommen, der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und 2,3-Dimethyl-1,4-di(4-methylphenyl)-1,4,2,3-diazadiborinin **46** als farbloser Feststoff erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (400.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.03\text{--}6.98$  (m, 4 H, aryl-CH), 6.96–6.91 (m, 4 H, aryl-CH), 6.17 (s, 2 H, HC=CH), 2.10 (s, 6 H, aryl-CH<sub>3</sub>), 0.90 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>).  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 49.3$  (s br,  $\omega_{1/2} = 384$ ).

#### 5.2.9.4 2,3-Dimethylbenzo-1,4,2,3-diazadiborinin VIII



Eine Lösung von **10** (32.0 mg, 161  $\mu\text{mol}$ ) in 5 mL Toluol wurde auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und tropfenweise mit MeLi (0.20 mL, 7.1 mg, 322  $\mu\text{mol}$ ,  $1.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 2.0 Äq.) versetzt und die Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile der farblosen Suspension wurden *in vacuo* entfernt, der farblose Rückstand mit Toluol extrahiert und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert, wodurch eine geringe Menge an, für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneten, Einkristallen von **VIII** erhalten werden konnte. Die Isolation ausreichender Mengen an spektroskopisch reinem **VIII** gelang nicht.  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz, Toluol):  $\delta = 47.7$  (s br,  $\omega_{1/2} = 210$ ).

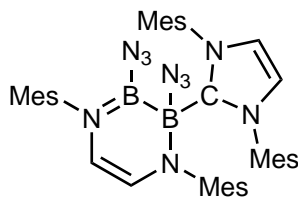
#### 5.2.9.5 Umsetzung von **33** mit einem Äquivalent MeLi

Eine Lösung von **33** (150 mg, 342  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und tropfenweise mit MeLi (0.15 mL, 7.53 mg, 342  $\mu\text{mol}$ ,  $2.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) in  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt und über einen Zeitraum von 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile der farblosen Suspension wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und NMR-spektroskopisch vermessen, wobei vorwiegend die Signale der symmetrisch substituierten Diazadiborinine **XVII** und **44** beobachtet wurden.  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz, Toluol):  $\delta = 48.7$  (s br,  $\text{BCH}_3$ ), 33.1 (s br,  $\text{BNMe}_2$ ).

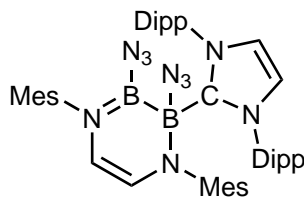
### 5.2.10 Umsetzungen von Diazidodiazadiborininen mit Lewis-Basen

#### 5.2.10.1 Versuch der Umsetzung von **19** mit DMAP

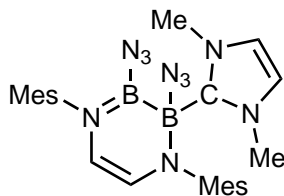
Eine Mischung aus **19** (25.0 mg, 62.8  $\mu\text{mol}$ ) und DMAP (15.3.9 mg, 126  $\mu\text{mol}$ , 2 Äq.) wurde in 0.6 mL Benzol gelöst. Die gelbe Reaktionsmischung wurde für 16 Stunden auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei jedoch kein Umsatz beobachtet werden konnte.

5.2.10.2 Umsetzung von **19** mit IMes zu **50**

Eine Mischung aus **19** (15.0 mg, 37.7  $\mu\text{mol}$ ) und IMes (22.9 mg, 75.4  $\mu\text{mol}$ , 2.0 Äq.) wurde in 0.6 mL Benzol gelöst. Die gelbe Reaktionsmischung zeigt im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum die zu dem Addukt **50** korrespondierenden Signale. Die Isolation einer Reinverbindung gelang nicht.  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 33.9$  (s br,  $\omega_{1/2} = 1494$ ,  $\text{BN}_3$ ),  $-4.5$  (s br,  $\omega_{1/2} = 1019$ ,  $\text{BC}$ ).

5.2.10.3 Versuch der Umsetzung von **19** mit IDip

Eine Mischung aus **19** (25.0 mg, 62.8  $\mu\text{mol}$ ) und IDip (24.4 mg, 62.8  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und die leicht gelbliche Reaktionsmischung anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Es konnten jedoch sowohl im  $^{11}\text{B}$ - als auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum jeweils nur die Startmaterialien beobachtet werden.

5.2.10.4 Umsetzung von **19** mit IMe zu **51**

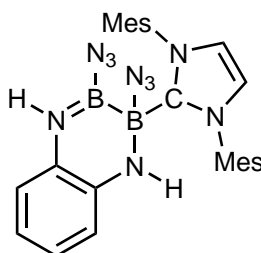
Eine Mischung aus **19** (25.0 mg, 62.8  $\mu\text{mol}$ ) und IMe (6.0 mg, 62.8  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst, wobei die Bildung eines farblosen Niederschlags in der gelben Lösung beobachtet werden konnte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand in DCM gelöst und bei  $-30$  °C gelagert. Aus der Lösung konnte eine geringe Menge

für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle des Addukts **51** erhalten werden. Eine vollständige Charakterisierung gelang nicht.  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 34.0$  (s br,  $\omega_{1/2} = 1440$ ,  $\text{BN}_3$ ),  $-5.7$  (s br,  $\omega_{1/2} = 882$ ,  $\text{BC}$ ).

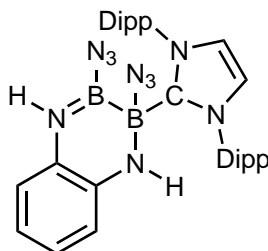
#### 5.2.10.5 Umsetzung von **19** mit IDipp*i*Pr zu **52**

Eine Mischung aus **19** (25.0 mg, 62.8  $\mu\text{mol}$ ) und IDipp*i*Pr (17.0 mg, 62.8  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst, für eine Stunde bei Raumtemperatur gelagert und anschließend alle flüchtigen Bestandteile der orange Reaktionsmischung *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert, über Nacht bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert woraufhin ein Feststoff ausgefallen ist. Der Überstand wurde abgenommen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Addukt **52** konnte im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen werden. Die Isolation einer Reinverbindung gelang nicht.  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 34.6$  (s br,  $\omega_{1/2} = 1286$ ),  $-5.3$  (s br,  $\omega_{1/2} = 1206$ ).

#### 5.2.10.6 Umsetzung von **22** mit IMes zu **53**



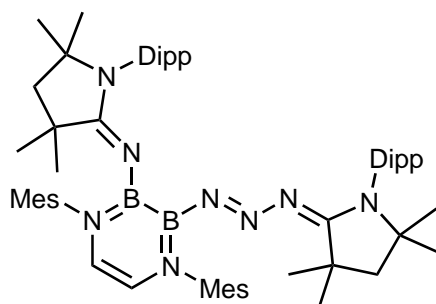
Eine Mischung aus **22** (50.0 mg, 236  $\mu\text{mol}$ ) und IMes (72.9 mg, 236  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst, die entstandene Suspension filtriert und NMR-spektroskopisch untersucht, wobei im  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum das gewünschte Addukt **53** beobachtet werden konnte. Die Isolation einer Reinverbindung gelang nicht.  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.77$ – $6.61$  (m, 5 H, aryl- $\text{CH}$ , Mesityl- $\text{CH}$ ), 6.48 (t, 1 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, aryl- $\text{CH}$ ), 6.28 (d, 1 H,  $^3\text{H}_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, aryl- $\text{CH}$ ), 6.06 (d, 1 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, aryl- $\text{CH}$ ), 5.89 (s, 2 H,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 5.46 (s br, 1 H,  $\text{NH}$ ), 3.59 (s br, 1 H,  $\text{NH}$ ), 2.11 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.96 (s br, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.90 (s br, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.9$  (s br,  $\omega_{1/2} = 3761$ ,  $\text{BN}_3$ ),  $-8.8$  (s,  $\omega_{1/2} = 587$ ,  $\text{BC}$ ).

5.2.10.7 Umsetzung von **22** mit IDip zu **54**

Eine Mischung aus **22** (50.0 mg, 236  $\mu\text{mol}$ ) und IDip (91.7 mg, 236  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst, die entstehende Suspension filtriert und NMR-spektroskopisch untersucht, wobei das gewünschte Addukt **54** im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden konnte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand in DCM gelöst und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert, wodurch eine geringe Menge an Einkristallen für die Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden konnte. Die Isolation einer Reinverbindung gelang nicht.  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.7$  (s br,  $\omega_{1/2} = 3198$ ,  $\text{BN}_3$ ),  $-8.3$  (s,  $\omega_{1/2} = 708$ , BC).

5.2.10.8 Umsetzung von **22** mit IDipp*i*Pr zu **55**

Eine Mischung aus **22** (15.0 mg, 70.8  $\mu\text{mol}$ ) und IDipp*i*Pr (19.2 mg, 70.8  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und die orange Lösung NMR-spektroskopisch untersucht, wobei das Addukt **55** im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen werden konnte. Die Isolation einer Reinverbindung gelang nicht.  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 39.6$  (s br,  $\text{BN}_3$ ),  $-8.0$  (s br, BC).

5.2.10.9 Umsetzung von **19** mit cAAC zu **56**

**Umsetzung von 19 mit einem Äquivalent cAAC:** Eine Mischung aus **19** (30.0 mg, 75.4  $\mu\text{mol}$ ) und cAAC (21.5 mg, 75.4  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst, wobei eine sofortige Gasentwicklung zu beobachten war. Die Reaktionsmischung wurde für drei

Tage auf 60 °C erwärmt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte neben einem Äquivalent **19** das Staudingerprodukt **56** beobachtet werden. Die Isolation einer Reinverbindung gelang nicht.  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 34.2$  (s br,  $\omega_{1/2} = 1075$ ),  $27.7$  (s br,  $\omega_{1/2} = 822$ ).

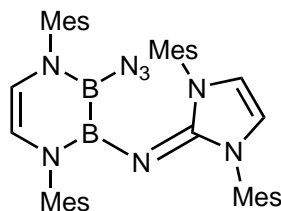
**Umsetzung von 19 mit zwei Äquivalenten cAAC:** Eine Mischung aus **19** (20.0 mg, 50.2  $\mu\text{mol}$ ) und cAAC (28.7 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 2 Äq.) wurde in 0.6 mL Benzol gelöst, wobei eine sofortige Gasentwicklung zu beobachten war. Die Reaktionsmischung wurde für mehrere Stunden bei Raumtemperatur gelagert und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels (Benzol) bei Raumtemperatur konnten aus der Reaktionsmischung orange, für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Staudingerproduktes **56** erhalten werden. Die Isolation einer Reinverbindung gelang nicht.  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 34.0$  (s br,  $\omega_{1/2} = 1066$ ,  $\text{BN}_3$ ),  $27.8$  (s br,  $\omega_{1/2} = 995$ ,  $\text{BNC}$ ).

#### 5.2.10.10 Umsetzung von 22 mit cAAC

Eine Mischung aus **22** (20.0 mg, 94.4  $\mu\text{mol}$ ) und cAAC (27.0 mg, 94.4  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.6 mL Benzol gelöst und die orange Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch untersucht. Die Isolation einer Reinverbindung gelang nicht.  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 34.0$ ,  $28.4$ ,  $25.5$ .

### 5.2.11 Thermisch induzierte Umlagerung von Diazidodiazadiborininaddukten

#### 5.2.11.1 Umsetzung von 19 mit IMes und anschließender thermischer Belastung zum Staudingerprodukt 57



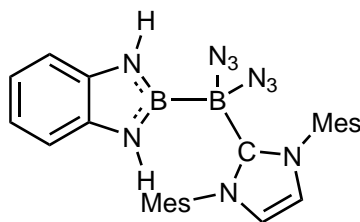
Eine Mischung aus **19** (50.0 mg, 126  $\mu\text{mol}$ ) und IMes (38.2 mg, 126  $\mu\text{mol}$ , 2 Äq.) wurde in 0.6 mL Benzol suspendiert und die erhaltene leicht gelbliche Reaktionsmischung für 16 Stunden auf 80 °C erhitzt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Die erhaltene gelbe Lösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht, wobei das Staudingerprodukt **57** nachgewiesen werden konnte. Die Isolation einer Reinverbindung gelang nicht.  $^1\text{H-NMR}$

(400.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 6.89$  (s, 2 H, aryl-CH), 6.80 (s, 2 H, aryl-CH), 6.79 (s, 4 H, aryl-CH), 5.73 (s, 2 H, HC=CH), 5.45 (s, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, HC=CH), 5.06 (s, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, HC=CH), 2.30 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.17 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>). **<sup>11</sup>B-NMR** (128.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 32.1$  (s br,  $\omega_{1/2} = 2412$ , BN<sub>3</sub>, BN=C).

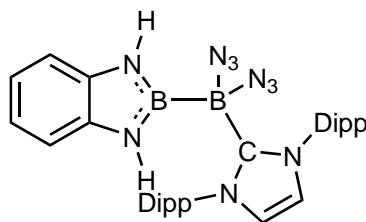
### 5.2.11.2 Umsetzung von **19** mit IDipp*i*Pr und anschließender thermischer Belastung

Eine Mischung aus **19** (25.0 mg, 62.8  $\mu\text{mol}$ ) und IDipp*i*Pr (17.0 mg, 62.8  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst, die orangefarbene Reaktionslösung für drei Tage auf 80 °C erhitzt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Die Isolation einer Reinverbindung gelang nicht. **<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 40.3\text{--}18.0$  (br,  $\omega_{1/2} = 2723$ ),

### 5.2.11.3 Thermisch induzierte Umlagerung von **53** zum Diazaborol **59**



Eine Mischung aus **22** (50.0 mg, 236  $\mu\text{mol}$ ) und IMes (72.9 mg, 236  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.6 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst und die entstandene Suspension für drei Tage auf 80 °C erhitzt. Die gelbe Reaktionsmischung wurde anschließend NMR-spektroskopisch untersucht, wobei im **<sup>11</sup>B-NMR-Spektrum** das Diazaborol **59** nachgewiesen werden konnte. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **59** konnten durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Benzollösung erhalten werden. Die Isolation einer Reinverbindung gelang nicht. **<sup>1</sup>H-NMR** (400.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 6.93$  (s, 2 H, aryl-CH), 6.69 (s, 2 H, aryl-CH), 6.62 (s, 2 H, meta-CH), 6.03 (s, 2 H, NH), 5.85 (s, 2 H, HC=CH), 2.06 (s, 6 H, para-CH<sub>3</sub>), 1.90 (s, 12 H, ortho-CH<sub>3</sub>). **<sup>11</sup>B-NMR** (128.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 31.8$  (s br,  $\omega_{1/2} = 2232$ , N<sub>2</sub>BB),  $-6.7$  (s,  $\omega_{1/2} = 652$ , BB(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

5.2.11.4 Thermisch induzierte Umlagerung von **54** zum Diazaborol **60**

Eine Mischung aus **22** (50.0 mg, 236  $\mu\text{mol}$ ) und IDip (83.2 mg, 236  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und die Reaktionsmischung für 16 Stunden auf 80 °C erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand in DCM gelöst und bei -30 °C gelagert, woraufhin farblose Kristalle erhalten wurden. Der Überstand wurde abgenommen, der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und das Diazaborol **60** in einer Ausbeute von 70% (98.6 mg, 164  $\mu\text{mol}$ ) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten. Das Diazaborol **60** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei -30 °C aus einer gesättigten DCM-Lösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.13 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, *para-CH*), 7.03 (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, *meta-CH*), 6.91–6.88 (m, 2 H, aryl-CH), 6.69–6.65 (m, 2 H, aryl-CH), 6.40 (s, 2 H, HC=CH), 5.96 (s br, 2 H, NH), 2.59 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.22 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.91 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 164.01 (s br, CB), 145.54 (s, *ipso-C<sub>q</sub>* (Dipp)), 137.23 (s, C<sub>q</sub> (DAB)), 134.21 (s, *ortho-C<sub>q</sub>* (Dipp)), 130.93 (s, *para-CH*), 124.41 (s, *meta-CH*), 124.21 (s, HC=CH), 118.69 (s, aryl-CH (DAB)), 110.88 (s, aryl-CH (DAB)), 29.58 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.74 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.30 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 31.4 (s br,  $\omega_{1/2} = 3297$ , N<sub>2</sub>BB), -6.3 (s br,  $\omega_{1/2} = 955$ , BB(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

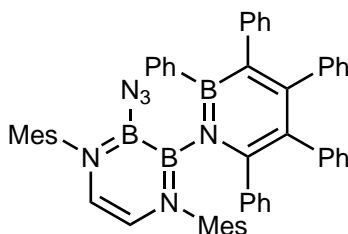
5.2.11.5 Thermisch induzierte Umlagerung von **55** zu **61**

Eine Mischung aus **22** (15.0 mg, 70.8  $\mu\text{mol}$ ) und IDippiPr (19.2 mg, 70.8  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst, die orange Reaktionslösung für drei Tage auf 80 °C erwärmt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht, wobei das Umlagerungsprodukt **61** im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen werden konnte. Die Isolation einer Reinverbindung gelang nicht.  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 32.1 (s br, B), -5.2 (s br, B(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).



## 5.2.12 Umsetzungen von Azidodiazadiborininen mit Pentaphenylborol zu Azaborininyl-1,4,2,3-diazadiborininen

### 5.2.12.1 Umsetzung 19 mit Pentaphenylborol zu 62

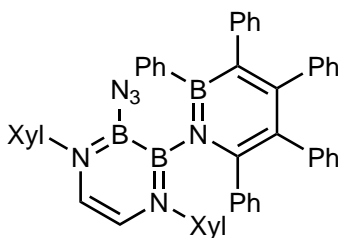


**Umsetzung mit einem Äquivalent Pentaphenylborol:** Eine Lösung von **19** (15.0 mg, 37.7  $\mu\text{mol}$ ) in 0.6 mL Benzol wurde langsam mit einer Lösung von Pentaphenylborol (16.7 mg, 37.68  $\mu\text{mol}$ ) in 0.5 mL Benzol versetzt wobei eine sofortige Gasentwicklung und ein Farbumschlag der Reaktionsmischung von blau zu gelb zu beobachten war. Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden auf 60 °C erhitzt, alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt, der gelbe Rückstand mit Et<sub>2</sub>O extrahiert und für 16 Stunden bei -30 °C gelagert, woraufhin farblose Kristalle erhalten wurden. Der Überstand wurde abgenommen, der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und 1,2-Azaborinin **62** in einer Ausbeute von 48% (14.8 mg, 18.2  $\mu\text{mol}$ ) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten. Das Azaborinin **62** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse, Elementaranalyse und hochauflösender Massenspektrometrie vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei -30 °C aus einer gesättigten Et<sub>2</sub>O-Lösung erhalten werden. **<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.60–7.58 (m, 2 H, aryl-CH), 7.11–6.98 (m, 7 H, aryl-CH), 6.91–6.66 (m, 19 H, aryl-CH), 6.58–6.56 (m, 1 H, aryl-CH), 5.42 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.0 Hz, HC=CH), 5.39 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.0 Hz, HC=CH), 2.28 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.91 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 155.33 (s, C<sub>q</sub>), 145.20 (s, C<sub>q</sub>), 144.72 (s, C<sub>q</sub>), 143.15 (s br, BC<sub>q</sub>), 142.33 (s, C<sub>q</sub>), 141.60 (s br, BC<sub>q</sub>), 141.56 (s, C<sub>q</sub>), 141.23 (s, Mesityl-*ipso*-C<sub>q</sub>), 140.83 (s, Mesityl-*ipso*-C<sub>q</sub>), 139.87 (s, C<sub>q</sub>), 136.63 (s, Mesityl-C<sub>q</sub>), 136.54 (s, Mesityl-C<sub>q</sub>), 136.48 (s, Mesityl-C<sub>q</sub>), 135.43 (s, aryl-CH), 134.83 (s, Mesityl-C<sub>q</sub>), 134.23 (s, Mesityl-C<sub>q</sub>), 133.95 (s, Mesityl-C<sub>q</sub>), 133.18 (s, aryl-CH), 132.55 (s, aryl-CH), 131.66 (s br, NC<sub>q</sub>), 131.31 (s, aryl-CH), 131.26 (s, aryl-CH), 130.51 (s, aryl-CH), 129.89 (s, *meta*-CH), 129.44 (s, *meta*-CH), 129.33 (s, *meta*-CH), 129.00 (s, *meta*-CH), 127.71 (s, aryl-CH), 127.40 (s, aryl-CH), 127.36 (s, aryl-CH), 127.32 (s, aryl-CH), 127.24 (s, aryl-CH), 127.12 (s, aryl-CH), 127.08 (s, aryl-CH), 126.90 (s, aryl-CH), 126.85 (s, aryl-CH), 125.55 (s, aryl-CH), 125.37 (s, aryl-CH), 124.58 (s, aryl-CH), 120.19 (s, HC=CH), 119.51 (s, HC=CH), 20.95 (s, CH<sub>3</sub>), 20.73 (s, CH<sub>3</sub>), 19.92 (s, CH<sub>3</sub>), 19.19 (s, CH<sub>3</sub>), 19.04 (s, CH<sub>3</sub>), 18.54 (s, CH<sub>3</sub>). **<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz,

$C_6D_6$ ):  $\delta = 36.1$  (br,  $\omega_{1/2} = 4044$ ,  $BN_3$ ,  $BBN$ ,  $BBNB$ ). **El. Anal.** [%]: ber. für  $C_{54}H_{49}B_3N_6$  ( $814.46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C: 79.64, H: 6.06, N: 10.32; gef.: C: 79.47, H: 6.03, N: 9.89. **HRMS-ASAP**:  $[M-H]^+$  815.4338 (berechnet: 815.4376) wird detektiert;  $[M-H]^+-N_2$  787.4300 (berechnet: 787.4314) Hauptsignal.

**Umsetzung mit zwei Äquivalenten Pentaphenylborol:** Eine Lösung von **19** (25.0 mg, 62.8  $\mu\text{mol}$ ) in 0.6 mL Benzol wurde langsam mit einer Lösung von Pentaphenylborol (83.7 mg, 188  $\mu\text{mol}$ , 3 Äq.) in 0.5 mL Benzol versetzt wobei eine sofortige Gasentwicklung unter Erhalt der tiefblauen Färbung beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden auf 60 °C erhitzt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wurden neben den Signalen von **62** die des überschüssigen Pentaphenylborols beobachtet.

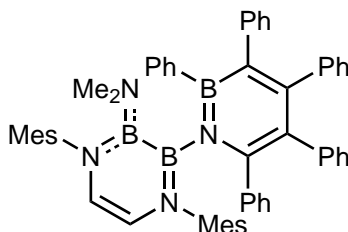
### 5.2.12.2 Umsetzung **20** mit Pentaphenylborol zu **63**



Eine Lösung von **20** (30.0 mg, 81.0  $\mu\text{mol}$ ) in 0.6 mL Benzol wurde langsam mit einer Lösung von Pentaphenylborol (36.0 mg, 80.0  $\mu\text{mol}$ ) in 0.5 mL Benzol versetzt wobei eine sofortige Gasentwicklung und ein Farbumschlag der Reaktionsmischung von blau zu gelb zu beobachten war. Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden auf 60 °C erhitzt, alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt, der gelbe Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert und für 16 Stunden bei -30 °C gelagert, woraufhin farblose Kristalle erhalten wurden. Der Überstand wurde abgenommen, der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und das 1,2-Azaborinin **63** in einer Ausbeute von 53% (34.0 mg, 43.2  $\mu\text{mol}$ ) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten. Das Azaborinin **63** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse, Elementaranalyse und hochauflösender Massenspektrometrie vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten bei -30 °C aus einer gesättigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.60\text{--}7.58$  (m, 2 H, aryl-CH), 7.11–6.98 (m, 7 H, aryl-CH), 6.91–6.66 (m, 19 H, aryl-CH), 6.58–6.56 (m, 1 H, aryl-CH), 5.42 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.0$  Hz, HC=CH), 5.39 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.0$  Hz, HC=CH), 2.28 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.13 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.13 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.96 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.91 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.37 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 155.49$  (s,  $C_q$ ), 145.03 (s,  $C_q$ ), 144.68 (s,  $C_q$ ), 143.93 (s,  $C_q$ ), 143.67 (s,  $C_q$ ), 143.20 (s br,  $C_q$ ), 142.29 (s br,  $C_q$ ), 141.50 (s,

$C_q$ ), 140.73 (s,  $C_q$ ), 139.85 (s,  $C_q$ ), 137.13 (s, aryl-CH), 135.32 (s,  $C_q$ ), 135.02 (s,  $C_q$ ), 134.63 (s,  $C_q$ ), 134.35 (s, aryl-CH), 133.21 (s, aryl-CH), 132.46 (s br,  $C_q$ ), 131.59 (s, aryl-CH), 131.30 (s, aryl-CH), 131.22 (s, aryl-CH), 130.49 (s, aryl-CH), 129.31 (s, aryl-CH), 128.79 (s, aryl-CH), 128.64 (s, aryl-CH), 127.75 (s, aryl-CH), 127.43 (s, aryl-CH), 127.35 (s, aryl-CH), 127.34 (s, aryl-CH), 127.33 (s, aryl-CH), 127.30 (s, aryl-CH), 127.28 (s, aryl-CH), 127.23 (s, aryl-CH), 127.13 (s, aryl-CH), 127.09 (s, aryl-CH), 126.95 (s, aryl-CH), 126.83 (s, aryl-CH), 125.58 (s, aryl-CH), 125.36 (s, aryl-CH), 124.57 (s, aryl-CH), 119.96 (s, HC=CH), 119.24 (s, HC=CH), 20.07 (s,  $CH_3$ ), 19.15 (s,  $CH_3$ ), 18.57 (s,  $CH_3$ ).  $^{11}B$ -NMR (160.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 36.6$  (br,  $\omega_{1/2} = 3806$ ,  $BN_3$ ,  $BBN$ ,  $BBNB$ ). **HRMS-ASAP**:  $[M-H]^+$  787.4024 (berechnet: 787.4063) wird detektiert;  $[M-H]^+ - N_2$  759.3995 (berechnet: 759.4002) Hauptsignal.

### 5.2.12.3 Umsetzung **38** mit Pentaphenylborol zu **64**

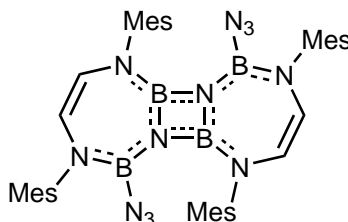


Eine Mischung aus **38** (20.0 mg, 50.0  $\mu$ mol) und Pentaphenylborol (22.2 mg, 50.0  $\mu$ mol) wurde in  $C_6D_6$  gelöst. Da keine Gasentwicklung zu beobachten war, wurde die blaue Reaktionsmischung für 16 Stunden auf 80 °C erhitzt, wobei ein Farbumschlag der Reaktionsmischung von blau zu gelb zu beobachten war. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit  $Et_2O$  extrahiert und für einige Wochen bei -30 °C gelagert, woraufhin farblose Kristalle erhalten wurden. Der Überstand wurde abgenommen, der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und das 1,2-Azaborinin **64** in einer Ausbeute von 45% (18.3 mg, 22.4  $\mu$ mol) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten. Das 1,2-Azaborinin **64** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten bei -30 °C aus einer gesättigten  $Et_2O$ -Lösung erhalten werden.  $^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.60$ – $7.58$  (m, 2 H, aryl-CH), 7.10– $7.06$  (m, 2 H, aryl-CH), 7.03– $6.91$  (m, 9 H, aryl-CH), 6.91– $6.61$  (m, 16 H, aryl-CH), 5.34 (d, 1 H,  $^3J_{HH} = 6.3$  Hz, HC=CH), 5.30 (d, 1 H,  $^3J_{HH} = 6.3$  Hz, HC=CH), 2.35 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 1.93 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 1.89 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 1.29 (s, 3 H,  $CH_3$ ).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 155.26$  (s,  $C_q$ ), 146.03 (s,  $C_q$ ), 145.81 (s,  $C_q$ ), 145.16 (s,  $C_q$ ), 142.73 (s,  $C_q$ ), 142.65 (s br,  $C_q$ ), 142.40 (s,  $C_q$ ), 142.13 (s br,  $C_q$ ), 141.61 (s,  $C_q$ ), 139.76 (s,  $C_q$ ), 136.99 (s,  $C_q$ ), 136.25 (s, CH), 135.77 (s,  $C_q$ ), 135.76 (s,  $C_q$ ), 135.34 (s,  $C_q$ ), 134.82 (s,  $C_q$ ),

134.69 (s,  $C_q$ ), 133.49 (s, aryl-CH), 132.79 (s, aryl-CH), 132.09 (s br, CH), 131.55 (s, aryl-CH), 131.27 (s, aryl-CH), 130.90 (s, aryl-CH), 129.59 (s, aryl-CH), 129.54 (s, aryl-CH), 129.36 (s, aryl-CH), 129.00 (s, aryl-CH), 127.47 (s, aryl-CH), 127.24 (s, aryl-CH), 127.18 (s, aryl-CH), 127.09 (s, aryl-CH), 127.02 (s, aryl-CH), 126.96 (s, aryl-CH), 126.87 (s, aryl-CH), 126.69 (s, aryl-CH), 125.48 (s, aryl-CH), 125.21 (s, aryl-CH), 124.55 (s, aryl-CH), 122.28 (s, CH=CH), 115.20 (s, CH=CH), 20.98 (s,  $CH_3$ ), 20.73 (s,  $CH_3$ ), 19.89 (s,  $CH_3$ ), 19.41 (s,  $CH_3$ ), 19.18 (s,  $CH_3$ ), 19.12 (s,  $CH_3$ ).  $^{11}B$ -NMR (128.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 33.3$  (br,  $\omega_{1/2} = 2809$ ,  $BNMe_2$ ,  $BBN$ ,  $BBNB$ ). **El. Anal.** [%]: ber. für  $C_{56}H_{55}B_3N_4$  (816.51  $g \cdot mol^{-1}$ ): C: 82.38, H: 6.79, N: 6.86; gef.: C: 81.14, H: 6.70, N: 6.61.

## 5.2.13 Pyrolyse von Diazidodiboranen(4) zu Diazadiboretidinen

### 5.2.13.1 Pyrolyse des Diazidodiboran(4) **19** zum Diazadiboretidin **65**

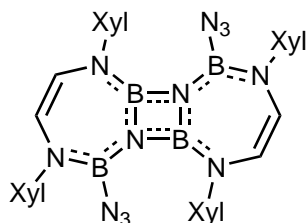


**Umsetzung im Festkörper:** Eine Einwaage von **19** (80.6 mg, 203  $\mu mol$ ) wurde im statischen Vakuum auf 150 °C erhitzt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Der erhaltene beige Rückstand wurde mit Pentan extrahiert und für 72 Stunden bei -30 °C gelagert, wodurch farblose Kristalle erhalten wurden. Der Überstand wurde abgenommen, der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und das Diazadiboretidin **65** in einer Ausbeute von 83% (62.3 mg, 84.2  $\mu mol$ ) als farbloser Feststoff erhalten. Das Diazadiboretidin **65** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse, Elementaranalyse und hochauflösender Massenspektrometrie vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei -30 °C aus einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden.

**Umsetzung in Lösung:** Eine Lösung von **19** (108 mg, 271  $\mu mol$ ) in 15 mL Mesitylen wurde für eine Stunde auf 150 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile der goldgelben Lösung wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert und für 72 Stunden bei -30 °C gelagert, wodurch farblose Kristalle erhalten wurden. Der Überstand wurde abgenommen, der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und **65** in einer Ausbeute von 78% (78.3 mg, 106  $\mu mol$ ) isoliert. Die erhaltenen Datensätze entsprechen denen aus der vorherigen Umsetzung.  $^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 6.81$ – $6.80$  (m, 4 H, *meta-CH*),  $6.71$ – $6.70$  (m, 4 H, *meta-CH*), 4.55 (d, 2 H,  $^3J_{HH} = 8.5$  Hz, HC=CH), 4.35 (d, 2

H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, HC=CH), 2.44 (s, 12 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 12 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 6 H, *para*-CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 6 H, *para*-CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 141.30$  (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 140.90 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 136.85 (s, *para*-C<sub>q</sub>), 136.61 (s, *para*-C<sub>q</sub>), 136.21 (s, *ortho*-C<sub>q</sub>), 136.00 (s, *ortho*-C<sub>q</sub>), 129.63 (s, *meta*-CH), 129.05 (s, *meta*-CH), 117.25 (s, HC=CH), 116.41 (s, HC=CH), 20.93 (s, *para*-CH<sub>3</sub>), 20.87 (s, *para*-CH<sub>3</sub>), 18.38 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 17.93 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 29.1$  (s br, NBN), 22.3 (s br, BN<sub>3</sub>). **El. Anal.** [%]: ber. für C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>B<sub>4</sub>N<sub>12</sub> (740.15 g·mol<sup>-1</sup>): C: 64.91, H: 6.54, N: 22.7; gef.: C: 64.87, H: 6.45, N: 21.68. **HRMS-ASAP:** [M-H]<sup>+</sup> 741.4570 (berechnet: 741.4575).

### 5.2.13.2 Pyrolyse des Diazidodiboran(4) **20** zum Diazadiboretidin **66**

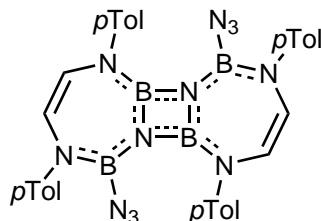


**Umsetzung im Festkörper:** Eine Einwaage von **20** (29.0 mg, 78.4  $\mu\text{mol}$ ) wurde im statischen Vakuum auf 150 °C erhitzt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Der erhaltene beige Rückstand wurde mit Pentan extrahiert und für 72 Stunden bei -30 °C gelagert, wodurch farblose Kristalle erhalten wurden. Der Überstand wurde abgenommen, der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und das Diazadiboretidin **66** in einer Ausbeute von 42% (11.3 mg, 16.5  $\mu\text{mol}$ ) als farbloser Feststoff erhalten. Das Diazadiboretidin **66** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse, Elementaranalyse und hochauflösender Massenspektrometrie vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei -30 °C aus einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden.

**Umsetzung in Lösung:** Eine Lösung von **20** (25.7 mg, 69.5  $\mu\text{mol}$ ) in 15 mL Mesitylen wurde für zwei Stunden auf 150 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile der goldgelben Lösung wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert und bei -30 °C gelagert, wodurch farblose Kristalle erhalten wurden. Der Überstand wurde abgenommen, der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und **66** in einer Ausbeute von 13% (3.00 mg, 4.39  $\mu\text{mol}$ ) isoliert. Die erhaltenen Datensätze entsprechen denen aus der vorherigen Umsetzung.  $^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 6.99$ –6.88 (m, 12 H, aryl-CH), 4.48 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, HC=CH), 4.29 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, HC=CH), 2.44 (s, 12 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 12 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 143.63$  (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 143.24 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 136.48 (s, *para*-CH), 136.44 (s, *para*-CH), 128.94

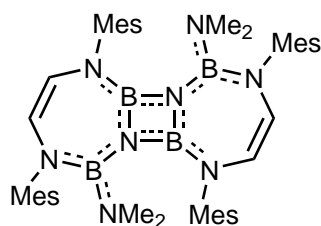
(s, *meta*-CH), 128.40 (s, *meta*-CH), 127.69 (s, *ortho*-C<sub>q</sub>), 127.53 (s, *ortho*-C<sub>q</sub>), 117.03 (s, HC=CH), 116.24 (s, HC=CH), 18.41 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 17.95 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>). **<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 29.0 (s br, N<sub>2</sub>B), 22.1 (s br, NBN<sub>3</sub>). **El. Anal.** [%]: ber. für C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>B<sub>4</sub>N<sub>12</sub> (684.04 g·mol<sup>-1</sup>): C: 63.21, H: 5.89, N: 24.57; gef.: C: 63.39, H: 5.90, N: 23.24. **HRMS-ASAP:** [M-H]<sup>+</sup> 685.3944 (berechnet: 685.3949).

### 5.2.13.3 Versuch der Pyrolyse von **21** im Festkörper



Eine Einwaage von **21** (32.1 mg, 93.8  $\mu$ mol) wurde im statischen Vakuum auf 110 °C erhitzt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Der erhaltene grünliche Rückstand wurde in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht, wobei in den <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektren keine selektive Reaktion beobachtet werden konnte. **<sup>1</sup>H-NMR** (400.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz), 7.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz), 6.26 (s), 2.09 (s). **<sup>11</sup>B-NMR** (128.52 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 33.7 (s br, (**21**)), 29.8–24.2 (m), 22.1 (br), 19.0 (s).

### 5.2.13.4 Versuch der Pyrolyse und Photolyse von **38**



**Versuch der Pyrolyse im Festkörper:** Eine Einwaage von **38** (20.0 mg, 49.7  $\mu$ mol) wurde im statischen Vakuum auf 150 °C erhitzt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Der erhaltene beige Rückstand wurde in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht, wobei in den <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektren keine selektive Reaktion beobachtet werden konnte. **<sup>11</sup>B-NMR** (128.52 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 36.5–21.0 (br,  $\omega_{1/2}$  = 2544).

**Versuch der Photolyse in Lösung:** Eine Lösung von **38** (29.0 mg, 72.5  $\mu\text{mol}$ ) in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde für 50 Minuten mit einer Quecksilberdampfampe bestrahlt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Die Isolation einer Reinverbindung gelang nicht.  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.52 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 36.5\text{--}21.0$  (br,  $\omega_{1/2} = 3150$ ).

#### 5.2.13.5 Versuche der Pyrolyse von **22**

**Versuch der Pyrolyse im Festkörper:** Eine Einwaage von **22** (5.0 mg, 23.6  $\mu\text{mol}$ ) wurde im statischen Vakuum mit einer Heißluftpistole erhitzt. Zu Beginn wurde das Schmelzen von **22** beobachtet, gefolgt von einer leichten Gasentwicklung. Bei weiterem Heizen kam es zu einer explosionsartigen Reaktion mit Flammenbildung. Der braune Rückstand wurde mit  $\text{C}_6\text{D}_6$  extrahiert und NMR-spektroskopisch untersucht. Der zurückbleibende Feststoff war in keinem gängigen Lösungsmittel löslich. Die Isolation einer Reinverbindung gelang nicht.  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 24.5$  (s br).

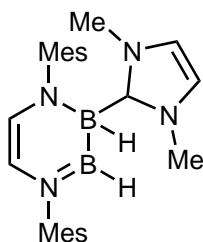
**Versuch der Pyrolyse in Lösung:** Eine Einwaage von **22** (10.0 mg, 47.2  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und anschließend für 56 Stunden auf 110 °C erwärmt. In einer Reaktionskontrolle *via*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie konnte der vollständigen Umsatz des Startmaterials beobachtet werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte jedoch keine selektive Reaktion an.  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 26.6$  (s br), 23.0 (s).

### 5.2.14 Reaktivität von **XIX** gegenüber Lewis-Basen

#### 5.2.14.1 Versuch der Umsetzung von **XIX** mit $\text{PMe}_3$

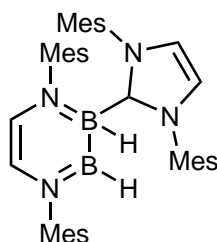
Eine Lösung von **XIX** (17.4 mg, 55.1  $\mu\text{mol}$ ) in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde mit einem Überschuss an  $\text{PMe}_3$  versetzt und die Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch untersucht. Weder bei Raumtemperatur noch bei Reaktionstemperaturen von 80 °C konnte eine Reaktion beobachtet werden.

#### 5.2.14.2 Umsetzung von **XIX** mit $\text{IMe}$ zu **68**



Eine Mischung aus **XIX** (38.9 mg, 123  $\mu\text{mol}$ ) und IMe (11.83 mg, 123  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst, woraufhin eine gelbe Reaktionslösung entstand. Nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und das Addukt **68** in einer Ausbeute von 69% (35.1 mg, 85.0  $\mu\text{mol}$ ) als gelbes Pulver erhalten. Die Verbindung ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Alle Versuche **68** zu kristallisieren scheiterten.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.00$  (s, 1 H, *meta-CH*), 6.93 (s, 1 H, *meta-CH*), 6.92 (s, 1 H, *meta-CH*), 6.75 (s, 1 H, *meta-CH*), 5.75 (s br, 1 H, BH), 5.65 (d, 1 H, HC=CH,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz), 5.63 (s br, 2 H, C(NCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH)<sub>2</sub>), 5.02 (d, 1 H, HC=CH,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz), 3.61 (s br, 1 H, BH), 3.58–2.97 (br, 6 H, C(NCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.91 (s, 3 H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 2.73 (s, 3 H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 2.46 (s, 3 H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 2.23 (s, 3 H, *para-CH*<sub>3</sub>), 2.22 (s, 3 H, *para-CH*<sub>3</sub>), 1.69 (s, 3 H, *ortho-CH*<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 170.86$  (s br, N<sub>2</sub>CB), 151.07 (s, *ipso-C*<sub>q</sub>), 149.63 (s, *ipso-C*<sub>q</sub>), 138.38 (s, *ortho-C*<sub>q</sub>), 135.16 (s, *ortho-C*<sub>q</sub>), 134.80 (s, *ortho-C*<sub>q</sub>), 134.03 (s, *para-C*<sub>q</sub>), 132.82 (s, *ortho-C*<sub>q</sub>), 132.65 (s, *para-C*<sub>q</sub>), 130.23 (s, *meta-CH*), 129.58 (s, *meta-CH*), 129.05 (s, *meta-CH*), 128.69 (s, *meta-CH*), 127.14 (s, HC=CH), 119.66 (s br, CN<sub>2</sub>C=CH), 105.95 (s, HC=CH), 35.58 (s, C(NCH<sub>3</sub>)), 21.06 (s, *para-CH*<sub>3</sub>), 21.05 (s, *para-CH*<sub>3</sub>), 19.34 (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 19.30 (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 19.14 (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 17.24 (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 54.2$  (s br,  $\omega_{1/2} = 860$ , BH),  $-16.8$  (s br,  $\omega_{1/2} = 308$ , BC). **El. Anal.** [%]: ber. für C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (413.2 g·mol<sup>-1</sup>): C: 72.67, H: 8.54, N: 13.56; gef.: C: 71.76, H: 8.08, N: 13.56.

### 5.2.14.3 Umsetzung von **XIX** mit IMes **69**



Eine Mischung aus **XIX** (20.0 mg, 62.3  $\mu\text{mol}$ ) und IMes (19.3 mg, 62.3  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.5 mL Toluol-*d*<sub>8</sub> gelöst und bei tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch untersucht, da die erhaltenen Signale bei Raumtemperatur stark verbreitert waren. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* konnte das Addukt **69** als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 82% (32.2 mg, 51.8  $\mu\text{mol}$ ) erhalten werden. Die Verbindung ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei  $-30$  °C aus einer gesättigten Et<sub>2</sub>O-Lösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, T = 253 K):  $\delta = 6.80$  (s, 1 B, *meta-CH*), 6.72 (s, 1 B, *meta-CH*), 6.66 (s, 2 B, *meta-CH*), 6.56 (s, 1 B, *meta-CH*), 6.48 (s, 3 B, *meta-CH*), 5.63 (s, 2 B, C(NMes)<sub>2</sub>CH=CH),

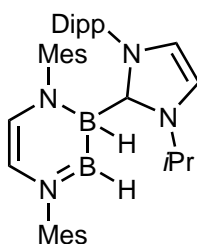


5.24 (s br, 1 B, BH), 5.22 (d, 1 B,  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz, (BH)(NMes)CH=CH), 4.67 (d, 1 B,  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz, (BH)(NMes)CH=CH), 3.60 (s br, 1 B, BHC), 2.47 (s, 3 B, CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 3 B, CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 3 B, CH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 3 B, CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 6 B, CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 3 B, CH<sub>3</sub>), 2.08 (s, 6 B, CH<sub>3</sub>), 1.95 (s, 3 B, CH<sub>3</sub>), 1.76 (s br, 6 B, CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (128.5 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, T = 243 K):  $\delta = 173.00$  (s br, N<sub>2</sub>CB), 151.07 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 149.63 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 138.44 (s, C<sub>q</sub>), 136.73 (s, C<sub>q</sub>), 135.78 (s, C<sub>q</sub>), 135.51 (s, C<sub>q</sub>), 134.87 (s, C<sub>q</sub>), 134.72 (s, C<sub>q</sub>), 133.27 (s, C<sub>q</sub>), 133.02 (s, C<sub>q</sub>), 131.09 (s, C<sub>q</sub>), 130.07 (s, *meta*-CH), 129.22 (s, *meta*-CH), 129.19 (s, *meta*-CH), 129.05 (s, *meta*-CH), 128.86 (s, *meta*-CH), 128.30 (s, *meta*-CH), 127.20 (s, *meta*-CH), 125.46 (s, *meta*-CH), 127.20 (s, HC=CH), 121.52 (s br, CN<sub>2</sub>C=CH), 107.20 (s, HC=CH), 21.21 (s, CH<sub>3</sub>), 21.12 (s, CH<sub>3</sub>), 21.13 (s, CH<sub>3</sub>), 21.07 (s, CH<sub>3</sub>), 21.00 (s, CH<sub>3</sub>), 20.80 (s, CH<sub>3</sub>), 20.74 (s, CH<sub>3</sub>), 19.81 (s, CH<sub>3</sub>), 18.63 (s, CH<sub>3</sub>). **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 54.1$  (s br,  $\omega_{1/2} = 1002$ , BH),  $-16.4$  (s br,  $\omega_{1/2} = 337$ , BC). **El. Anal.** [%]: ber. für C<sub>41</sub>H<sub>50</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (621.51 g·mol<sup>-1</sup>): C: 79.36, H: 8.12, N: 9.03; gef.: C: 77.89., H: 7.90, N: 8.74.

#### 5.2.14.4 Versuch der Umsetzung von XIX mit IDip

Eine Mischung aus **XIX** (25.0 mg, 79.1  $\mu\text{mol}$ ) und IDip (30.7 mg, 79.1  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Bei Raumtemperatur konnte keine Reaktion festgestellt werden. Auch das Erwärmen der Reaktionsmischung auf 80 °C für eine Woche zeigte in einer Reaktionskontrolle *via* <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie keinen Umsatz.

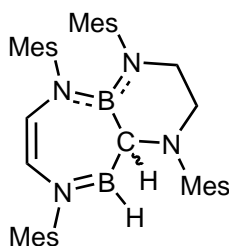
#### 5.2.14.5 Umsetzung von XIX mit IDippiPr zu 70



Eine Mischung aus **XIX** (25.0 mg, 79.1  $\mu\text{mol}$ ) und IDippiPr (21.4 mg, 79.1  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst und die rötliche Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch untersucht, wobei das Addukt **70** nachgewiesen werden konnte. Die vollständige Charakterisierung von **70** gelang nicht. **<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 7.08$ – $7.04$  (m, 1 H, aryl-CH),  $7.00$ – $6.97$  (m, 1 H, aryl-CH),  $6.95$ – $6.92$  (m, 1 H, aryl-CH), 6.99 (s, 1 H, aryl-CH), 6.87 (s, 1 H, aryl-CH), 6.83 (s, 1 H, aryl-CH), 6.80 (s, 1 H, aryl-CH), 6.25 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, CH=CH), 6.19 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, CH=CH), 5.69 (s br, 1 H, BH), 5.46 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz, CH=CH), 5.05 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz, CH=CH), 3.22 (s br, 1 H, CBH), 2.71–2.60 (m, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.56 (s, 6 H, Mesityl-CH<sub>3</sub>), 2.48 (s, 3 H, Mesityl-CH<sub>3</sub>),

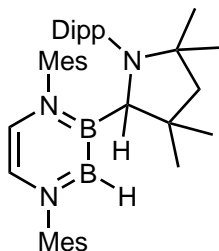
2.25–2.16 (m, 7 H, Mesityl- $CH_3$ ,  $CH(CH_3)_2$ ), 2.13 (s, 3 H, Mesityl- $CH_3$ ), 1.33–1.26 (m, 10 H,  $C(CH_3)_2$ ,  $CH(CH_3)_2$ ), 0.95–0.89 (m, 6 H,  $C(CH_3)_2$ ), 0.62–0.56 (m, 3 H,  $C(CH_3)_2$ ),  $^{11}B$ -NMR (128.4 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 55.1$  (s br,  $\omega_{1/2} = 1413$ , BH),  $-15.1$  (s,  $\omega_{1/2} = 392$ , BC).

#### 5.2.14.6 Umsetzung von XIX mit SIMes zu 72



Eine Mischung aus **XIX** (100 mg, 316  $\mu$ mol) und SIMes (97.0 mg, 316  $\mu$ mol) wurde in 0.5 mL  $C_6D_6$  gelöst und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Es konnte nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur nicht das Addukt **71**, sondern das Diazadiborepin **72** beobachtet werden. Die vollständige Charakterisierung von **72** gelang nicht.  $^1H$ -NMR (400.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 6.93$ – $6.91$  (m, 1 H, aryl- $CH$ ),  $6.86$ – $6.84$  (m, 1 H, aryl- $CH$ ),  $6.76$ – $6.74$  (m, 1 H, aryl- $CH$ ),  $6.71$ – $6.69$  (m, 1 H, aryl- $CH$ ),  $6.66$ – $6.64$  (m, 1 H, aryl- $CH$ ),  $6.58$ – $6.56$  (m, 1 H, aryl- $CH$ ),  $6.45$ – $6.43$  (m, 1 H, aryl- $CH$ ),  $6.41$ – $6.39$  (m, 1 H, aryl- $CH$ ),  $5.17$  (d, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz,  $CH=CH$ ),  $5.15$  (d, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz,  $CH=CH$ ),  $4.89$  (s br, 1 H, BH),  $3.86$ – $3.77$  (m, 1 H,  $CH_2=CHH$ ),  $3.57$  (s br, 1 H, BCH),  $3.49$ – $3.41$  (m, 1 H,  $CH_2=CHH$ ),  $2.97$ – $2.92$  (m, 1 H,  $CHH=CH_2$ ),  $2.90$ – $2.85$  (m, 1 H,  $CHH=CH_2$ ),  $2.54$  (s, 3 H,  $CH_3$ ),  $2.53$  (s, 3 H,  $CH_3$ ),  $2.50$  (s, 3 H,  $CH_3$ ),  $2.46$  (s, 3 H,  $CH_3$ ),  $2.35$  (s, 3 H,  $CH_3$ ),  $2.23$  (s, 3 H,  $CH_3$ ),  $2.12$  (s, 3 H,  $CH_3$ ),  $2.10$  (s, 3 H,  $CH_3$ ),  $2.07$  (s, 3 H,  $CH_3$ ),  $1.87$  (s, 3 H,  $CH_3$ ),  $1.75$  (s, 3 H,  $CH_3$ ),  $1.69$  (s, 3 H,  $CH_3$ ).  $^{11}B$ -NMR (128.4 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 43.5$  (s br,  $\omega_{1/2} = 2066$ , BH),  $31.3$  (s br,  $\omega_{1/2} = 1356$ , BC).

#### 5.2.14.7 Umsetzung von XIX mit cAAC zu 74

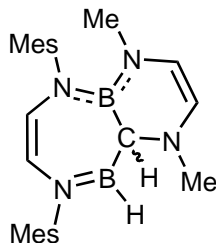


Eine Mischung aus **XIX** (33.9 mg, 104  $\mu$ mol) und cAAC (29.8 mg, 104  $\mu$ mol) wurde in 0.5 mL  $C_6D_6$  gelöst und nach zwei Stunden bei Raumtemperatur alle flüchtigen Bestand-

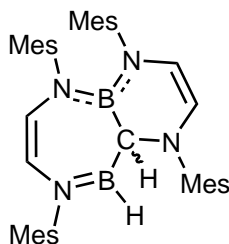
teile *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert und für mehrere Tage bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert, wodurch farblose Kristalle erhalten wurden. Der Überstand wurde entfernt, der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und das Diazadiborin **74** in einer Ausbeute von 12% (8.90 mg, 12.9  $\mu\text{mol}$ ) erhalten. Die Verbindung **74** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden.  **$^1\text{H}$ -NMR** (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.19\text{--}7.16$  (m, 1 H, *para-CH*),  $7.11\text{--}7.07$  (m, 2 H, *meta-CH*),  $6.86\text{--}6.84$  (m, 1 H, *meta-CH*),  $6.83\text{--}6.81$  (m, 1 H, *meta-CH*),  $6.73\text{--}6.72$  (m, 1 H, *meta-CH*),  $6.61\text{--}6.59$  (m, 1 H, *meta-CH*),  $6.05$  (s br, 1 H, BH),  $5.78$  (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, HC=CH),  $5.55$  (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, HC=CH),  $4.58$  (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $3.15$  (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $3.06$  (s, 1 H, CHB),  $2.32$  (s, 3 H, *ortho-CH*<sub>3</sub>),  $2.21$  (d, 1 H,  $^2J_{\text{HH}} = 12.7$  Hz, CHH),  $2.18$  (s, 3 H, *para-CH*<sub>3</sub>),  $2.16$  (s, 3 H, *ortho-CH*<sub>3</sub>),  $2.12$  (s, 6 H, *ortho-CH*<sub>3</sub>, *para-CH*<sub>3</sub>),  $1.94$  (d, 1 H,  $^2J_{\text{HH}} = 12.7$  Hz, CHH),  $1.92$  (s, 3 H, CHC(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)),  $1.52$  (s, 3 H, CHNC(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)),  $1.25$  (s, 3 H, CHCH<sub>3</sub>),  $1.23$  (s, 3 H, CHCH<sub>3</sub>),  $1.19$  (s, 3 H, CHNC(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)),  $1.15$  (s, 3 H, *ortho-CH*<sub>3</sub>),  $1.13$  (s, 3 H, CHCH<sub>3</sub>),  $1.03$  (s, 3 H, CHC(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)),  $0.75$  (s, 3 H, CHCH<sub>3</sub>).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 152.57$  (s, C<sub>q</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)),  $150.33$  (s, C<sub>q</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)),  $147.64$  (s, *ipso-C*<sub>q</sub>),  $146.04$  (s, *ipso-C*<sub>q</sub>),  $144.87$  (s, *ipso-C*<sub>q</sub>),  $135.77$  (s, *ortho-C*<sub>q</sub>),  $135.67$  (s, *para-C*<sub>q</sub>),  $134.33$  (s, *ortho-C*<sub>q</sub>),  $133.74$  (s, *ortho-C*<sub>q</sub>),  $133.65$  (s, *para-C*<sub>q</sub>),  $132.19$  (s, *ortho-C*<sub>q</sub>),  $129.87$  (s, *meta-CH*),  $129.56$  (s, *meta-CH*),  $129.32$  (s, *meta-CH*),  $128.87$  (s, *meta-CH*),  $126.34$  (s, *para-CH*),  $125.39$  (s, *meta-CH*),  $123.99$  (s, *meta-CH*),  $121.87$  (s, HC=CH),  $120.34$  (s, HC=CH),  $70.53$  (s br, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH),  $64.94$  (s, B(CH)C<sub>q</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $60.75$  (s, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>),  $42.73$  (s, B(CH)NC<sub>q</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $33.38$  (s, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>),  $33.28$  (s, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>),  $31.21$  (s, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>),  $28.62$  (s, (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>),  $28.14$  (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $27.62$  (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $25.97$  (s, CHCH<sub>3</sub>),  $25.91$  (s, CHCH<sub>3</sub>),  $25.51$  (s, CHCH<sub>3</sub>),  $25.02$  (s, CHCH<sub>3</sub>),  $20.93$  (s, *para-CH*<sub>3</sub>),  $20.84$  (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>),  $18.83$  (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>),  $18.81$  (s, *para-CH*<sub>3</sub>),  $18.69$  (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>),  $16.87$  (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>).  **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 46.9$  (s br,  $\omega_{1/2} = 1402$ , NBH, N(BH)B(CH)). **El. Anal.** [%]: ber. für C<sub>41</sub>H<sub>51</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (621.51 g·mol<sup>-1</sup>): C: 79.87, H: 9.55, N: 6.99; gef.: C: 78.64, H: 9.39, N: 6.89.

## 5.2.15 Thermische Umlagerung der NHC-Addukte von XIX

## 5.2.15.1 Thermische Umlagerung von 68 zu 75

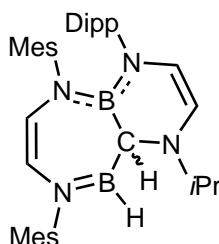


Eine Mischung aus **XIX** (38.9 mg, 123  $\mu\text{mol}$ ) und IMe (11.8 mg, 123  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und die gelbe Reaktionsmischung für 16 Stunden auf 80 °C erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und das Diazadiborepin **75** in einer Ausbeute von 69% (35.1 mg, 85.0  $\mu\text{mol}$ ) als gelbes Pulver erhalten. Das Diazadiborepin **75** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei -30 °C aus einer gesättigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.87–6.86 (m, 0.5 H, *meta-CH*), 6.81–6.80 (m, 1 H, *meta-CH*), 6.78–6.76 (m, 1 H, *meta-CH*), 6.75 (s, 1.5 H, *meta-CH*), 5.38 (s br, 1 H, BH), 5.27 (dd, 1 H, CNCH,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.7$  Hz), 5.23 (d, 1 H, CBN<sub>2</sub>CH,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz), 5.17 (d, 1 H, (BH)NCH,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz), 4.50 (d, 1 H, BNCH,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz), 2.81 (s br, 1 H, B<sub>2</sub>NCH), 2.79 (s, 3 H, (CH)NCH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 3 H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 2.27 (s, 3 H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 2.24 (s, 3 H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 2.23 (s, 3 H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 2.14 (s, 3 H, *para-CH*<sub>3</sub>), 2.13 (s, 3 H, *para-CH*<sub>3</sub>), 2.08 (s, 3 H, BNCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 145.32 (s, *ipso-C*<sub>q</sub>), 144.32 (s, *ipso-C*<sub>q</sub>), 135.69 (s, *C*<sub>q</sub>), 135.66 (s, *C*<sub>q</sub>), 135.63 (s, *C*<sub>q</sub>), 135.43 (s, *C*<sub>q</sub>), 134.82 (s, *C*<sub>q</sub>), 133.61 (s, *C*<sub>q</sub>), 129.69 (s, *meta-CH*), 129.47 (s, *meta-CH*), 129.38 (s, *meta-CH*), 129.29 (s, *meta-CH*), 124.22 (s, (CBN)NCH), 121.87 (s, (CH)NCH), 116.69 (s, (BH)NCH), 108.24 (s, (NBC)NCH), 53.19 (s br, B<sub>2</sub>NCH), 44.38 (s, (CH)NCH<sub>3</sub>), 36.66 (s, (BNC)NCH<sub>3</sub>), 20.96 (s, *para-CH*<sub>3</sub>), 20.91 (s, *para-CH*<sub>3</sub>), 19.37 (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 19.27 (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 18.76 (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 18.19 (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 43.9 (s br,  $\omega_{1/2} = 817$ , BH), 28.4 (s br,  $\omega_{1/2} = 545$ , BN). **El. Anal.** [%]: ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{B}_2\text{N}_4$  (413.2  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C: 72.67, H: 8.54, N: 13.56; gef.: C: 72.13, H: 8.54, N: 13.22.

5.2.15.2 Thermische Umlagerung von **69** zu **76**

Eine Mischung aus **XIX** (38.9 mg, 120  $\mu\text{mol}$ ) und IMes (36.6 mg, 120  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und die gelbe Reaktionsmischung für 16 Stunden auf 80 °C erwärmt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* wurde das Diazadiborepin **76** in einer Ausbeute von 83% (62.0 mg, 99.6  $\mu\text{mol}$ ) als gelbes Pulver erhalten. Das Diazadiborepin **76** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei -30 °C aus einer gesättigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung erhalten werden.  **$^1\text{H}$ -NMR** (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.87–6.85 (m, 1 H, *meta*-CH), 6.84–6.82 (m, 1 H, *meta*-CH), 6.76–6.74 (m, 1 H, *meta*-CH), 6.69–6.67 (m, 1 H, *meta*-CH), 6.62–6.60 (m, 1 H, *meta*-CH), 6.61–6.59 (m, 1 H, *meta*-CH), 6.41–6.39 (m, 1 H, *meta*-CH), 6.36–6.34 (m, 1 H, *meta*-CH), 5.43 (d, 1 H, HC=CH,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz), 5.22 (s br, 1 H, BH), 5.18 (d, 1 H, HC=CH,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz), 5.11 (d, 1 H, HC=CH,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz), 4.60 (d, 1 H, HC=CH,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz), 3.63 (s, 1 H, BCH), 2.62 (s, 3 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.58 (s, 3 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.54 (s, 3 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.51 (s, 3 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 3 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 3 H, *para*-CH<sub>3</sub>), 2.09–2.09 (m, 6 H, *para*-CH<sub>3</sub>), 2.08 (s, 3 H, *para*-CH<sub>3</sub>), 1.92 (s, 3 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 1.82 (s, 3 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 1.78 (s, 3 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.76 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 146.05 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 144.84 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 143.76 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 142.62 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 136.96 (s, *ortho*-C<sub>q</sub>), 136.56 (s, *ortho*-C<sub>q</sub>), 136.22 (s, *ortho*-C<sub>q</sub>), 135.67 (s, *ortho*-C<sub>q</sub>), 135.183 (s, *para*-C<sub>q</sub>), 135.179 (s, *para*-C<sub>q</sub>), 134.83 (s, *ortho*-C<sub>q</sub>), 134.66 (s, *ortho*-C<sub>q</sub>), 134.61 (s, *ortho*-C<sub>q</sub>), 134.46 (s, *para*-C<sub>q</sub>), 134.26 (s, *para*-C<sub>q</sub>), 134.25 (s, *ortho*-C<sub>q</sub>), 130.22 (s, *meta*-C<sub>q</sub>), 129.70 (s, *meta*-C<sub>q</sub>), 129.49 (s, *meta*-C<sub>q</sub>), 129.28 (s, *meta*-C<sub>q</sub>), 129.26 (s, *meta*-C<sub>q</sub>), 128.83 (s, *meta*-C<sub>q</sub>), 128.70 (s, 2 C, *meta*-C<sub>q</sub>), 124.54 (s, HC=CH), 120.34 (s, HC=CH), 116.54 (s, HC=CH), 105.74 (s, HC=CH), 51.92 (s br, BCH), 21.02 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 20.96 (s, *para*-CH<sub>3</sub>), 20.91 (s, *para*-CH<sub>3</sub>), 20.86 (s, *para*-CH<sub>3</sub>), 20.85 (s, *para*-CH<sub>3</sub>), 20.46 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 19.88 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 19.09 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 18.53 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 18.51 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 18.14 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 18.07 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>).  **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (160.46 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 44.3 (s br,  $\omega_{1/2} = 1061$ , BH), 29.4 (s br,  $\omega_{1/2} = 807$ , BN). **El. Anal.** [%]: ber. für  $\text{C}_{41}\text{H}_{51}\text{B}_2\text{N}_4$  (621.51 g·mol<sup>-1</sup>): C: 79.36, H: 8.12, N: 9.03; gef.: C: 78.55, H: 8.21, N: 8.83.

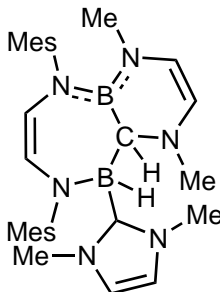
## 5.2.15.3 Thermische Umlagerung von 70 zu 77



Eine Mischung aus **XIX** (25.0 mg, 79.1  $\mu\text{mol}$ ) und IDipp*i*Pr (21.4 mg, 79.1  $\mu\text{mol}$ ) wurde in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst, für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt und die rötliche Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch untersucht, wobei kein vollständiger Umsatz beobachtet werden konnte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit THF extrahiert. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels (THF) bei –30 °C konnten für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Diazadiborepins **77** erhalten werden. Die vollständige Charakterisierung gelang nicht.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.22–7.18 (m, 1 H, aryl-CH), 7.17–7.13 (m, 2 H, aryl-CH), 6.87 (s, 1 H, aryl-CH), 6.78 (s, 1 H, aryl-CH), 6.76 (s, 1 H, aryl-CH), 6.65 (s, 1 H, aryl-CH), 5.69 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, CH=CH), 5.29 (s br, 1 H, BH), 5.24 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.90$  Hz, CH=CH), 5.15 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.90$  Hz, CH=CH), 4.73 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, CH=CH), 4.22 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, aryl-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.84 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, aryl-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.34 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.29 (s br, 1 H, BCH), 2.62 (s, 3 H, aryl-CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 3 H, aryl-CH<sub>3</sub>), 2.29 (s, 3 H, aryl-CH<sub>3</sub>), 2.16 (s, 3 H, aryl-CH<sub>3</sub>), 2.06 (s, 3 H, aryl-CH<sub>3</sub>), 1.87 (s, 3 H, aryl-CH<sub>3</sub>), 1.42 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, aryl-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.37 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, aryl-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.22 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, aryl-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.20 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, aryl-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.08 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.56 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 149.05 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 147.83 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 146.32 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 144.94 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 144.85 (s, *ipso*-C<sub>q</sub>), 135.83 (s, aryl-C<sub>q</sub>), 135.81 (s, aryl-C<sub>q</sub>), 135.67 (s, aryl-C<sub>q</sub>), 134.91 (s, aryl-C<sub>q</sub>), 134.40 (s, aryl-C<sub>q</sub>), 133.67 (s, aryl-C<sub>q</sub>), 129.81 (s, Mesityl-CH), 129.77 (s, Mesityl-CH), 129.36 (s, Mesityl-CH), 129.25 (s, Mesityl-CH), 127.02 (s, aryl-CH), 124.89 (s, aryl-CH), 124.58 (s, aryl-CH), 124.36 (s, NBNCH=CH), 121.61 (s, BNCH=CH), 116.61 (s, HBNCH=CH), 97.08 (s, CNCH=CH), 55.00 (s, B<sub>2</sub>CH), 46.66 (s, NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.65 (s, aryl-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.28 (s, aryl-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.98 (s, aryl-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.68 (s, aryl-CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 24.70 (s, aryl-CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 24.14 (s, aryl-CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 23.32 (s, NCH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 20.93 (s, aryl-CH<sub>3</sub>), 20.91 (s, aryl-CH<sub>3</sub>), 19.52 (s, aryl-CH<sub>3</sub>), 19.51 (s, NCH(C)H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)), 19.30 (s, aryl-CH<sub>3</sub>), 18.29 (s, aryl-CH<sub>3</sub>), 18.19 (s, aryl-CH<sub>3</sub>).  $^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 42.7 (s br,  $\omega_{1/2} = 1935$ , BH), 26.8 (s,  $\omega_{1/2} = 917$ , BN).

## 5.2.16 Umsetzungen von Diazadiborepinen mit NHC-Basen

### 5.2.16.1 Umsetzung von **75** mit IMe zu **78**



**Durch Umsetzung von XIX mit zwei Äquivalenten IMe:** Eine Lösung von **XIX** (30.0 mg, 94.9  $\mu\text{mol}$ ) in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde mit IMe (18.3 mg, 190  $\mu\text{mol}$ , 2 Äq.) versetzt und die gelbe Reaktionslösung für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und das Diazadiborepinaddukt **78** in einer Ausbeute von 41% (20.1 mg, 39.5  $\mu\text{mol}$ ) als gelbes Pulver erhalten. Das Addukt ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei -30 °C aus einer gesättigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung erhalten werden.

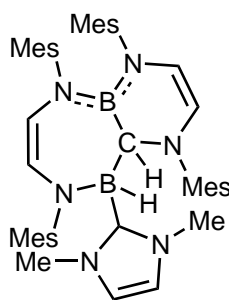
**Durch Umsetzung von 75 einem Äquivalent IMe:** Eine Lösung von **75** (39.1 mg, 94.9  $\mu\text{mol}$ ) in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde mit IMe (9.13 mg, 94.9  $\mu\text{mol}$ ) versetzt und die gelbe Reaktionsmischung für wenige Minuten bei Raumtemperatur gelagert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und **78** als gelbes Pulver erhalten. Die erhaltenen Datensätze entsprechen denen aus der vorherigen Umsetzung.  **$^1\text{H}$ -NMR** (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.01 (s, 1 H, *meta*-CH), 6.86 (s, 1 H, *meta*-CH), 6.82 (s, 1 H, *meta*-CH), 6.79 (s, 1 H, *meta*-CH), 5.90–5.78 (m, 2 H,  $\text{C}(\text{NMe})_2\text{C}=\text{CH}$ ), 5.40 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz), 4.86 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz), 4.46 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz), 4.25 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz), 4.13–3.99 (m, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-NCBH}$ ), 3.56 (s br, 0.5 H, BH), 3.30 (s br, 0.5 H, BH), 3.09–2.96 (m, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-NCBH}$ ), 2.85 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.80 (s, 3 H, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 2.52 (s, 3 H, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 2.48 (s, 3 H, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 2.21 (s, 3 H, *para*- $\text{CH}_3$ ), 2.19 (s, 3 H, *para*- $\text{CH}_3$ ), 2.13 (s, 3 H, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 2.04 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 170.93 (s br, (BH) $\text{C}(\text{NN})$ ), 154.62 (s, *ipso*- $\text{C}_q$ ), 147.01 (s, *ipso*- $\text{C}_q$ ), 137.71 (s, *ortho*- $\text{C}_q$ ), 136.41 (s, *ortho*- $\text{C}_q$ ), 134.79 (s, *ortho*- $\text{C}_q$ ), 134.59 (s, *ortho*- $\text{C}_q$ ), 133.49 (s, *para*- $\text{C}_q$ ), 132.63 (s, *para*- $\text{C}_q$ ), 130.83 (s, *meta*-CH), 130.09 (s, *meta*-CH), 129.45 (s, *meta*-CH), 128.71 (s, *meta*-CH), 125.58 (s, (CH)(BH) $\text{NCH}=\text{CH}$ ), 121.34 (s br, (BH) $\text{CNCH}=\text{CH}$ ), 120.29 (s, (CH) $\text{B}(\text{NCH}_3)\text{CH}=\text{CH}$ ), 119.55 (s br, (BH) $\text{CNCH}=\text{CH}$ ), 107.81 (s, (CH) $\text{B}(\text{NCH}_3)\text{CH}=\text{CH}$ ), 106.82 (s, (CH)(BH) $\text{NCH}=\text{CH}$ ), 51.15 (s br, CH),

43.47 (s, (CH)NCH<sub>3</sub>), 37.20 (s, (CH)BNCH<sub>3</sub>), 20.94 (s, *para*-CH<sub>3</sub>), 20.91 (s, *para*-CH<sub>3</sub>), 20.23 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 20.08 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 19.35 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 33.1 (s br, ω<sub>1/2</sub> = 399, N<sub>2</sub>BC), -8.8 (d, ω<sub>1/2</sub> = 129, <sup>1</sup>J<sub>BH</sub> = 79 Hz, BH). **El. Anal.** [%]: ber. für C<sub>30</sub>H<sub>43</sub>B<sub>2</sub>N<sub>6</sub> (508.33 g·mol<sup>-1</sup>): C: 70.89, H: 8.33, N: 16.53; gef.: C: 69.97, H: 8.12, N: 16.33.

### 5.2.16.2 Versuch der Umsetzung von **75** mit IMes

Eine Lösung von **75** (20.0 mg, 48.4 μmol) in 0.5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> wurde mit IMes (14.7 mg, 48.4 μmol) versetzt und die orange Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch untersucht. Weder bei Raumtemperatur, noch bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C konnte eine Reaktion beobachtet werden.

### 5.2.16.3 Umsetzung von **76** mit IMe zu **79**



Eine Mischung aus **XIX** (20 mg, 63.3 μmol) und IMes (19.3 mg, 63.3 μmol) wurde in 0.5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst und die gelbe Reaktionslösung für 16 Stunden auf 80 °C erhitzt. Die vollständige Umsetzung zu **76** wurde durch eine Reaktionskontrolle *via* <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie bestätigt. Anschließend wurde ein Äquivalent IMe (6.1 mg, 63.3 μmol) der gelben Reaktionslösung zugegeben, nach wenigen Minuten alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und das Diazadiborepinaddukt **79** in einer Ausbeute von 75% (34.1 mg, 47.6 μmol) als gelbes Pulver erhalten. Das Addukt **79** ist mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.70–6.68 (m, 1 H, *meta*-CH), 6.81–6.79 (m, 2 H, *meta*-CH), 6.77–6.75 (m, 1 H, *meta*-CH), 6.58–6.56 (m, 1 H, *meta*-CH), 6.39–6.38 (m, 1 H, *meta*-CH), 6.37–6.36 (m, 1 H, *meta*-CH), 6.35–6.33 (m, 1 H, *meta*-CH), 5.63 (d, 1 H, (NBC)NC=CH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 5.33 (d, 1 H, (BH)C(NCH<sub>3</sub>)C=CH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz), 5.29 (d, 1 H, (BH)C(NCH<sub>3</sub>)C=CH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz), 5.21 (dd, 1 H, (CH)NC=CH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz), 4.81 (d, 1 H, (NBC)NC=CH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.8 Hz), 4.51 (d, 1 H, (BH)NC=CH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 4.36–4.30 (m, 1 H, BH), 4.03 (d, 1 H, (CH)BH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz), 3.17 (s, 3 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 3.03 (s, 3 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.95 (s, 3 H, (BH)CNCH<sub>3</sub>), 2.88 (s, 3 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.76 (s, 3 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.72 (s, 3 H, (BH)CNCH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 3 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>),



2.27 (s, 3H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 2.18 (s, 3H, *para-CH*<sub>3</sub>), 2.17 (s, 3H, *para-CH*<sub>3</sub>), 2.16 (s, 3H, *para-CH*<sub>3</sub>), 2.15 (s, 3H, *para-CH*<sub>3</sub>), 1.61 (s, 3H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 1.56 (s, 3H, *ortho-CH*<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 166.79 (s br, BC(NCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 147.45 (s, (CBN)N-*ipso-C*<sub>q</sub>), 146.81 (s, (CH)N-*ipso-C*<sub>q</sub>), 144.80 (s, (BH)N-*ipso-C*<sub>q</sub>), 144.09 (s, (NBC)N-*ipso-C*<sub>q</sub>), 138.89 (s, *ortho-C*<sub>q</sub>), 137.74 (s, *ortho-C*<sub>q</sub>), 137.16 (s, *ortho-C*<sub>q</sub>), 137.05 (s, *ortho-C*<sub>q</sub>), 136.28 (s, *ortho-C*<sub>q</sub>), 135.74 (s, *ortho-C*<sub>q</sub>), 134.59 (s, *ortho-C*<sub>q</sub>), 134.15 (s, *ortho-C*<sub>q</sub>), 133.72 (s, *para-C*<sub>q</sub>), 133.56 (s, *para-C*<sub>q</sub>), 132.72 (s, *para-C*<sub>q</sub>), 132.05 (s, *para-C*<sub>q</sub>), 129.47 (s, *meta-CH*), 129.30 (s, *meta-CH*), 129.09 (s, *meta-CH*), 128.51 (s, *meta-CH*), 128.30 (s, *meta-CH*), 128.20 (s, *meta-CH*), 127.80 (s, *meta-CH*), 127.90 (s, *meta-CH*), 126.53 (s, (BCN)NCH=C), 120.11 (s, C(NCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=C), 119.55 (s, C(NCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=C), 117.60 (s, (CH)NCH=C), 112.08 (s, (BH)NCH=C), 109.10 (s, (NBC)NCH=C), 45.74 (s br, B<sub>2</sub>NCH), 36.49 (s, (BH)CNCH<sub>3</sub>), 35.20 (s, (BH)CNCH<sub>3</sub>), 21.43 (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 21.05 (s, *para-CH*<sub>3</sub>), 21.00 (s, *para-CH*<sub>3</sub>), 20.96 (s, *para-CH*<sub>3</sub>), 20.90 (s, *para-CH*<sub>3</sub>), 20.61 (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 20.40 (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 20.25 (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 19.25 (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 18.93 (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 17.81 (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 17.24 (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 32.0 (s br, ω<sub>1/2</sub> = 1076, N<sub>2</sub>BC), -9.8 (s br, ω<sub>1/2</sub> = 351, BH). **El. Anal.** [%]: ber. für C<sub>46</sub>H<sub>58</sub>B<sub>2</sub>N<sub>6</sub> (716.63 g·mol<sup>-1</sup>): C: 77.10, H: 8.16, N: 11.73; gef.: C: 75.78, H: 7.99, N: 11.33.

#### 5.2.16.4 Versuch der Umsetzung von **76** mit IMes

Eine Mischung aus **76** (40.0 mg, 64.5 μmol) und IMes (19.6 mg, 64.5 μmol) wurde in 0.5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst und die gelbe Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch untersucht. Weder bei Raumtemperatur, noch bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C konnte eine Reaktion beobachtet werden.

## 5.3 Quantenmechanische Methoden

### 5.3.1 Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel 2.1.1

Die Berechnung der relativen energetischen Lage von **2** mit planarem als auch sesselartigem B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Gerüst wurde mit Gaussian (Gaussian 09, Revision E.01)<sup>[326]</sup> auf B3LYP/6-31+G\* (grid=99770) Level durchgeführt. Hierzu erfolgte eine Strukturoptimierung beider Konformere. Über eine anschließende Frequenzberechnung wurden beide Konformere als energetische Minima bestätigt.

### 5.3.2 Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel 2.1.2

Die Berechnung der relativen energetischen Lage der isolierten Verbindungen **4** und **6** wurde mit Gaussian (Gaussian 09, Revision E.01)<sup>[326]</sup> auf wB97XD/6-31G\* (grid=99770) Level durchgeführt.<sup>[327]</sup> Solventeffekte (THF) wurden über das SMD-Modell berücksichtigt. Über eine anschließende Frequenzberechnung wurden beide Konformere als energetische Minima bestätigt. Der Übergangszustand **6a** wurde angenommen, die an dem Übergangszustand neu entstehenden und gebrochenen Bindungen auf eine Länge von 0.5 Å über Gleichgewichtsbindungslänge fixiert und anschließend auf dem selben Level wie **4** und **6** optimiert. Die erhaltene Geometrie wurde als Ausgangssituation für den Übergangszustand definiert und als solcher optimiert. Durch eine virtuelle Frequenz in der Frequenzberechnung konnte diese als Übergangszustandsgeometrie bestätigt werden.

### 5.3.3 Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel 2.2.4

Die Geometrieoptimierung von **16** wurde mit Gaussian (Gaussian 09, Revision E.01)<sup>[326]</sup> auf B3LYP/6-31+G\* Niveau durchgeführt und der Minimumcharakter der erhaltenen Geometrie über eine Frequenzanalyse bestätigt. Die isotropen Werte wurden in der Gasphase auf B3LYP/6-311++G(d,p) Niveau gerechnet. Für die <sup>11</sup>B-Signale wurden die isotropen Werte mit der Referenz B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ( $\delta_{\text{ber.}}(^{11}\text{B}) = 84.3 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{exp.}}(^{11}\text{B}) = 16.6 \text{ ppm}$ )<sup>[328]</sup> in die entsprechenden chemischen Verschiebungen  $\delta(^{11}\text{B})$  umgerechnet.

### 5.3.4 Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel 2.2.5

Die Geometrieoptimierungen von C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, **XVII**, **XIX**, **XXIII**, **11** und **16** wurden mit Gaussian (Gaussian 09, Revision E.01)<sup>[326]</sup> auf B3LYP/6-31+G\* Niveau durchgeführt und der Minimumcharakter der erhaltenen Geometrien über eine Frequenzanalyse bestätigt. Die Berechnung der isotropen Verschiebungen fand auf 6-311++G(d,p)-Niveau statt. Die NICS-Werte (Nucleus-Independent Chemical Shifts) wurden über die isotropen Verschiebungen von "Dummyatomen" bestimmt, die in der Ringmitte, für den NICS(0)-Wert, bzw. 1 Å über der Ringebene für den NICS(1)-Wert platziert wurden. Durch Multiplikation der isotropen Verschiebung mit -1 wurden die entsprechenden NICS-Werte erhalten.

Die isotropen Werte wurden in der Gasphase auf B3LYP/6-311++G(d,p) Niveau gerechnet. Für die <sup>11</sup>B-Signale wurden die isotropen Werte mit der Referenz B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ( $\delta_{\text{ber.}}(^{11}\text{B}) = 84.3 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{exp.}}(^{11}\text{B}) = 16.6 \text{ ppm}$ )<sup>[328]</sup> in die entsprechenden chemischen Verschiebungen umgerechnet. Die Abbildungen der Molekülorbitale wurden unter Zuhilfenahme von Avogadro (isoface value 0.045) und POV-Ray erstellt.

### 5.3.5 Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel 2.2.6

Die Geometrieoptimierung der beiden Konstitutionsisomere von **21** wurde mit Gaussian (Gaussian 09, Revision E.01)<sup>[326]</sup> auf B3LYP/6-31+G\* Niveau durchgeführt und der Minimumcharakter der erhaltenen Geometrien über eine Frequenzanalyse bestätigt. Die Berechnung des Schwingungsspektrums und des NICS(1)-Wertes von **19** wurde von *Dr. Felipe Fantuzzi* durchgeführt. Die kartesischen Koordinaten und Details zu den verwendeten Methoden wurden unter *High-Energy Molecules as Surprisingly Stable Sources of Transient Iminoboranes* veröffentlicht.<sup>[239]</sup>

### 5.3.6 Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel 2.2.7

Die Geometrieoptimierung von **23** wurde mit Gaussian (Gaussian 09, Revision E.01)<sup>[326]</sup> auf B3LYP/6-31+G\* Niveau durchgeführt und der Minimumcharakter der erhaltenen Geometrie über eine Frequenzanalyse bestätigt. Die NMR-Berechnung fand auf 6-311++G(d,p)-Niveau statt. Die isotropen Werte wurden in der Gasphase auf B3LYP/6-311++G(d,p) Niveau gerechnet. Für die <sup>11</sup>B-Signale wurden die isotropen Werte mit der Referenz B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ( $\delta_{\text{ber.}}(^{11}\text{B}) = 84.3 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{exp.}}(^{11}\text{B}) = 16.6 \text{ ppm}$ )<sup>[328]</sup> in die entsprechenden chemischen Verschiebungen umgerechnet.

### 5.3.7 Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel 2.5.2

Die Geometrieoptimierung des Addukts **53**, des Umlagerungsprodukts **59** und der beiden Intermediate **53a** und **53b** wurden mit Gaussian (Gaussian 09, Revision E.01)<sup>[326]</sup> auf B3LYP/6-31G\* Niveau durchgeführt und der Minimumcharakter der erhaltenen Geometrien über eine Frequenzanalyse bestätigt.

### 5.3.8 Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel 2.5.5

**Mechanismus über freies Nitren:** Die Geometrieoptimierungen von **19** und **65** erfolgten ausgehend von den erhaltenen Molekülstrukturen im Festkörper. Diese wurden mit Gaussian (Gaussian 09, Revision E.01)<sup>[326]</sup> auf UB3LYP/6-31+G\* Niveau durchgeführt und der Minimumcharakter der erhaltenen Geometrien über eine Frequenzanalyse bestätigt. Die Berechnung der Intermediate und Übergangszustände erfolgte auf dem selben Niveau. Die Übergangszustände und Intermediate wurden postuliert und der Minimumcharakter der Intermediate ebenfalls über die Frequenzanalyse bestätigt. Die Übergangszustände zeigten bei der Frequenzanalyse eine einzige virtuelle Frequenz, die deren Eigenschaft als Übergangszustand bestätigt. Die ZPE wurde mit dem höheren 6-311++G\*\* durch Single Point Berechnung genauer bestimmt und in die Energiewerte

eingerechnet. Die Gesamtenergien, die ZPE Werte auf 6-31+G\* und 6-311++G\*\* und der Korrigierte  $\Delta G$ -Wert (umgerechnet in kcal·mol<sup>-1</sup>) sind in folgender Tabelle aufgeführt. Die Koordinaten, mit Ausnahme von **TS2** finden sich in den Zusatzinformationen zu *Diborane(4) Azides: High-Energy Molecules as Surprisingly Stable Sources of Transient Iminoboranes*.<sup>[239]</sup>

Struktur	$\Delta G$ in AU	ZPE(6-31+G*)	ZPE(6-311++G**)	$\Delta G_{\text{korrigiert}}$ in kcal·mol <sup>-1</sup>
<b>19</b>	-1264.030903	-1264.393042	-1264.676623	-793368.717735
<b>TS1</b>	-1263.963592	-1264.322896	-1264.607360	-793327.033172
<b>INT1</b>	-1154.473916	-1154.826917	-1155.082440	-724603.115939
<b>N<sub>2</sub></b>	-109.542637	-109.529779	-109.559441	-68757.604005
<b>TS2</b>	-1154.492578	-1154.847229	-1155.105167	-724616.341488
<b>INT2</b>	-1154.558699	-1154.915229	-1155.172763	-724657.579547
<b>65</b>	-2309.246196	-2309.989111	-2310.499215	-1449392.866345

**Mechanismus ohne Nitren:** Die Berechnung des Nitren-freien Mechanismus wurde von *Dr. Felipe Fantuzzi* durchgeführt. Die genauen Methoden und Koordinaten finden sich in den Zusatzinformationen zu *Diborane(4) Azides: High-Energy Molecules as Surprisingly Stable Sources of Transient Iminoboranes*.<sup>[239]</sup>

### 5.3.9 Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel 2.6.2

Die Geometrieoptimierungen von **77** und **77a** wurden mit Gaussian (Gaussian 09, Revision E.01)<sup>[326]</sup> auf wB97XD/6-31G\* Niveau<sup>[327]</sup> durchgeführt und der Minimumcharakter der erhaltenen Geometrien über eine Frequenzanalyse bestätigt. Solventeffekte (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) wurden über das SMD-Modell berücksichtigt.

### 5.3.10 Quantenmechanischer Anhang zu Kapitel 2.6.3

Die Geometrieoptimierungen von IMe, IMes, **XIX**, **68**, **69**, **75** und **76** als auch der Intermediate **INT1** und **INT2** wurden mit Gaussian (Gaussian 09, Revision E.01)<sup>[326]</sup> auf PBEPBE/Def2-SVP<sup>[329-331]</sup> Niveau durchgeführt und der Minimumcharakter der erhaltenen Geometrien wurde über eine Frequenzanalyse bestätigt. Die Berechnung der Übergangszustände erfolgte auf dem selben Niveau. Diese wurden postuliert und der Minimumcharakter der Intermediate ebenfalls über die Frequenzanalyse bestätigt. Die Übergangszustände zeigten bei der Frequenzanalyse eine einzige virtuelle Frequenz, die deren Eigenschaft als Übergangszustand bestätigt. Die kartesischen Koordinaten wurden unter *B-B Cleavage and Ring-Expansion of a 1,4,2,3-Diazadiborinine with N-Heterocyclic Carbenes* veröffentlicht.<sup>[289]</sup>

### 5.3.11 Kartesische Koordinaten (Å) und Energien (a. u.) aller selbst berechneten, nicht veröffentlichten Strukturen

Die Angaben der Energie sind in atomaren Einheiten als Summe der elektronischen und thermischen freien Energien angegeben.

	2-Sessel		E = -1047.44952
B	-0.772073000	0.765551000	-0.383009000
N	-1.483781000	-0.512106000	-0.150293000
C	-0.668103000	-1.661620000	-0.110537000
H	-1.174534000	-2.617306000	-0.134212000
C	-2.886227000	-0.673533000	-0.009929000
C	-3.577744000	-1.796336000	-0.495935000
H	-3.051313000	-2.564494000	-1.053801000
C	-4.956955000	-1.922176000	-0.308474000
H	-5.460419000	-2.801806000	-0.705614000
C	-5.008382000	0.175359000	0.839691000
H	-5.550170000	0.954963000	1.372899000
C	-5.704382000	-0.945428000	0.359760000
C	-3.632265000	0.306915000	0.671412000
H	-3.119001000	1.173556000	1.079274000
C	-7.192706000	-1.096329000	0.578715000
H	-7.424091000	-1.322889000	1.628591000
H	-7.604218000	-1.908886000	-0.030088000
H	-7.734291000	-0.177905000	0.320233000
N	-1.277520000	1.749053000	-1.276718000
C	-0.568086000	2.992050000	-1.558565000
H	-1.136716000	3.873065000	-1.220808000
H	-0.407953000	3.099474000	-2.641264000
H	0.406959000	2.999905000	-1.070610000
C	-2.483849000	1.627768000	-2.091988000
H	-2.851727000	0.603216000	-2.098621000
H	-2.259842000	1.919123000	-3.127493000
H	-3.290898000	2.280147000	-1.725272000
B	0.765126000	0.761400000	0.370434000
N	1.482303000	-0.502707000	0.099450000
C	0.680808000	-1.653917000	-0.043272000
H	1.205611000	-2.599032000	-0.101030000
C	2.889445000	-0.661649000	-0.019568000
C	3.571750000	-1.759079000	0.532777000

H	3.027810000	-2.500980000	1.110188000
C	4.953950000	-1.888735000	0.381242000
H	5.452869000	-2.747149000	0.827645000
C	5.025074000	0.161714000	-0.852437000
H	5.577811000	0.921791000	-1.402012000
C	5.711850000	-0.935895000	-0.312261000
C	3.643476000	0.294440000	-0.721510000
H	3.135209000	1.142678000	-1.172181000
C	7.203437000	-1.098166000	-0.498690000
H	7.438303000	-1.566217000	-1.464872000
H	7.637597000	-1.731191000	0.283385000
H	7.719856000	-0.131442000	-0.473319000
N	1.266508000	1.730934000	1.283192000
C	0.543148000	2.957858000	1.597321000
H	1.099987000	3.853845000	1.279522000
H	0.385179000	3.037265000	2.682899000
H	-0.433710000	2.966350000	1.112972000
C	2.479050000	1.610303000	2.089009000
H	2.869618000	0.594812000	2.063485000
H	2.254867000	1.865379000	3.134222000
H	3.269635000	2.291499000	1.738767000

**2-planar**

E = -1047.445863

C	4.879996000	-1.680520000	-1.025461000
C	5.639032000	-1.305232000	0.094443000
C	4.982696000	-0.622348000	1.126558000
C	3.619163000	-0.323582000	1.050861000
C	2.876996000	-0.689858000	-0.075657000
C	3.520942000	-1.378460000	-1.113041000
N	1.467044000	-0.413280000	-0.145282000
B	0.858700000	0.911146000	-0.075779000
B	-0.859556000	0.910256000	0.079322000
N	-1.466500000	-0.414578000	0.153347000
C	0.668999000	-1.569290000	-0.075750000
C	-0.667082000	-1.569921000	0.087815000
H	-1.193892000	-2.515783000	0.132924000
H	1.196925000	-2.514728000	-0.117357000
C	-2.876235000	-0.691991000	0.083307000
C	-3.617318000	-0.324485000	-1.047164000

---

C	-3.521042000	-1.380770000	1.116146000
C	-4.882399000	-1.684445000	1.023698000
C	-5.637334000	-1.309392000	-0.095255000
C	-4.977451000	-0.623799000	-1.127407000
H	-5.364156000	-2.217864000	1.840765000
H	-5.534171000	-0.328071000	-2.015027000
H	5.541716000	-0.326311000	2.012069000
H	5.360162000	-2.212469000	-1.845017000
N	1.681808000	2.098709000	-0.133683000
N	-1.684604000	2.096768000	0.132880000
C	2.946489000	2.241067000	-0.840583000
H	3.814412000	2.267561000	-0.161857000
H	2.941858000	3.185070000	-1.408505000
H	3.095681000	1.425232000	-1.549116000
C	1.401813000	3.263249000	0.692808000
H	1.369973000	4.190214000	0.097837000
H	2.191276000	3.393050000	1.453008000
H	0.450461000	3.146509000	1.214148000
C	-1.406079000	3.259251000	-0.696949000
H	-2.196297000	3.386487000	-1.456802000
H	-0.455052000	3.141742000	-1.218728000
H	-1.374372000	4.187861000	-0.104533000
C	-2.947945000	2.240815000	0.841883000
H	-3.096471000	1.425943000	1.551621000
H	-3.816943000	2.267112000	0.164513000
H	-2.941838000	3.185557000	1.408590000
H	2.951600000	-1.667204000	-1.993215000
H	3.124051000	0.194844000	1.867046000
H	-2.955045000	-1.670768000	1.998018000
H	-3.119117000	0.194746000	-1.860974000
C	7.112497000	-1.635084000	0.178335000
H	7.284450000	-2.717980000	0.128184000
H	7.549685000	-1.272107000	1.114517000
H	7.672775000	-1.180893000	-0.649068000
C	-7.111276000	-1.631930000	-0.197125000
H	-7.716632000	-0.720054000	-0.280222000
H	-7.460604000	-2.183610000	0.682064000
H	-7.327160000	-2.244069000	-1.082199000

---

	6		E = -1439.828762
N	-1.737826000	0.332469000	0.048654000
C	-0.680356000	0.734195000	-0.908248000
B	-2.502082000	1.556069000	0.111132000
B	-1.255783000	2.260800000	-0.835303000
N	-3.765374000	1.787228000	0.690337000
N	-0.700381000	3.403360000	-1.388925000
C	-4.547644000	0.782903000	1.384703000
H	-5.518298000	0.631737000	0.890211000
H	-4.749974000	1.088786000	2.421796000
H	-4.023918000	-0.173505000	1.408931000
C	-4.426262000	3.073500000	0.636044000
H	-4.559410000	3.500019000	1.641532000
H	-5.423610000	2.982653000	0.181262000
H	-3.843802000	3.774574000	0.036386000
C	-1.244621000	4.737378000	-1.201369000
H	-2.065957000	4.712156000	-0.484791000
H	-1.609939000	5.149622000	-2.151277000
H	-0.469779000	5.413293000	-0.816575000
C	0.460080000	3.389218000	-2.268377000
H	1.264970000	4.014950000	-1.860827000
H	0.191839000	3.789639000	-3.254869000
H	0.835538000	2.372513000	-2.396422000
C	0.680530000	0.468423000	-0.388768000
H	-0.785817000	0.271678000	-1.900537000
N	1.652190000	0.086555000	-1.119002000
H	0.807654000	0.615646000	0.689362000
C	2.894505000	-0.152743000	-0.483256000
C	3.629375000	0.871421000	0.144022000
C	3.381916000	-1.477632000	-0.534438000
C	4.855598000	0.537193000	0.729262000
C	4.604885000	-1.761184000	0.068132000
C	5.341725000	-0.761658000	0.699074000
H	5.435769000	1.312578000	1.223617000
H	4.992982000	-2.775317000	0.049268000
C	-1.894695000	-1.029263000	0.438825000
C	-2.453456000	-1.925913000	-0.503317000
C	-1.489752000	-1.492113000	1.709354000
C	-2.555321000	-3.278560000	-0.185778000

---



---

C	-1.639880000	-2.858798000	1.985157000
C	-2.146869000	-3.750825000	1.054682000
H	-2.971897000	-3.970306000	-0.913738000
H	-1.339813000	-3.226677000	2.964016000
C	2.533636000	-2.559998000	-1.186359000
H	2.003507000	-2.084796000	-2.020309000
C	3.141884000	2.312680000	0.207625000
H	2.227720000	2.392292000	-0.384216000
C	-2.965916000	-1.452179000	-1.855145000
H	-2.857853000	-0.366197000	-1.897259000
C	-0.872079000	-0.689147000	2.863517000
H	-1.353787000	-1.099392000	3.761395000
C	-4.460627000	-1.753339000	-2.023017000
H	-4.826259000	-1.343140000	-2.971724000
H	-4.660530000	-2.831269000	-2.027538000
H	-5.044832000	-1.304617000	-1.211601000
C	-2.146734000	-2.055609000	-3.003134000
H	-1.078235000	-1.843975000	-2.882336000
H	-2.268816000	-3.144707000	-3.046985000
H	-2.470860000	-1.643542000	-3.965992000
C	-1.106339000	0.821712000	2.934979000
H	-0.783860000	1.176083000	3.921596000
H	-0.541397000	1.377331000	2.183152000
H	-2.162801000	1.078701000	2.817321000
C	0.626261000	-1.012054000	3.009039000
H	0.794245000	-2.088003000	3.123310000
H	1.204916000	-0.682782000	2.140533000
H	1.035804000	-0.510641000	3.894091000
C	2.787982000	2.718194000	1.644432000
H	2.387866000	3.738875000	1.667927000
H	2.034801000	2.047604000	2.074429000
H	3.671084000	2.687802000	2.294103000
C	4.152668000	3.288958000	-0.406210000
H	5.091692000	3.312608000	0.158958000
H	4.387518000	3.014026000	-1.440354000
H	3.743816000	4.306407000	-0.408460000
C	3.349644000	-3.725429000	-1.750252000
H	3.799772000	-4.332307000	-0.955620000
H	2.697774000	-4.386453000	-2.332404000
H	4.152948000	-3.376318000	-2.408713000

---

C	1.466215000	-3.078901000	-0.209052000
H	0.833188000	-3.831340000	-0.694103000
H	1.936267000	-3.542288000	0.667273000
H	0.813765000	-2.274033000	0.142508000
H	-2.237287000	-4.805401000	1.299485000
H	6.294226000	-0.998780000	1.164825000

4

E = -1439.878162

---

C	-0.665503000	-0.075193000	-1.350711000
H	-1.197191000	-0.115844000	-2.294217000
N	-1.462955000	-0.127992000	-0.198044000
B	-0.863350000	-0.004830000	1.115876000
C	0.665438000	0.074085000	-1.350713000
H	1.197152000	0.114478000	-2.294215000
N	1.462865000	0.127181000	-0.198046000
B	0.863284000	0.004024000	1.115883000
C	2.862517000	-0.016794000	-0.487338000
N	1.670642000	-0.140953000	2.294584000
C	3.427630000	-1.302841000	-0.495270000
N	-1.670718000	0.140333000	2.294537000
C	4.784234000	-1.426047000	-0.806413000
H	5.242980000	-2.411629000	-0.817146000
C	5.552896000	-0.310923000	-1.114889000
C	4.972846000	0.952544000	-1.115328000
H	5.580300000	1.818766000	-1.363555000
C	3.624122000	1.123086000	-0.799455000
C	-2.862529000	0.016726000	-0.487370000
C	-3.426863000	1.303112000	-0.495418000
C	-4.783373000	1.427127000	-0.806640000
H	-5.241507000	2.412992000	-0.817482000
C	-5.552696000	0.312452000	-1.115096000
C	-4.973414000	-0.951367000	-1.115422000
H	-5.581376000	-1.817237000	-1.363635000
C	-3.624815000	-1.122715000	-0.799446000
C	3.035541000	0.312575000	2.481174000
H	3.145444000	0.721913000	3.495837000
H	3.286899000	1.106083000	1.778059000
H	3.777463000	-0.492730000	2.367889000
C	1.225192000	-0.947279000	3.414834000

---

H	1.248995000	-0.383811000	4.359791000
H	1.879598000	-1.823633000	3.540876000
H	0.209565000	-1.309891000	3.249497000
C	-1.225200000	0.946552000	3.414842000
H	-1.249102000	0.383042000	4.359771000
H	-1.879518000	1.822969000	3.540900000
H	-0.209532000	1.309061000	3.249556000
C	-3.035772000	-0.312795000	2.480970000
H	-3.145923000	-0.722077000	3.495628000
H	-3.287268000	-1.106243000	1.777838000
H	-3.777445000	0.492724000	2.367570000
H	6.605332000	-0.426187000	-1.359238000
H	-6.605044000	0.428344000	-1.359524000
C	3.000888000	2.510671000	-0.799482000
H	2.033149000	2.433122000	-0.294562000
C	2.604054000	-2.547505000	-0.203054000
H	1.598933000	-2.228536000	0.083552000
C	-2.602547000	2.547298000	-0.203231000
H	-1.597600000	2.227744000	0.083342000
C	-3.002434000	-2.510684000	-0.799408000
H	-2.034723000	-2.433745000	-0.294345000
C	-3.176178000	3.351112000	0.968557000
H	-2.515284000	4.191044000	1.212218000
H	-4.164488000	3.763550000	0.732979000
H	-3.275004000	2.726718000	1.862904000
C	-2.463249000	3.417105000	-1.459028000
H	-1.829878000	4.287959000	-1.252827000
H	-2.005848000	2.851779000	-2.278629000
H	-3.438673000	3.783467000	-1.801686000
C	-2.741389000	-2.991607000	-2.233338000
H	-2.261411000	-3.977346000	-2.227039000
H	-3.680135000	-3.075363000	-2.794775000
H	-2.085273000	-2.299736000	-2.772054000
C	-3.844922000	-3.534613000	-0.030217000
H	-4.060143000	-3.193821000	0.988653000
H	-4.800730000	-3.734727000	-0.528134000
H	-3.305654000	-4.486314000	0.038689000
C	3.842629000	3.535088000	-0.030123000
H	4.057920000	3.194367000	0.988756000
H	4.798379000	3.735831000	-0.527898000

---

H	3.302759000	4.486449000	0.038760000
C	2.739752000	2.991470000	-2.233435000
H	2.259140000	3.976902000	-2.227174000
H	3.678530000	3.075846000	-2.794726000
H	2.084158000	2.299198000	-2.772269000
C	3.178177000	-3.351025000	0.968694000
H	2.517770000	-4.191344000	1.212342000
H	4.166717000	-3.762891000	0.733084000
H	3.276667000	-2.726610000	1.863062000
C	2.465241000	-3.417371000	-1.458871000
H	1.832311000	-4.288555000	-1.252707000
H	2.007582000	-2.852274000	-2.278486000
H	3.440869000	-3.783220000	-1.801493000

**4a**

E = -1439.803805

N	1.610290000	-0.161121000	-0.351740000
C	0.780452000	0.270937000	-1.425736000
B	0.991552000	-1.339779000	0.188958000
B	-0.372763000	-1.434131000	-0.816190000
N	1.353591000	-2.101331000	1.317203000
N	-1.091740000	-2.333932000	-1.615482000
C	2.411010000	-1.768429000	2.252984000
H	3.115349000	-2.605251000	2.362788000
H	1.993581000	-1.552575000	3.247253000
H	2.971127000	-0.894708000	1.919532000
C	0.600064000	-3.270601000	1.727231000
H	0.142372000	-3.118123000	2.715930000
H	1.251523000	-4.153872000	1.795176000
H	-0.197336000	-3.484896000	1.013185000
C	-0.521687000	-3.645126000	-1.878399000
H	0.352533000	-3.815881000	-1.245804000
H	-0.206152000	-3.734860000	-2.928069000
H	-1.258432000	-4.434815000	-1.677436000
C	-2.218736000	-2.017746000	-2.471012000
H	-2.965667000	-2.820356000	-2.423757000
H	-1.902455000	-1.911078000	-3.519444000
H	-2.703759000	-1.092911000	-2.156706000
C	-0.571379000	0.474032000	-1.297965000
H	1.240742000	0.420333000	-2.400903000

---

N	-1.252396000	0.186940000	-0.134785000
H	-1.113171000	0.711201000	-2.215434000
C	-2.643640000	0.350590000	-0.072378000
C	-3.398898000	-0.613338000	0.645444000
C	-3.301417000	1.484171000	-0.614173000
C	-4.787683000	-0.511613000	0.662318000
C	-4.698081000	1.530927000	-0.579497000
C	-5.448978000	0.532661000	0.024435000
H	-5.366109000	-1.263406000	1.194488000
H	-5.206294000	2.386061000	-1.019376000
C	2.733809000	0.639344000	0.010948000
C	3.990517000	0.343024000	-0.552426000
C	2.567266000	1.709086000	0.908639000
C	5.085942000	1.120525000	-0.172685000
C	3.689014000	2.468050000	1.251661000
C	4.939109000	2.174968000	0.722445000
H	6.068292000	0.907364000	-0.583652000
H	3.581751000	3.299632000	1.943719000
C	-2.556246000	2.711874000	-1.131480000
H	-1.484137000	2.559523000	-0.987706000
C	-2.727296000	-1.715116000	1.452830000
H	-1.654178000	-1.654875000	1.270912000
C	4.151926000	-0.817032000	-1.524877000
H	3.190529000	-0.957215000	-2.029094000
C	1.206971000	2.047110000	1.493762000
H	0.507211000	1.261668000	1.197968000
H	-6.533900000	0.587227000	0.033758000
H	5.802684000	2.771781000	1.003303000
C	-2.802028000	2.967536000	-2.623211000
H	-3.860604000	3.178706000	-2.816703000
H	-2.221308000	3.831439000	-2.967341000
H	-2.521640000	2.103419000	-3.236634000
C	-2.917256000	3.955802000	-0.306087000
H	-3.963087000	4.250386000	-0.452007000
H	-2.764605000	3.775741000	0.763471000
H	-2.287532000	4.803101000	-0.602812000
C	-2.935416000	-1.479854000	2.955379000
H	-2.399559000	-2.237307000	3.540497000
H	-2.561524000	-0.493904000	3.253207000
H	-3.996770000	-1.535514000	3.227160000

---

C	-3.190918000	-3.118499000	1.050843000
H	-4.258844000	-3.266164000	1.252285000
H	-3.016925000	-3.299672000	-0.014690000
H	-2.641082000	-3.878401000	1.619446000
C	5.204764000	-0.558409000	-2.607163000
H	5.039391000	0.401269000	-3.109381000
H	6.222542000	-0.558125000	-2.199993000
H	5.159533000	-1.349720000	-3.363874000
C	4.462317000	-2.119632000	-0.773348000
H	5.383105000	-2.019915000	-0.185599000
H	3.648327000	-2.388739000	-0.093441000
H	4.598667000	-2.946741000	-1.480452000
C	0.678599000	3.366334000	0.915778000
H	-0.333458000	3.566911000	1.285839000
H	1.316892000	4.212398000	1.200746000
H	0.639359000	3.327560000	-0.178838000
C	1.230516000	2.083869000	3.025712000
H	1.605858000	1.139927000	3.437027000
H	1.862132000	2.894701000	3.408421000
H	0.217173000	2.241657000	3.413002000

**16**

E = -1135.387768

C	0.675887000	-0.000498000	-1.111438000
C	-0.675871000	-0.000504000	-1.111442000
N	1.457265000	0.001182000	0.054336000
H	1.220261000	-0.001522000	-2.048651000
N	-1.457258000	0.001174000	0.054324000
H	-1.220236000	-0.001543000	-2.048661000
B	0.840547000	0.002682000	1.341709000
B	-0.840526000	0.002685000	1.341692000
9	1.647080000	0.003906000	2.432450000
9	-1.647050000	0.003923000	2.432442000
C	2.895051000	0.001627000	-0.128995000
C	3.576047000	1.226000000	-0.217430000
C	4.964198000	1.199827000	-0.410605000
C	5.675632000	0.000712000	-0.509287000
C	4.962534000	-1.200724000	-0.408394000
C	3.577326000	-1.225713000	-0.215728000
C	-2.895033000	0.001658000	-0.128986000

---

C	-3.575974000	1.226017000	-0.217762000
C	-4.964179000	1.199858000	-0.410713000
C	-5.675674000	0.000771000	-0.508949000
C	-4.962638000	-1.200685000	-0.407544000
C	-3.577424000	-1.225688000	-0.215090000
C	-2.845869000	2.543336000	-0.091813000
H	-2.006703000	2.615721000	-0.793377000
H	-2.433031000	2.674080000	0.916357000
H	-3.523599000	3.380627000	-0.285936000
C	-2.844482000	-2.541113000	-0.085867000
H	-3.521745000	-3.380540000	-0.272208000
H	-2.426113000	-2.665708000	0.920761000
H	-2.008730000	-2.615660000	-0.791325000
C	-7.173801000	-0.007303000	-0.714818000
H	-7.686997000	-0.513192000	0.112890000
H	-7.447929000	-0.536332000	-1.636442000
H	-7.573096000	1.010054000	-0.782361000
C	2.845951000	2.543291000	-0.091182000
H	2.433151000	2.673849000	0.917024000
H	2.006763000	2.615805000	-0.792711000
H	3.523670000	3.380623000	-0.285176000
C	7.173917000	-0.007314000	-0.714017000
H	7.571408000	1.009799000	-0.794622000
H	7.449811000	-0.548135000	-1.628177000
H	7.687358000	-0.501095000	0.120885000
C	2.844310000	-2.541163000	-0.087127000
H	3.521594000	-3.380541000	-0.273608000
H	2.008705000	-2.615448000	-0.792788000
H	2.425732000	-2.666084000	0.919370000
H	5.498398000	-2.146055000	-0.478295000
H	5.499931000	2.144546000	-0.482225000
H	-5.499861000	2.144596000	-0.482467000
H	-5.498614000	-2.146001000	-0.476784000

---

 $B_2N_2C_2H_6$ 
 $E = -239.031489$ 


---

C	0.000000000	1.339918000	0.000000000
C	-1.168436000	0.655858000	0.000000000
N	1.228713000	0.686519000	0.000000000
N	-1.200078000	-0.735431000	0.000000000

---

B	-0.048590000	-1.577899000	0.000000000
B	1.399741000	-0.729964000	0.000000000
H	0.009124000	2.424040000	0.000000000
H	-2.118279000	1.178539000	0.000000000
H	2.534505000	-1.116557000	0.000000000
H	-0.266907000	-2.756662000	0.000000000
H	2.031098000	1.308408000	0.000000000
H	-2.135125000	-1.130724000	0.000000000

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

E = -232.183487

C	0.000000000	1.398553000	0.000000000
C	1.211182000	0.699276000	0.000000000
C	-1.211182000	0.699276000	0.000000000
C	1.211182000	-0.699276000	0.000000000
C	0.000000000	-1.398553000	0.000000000
C	-1.211182000	-0.699276000	0.000000000
H	0.000000000	-2.485844000	0.000000000
H	2.152804000	-1.242922000	0.000000000
H	2.152804000	1.242922000	0.000000000
H	0.000000000	2.485844000	0.000000000
H	-2.152804000	1.242922000	0.000000000
H	-2.152804000	-1.242922000	0.000000000

XVII

E = -1204.608020

C	4.911722000	-1.263091000	-1.201052000
C	5.618201000	-1.267446000	0.008998000
C	4.923709000	-0.933838000	1.175051000
C	3.562239000	-0.596516000	1.160771000
C	2.886499000	-0.584891000	-0.071368000
C	3.554143000	-0.931389000	-1.263543000
C	2.828359000	-0.926269000	-2.589472000
H	2.388534000	0.055914000	-2.802863000
H	2.000624000	-1.645423000	-2.603507000
H	3.511809000	-1.178901000	-3.406657000
C	2.849946000	-0.253767000	2.448576000
H	2.577445000	0.808030000	2.485115000
H	3.486962000	-0.469571000	3.312664000
H	1.919439000	-0.822595000	2.555835000



---

N	1.475302000	-0.274504000	-0.113649000
B	0.865461000	1.043529000	0.007826000
B	-0.865645000	1.043548000	-0.008792000
N	-1.475492000	-0.274261000	0.115664000
C	0.669401000	-1.426480000	-0.069616000
C	-0.669597000	-1.426316000	0.073382000
H	-1.196585000	-2.373007000	0.119977000
H	1.196350000	-2.373296000	-0.114066000
C	-2.886741000	-0.584852000	0.076076000
C	-3.564104000	-0.599949000	-1.158797000
C	-3.552491000	-0.928185000	1.266419000
C	-4.912836000	-1.261332000	1.204180000
C	-5.618089000	-1.268767000	-0.003054000
C	-4.922416000	-0.937349000	-1.172656000
C	-2.828915000	-0.920715000	2.593531000
H	-3.514121000	-1.170142000	3.410236000
H	-2.387957000	0.061336000	2.805227000
H	-2.002422000	-1.641261000	2.611037000
C	-2.849110000	-0.260677000	-2.446047000
H	-2.566467000	0.798469000	-2.479854000
H	-3.488314000	-0.468626000	-3.310426000
H	-1.923936000	-0.837975000	-2.554867000
C	-7.086422000	-1.628538000	-0.052819000
H	-7.690473000	-0.794126000	-0.432055000
H	-7.466977000	-1.890228000	0.940210000
H	-7.266582000	-2.484372000	-0.715885000
H	-5.431596000	-1.520773000	2.125608000
H	-5.449001000	-0.948880000	-2.126157000
H	5.450137000	-0.942052000	2.128133000
H	5.430956000	-1.524468000	-2.122222000
N	1.666665000	2.237597000	0.158369000
N	-1.666661000	2.237385000	-0.162337000
C	3.050465000	2.435404000	-0.255363000
H	3.760611000	2.360752000	0.584624000
H	3.158815000	3.442343000	-0.687423000
H	3.348153000	1.713355000	-1.014540000
C	1.213239000	3.353200000	0.979892000
H	1.280437000	4.310042000	0.438246000
H	1.842965000	3.446928000	1.880998000
H	0.182566000	3.203630000	1.303204000

---

C	-1.212722000	3.351005000	-0.986280000
H	-1.842246000	3.442828000	-1.887738000
H	-0.182011000	3.200463000	-1.308998000
H	-1.279845000	4.309087000	-0.446830000
C	-3.050527000	2.436684000	0.250539000
H	-3.348865000	1.716176000	1.010880000
H	-3.760279000	2.360848000	-0.589702000
H	-3.158588000	3.444510000	0.680576000
C	7.086085000	-1.630514000	0.045212000
H	7.258060000	-2.642093000	-0.344440000
H	7.480696000	-1.595114000	1.066198000
H	7.683692000	-0.943168000	-0.567383000
<b>XIX</b>			<b>E = -936.743296</b>
C	0.677312000	0.000386000	-0.879099000
C	-0.677351000	0.000385000	-0.879072000
N	1.442389000	0.001430000	0.289784000
H	1.222152000	-0.000098000	-1.816928000
N	-1.442382000	0.001455000	0.289841000
H	-1.222228000	-0.000103000	-1.816880000
B	0.837697000	0.002237000	1.585241000
B	-0.837638000	0.002305000	1.585274000
C	2.878871000	0.001963000	0.099163000
C	3.561080000	1.226039000	0.009714000
C	4.950334000	1.199787000	-0.177777000
C	5.662826000	0.001154000	-0.273837000
C	4.948626000	-1.199886000	-0.176637000
C	3.562341000	-1.225072000	0.010414000
C	-2.878870000	0.001981000	0.099261000
C	-3.561087000	1.226050000	0.009845000
C	-4.950368000	1.199791000	-0.177476000
C	-5.662857000	0.001159000	-0.273508000
C	-4.948669000	-1.199880000	-0.176163000
C	-3.562365000	-1.225060000	0.010724000
C	-2.831249000	2.544013000	0.130427000
H	-2.004823000	2.621895000	-0.585638000
H	-2.396964000	2.668355000	1.130157000
H	-3.514012000	3.381098000	-0.046678000
C	-2.829576000	-2.541265000	0.132589000
H	-3.511766000	-3.380220000	-0.037697000

H	-2.389541000	-2.660776000	1.130340000
H	-2.006827000	-2.620324000	-0.587626000
C	-7.162003000	-0.006666000	-0.473282000
H	-7.672795000	-0.511396000	0.356725000
H	-7.440475000	-0.536095000	-1.393431000
H	-7.561016000	1.010936000	-0.540172000
C	2.831231000	2.543999000	0.130264000
H	2.397002000	2.668381000	1.130012000
H	2.004763000	2.621841000	-0.585757000
H	3.513976000	3.381083000	-0.046914000
C	7.162135000	-0.006643000	-0.472375000
H	7.559342000	1.010678000	-0.552923000
H	7.442426000	-0.548389000	-1.384707000
H	7.673128000	-0.498726000	0.365136000
C	2.829532000	-2.541287000	0.132055000
H	3.511720000	-3.380224000	-0.038324000
H	2.006806000	-2.620239000	-0.588200000
H	2.389461000	-2.660933000	1.129774000
H	5.484266000	-2.145500000	-0.246256000
H	5.485888000	2.144837000	-0.248244000
H	-5.485947000	2.144838000	-0.247773000
H	-5.484345000	-2.145498000	-0.245470000
H	1.596021000	0.002988000	2.513037000
H	-1.595926000	0.002993000	2.513099000

**XXIII** $E = -1856.066345$ 

C	-4.950416000	-1.198666000	-0.720418000
C	-5.659668000	0.001933000	-0.836302000
C	-4.950422000	1.201973000	-0.715245000
C	-3.570677000	1.227782000	-0.478222000
C	-2.895449000	0.000910000	-0.367740000
C	-3.570715000	-1.225507000	-0.483522000
C	-2.842610000	-2.541851000	-0.341281000
H	-2.447782000	-2.668394000	0.674332000
H	-1.991430000	-2.617079000	-1.028215000
H	-3.516766000	-3.379534000	-0.545338000
C	-2.842584000	2.543509000	-0.330322000
H	-2.447464000	2.665544000	0.685726000
H	-3.516832000	3.382065000	-0.530455000

---

H	-1.991606000	2.621833000	-1.017165000
N	-1.459701000	0.000424000	-0.150221000
B	-0.836127000	-0.002461000	1.129895000
B	0.836132000	-0.002692000	1.129889000
N	1.459697000	0.000308000	-0.150231000
C	-0.675892000	0.003058000	-1.312511000
C	0.675880000	0.003044000	-1.312515000
H	1.218579000	0.005202000	-2.250579000
H	-1.218598000	0.005216000	-2.250571000
C	2.895443000	0.000791000	-0.367758000
C	3.570679000	-1.225577000	-0.483682000
C	3.570702000	1.227711000	-0.478092000
C	4.950408000	1.201929000	-0.715098000
C	5.659666000	0.001862000	-0.836301000
C	4.950423000	-1.198709000	-0.720576000
C	2.842587000	2.543405000	-0.330008000
H	3.516800000	3.381998000	-0.530100000
H	2.447536000	2.665324000	0.686082000
H	1.991557000	2.621780000	-1.016779000
C	2.842606000	-2.541956000	-0.341600000
H	2.448052000	-2.668760000	0.674088000
H	3.516706000	-3.379589000	-0.546050000
H	1.991244000	-2.617002000	-1.028324000
C	7.155481000	0.002460000	-1.056712000
H	7.694950000	0.004577000	-0.099797000
H	7.478625000	0.888250000	-1.614769000
H	7.479771000	-0.884876000	-1.611598000
H	5.482851000	2.147131000	-0.804939000
H	5.482859000	-2.143488000	-0.814734000
H	-5.482853000	2.147163000	-0.805204000
H	-5.482863000	-2.143458000	-0.814459000
C	-7.155482000	0.002303000	-1.056724000
H	-7.478498000	-0.880529000	-1.619530000
H	-7.479893000	0.892555000	-1.606843000
H	-7.694957000	-0.005038000	-0.099839000
Cl	1.857610000	-0.005898000	2.600791000
Cl	-1.857595000	-0.006023000	2.600803000

---

C	-4.933389000	-1.174574000	1.200872000
C	-5.636772000	-1.321892000	-0.000016000
C	-4.933365000	-1.174683000	-1.200851000
C	-3.562513000	-0.891940000	-1.227183000
C	-2.891997000	-0.765947000	0.000007000
C	-3.562582000	-0.891837000	1.227223000
C	-2.836299000	-0.726726000	2.541788000
H	-2.411756000	0.280269000	2.634011000
H	-2.005452000	-1.435736000	2.642467000
H	-3.518343000	-0.884829000	3.382887000
C	-2.836219000	-0.726981000	-2.541760000
H	-2.411684000	0.280007000	-2.634104000
H	-3.518253000	-0.885192000	-3.382847000
H	-2.005364000	-1.435997000	-2.642347000
N	-1.455260000	-0.552721000	0.000033000
B	-0.831878000	0.723530000	0.000011000
B	0.831876000	0.723534000	0.000002000
N	1.455263000	-0.552716000	0.000043000
C	-0.676056000	-1.716252000	0.000070000
C	0.676064000	-1.716250000	0.000078000
H	1.220821000	-2.653171000	0.000100000
H	-1.220810000	-2.653176000	0.000081000
C	2.892002000	-0.765938000	0.000051000
C	3.562551000	-0.891811000	1.227241000
C	3.562552000	-0.891953000	-1.227165000
C	4.933363000	-1.174693000	-1.200821000
C	5.636774000	-1.321892000	0.000060000
C	4.933397000	-1.174561000	1.200902000
C	2.836235000	-0.726996000	-2.541730000
H	3.518266000	-0.885159000	-3.382829000
H	2.411655000	0.279974000	-2.634045000
H	2.005411000	-1.436046000	-2.642322000
C	2.836290000	-0.726706000	2.541818000
H	2.411792000	0.280306000	2.634075000
H	3.518336000	-0.884860000	3.382905000
H	2.005413000	-1.435683000	2.642489000
C	7.123844000	-1.595374000	-0.000024000
H	7.697029000	-0.658261000	-0.004121000
H	7.426756000	-2.166528000	-0.884640000
H	7.428084000	-2.159688000	0.888491000

---

---

H	5.463450000	-1.281217000	-2.145612000
H	5.463493000	-1.280976000	2.145694000
H	-5.463436000	-1.281194000	-2.145645000
H	-5.463502000	-1.280997000	2.145661000
C	-7.123843000	-1.595370000	0.000077000
H	-7.426633000	-2.167180000	0.884313000
H	-7.428207000	-2.159022000	-0.888812000
H	-7.697024000	-0.658258000	0.004963000
Br	1.970620000	2.298570000	-0.000055000
Br	-1.970628000	2.298561000	-0.000095000

**21-symmetrisch**

E = -1106.863409

---

B	-0.846770000	0.770438000	-0.000627000
B	0.846814000	0.770391000	-0.000543000
N	1.452004000	-0.530120000	0.106936000
C	0.675492000	-1.687774000	0.203645000
H	1.217368000	-2.619787000	0.307543000
C	-0.675618000	-1.687733000	0.203608000
H	-1.217557000	-2.619712000	0.307477000
N	-1.452058000	-0.530033000	0.106849000
N	-1.808197000	1.857178000	-0.127256000
N	-1.606689000	3.062358000	-0.226871000
N	-1.579575000	4.199765000	-0.323716000
N	1.808321000	1.857074000	-0.127032000
N	1.606930000	3.062294000	-0.226382000
N	1.579926000	4.199726000	-0.322968000
C	2.880865000	-0.740239000	0.081258000
C	3.470919000	-1.404718000	-0.996199000
H	2.852059000	-1.740676000	-1.824224000
C	4.850813000	-1.625010000	-1.011913000
H	5.296026000	-2.142446000	-1.858996000
C	5.668849000	-1.184675000	0.036730000
C	5.057534000	-0.520504000	1.111654000
H	5.667207000	-0.172640000	1.943151000
C	3.680762000	-0.300417000	1.140084000
H	3.222083000	0.211928000	1.980442000
C	7.165286000	-1.398003000	0.008518000
H	7.451812000	-2.122773000	-0.760792000
H	7.536326000	-1.765361000	0.972741000

---

H	7.695303000	-0.460614000	-0.206700000
C	-2.880926000	-0.740081000	0.081057000
C	-3.470912000	-1.404766000	-0.996214000
H	-2.852061000	-1.740892000	-1.824176000
C	-4.850920000	-1.624839000	-1.012037000
H	-5.296130000	-2.142272000	-1.859107000
C	-5.668967000	-1.184192000	0.036355000
C	-5.057688000	-0.519524000	1.111098000
H	-5.667458000	-0.171034000	1.942278000
C	-3.680962000	-0.299678000	1.139642000
H	-3.222328000	0.213117000	1.979748000
C	-7.165250000	-1.398816000	0.009357000
H	-7.697712000	-0.456856000	-0.177672000
H	-7.531174000	-1.792832000	0.965087000
H	-7.454277000	-2.103183000	-0.777718000

**21-asymmetrisch** $E = -1106.862785$ 

B	-0.972279000	0.858738000	0.006380000
B	0.706358000	0.821559000	-0.004035000
N	1.297768000	-0.482525000	0.062396000
C	0.484543000	-1.623671000	0.144990000
H	1.003916000	-2.572009000	0.213297000
C	-0.866432000	-1.591168000	0.157156000
H	-1.423553000	-2.516216000	0.243128000
N	-1.627703000	-0.417486000	0.092885000
N	-1.843001000	2.023150000	-0.092768000
N	-1.447335000	3.184731000	-0.186978000
N	-1.233985000	4.300785000	-0.276903000
N	1.463266000	2.063757000	-0.091761000
N	2.676210000	2.262571000	-0.127422000
N	3.760810000	2.613648000	-0.168907000
C	-3.058102000	-0.590870000	0.061819000
C	-3.653363000	-1.336298000	-0.959682000
H	-3.034286000	-1.764735000	-1.743693000
C	-5.038821000	-1.516764000	-0.981013000
H	-5.485560000	-2.098034000	-1.784847000
C	-5.860289000	-0.955233000	0.004924000
C	-5.245498000	-0.209849000	1.023067000
H	-5.857149000	0.233475000	1.806374000

C	-3.863360000	-0.029233000	1.058254000
H	-3.404610000	0.546060000	1.856245000
C	-7.361861000	-1.127569000	-0.030168000
H	-7.660087000	-1.890269000	-0.757229000
H	-7.862627000	-0.190879000	-0.308891000
H	-7.754529000	-1.424799000	0.949728000
C	2.720727000	-0.728038000	0.054808000
C	3.392258000	-0.931518000	-1.153996000
H	2.835379000	-0.902636000	-2.086936000
C	4.768230000	-1.167406000	-1.155374000
H	5.280418000	-1.319750000	-2.102936000
C	5.500855000	-1.204585000	0.040096000
C	4.807918000	-1.010166000	1.243890000
H	5.351269000	-1.038902000	2.185883000
C	3.432082000	-0.773555000	1.257044000
H	2.906090000	-0.622437000	2.196104000
C	6.997119000	-1.417456000	0.029257000
H	7.338886000	-1.911835000	0.945137000
H	7.528477000	-0.458982000	-0.043490000
H	7.309330000	-2.029692000	-0.823832000

**23**

E = -392.650015

C	1.212619000	-0.000300000	3.540752000
C	2.429993000	0.000300000	2.846490000
C	0.015038000	-0.000307000	2.833228000
C	2.430815000	0.000307000	1.455523000
C	1.229616000	0.000000000	0.727430000
C	0.000000000	0.000000000	1.428674000
H	3.373208000	0.000691000	0.910638000
H	3.371796000	0.000536000	3.387871000
H	1.199036000	-0.000536000	4.626986000
H	-0.933761000	-0.000692000	3.366880000
N	-1.209772000	0.000092000	0.723926000
N	1.239035000	-0.000093000	-0.672616000
B	-1.360388000	0.000107000	-0.686851000
H	-2.024150000	0.000669000	1.332103000
B	0.101511000	-0.000106000	-1.520564000
H	2.177125000	-0.000675000	-1.063863000
H	0.328621000	-0.000542000	-2.696739000



H	-2.488322000	0.000519000	-1.090251000
	<b>53</b>		$E = -1643.736385$
C	3.518722000	4.239479000	0.267858000
C	2.462699000	4.591684000	-0.573134000
C	3.430201000	3.059958000	1.006708000
C	1.346501000	3.764135000	-0.673758000
C	1.237164000	2.569135000	0.060648000
C	2.311854000	2.225586000	0.923390000
H	0.524902000	4.041894000	-1.332340000
H	2.503239000	5.509214000	-1.154325000
H	4.396586000	4.872796000	0.356059000
H	4.238887000	2.775926000	1.678552000
N	2.224799000	1.068246000	1.713591000
N	0.125391000	1.749354000	-0.070367000
B	1.161972000	0.140811000	1.700987000
H	2.975735000	0.967204000	2.389796000
B	-0.166667000	0.435973000	0.648704000
H	-0.627282000	2.199614000	-0.580990000
N	1.282671000	-0.889272000	2.753890000
N	-1.486572000	0.481172000	1.521254000
N	-1.838597000	1.498852000	2.090875000
N	-2.241128000	2.418751000	2.651066000
N	0.386341000	-1.671356000	3.044420000
N	-0.363709000	-2.454395000	3.408786000
C	-0.489005000	-0.746935000	-0.481963000
N	0.430830000	-1.517495000	-1.133293000
N	-1.688787000	-1.112675000	-1.022084000
C	-0.185732000	-2.348807000	-2.058406000
C	-1.513407000	-2.096053000	-1.988361000
H	0.382661000	-3.034571000	-2.666211000
H	-2.351698000	-2.513031000	-2.523621000
C	-3.006704000	-0.566953000	-0.758698000
C	1.867997000	-1.513318000	-0.955235000
C	-3.462106000	0.488041000	-1.563264000
C	-4.757860000	0.964916000	-1.338761000
C	-5.590535000	0.410000000	-0.363957000
C	-5.105266000	-0.664856000	0.388623000
C	-3.816820000	-1.174595000	0.213535000
H	-5.123540000	1.789345000	-1.946732000

---

H	-5.744351000	-1.117349000	1.143484000
C	-2.613793000	1.081188000	-2.664960000
H	-1.606087000	1.339225000	-2.323324000
H	-3.079177000	1.988008000	-3.061270000
H	-2.491068000	0.380879000	-3.501389000
C	-6.971200000	0.967919000	-0.112274000
H	-6.954961000	1.694628000	0.710421000
H	-7.678215000	0.179054000	0.166169000
H	-7.364411000	1.482194000	-0.995224000
C	-3.318570000	-2.314037000	1.065389000
H	-2.562714000	-1.957620000	1.773675000
H	-2.860806000	-3.109744000	0.466137000
H	-4.139590000	-2.755116000	1.637752000
C	2.636992000	-0.598505000	-1.696932000
C	4.022679000	-0.634246000	-1.530355000
C	4.644615000	-1.552222000	-0.676757000
C	3.844865000	-2.476710000	-0.001488000
C	2.451793000	-2.487826000	-0.131132000
C	2.004157000	0.366350000	-2.669457000
H	2.764909000	1.006166000	-3.124100000
H	1.272670000	1.008585000	-2.170727000
H	1.485047000	-0.166110000	-3.477095000
H	4.631363000	0.076070000	-2.084830000
C	6.142888000	-1.534372000	-0.486674000
H	6.512286000	-2.494892000	-0.113589000
H	6.437133000	-0.764791000	0.238842000
H	6.663408000	-1.309241000	-1.423903000
H	4.312626000	-3.214016000	0.647042000
C	1.639593000	-3.554935000	0.563599000
H	2.160460000	-3.915141000	1.455095000
H	1.484467000	-4.420282000	-0.095200000
H	0.652003000	-3.205205000	0.871306000

**53a**

E = -1643.720034

---

C	2.032108000	5.159743000	-0.572092000
C	2.529887000	4.386048000	-1.626087000
C	1.190187000	4.599456000	0.380183000
C	2.165448000	3.044267000	-1.698639000
C	1.322152000	2.467874000	-0.745767000

---

---

C	0.803657000	3.241169000	0.327370000
H	2.541657000	2.419403000	-2.508463000
H	3.186511000	4.817921000	-2.375102000
H	2.300633000	6.210100000	-0.492200000
H	0.805843000	5.211305000	1.193713000
N	-0.026975000	2.690371000	1.264274000
N	0.985610000	1.099317000	-0.835173000
B	-0.563708000	1.273629000	1.358840000
H	-0.284606000	3.334424000	2.005712000
B	0.134226000	0.401685000	0.036366000
H	1.462370000	0.641095000	-1.606039000
N	-0.099806000	0.629940000	2.736564000
N	-2.143441000	1.250522000	1.415088000
N	-2.817416000	1.987963000	0.721851000
N	-3.524590000	2.652728000	0.103232000
N	-0.893471000	0.182342000	3.543646000
N	-1.571845000	-0.271976000	4.355223000
C	0.016904000	-1.165681000	-0.249334000
N	1.041476000	-2.067156000	-0.256700000
N	-1.110691000	-1.894046000	-0.463437000
C	0.550139000	-3.348492000	-0.462499000
C	-0.794167000	-3.237710000	-0.601328000
H	1.204205000	-4.205663000	-0.484806000
H	-1.557346000	-3.975895000	-0.788996000
C	-2.454790000	-1.384331000	-0.659197000
C	2.455292000	-1.774712000	-0.129617000
C	-2.759232000	-0.766378000	-1.885792000
C	-4.063030000	-0.306378000	-2.072396000
C	-5.046388000	-0.451204000	-1.088362000
C	-4.706879000	-1.107747000	0.095703000
C	-3.414283000	-1.581810000	0.344714000
H	-4.313553000	0.187806000	-3.007919000
H	-5.461782000	-1.237690000	0.867554000
C	-1.731342000	-0.590593000	-2.979711000
H	-1.014182000	0.200644000	-2.730569000
H	-2.218660000	-0.308557000	-3.917030000
H	-1.161752000	-1.510041000	-3.161807000
C	-6.424762000	0.128198000	-1.288592000
H	-6.429188000	1.188682000	-1.005885000
H	-7.171445000	-0.382662000	-0.672331000

---

---

H	-6.741476000	0.066203000	-2.335322000
C	-3.100599000	-2.218779000	1.676149000
H	-2.784403000	-1.456261000	2.397310000
H	-2.305426000	-2.967383000	1.619092000
H	-3.991622000	-2.705760000	2.084384000
C	3.216850000	-1.659764000	-1.305974000
C	4.581054000	-1.390695000	-1.173071000
C	5.187111000	-1.249096000	0.079937000
C	4.396135000	-1.406747000	1.220742000
C	3.024276000	-1.673607000	1.149646000
C	2.609956000	-1.846116000	-2.678994000
H	3.317822000	-1.542993000	-3.455202000
H	1.690618000	-1.265426000	-2.818581000
H	2.345487000	-2.894554000	-2.866202000
H	5.184773000	-1.291095000	-2.072199000
C	6.655407000	-0.916220000	0.195745000
H	7.090003000	-1.333435000	1.109838000
H	6.807094000	0.170505000	0.229425000
H	7.223361000	-1.298830000	-0.658558000
H	4.854927000	-1.319396000	2.202655000
C	2.209559000	-1.836789000	2.407519000
H	1.577348000	-0.957369000	2.592083000
H	2.867290000	-1.966769000	3.271585000
H	1.547030000	-2.708332000	2.354310000

**53b**

E = -1643.706728

---

C	-2.728295000	-4.389650000	0.594652000
C	-1.635546000	-4.952737000	-0.059126000
C	-2.735419000	-3.024980000	0.935222000
C	-0.520168000	-4.162551000	-0.396493000
C	-0.517465000	-2.813346000	-0.063392000
C	-1.630309000	-2.241719000	0.609310000
H	0.337791000	-4.604279000	-0.899456000
H	-1.637500000	-6.009855000	-0.312555000
H	-3.585801000	-5.006953000	0.851281000
H	-3.582083000	-2.589474000	1.461823000
N	-1.389397000	-0.896330000	0.843954000
N	0.467209000	-1.839669000	-0.288522000
B	0.032293000	-0.506835000	0.380011000

---

---

H	-1.933084000	-0.427215000	1.554411000
H	1.420920000	-2.163022000	-0.173018000
B	0.955346000	-0.092483000	1.775276000
N	2.078682000	-0.946781000	2.151288000
N	2.806086000	-0.871571000	3.143180000
N	0.481304000	0.991215000	2.655171000
N	0.872283000	1.267634000	3.793610000
C	-0.034506000	0.707631000	-0.773779000
N	-1.110985000	1.416688000	-1.211469000
N	1.017336000	1.194136000	-1.491943000
C	-0.734453000	2.327257000	-2.195030000
C	0.599956000	2.186013000	-2.372171000
H	-1.455580000	2.976100000	-2.666502000
H	1.292086000	2.683409000	-3.033250000
C	2.398977000	0.776288000	-1.396072000
C	-2.491379000	1.313103000	-0.781716000
C	-2.950317000	2.185786000	0.214611000
C	-4.304750000	2.116411000	0.563338000
C	-5.183248000	1.223447000	-0.054250000
C	-4.681470000	0.384064000	-1.056625000
H	-4.678333000	2.782627000	1.337774000
C	-3.339962000	0.408536000	-1.440841000
C	-2.821967000	-0.531905000	-2.500225000
H	-2.254355000	-0.004906000	-3.276144000
H	-2.157989000	-1.283776000	-2.059136000
H	-3.648909000	-1.058314000	-2.984886000
C	-2.026229000	3.156184000	0.912970000
H	-2.589923000	3.793473000	1.600494000
H	-1.504471000	3.809718000	0.203612000
H	-1.257608000	2.631427000	1.493387000
C	-6.636854000	1.151776000	0.351246000
H	-7.297812000	1.167479000	-0.523181000
H	-6.914285000	1.988779000	0.999546000
H	-6.849841000	0.224139000	0.897833000
C	3.263682000	1.497674000	-0.555409000
C	4.602859000	1.101081000	-0.505220000
C	5.088595000	0.035749000	-1.270216000
C	4.201410000	-0.626229000	-2.123889000
C	2.850687000	-0.273329000	-2.213421000
H	5.284100000	1.643774000	0.146318000

---

---

C	1.922769000	-1.000665000	-3.154209000
H	1.421800000	-0.310762000	-3.844186000
H	1.145696000	-1.525009000	-2.583698000
H	2.475999000	-1.730564000	-3.752318000
C	6.532180000	-0.396130000	-1.165974000
H	7.188918000	0.449390000	-0.935764000
H	6.881591000	-0.856218000	-2.096039000
H	6.663409000	-1.136808000	-0.366178000
C	2.786343000	2.684389000	0.248883000
H	3.588978000	3.060585000	0.889569000
H	1.932857000	2.433235000	0.887081000
H	2.467262000	3.508755000	-0.401267000
N	1.128499000	1.638628000	4.841267000
N	3.569089000	-0.917450000	3.990586000
H	4.567630000	-1.440707000	-2.744816000
H	-5.351134000	-0.316820000	-1.550072000

**59**

E = -1643.748105

---

C	4.001771000	4.626825000	0.222687000
C	2.893746000	5.363980000	-0.212155000
C	3.868424000	3.291343000	0.618063000
C	1.621061000	4.784666000	-0.266463000
C	1.483333000	3.455147000	0.123403000
C	2.602996000	2.709798000	0.568774000
H	0.760668000	5.359053000	-0.601204000
H	3.020499000	6.401039000	-0.510635000
H	4.980549000	5.097636000	0.257862000
H	4.728741000	2.722824000	0.962775000
N	2.160199000	1.432493000	0.895499000
N	0.366051000	2.618582000	0.168520000
B	0.741162000	1.315006000	0.679397000
H	2.777055000	0.731277000	1.278492000
B	-0.209951000	-0.083987000	1.028776000
N	0.636696000	-0.975211000	2.006981000
N	-1.591373000	0.221129000	1.686293000
N	-2.017989000	1.351164000	1.835227000
N	-2.505828000	2.377996000	2.001706000
N	0.084067000	-1.660951000	2.850550000
N	-0.345679000	-2.334068000	3.677419000

---

---

C	-0.514748000	-1.002063000	-0.324887000
N	0.385109000	-1.754985000	-1.024103000
N	-1.687610000	-1.139644000	-1.007226000
C	-0.222363000	-2.353433000	-2.120673000
C	-1.519183000	-1.969396000	-2.110543000
H	-2.342254000	-2.201714000	-2.767337000
C	-2.981217000	-0.539180000	-0.739985000
C	1.800936000	-1.929294000	-0.768149000
C	-3.309966000	0.651581000	-1.405250000
C	-4.592911000	1.172027000	-1.208224000
C	-5.530235000	0.537761000	-0.388640000
C	-5.162818000	-0.657913000	0.237459000
C	-3.893521000	-1.220030000	0.080723000
H	-4.862760000	2.098726000	-1.709453000
H	-5.881397000	-1.167127000	0.875673000
C	-2.327148000	1.354757000	-2.312912000
H	-1.392279000	1.599895000	-1.795838000
H	-2.756166000	2.286463000	-2.692266000
H	-2.056994000	0.737591000	-3.178935000
C	-6.894591000	1.143324000	-0.159890000
H	-6.884325000	1.807987000	0.713813000
H	-7.650176000	0.372767000	0.025854000
H	-7.219142000	1.739630000	-1.019024000
C	-3.517823000	-2.486114000	0.809031000
H	-2.830255000	-2.261751000	1.633063000
H	-3.022629000	-3.211495000	0.153496000
H	-4.405184000	-2.965423000	1.232138000
C	2.702647000	-1.053640000	-1.395677000
C	4.067802000	-1.259545000	-1.172100000
C	4.538868000	-2.309463000	-0.378114000
C	3.605671000	-3.188902000	0.178829000
C	2.229082000	-3.026091000	-0.002600000
C	2.239659000	0.048664000	-2.318757000
H	3.093038000	0.632963000	-2.672738000
H	1.551163000	0.737700000	-1.821232000
H	1.723451000	-0.356162000	-3.198526000
H	4.779380000	-0.585801000	-1.643695000
C	6.017368000	-2.489770000	-0.126591000
H	6.282919000	-3.548557000	-0.037747000
H	6.319869000	-2.000697000	0.808751000

---

H	6.617890000	-2.053752000	-0.931456000
H	3.955268000	-4.031377000	0.771436000
C	1.267180000	-4.021139000	0.601167000
H	0.850172000	-3.657746000	1.545384000
H	1.779561000	-4.965176000	0.809204000
H	0.424130000	-4.236498000	-0.063346000
H	-0.558544000	2.995116000	0.017780000
H	0.332087000	-2.991426000	-2.790383000
N <sub>2</sub>			E = -109.542637
N	0.000000000	0.000000000	0.552561000
N	0.000000000	0.000000000	-0.552561000
<b>Nitren-TS2</b>			E = -1154.492578
C	2.167410000	-2.085958000	1.096420000
C	3.288414000	-1.281339000	0.481330000
H	1.614836000	-2.664413000	0.345839000
H	2.561598000	-2.790687000	1.835403000
H	1.439277000	-1.437207000	1.595800000
C	3.034705000	-0.134242000	-0.294914000
C	4.620655000	-1.652666000	0.703408000
C	5.692898000	-0.914998000	0.192049000
C	5.404517000	0.229532000	-0.560466000
C	4.091596000	0.636844000	-0.821722000
H	4.822095000	-2.535378000	1.307797000
H	6.223989000	0.822071000	-0.963643000
C	3.830430000	1.872853000	-1.652027000
H	3.413548000	2.692779000	-1.052968000
H	3.114032000	1.675258000	-2.457497000
H	4.759846000	2.234199000	-2.103241000
C	7.122185000	-1.347689000	0.427990000
H	7.774616000	-0.488477000	0.621517000
H	7.527076000	-1.872034000	-0.448273000
H	7.198186000	-2.029159000	1.282075000
N	1.677073000	0.269049000	-0.554858000
B	1.111900000	1.502051000	-0.162178000
N	0.547999000	2.651020000	0.041134000
B	-0.974437000	1.310889000	0.392513000
N	-1.762722000	1.755151000	1.494102000



---

N	-1.520462000	2.802251000	2.105485000
N	-1.405823000	3.727376000	2.749895000
N	-1.328346000	0.214045000	-0.417276000
C	0.841071000	-0.522675000	-1.362813000
C	-0.507242000	-0.502918000	-1.324551000
H	1.344267000	-1.158564000	-2.086323000
H	-1.059035000	-1.114079000	-2.029395000
C	-2.694029000	-0.290478000	-0.319521000
C	-3.685946000	0.298749000	-1.123607000
C	-2.986029000	-1.350685000	0.553547000
C	-4.304019000	-1.822399000	0.600089000
C	-5.317426000	-1.270684000	-0.190694000
C	-4.987500000	-0.209889000	-1.042448000
H	-4.542362000	-2.640580000	1.277258000
H	-5.763359000	0.238800000	-1.660348000
C	-3.371708000	1.456034000	-2.043738000
H	-4.241546000	1.704650000	-2.659604000
H	-2.532893000	1.232830000	-2.712783000
H	-3.093199000	2.355182000	-1.480309000
C	-1.925174000	-1.955353000	1.442028000
H	-2.327865000	-2.806349000	2.000171000
H	-1.553370000	-1.222333000	2.168512000
H	-1.061850000	-2.304692000	0.864883000
C	-6.726154000	-1.817856000	-0.145447000
H	-6.901805000	-2.526531000	-0.966224000
H	-7.469803000	-1.018672000	-0.242045000
H	-6.919557000	-2.348652000	0.792881000

**77**

E = -1746.973661

---

C	-0.008539000	-1.819667000	-1.606876000
C	1.254726000	-1.365801000	-1.523671000
N	-1.029217000	-1.661926000	-0.649664000
N	1.871036000	-0.661592000	-0.483780000
B	-1.195953000	-0.518228000	0.159170000
B	1.154996000	0.218956000	0.419828000
H	-0.287228000	-2.391517000	-2.487049000
H	1.911621000	-1.587229000	-2.359928000
C	-0.271249000	0.726185000	-0.075851000
H	-2.027344000	-0.570220000	1.018555000

---

N	-0.690978000	1.969880000	0.578410000
N	1.645344000	0.657588000	1.672537000
H	-0.174017000	0.892701000	-1.159158000
C	0.988931000	1.759065000	2.288651000
C	-0.081007000	2.363916000	1.752796000
H	1.426316000	2.144292000	3.199834000
H	-0.508884000	3.238014000	2.230519000
C	-1.833472000	2.647344000	0.073514000
C	2.694042000	-0.003546000	2.457314000
C	-1.970246000	-2.745207000	-0.568582000
C	-1.613897000	-3.922786000	0.098792000
C	-2.547787000	-4.956643000	0.164230000
C	-3.811682000	-4.841277000	-0.413178000
C	-4.133492000	-3.654709000	-1.072103000
C	-3.231248000	-2.595120000	-1.160387000
H	-2.280861000	-5.874458000	0.684627000
H	-5.114539000	-3.550148000	-1.531371000
C	-0.257332000	-4.060818000	0.736714000
H	0.531200000	-4.132739000	-0.020582000
H	-0.207812000	-4.954952000	1.364902000
H	-0.023268000	-3.188199000	1.356671000
C	-4.818685000	-5.957809000	-0.300974000
H	-4.328405000	-6.931535000	-0.201760000
H	-5.473859000	-5.995536000	-1.177386000
H	-5.458325000	-5.820970000	0.579856000
C	-3.604582000	-1.320071000	-1.873117000
H	-2.843070000	-1.028169000	-2.604408000
H	-3.708201000	-0.481313000	-1.174511000
H	-4.557090000	-1.433822000	-2.398923000
C	3.304614000	-0.627057000	-0.566313000
C	4.051553000	-1.784165000	-0.297139000
C	5.440916000	-1.718682000	-0.385440000
C	6.100975000	-0.542950000	-0.741709000
C	5.331944000	0.585919000	-1.017595000
C	3.938729000	0.566520000	-0.942460000
H	6.024052000	-2.610271000	-0.162801000
H	5.828429000	1.510591000	-1.304943000
C	3.369693000	-3.064716000	0.106656000
H	4.091230000	-3.780809000	0.510609000
H	2.868126000	-3.537810000	-0.745603000

---

H	2.598948000	-2.883984000	0.863660000
C	7.603736000	-0.506474000	-0.854094000
H	7.988717000	0.512364000	-0.746249000
H	7.933783000	-0.881887000	-1.830727000
H	8.076691000	-1.130354000	-0.088482000
C	3.145170000	1.810040000	-1.252101000
H	3.769145000	2.553528000	-1.756846000
H	2.750865000	2.270671000	-0.338276000
H	2.289578000	1.586570000	-1.898736000
C	-1.711800000	3.355879000	-1.140681000
C	-2.841059000	3.975342000	-1.675310000
C	-4.061464000	3.931635000	-1.013755000
C	-4.163463000	3.259965000	0.196503000
C	-3.067302000	2.597532000	0.754995000
H	-4.930458000	4.427497000	-1.437343000
H	-2.760331000	4.517065000	-2.614676000
H	-5.118608000	3.239955000	0.715081000
C	-3.236730000	1.867945000	2.079641000
C	-3.444034000	2.861214000	3.231289000
H	-2.616603000	3.575846000	3.298290000
H	-3.511915000	2.331294000	4.188560000
H	-4.369130000	3.435462000	3.099096000
C	-4.380250000	0.846975000	2.036341000
H	-4.410862000	0.275544000	2.971245000
H	-4.250652000	0.136477000	1.213638000
H	-5.356174000	1.331449000	1.914239000
H	-2.315445000	1.316191000	2.280198000
C	-0.373909000	3.489141000	-1.852334000
C	-0.388177000	2.812707000	-3.229129000
H	-1.099366000	3.302866000	-3.905221000
H	-0.672554000	1.756850000	-3.157838000
H	0.603030000	2.866876000	-3.694871000
C	0.052901000	4.957794000	-1.970146000
H	1.054166000	5.028087000	-2.411599000
H	0.080862000	5.438651000	-0.986544000
H	-0.631812000	5.531056000	-2.606311000
H	0.377219000	2.989905000	-1.234957000
C	3.905722000	0.899440000	2.692862000
H	4.699439000	0.339992000	3.200141000
H	3.656306000	1.763903000	3.318745000

---

H	4.302425000	1.265313000	1.741076000
C	2.133447000	-0.567721000	3.765402000
H	2.900335000	-1.156196000	4.281321000
H	1.275100000	-1.217763000	3.564158000
H	1.805183000	0.224285000	4.447249000
H	3.031383000	-0.850743000	1.860784000

**77a**

E = -1746.968811

---

C	-1.842866000	-0.596980000	-1.995865000
C	-0.509293000	-0.718960000	-2.120658000
N	-2.538523000	-0.039546000	-0.904438000
N	0.493857000	-0.336301000	-1.223246000
B	-2.073442000	1.080063000	-0.172811000
B	0.357645000	0.795717000	-0.334834000
H	-2.468943000	-1.002484000	-2.784940000
H	-0.140768000	-1.204121000	-3.019972000
C	-0.796735000	1.837471000	-0.690781000
H	-2.649640000	1.365963000	0.838541000
N	-0.518718000	3.177584000	-0.168080000
N	1.148411000	1.033629000	0.822727000
H	-0.822900000	1.890481000	-1.790491000
C	0.975435000	2.284814000	1.489625000
C	0.198395000	3.265322000	1.007241000
H	1.509636000	2.398496000	2.422658000
H	0.137238000	4.202144000	1.550165000
C	-1.428450000	4.258914000	-0.539710000
C	1.933405000	0.074531000	1.547739000
C	-3.803482000	-0.651787000	-0.605600000
C	-3.854688000	-1.988660000	-0.183913000
C	-5.098895000	-2.552247000	0.099050000
C	-6.282823000	-1.829791000	-0.031345000
C	-6.201116000	-0.509467000	-0.470962000
C	-4.980498000	0.096780000	-0.765990000
H	-5.139830000	-3.586821000	0.434603000
H	-7.116035000	0.066450000	-0.595791000
C	-2.605091000	-2.816798000	-0.040573000
H	-1.767595000	-2.212238000	0.313027000
H	-2.301966000	-3.250448000	-1.000503000
H	-2.762451000	-3.639269000	0.663513000

---

C	-7.612577000	-2.449269000	0.315570000
H	-7.600567000	-3.533735000	0.166589000
H	-8.420027000	-2.031843000	-0.294763000
H	-7.868087000	-2.265152000	1.366550000
C	-4.951689000	1.522822000	-1.256313000
H	-5.942112000	1.828602000	-1.606784000
H	-4.242809000	1.653619000	-2.080500000
H	-4.656223000	2.217383000	-0.461414000
C	1.780430000	-0.903429000	-1.532356000
C	2.114667000	-2.192232000	-1.110303000
C	3.346161000	-2.723767000	-1.502971000
C	4.222751000	-2.019828000	-2.321339000
C	3.851077000	-0.741139000	-2.744263000
C	2.646199000	-0.164208000	-2.357706000
H	3.616452000	-3.721620000	-1.163127000
H	4.525968000	-0.175938000	-3.384135000
C	1.165568000	-3.020359000	-0.288953000
H	1.709275000	-3.638393000	0.431809000
H	0.577443000	-3.688981000	-0.930399000
H	0.464907000	-2.389369000	0.256715000
C	5.560445000	-2.592353000	-2.713334000
H	5.768406000	-2.430943000	-3.776739000
H	5.610682000	-3.667720000	-2.517028000
H	6.369809000	-2.113572000	-2.147863000
C	2.263612000	1.211544000	-2.841032000
H	3.042434000	1.625034000	-3.488314000
H	2.112411000	1.912300000	-2.011457000
H	1.326614000	1.188429000	-3.409732000
C	-2.531121000	4.527027000	0.493014000
H	-3.242796000	5.268734000	0.112283000
H	-3.080465000	3.611888000	0.730975000
H	-2.111095000	4.917620000	1.427300000
C	-0.651770000	5.537192000	-0.863640000
H	-1.326483000	6.313717000	-1.241328000
H	0.113078000	5.338999000	-1.621206000
H	-0.151989000	5.938487000	0.025811000
H	-1.910124000	3.920502000	-1.464386000
C	1.277142000	-0.863602000	2.374274000
C	2.059475000	-1.749096000	3.117170000
C	3.446101000	-1.703730000	3.063652000

---

C	4.075275000	-0.765560000	2.260180000
C	3.338510000	0.136928000	1.490111000
H	4.035958000	-2.400474000	3.652920000
H	1.580926000	-2.486287000	3.753379000
H	5.160133000	-0.737387000	2.225731000
C	-0.243281000	-0.901098000	2.495891000
C	-0.795834000	-2.264969000	2.922819000
H	-0.564537000	-2.485161000	3.971630000
H	-0.405961000	-3.084406000	2.309461000
H	-1.886954000	-2.260908000	2.829573000
C	-0.758976000	0.175804000	3.462583000
H	-1.851902000	0.126234000	3.532420000
H	-0.489539000	1.181842000	3.132323000
H	-0.345469000	0.017960000	4.466442000
H	-0.661225000	-0.677111000	1.508004000
C	4.066280000	1.161539000	0.632357000
C	5.342411000	0.599370000	-0.006841000
H	5.177494000	-0.393775000	-0.430457000
H	6.161660000	0.532913000	0.719520000
H	5.679020000	1.262534000	-0.811853000
C	4.418653000	2.425255000	1.432741000
H	5.041876000	2.172503000	2.299445000
H	3.526853000	2.944983000	1.790312000
H	4.983083000	3.124742000	0.804424000
H	3.384081000	1.453215000	-0.170886000

## 5.4 Kristallstrukturdaten und Parameter der Molekülbestimmung

Tabelle 6: Kristalldaten und Strukturparameter von **1**, **2** und **5**

Verbindung	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>5</b>
CCDC-Nummer	1967424	1967425	1967427
Empirische Formel	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> BN <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
M (g·mol <sup>-1</sup> )	187.07	346.08	278.05
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen und -abmessungen			
<i>a</i> (Å)	8.141(4)	18.331(3)	9.800(3)
<i>b</i> (Å)	11.715(7)	13.556(3)	10.193(3)
<i>c</i> (Å)	12.636(7)	7.900(4)	10.458(5)
$\alpha$ (°)	100.38(2)	90	100.89(2)
$\beta$ (°)	102.377(16)	101.861(10)	95.77(2)
$\gamma$ (°)	102.972(15)	90	116.06(3)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1113.5(10)	1921.1(12)	901.2(6)
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.116	1.197	1.025
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.065	0.071	00.60
<i>F</i> (000)	404	744	308
Beugungsbereich	2.753 bis 26.019°	1.883 bis 26.011°	2.028 bis 26.020
Gemessene Reflexe	18671	7122	23658
Unabhängige Reflexe	4369	1897	3549
Min./Max. Transmission	0.1738/0.2073	0.2066/0.3546	0.7132/0.7460
Verfeinerungsmethode	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Ein- schränkungen	4369 / 261 / 0	1897 / 121 / 0	3549 / 191 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.052	1.079	1.049
Finale R Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0585, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1510	R <sub>1</sub> = 0.0408, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1084	R <sub>1</sub> = 0.0359, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0988
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0795, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1645	R <sub>1</sub> = 0.0465, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1131	R <sub>1</sub> = 0.0386, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1014
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.195 / -0.175	0.401 / -0.216	0.394 / -0.202

**Tabelle 7:** Kristalldaten und Strukturparameter von **6**, **7** und **8**

Verbindung	6	7	8
CCDC-Nummer	1967450	–	1967429
Empirische Formel	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>72</sub> B <sub>8</sub> N <sub>16</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
M (g·mol <sup>-1</sup> )	486.34	863.61	356.88
Temperatur (K)	104(2)	103(2)	105(2)
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Zelldimensionen und -abmessungen			
<i>a</i> (Å)	11.161(8)	5.898(4)	7.1685(3)
<i>b</i> (Å)	14.999(9)	13.146(8)	12.3456(5)
<i>c</i> (Å)	18.338(11)	15.521(13)	10.9958(4)
α (°)	90	90	90
β (°)	91.160(12)	90	104.8520(10)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3069(3)	1203.4(15)	940.61(6)
<i>Z</i>	4	1	2
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.052	1.192	1.260
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.061	0.072	0.346
<i>F</i> (000)	1064	464	372
Beugungsbereich	1.754 bis 26.022°	2.030 bis 26.018°	2.529 bis 26.017°
Gemessene Reflexe	50052	11232	15684
Unabhängige Reflexe	6056	2375	3714
Min./Max. Transmission	0.6626/0.7455	0.6583/0.7459	0.3682/0.4136
Verfeinerungsmethode	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Ein- schränkungen	6056 / 366 / 0	2375 / 149 / 0	3714 / 221 / 1
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.157	1.087	1.099
Finale R Werte [I>2σs(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0641, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1146	R <sub>1</sub> = 0.0445, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1201	R <sub>1</sub> = 0.0205, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0522
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0891, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1229	R <sub>1</sub> = 0.0533 <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.01269	R <sub>1</sub> = 0.0209 <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0526
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.261 / -0.201	0.264 / -0.216	0.192 / -0.118



**Tabelle 8:** Kristalldaten und Strukturparameter von **9**, **10** und **11**

Verbindung	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
CCDC-Nummer	1967431	–	1967434
Empirische Formel	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
M (g·mol <sup>-1</sup> )	328.83	198.65	473.85
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Zelldimensionen und -abmessungen			
<i>a</i> (Å)	14.960(6)	7.027(4)	12.3052(13)
<i>b</i> (Å)	7.423(3)	14.151(6)	13.7337(17)
<i>c</i> (Å)	58.652(18)	8.975(4)	12.7722(16)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	90	104.17(2)	102.865(4)
$\gamma$ (°)	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	6513(4)	865.4(7)	2104.3(4)
<i>Z</i>	16	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.341	1525	1.496
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.394	0.685	3.858
<i>F</i> (000)	2720	400	952
Beugungsbereich	2.489 bis 26.022°	2.748 bis 26.021°	2.208 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	19857	7943	50662
Unabhängige Reflexe	6399	1710	4140
Min./Max. Transmission	0.6826/0.7455	0.5300/0.7460	0.4430/0.7458
Verfeinerungsmethode	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Ein- schränkungen	6399 / 401 / 0	1710 / 117 / 0	4140 / 241 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.092	1072	0.988
Finale R Werte [ <i>I</i> >2σs( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0330, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0771	R <sub>1</sub> = 0.0289, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0753	R <sub>1</sub> = 0.0550, <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.1312
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0362 <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0788	R <sub>1</sub> = 0.0344 <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0781	R <sub>1</sub> = 0.0914 <i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.1589
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.376 / -0.247	0.356 / -0.193	1.535 / -1.103

**Tabelle 9:** Kristalldaten und Strukturparameter von **12**, **13** und **14**

Verbindung	12	13	14
CCDC-Nummer	1967435	1967436	–
Empirische Formel	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
M (g·mol <sup>-1</sup> )	445.80	417.75	287.57
Temperatur (K)	103(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zelldimensionen und -abmessungen			
<i>a</i> (Å)	11.404(2)	5.933(2)	7.248(3)
<i>b</i> (Å)	13.260(3)	14.356(4)	14.2660(17)
<i>c</i> (Å)	13.309(4)	20.101(7)	9.284(3)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	111.269(7)	94.007(11)	104.78(3)
$\gamma$ (°)	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1875.5(8)	1707.8(10)	928.2(5)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.579	1.625	2.058
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	4.324	4.742	8.673
<i>F</i> (000)	888	824	544
Beugungsbereich	1.916 bis 26.022°	2.838 bis 26.008°	2.681 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	3695	5479	9620
Unabhängige Reflexe	3695	1677	1825
Min./Max. Transmission	0.199313/0.341457	0.2706/0.3927	0.1132/0.2648
Verfeinerungsmethode	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Ein- schränkungen	3695 / 222 / 0	1677 / 101 / 0	1825 / 118 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.052	1.069	1.185
Finale R Werte [ <i>I</i> >2σs( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0526, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1216	R <sub>1</sub> = 0.0232, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0607	R <sub>1</sub> = 0.0220, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0547
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0629 <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1315	R <sub>1</sub> = 0.0259, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0619	R <sub>1</sub> = 0.0229 <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0551
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	1.448 / -1.108	0.538 / -0.403	0.613 / -0.547

**Tabelle 10:** Kristalldaten und Strukturparameter von **15**, **19** und **20**

Verbindung	15	19	20
CCDC-Nummer	1967437	1984945	1984946
Empirische Formel	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> B <sub>2</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> B <sub>2</sub> N <sub>8</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> B <sub>2</sub> N <sub>8</sub>
M (g·mol <sup>-1</sup> )	567.83	398.09	370.04
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>	<i>Pbca</i>
Zelldimensionen und -abmessungen			
<i>a</i> (Å)	24.4526(8)	13.585(6)	13.305(3)
<i>b</i> (Å)	7.5671(3)	24.562(12)	14.563(4)
<i>c</i> (Å)	12.1757(4)	14.869(7)	20.683(9)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	90	90
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2252.93(14)	4961(4)	4008(2)
<i>Z</i>	4	8	8
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.674	1.163	1.227
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	2.762	0.072	0.078
<i>F</i> (000)	1096	1848	1552
Beugungsbereich	2.36 bis 27.11	2.193 bis 26.020°	2.295 bis 25.884°
Gemessene Reflexe	15944	33521	28082
Unabhängige Reflexe	4138	8635	3878
Min./Max. Transmission	0.3450/0.4550	0.6493/0.7461	0.1944/0.2271
Verfeinerungsmethode	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Ein- schränkungen	4138 / 241 / 1	8635 / 600 / 1	3878 / 257 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.045	1.038	1.050
Finale R Werte [I>2σ <sub>s</sub> (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0199, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0497	R <sub>1</sub> = 0.0374, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0914	R <sub>1</sub> = 0.0450 <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1216
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0205 <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0500	R <sub>1</sub> = 0.0461 <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0972	R <sub>1</sub> = 0.0565, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1316
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.517 and -0.367	0.216 / -0.257	0.230 / -0.178

**Tabelle 11:** Kristalldaten und Strukturparameter von **21**, **22** und **25**

Verbindung	21	22	25
CCDC-Nummer	1984947	–	–
Empirische Formel	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> B <sub>2</sub> N <sub>8</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> B <sub>2</sub> N <sub>8</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> B <sub>5</sub> N <sub>6</sub>
M (g·mol <sup>-1</sup> )	341.99	211.81	373.44
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Zelldimensionen und -abmessungen			
<i>a</i> (Å)	10.224(3)	6.0633(11)	12.165(3)
<i>b</i> (Å)	12.520(4)	7.7268(15)	5.7357(12)
<i>c</i> (Å)	14.988(5)	11.044(3)	26.240(9)
$\alpha$ (°)	99.774(14)	105.003(12)	90
$\beta$ (°)	99.773(14)	102.886(8)	92.53(3)
$\gamma$ (°)	109.041(15)	102.184(10)	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1734.2(10)	466.90(18)	1829.1(9)
<i>Z</i>	4	2	4
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.310	1.507	1.356
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.084	0.104	0.081
<i>F</i> (000)	712	216	776
Beugungsbereich	2.246 bis 26.022°	2.848 bis 26.019°	3.353 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	17673	7957	8649
Unabhängige Reflexe	6791	1816	3484
Min./Max. Transmission	0.4010/0.5401	0.7036/0.7455	0.6568/0.7455
Verfeinerungsmethode	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Ein- schränkungen	6791 / 473 / 0	1816 / 153 / 0	3484 / 262 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.025	1.107	1.110
Finale R Werte [I>2 $\sigma$ s(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0554, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1231	R <sub>1</sub> = 0.0478, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1402	R <sub>1</sub> = 0.0999, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.2582
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0938, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1438	R <sub>1</sub> = 0.0506, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1422	R <sub>1</sub> = 0.1273, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.2723
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.240 / -0.249	0.354 / -0.240	0.308 / -0.379

**Tabelle 12:** Kristalldaten und Strukturparameter von **30**, **31** und **32**

Verbindung	30	31	32
CCDC-Nummer	1967585	1967446	1967447
Empirische Formel	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> B <sub>2</sub> ClN <sub>3</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> B <sub>2</sub> ClN <sub>3</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> B <sub>2</sub> ClN <sub>3</sub>
M (g·mol <sup>-1</sup> )	393.56	365.51	365.51
Temperatur (K)	104(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 12 <sub>1</sub> / <i>n</i> 1	<i>P</i> 12 <sub>1</sub> / <i>n</i> 1
Zelldimensionen und -abmessungen			
<i>a</i> (Å)	11.724(6)	11.8363(14)	11.8363(14)
<i>b</i> (Å)	7.743(3)	7.6690(11)	7.6690(11)
<i>c</i> (Å)	24.880(7)	22.104(3)	22.104(3)
α (°)	90	90	90
β (°)	101.79(2)	97.063(5)	97.063(5)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2210.9(16)	1991.2(5)	1991.2(5)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.182	1.219	1.219
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.185	0.200	0.200
<i>F</i> (000)	840	776	776
Beugungsbereich	1.774 bis 26.020°	2.81 bis 27.14°	2.81 bis 27.14°
Gemessene Reflexe	28318	17304	17304
Unabhängige Reflexe	4361	4352	4352
Min./Max. Transmission	0.4427/0.7455	0.3220/0.4191	0.3220/0.4191
Verfeinerungsmethode	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Ein- schränkungen	4361 / 261 / 0	4352 / 241 / 0	4352 / 241 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.025	1.090	1.090
Finale R Werte [I>2σs(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0379, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1064	R <sub>1</sub> = 0.1133, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1752	R <sub>1</sub> = 0.1133, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1752
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0431, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1108	R <sub>1</sub> = 0.1964, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.2024	R <sub>1</sub> = 0.1964, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.2024
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.323 / -0.302	0.408 / -0.334	0.408 / -0.334

**Tabelle 13:** Kristalldaten und Strukturparameter von **33**, **34** und **35**

Verbindung	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>
CCDC-Nummer	1967441	1967448	1967449
Empirische Formel	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> B <sub>2</sub> BrN <sub>3</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> B <sub>2</sub> BrN <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> B <sub>2</sub> BrN <sub>3</sub>
M (g·mol <sup>-1</sup> )	438.02	409.97	381.91
Temperatur (K)	104(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Zelldimensionen und -abmessungen			
<i>a</i> (Å)	11.860(5)	11.810(6)	5.9047(12)
<i>b</i> (Å)	7.788(3)	7.778(4)	7.916(4)
<i>c</i> (Å)	24.705(10)	22.194(9)	19.300(3)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	100.325(19)	97.26(3)	91.872(10)
$\gamma$ (°)	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2244.9(16)	2022.4(16)	901.6(5)
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.296	1.346	1.407
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	1.843	2.041	2.283
<i>F</i> (000)	912	848	392
Beugungsbereich	1.745 bis 26.022°	1.850 bis 26.021°	1.056 bis 26.014°
Gemessene Reflexe	23609	13525	11210
Unabhängige Reflexe	4425	3995	3404
Min./Max. Transmission	0.6288/0.7456	0.3220/0.4191	0.2974/0.4194
Verfeinerungsmethode	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Ein- schränkungen	4425 / 261 / 0	3995 / 241 / 0	3404 / 221 / 1
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.012	1.029	1.024
Finale R Werte [I>2σs(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0354, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0838	R <sub>1</sub> = 0.0311, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0747	R <sub>1</sub> = 0.0402, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0724
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0483, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0889	R <sub>1</sub> = 0.0401 <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0778	R <sub>1</sub> = 0.0525, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0752
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.529 / -0.458	0.546 / -0.283	0.601 / -0.432

**Tabelle 14:** Kristalldaten und Strukturparameter von **38**, **39** und **43**

Verbindung	<b>38</b>	<b>39</b>	<b>43</b>
CCDC-Nummer	–	–	–
Empirische Formel	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> B <sub>2</sub> N <sub>6</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> B <sub>2</sub> ClN <sub>5</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> B <sub>2</sub> BrN <sub>2</sub>
M (g·mol <sup>-1</sup> )	400.14	391.51	394.95
Temperatur (K)	100(2)	107(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen und -abmessungen			
<i>a</i> (Å)	7.862(4)	12.660(7)	7.161(6)
<i>b</i> (Å)	11.799(6)	14.903(10)	8.329(7)
<i>c</i> (Å)	24.280(12)	22.955(17)	17.285(15)
$\alpha$ (°)	90	90	99.467(18)
$\beta$ (°)	94.315(12)	90	100.93(3)
$\gamma$ (°)	90	90	94.832(18)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2246(2)	4331(5)	991.4(15)
<i>Z</i>	4	8	2
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.183	1.201	1.323
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.072	0.191	2.077
<i>F</i> (000)	856	1648	408
Beugungsbereich	2.410 bis 26.016°	2.290 bis 26.021°	2.569 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	33815	21466	11247
Unabhängige Reflexe	4410	4258	3891
Min./Max. Transmission	0.2730/0.4302	0.4803/0.6115	0.4507/0.6115
Verfeinerungsmethode	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Ein- schränkungen	4410 / 280 / 0	4258 / 285 / 0	3891 / 236 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.073	1.004	0.996
Finale R Werte [I>2σs(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0899, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1845	R <sub>1</sub> = 0.1055, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.2333	R <sub>1</sub> = 0.0593, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1239
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1394, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.2065	R <sub>1</sub> = 0.2293, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.2921	R <sub>1</sub> = 0.1058, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1396
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.298 / -0.245	0.428 / -0.277	0.664 / -0.982

**Tabelle 15:** Kristalldaten und Strukturparameter von **44**, **45** und **VIII**

Verbindung	44	45	VIII
CCDC-Nummer	1967438	1967439	–
Empirische Formel	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
M (g·mol <sup>-1</sup> )	344.10	316.05	157.82
Temperatur (K)	100(2)	102(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>Pbca</i>
Zelldimensionen und -abmessungen			
<i>a</i> (Å)	12.189(5)	8.151(4)	11.571(7)
<i>b</i> (Å)	13.537(5)	21.098(8)	7.5099(13)
<i>c</i> (Å)	12.813(3)	11.361(5)	20.249(10)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	102.69(3)	101.828(18)	90
$\gamma$ (°)	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2062.5(13)	1912.3(15)	1759.6(15)
<i>Z</i>	4	4	8
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.108	1.098	1.191
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.063	0.062	0.069
<i>F</i> (000)	744	680	672
Beugungsbereich	2.218 bis 24.185°	2.661 bis 26.015°	2.673 bis 26.019°
Gemessene Reflexe	17459	31524	5102
Unabhängige Reflexe	3305	3750	1707
Min./Max. Transmission	0.5713/0.7450	0.4262/0.4782	0.5925/0.7458
Verfeinerungsmethode	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Ein- schränkungen	3305 / 244 / 0	3750 / 223 / 0	1707 / 120 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.028	1.034	0.978
Finale R Werte [ <i>I</i> >2σ <sub>s</sub> ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0701, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1872	R <sub>1</sub> = 0.0483, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1051	R <sub>1</sub> = 0.0579, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1191
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1217 <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.2296	R <sub>1</sub> = 0.0664, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1136	R <sub>1</sub> = 0.0978, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1361
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.413 / -0.264	0.266 / -0.225	0.321 / -0.276



**Tabelle 16:** Kristalldaten und Strukturparameter von **51**, **54** und **56**

Verbindung	51	54	56
CCDC-Nummer	–	–	–
Empirische Formel	C <sub>25</sub> H <sub>32</sub> B <sub>2</sub> N <sub>10</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>42</sub> B <sub>2</sub> N <sub>10</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>86</sub> B <sub>2</sub> N <sub>8</sub>
M (g·mol <sup>-1</sup> )	494.22	600.39	940.98
Temperatur (K)	100(2)	104(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen und -abmessungen			
<i>a</i> (Å)	11.440(4)	15.461(7)	11.826(7)
<i>b</i> (Å)	16.379(3)	18.715(7)	14.597(9)
<i>c</i> (Å)	14.714(5)	22.787(11)	18.447(12)
α (°)	90	90	75.458(10)
β (°)	107.404(13)	90	75.99(3)
γ (°)	90	90	73.660(17)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2630.9(14)	6593.(5)	2907(3)
<i>Z</i>	4	12	2
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.248	1.210	1.075
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.079	0.075	0.063
<i>F</i> (000)	1048	2560	1024
Beugungsbereich	1.910 bis 26.022°	2.09 bis 26.02	1.694 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	26576	71927	30396
Unabhängige Reflexe	5161	12974	11446
Min./Max. Transmission	0.6784/0.7455	0.9840/0.9920	0.2147/0.3017
Verfeinerungsmethode	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Ein- schränkungen	5161 / 342 / 18	12974 / 843 / 1	11446 / 653 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.079	1.029	0.951
Finale R Werte [I>2σ <sub>s</sub> (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0463, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1131	R <sub>1</sub> = 0.0561, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1325	R <sub>1</sub> = 0.0746, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1689
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0524, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1171	R <sub>1</sub> = 0.0777, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1459	R <sub>1</sub> = 0.1834, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.2234
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.415 / -0.440	0.493/-252	0.418 / -0.345

Tabelle 17: Kristalldaten und Strukturparameter von **59**, **60** und **62**

Verbindung	<b>59</b>	<b>60</b>	<b>62</b>
CCDC-Nummer	–	–	–
Empirische Formel	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> B <sub>2</sub> N <sub>10</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>42</sub> B <sub>2</sub> N <sub>10</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>49</sub> B <sub>3</sub> N <sub>6</sub>
M (g·mol <sup>-1</sup> )	516.23	600.38	814.42
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbcn</i>
Zelldimensionen und -abmessungen			
<i>a</i> (Å)	20.596(11)	9.740(2)	21.858(9)
<i>b</i> (Å)	22.646(12)	12.398(2)	22.729(8)
<i>c</i> (Å)	17.917(7)	14.545(5)	18.360(5)
$\alpha$ (°)	90	74.870(11)	90
$\beta$ (°)	101.61(4)	87.776(15)	90
$\gamma$ (°)	90	85.975(15)	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	8186(7)	1691.1(7)	9122(5)
<i>Z</i>	12	2	8
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.257	1.175	1.186
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.079	0.073	0.069
<i>F</i> (000)	3264	636	3440
Beugungsbereich	1.009 bis 26.022°	2.096 bis 26.020°	1.863 bis 26.017°
Gemessene Reflexe	65022	22280	82837
Unabhängige Reflexe	16118	6636	8978
Min./Max. Transmission	0.2329/0.3208	0.7068/0.7455	0.6415/0.7455
Verfeinerungsmethode	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Ein- schränkungen	16118 / 1096 / 0	6636 / 414 / 0	8978 / 574 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.008	1.033	1.043
Finale R Werte [ <i>I</i> >2σs( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0647, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1320	R <sub>1</sub> = 0.495 <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1142	R <sub>1</sub> = 0.0472, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1079
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1592, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1754	R <sub>1</sub> = 0.0609, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1205	R <sub>1</sub> = 0.0617, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1173
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.462 / -0.242	0.691 / -0.246	0.319 / -0.200

**Tabelle 18:** Kristalldaten und Strukturparameter von **64**, **65** und **66**

Verbindung	64	65	66
CCDC-Nummer	–	1984944	1984948
Empirische Formel	C <sub>56</sub> H <sub>55</sub> B <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>80</sub> H <sub>96</sub> B <sub>8</sub> N <sub>24</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> B <sub>4</sub> N <sub>12</sub>
M (g·mol <sup>-1</sup> )	816.47	1480.28	684.04
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
Zelldimensionen und -abmessungen			
<i>a</i> (Å)	21.319(6)	11.251(8)	15.924(4)
<i>b</i> (Å)	22.843(7)	13.966(8)	6.9227(14)
<i>c</i> (Å)	18.786(4)	12.904(8)	17.046(5)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	90	90.87(4)	93.844(15)
$\gamma$ (°)	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	9149(4)	2028(2)	1874.9(8)
<i>Z</i>	8	1	2
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.186	1.212	1.212
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.068	0.074	0.075
<i>F</i> (000)	3472	784	720
Beugungsbereich	2.295 bis 26.022°	2.149 bis 26.019°	2.395 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	94454	17596	23341
Unabhängige Reflexe	9011	3989	3687
Min./Max. Transmission	0.5337/0.6030	0.1581/0.2277	0.3761/0.4030
Verfeinerungsmethode	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Ein- schränkungen	9011 / 577 / 0	3989 / 287 / 69	3687 / 239 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.038	1.027	1.099
Finale R Werte [ <i>I</i> >2σs( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0498, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1063	R <sub>1</sub> = 0.0420 <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0963	R <sub>1</sub> = 0.0521, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1306
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0774, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1192	R <sub>1</sub> = 0.0610, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1063	R <sub>1</sub> = 0.0587, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1348
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.271 / -0.248	0.302 / -0.224	0.206 / -0.141

**Tabelle 19:** Kristalldaten und Strukturparameter von **69**, **74** und **75**

Verbindung	69	74	75
CCDC-Nummer	1923565	1923561	1923562
Empirische Formel	C <sub>41</sub> H <sub>50</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>57</sub> B <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>34</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
M (g·mol <sup>-1</sup> )	620.47	601.50	412.18
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	103(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zelldimensionen und -abmessungen			
<i>a</i> (Å)	9.2658(4)	14.107(9)	11.8209(2)
<i>b</i> (Å)	19.1129(8)	15.408(9)	7.8597(2)
<i>c</i> (Å)	20.5016(9)	17.290(16)	25.2252(6)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	91.914(2)	107.02(3)	94.6180(10)
$\gamma$ (°)	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3628.7(3)	3594(4)	2336.03(9)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.136	1.112	1.172
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.066	0.063	0.069
<i>F</i> (000)	1336	1312	888
Beugungsbereich	1.988 bis 26.022°	1.646 bis 26.022°	1.620 bis 26.019°
Gemessene Reflexe	7581	31533	25334
Unabhängige Reflexe	7581	7077	4617
Min./Max. Transmission	0.559800/0.745490	0.3292/0.4359	0.6114/0.7455
Verfeinerungsmethode	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Ein- schränkungen	7581 / 443 / 0	7077 / 424 / 0	4617 / 292 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.270	1.001	1.012
Finale R Werte [ <i>I</i> >2σ <sub>s</sub> ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0730, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1773	R <sub>1</sub> = 0.0646, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1163	R <sub>1</sub> = 0.0394, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1055
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1226, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.2125	R <sub>1</sub> = 0.1386, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1400	R <sub>1</sub> = 0.0431, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1089
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.293 / -0.296	0.263 / -0.273	0.314 / -0.225

**Tabelle 20:** Kristalldaten und Strukturparameter von **76**, **77** und **78**

Verbindung	76	77	78
CCDC-Nummer	1923563	–	1923564
Empirische Formel	C <sub>41</sub> H <sub>50</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>60</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O	C <sub>30</sub> H <sub>42</sub> B <sub>2</sub> N <sub>6</sub>
M (g·mol <sup>-1</sup> )	620.47	658.56	508.31
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen und -abmessungen			
<i>a</i> (Å)	9.2658(4)	9.1711(14)	8.579(3)
<i>b</i> (Å)	19.1129(8)	14.952(3)	12.520(4)
<i>c</i> (Å)	20.5016(9)	15.0040(18)	14.338(4)
$\alpha$ (°)	90	86.498(9)	105.746(13)
$\beta$ (°)	91.914(2)	80.502(9)	91.320(9)
$\gamma$ (°)	90	77.457(12)	101.179(5)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3628.7(3)	1980.1(6)	1449.4(7)
<i>Z</i>	4	2	2
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.136	1.105	1.165
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.066	0.065	0.069
<i>F</i> (000)	1336	716	548
Beugungsbereich	1.988 bis 26.022°	1.986 bis 26.022°	2.428 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	7581	23616	21522
Unabhängige Reflexe	7581	7791	5714
Min./Max. Transmission	0.559800/0.745490	0.7096/0.7455	0.6883/0.7455
Verfeinerungsmethode	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>	Kleinstes Fehlerquadrat von <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Ein- schränkungen	7581 / 443 / 0	7791 / 505 / 176	5714 / 357 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.270	1.045	1.139
Finale R Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ s( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0730, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1773	R <sub>1</sub> = 0.0491, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1206	R <sub>1</sub> = 0.0739, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1518
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1226, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.2125	R <sub>1</sub> = 0.0554, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1249	R <sub>1</sub> = 0.1031, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.1643
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.293 / -0.296	0.308 / -0.236	0.241 / -0.250

# Literaturverzeichnis

- [1] R. W. Clark, *Chem. Educator* **2002**, 7, 249–257.
- [2] E. Huheey James, A. Keiter Ellen, L. Keiter Richard, R. Steudel, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, **2012**.
- [3] K. Delpy, D. Schmitz, P. I. Paetzold, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 2994–2999.
- [4] K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold, v. Plotho Christoph, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 1696.
- [5] I. Langmuir, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1919**, 5, 252–259.
- [6] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, 41, 1543–1559.
- [7] P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6074–6092.
- [8] I. Alkorta, J. Elguero, *Struct. Chem.* **1998**, 9, 59–63.
- [9] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 255–263.
- [10] P. R. P. Barreto, A. F. A. Vilela, R. Gargano, *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, 103, 659–684.
- [11] N. C. Baird, R. K. Datta, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 17–19.
- [12] P. Paetzold in *Advances in Inorganic Chemistry*, Bd. 31, (Hrsg.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, **1987**, S. 123–170.
- [13] E. R. Lory, R. F. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1766–1770.
- [14] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 3570–3582.
- [15] H. Nöth, S. Weber, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2144–2146.
- [16] P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 3205–3216.
- [17] A. K. Swarnakar, C. Hering-Junghans, K. Nagata, M. J. Ferguson, R. McDonald, N. Tokitoh, E. Rivard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10666–10669.
- [18] P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 3811–3827.
- [19] v. Bonn Karl-Heinz, v. Bennigsen-Mackiewicz Theo, J. Kiesgen, v. Plotho Christoph, P. Paetzold, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 61.
- [20] P. Paetzold, C. V. Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schüfer, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1089–1102.
- [21] P. Paetzold, E. Eleftheriadis, R. Minkwitz, V. Wölfel, R. Gleiter, P. Bischof, G. Friedrich, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 61–66.
- [22] H.-U. Meier, P. Paetzold, E. Schröder, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1954–1964.
- [23] P. I. Paetzold, H.-J. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 345, 79–86.
- [24] P. Paetzold, T. von Bennigsen-Mackiewicz, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 298–305.
- [25] H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1603–1623.
- [26] J. Kiesgen, J. Münster, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1559–1563.

- 
- [27] P. Paetzold, C. von Plotho, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2819–2825.
- [28] R. Boese, G. Schmid, C. V. Plotho, P. I. Paetzold, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 1069–1075.
- [29] M. Filthaus, L. Schwertmann, P. Neuhaus, R. W. Seidel, I. M. Opperl, H. F. Bettinger, *Organometallics* **2012**, *31*, 3894–3903.
- [30] P. I. Paetzold, P. P. Habereeder, R. Müllbauer, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 45–50.
- [31] K. Bläsing, J. Bresien, R. Labbow, D. Michalik, A. Schulz, M. Thomas, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6540–6544.
- [32] P. I. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *326*, 47–52.
- [33] P. I. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *326*, 58–63.
- [34] P. I. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *326*, 53–57.
- [35] N. Wiberg, W.-C. Joo, K. H. Schmid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *394*, 197–208.
- [36] R. L. Mulinax, G. S. Okin, R. D. Coombe, *J. Phys. Chem. A* **1995**, *99*, 6294–6300.
- [37] I. A. Al-Jihad, B. Liu, C. J. Linnen, J. V. Gilbert, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6220–6226.
- [38] E. Wiberg, H. Michaud, *Z. Naturforsch.* **1954**, *94*, 499.
- [39] W. Fraenk, H. Nöth, M. Klapötke Thomas, M. Suter, *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57*, 621.
- [40] N. Wiberg, K. H. Schmid, W.-C. Joo, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1042–1042.
- [41] R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 357–396.
- [42] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- [43] A. A. Neves, H. Stöckmann, Y. A. Wainman, J. C. H. Kuo, S. Fawcett, F. J. Leeper, K. M. Brindle, *Bioconjugate Chem.* **2013**, *24*, 934–941.
- [44] C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057–3064.
- [45] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599.
- [46] T. Nakamura, T. Terashima, K. Ogata, S.-i. Fukuzawa, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 620–623.
- [47] A. Garg, N. Khupse, A. Bordoloi, D. Sarma, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 19331–19337.
- [48] M. Rodríguez-Rodríguez, E. Gras, M. A. Pericàs, M. Gómez, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18706–18710.
- [49] H.-U. Reissig, M. Breugst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**.
- [50] S. T. Laughlin, J. M. Baskin, S. L. Amacher, C. R. Bertozzi, *Science* **2008**, *320*, 664–667.
- [51] P. I. Paetzold, R. Truppat, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1531–1539.
- [52] D. Prieschl, G. Bélanger-Chabot, X. Guo, M. Dietz, M. Müller, I. Krummenacher, Z. Lin, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1065–1076.
- [53] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635–646.

- [54] W. Q. Tian, Y. A. Wang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4299–4308.
- [55] H. Braunschweig, C. Hörl, L. Mailänder, K. Radacki, J. Wahler, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9858–9861.
- [56] S. A. Couchman, T. K. Thompson, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11724–11726.
- [57] H. Braunschweig, M. A. Celik, F. Hupp, I. Krummenacher, L. Mailänder, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6445–6449.
- [58] H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, G. Frenking, K. Hammond, F. Hupp, H. Kelch, I. Krummenacher, F. Lindl, L. Mailänder, J. H. Müssig, A. Ruppert, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8006–8013.
- [59] X. Su, J. J. Baker, C. D. Martin, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 126–131.
- [60] S. Yruegas, J. J. Martinez, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6808–6811.
- [61] J. H. Barnard, S. Yruegas, K. Huang, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9985–9991.
- [62] J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4436–4437.
- [63] J. J. Eisch, J. E. Galle, B. Shafii, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 2342–2349.
- [64] E. J. Corey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1650–1667.
- [65] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1668–1698.
- [66] A. J. Ashe III, J. W. Kampf, W. Klein, R. Rousseau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1065–1066.
- [67] A. J. V. Marwitz, M. H. Matus, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 973–977.
- [68] W. R. Pötsch, A. Fischer, W. Müller, H. Cassebaum, *Lexikon bedeutender Chemiker Harri Deutsch* **1989**, pp. 170–171.
- [69] A. Kekulé, *Liebigs Ann. Chem.* **1866**, *137*, 129–196.
- [70] A. Kekulé, *Liebigs Ann. Chem.* **1872**, *162*, 77–124.
- [71] A. J. Ashe, W. Butler, H. F. Sandford, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7066–7067.
- [72] D. A. Hoic, W. M. Davis, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8480–8481.
- [73] K. Ota, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6572–6575.
- [74] A. Stock, E. Pohland, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1926**, *59*, 2215–2223.
- [75] A. K. Phukan, A. K. Guha, B. Silvi, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4126–4137.
- [76] R. Islas, E. Chamorro, J. Robles, T. Heine, J. C. Santos, G. Merino, *Struct. Chem.* **2007**, *18*, 833–839.
- [77] A. K. Srivastava, N. Misra, *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *625*, 5–9.
- [78] J. E. Del Bene, M. Yáñez, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2239–2247.
- [79] E. D. Jemmis, B. Kiran, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2110–2116.
- [80] D. Benker, T. M. Klapötke, G. Kuhn, J. Li, C. Miller, *Heteroat. Chem* **2005**, *16*, 311–315.



- 
- [81] B. Kiran, A. K. Phukan, E. D. Jemmis, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3615–3618.
- [82] D. E. Bean, P. W. Fowler, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13649–13656.
- [83] A. Soncini, C. Domene, J. J. Engelberts, P. W. Fowler, A. Rassat, J. H. van Lenthe, R. W. A. Havenith, L. W. Jenneskens, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1257–1266.
- [84] G. H. Dahl, R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3032–3034.
- [85] T. J. Carter, J. W. Kampf, N. K. Szymczak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13168–13172.
- [86] M. F. Bailey, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1298–1306.
- [87] M. F. Bailey, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1314–1319.
- [88] B. P. Byers, M. B. Hall, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2186–2188.
- [89] P. Le Maguères, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *Organometallics* **2001**, *20*, 115–125.
- [90] G. Hunter, T. J. R. Weakley, W. Weissensteiner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1633–1637.
- [91] G. Hunter, D. J. Iverson, K. Mislow, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5942–5943.
- [92] D. J. Iverson, G. Hunter, J. F. Blount, J. R. Damewood, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6073–6083.
- [93] R. Boese, A. H. Maulitz, P. Stellberg, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1887–1889.
- [94] G. Huttner, B. Krieg, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3437–3444.
- [95] G. Huttner, B. Krieg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, *10*, 512–513.
- [96] R. Prinz, H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 91–92.
- [97] H. Werner, R. Prinz, E. Deckelmann, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 95–103.
- [98] P. v. R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669–12670.
- [99] M. Kranz, T. Clark, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5492–5500.
- [100] S. T. Massey, R. W. Zoellner, *Int. J. Quantum Chem.* **1991**, *39*, 787–804.
- [101] R. J. Doerksen, A. J. Thakkar, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4679–4686.
- [102] M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 8–29.
- [103] M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3073–3076.
- [104] M. J. S. Dewar, R. Dietz, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2728–2730.
- [105] M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, B. P. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5698–5699.
- [106] M. J. S. Dewar, P. A. Marr, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3782–3782.
- [107] D. G. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3634–3636.
- [108] P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc.* **1961**, 425–429.
- [109] M. Kranz, F. Hampel, T. Clark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1247–1248.
- [110] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, B. Pfaffinger, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10034–10037.

- [111] T.-L. Wu, S.-H. Lo, Y.-C. Chang, M.-J. Huang, C.-H. Cheng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 10768–10776.
- [112] T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2241–2244.
- [113] T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Commun.* **2007**, 3204–3206.
- [114] T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8051–8060.
- [115] T. Agou, M. Sekine, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Commun.* **2009**, 1894–1896.
- [116] T. Agou, H. Arai, T. Kawashima, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 612–613.
- [117] M. Ando, M. Sakai, N. Ando, M. Hirai, S. Yamaguchi, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 5500–5504.
- [118] K. Mitsudo, K. Shigemori, H. Mandai, A. Wakamiya, S. Suga, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7336–7340.
- [119] S. Xu, F. Haeffner, B. Li, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6795–6799.
- [120] M. Schäfer, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2016**.
- [121] M. Schäfer, N. A. Beattie, K. Geetharani, J. Schäfer, W. C. Ewing, M. Krahfuß, C. Hörl, R. D. Dewhurst, S. A. Macgregor, C. Lambert, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8212–8220.
- [122] S. M. McDonald, S. K. Mellerup, J. Peng, D. Yang, Q.-S. Li, S. Wang, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13961–13970.
- [123] J. Li, C. G. Daniliuc, C. Mück-Lichtenfeld, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15377–15380.
- [124] S. Xu, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20152–20155.
- [125] A. Chrostowska, S. Xu, A. N. Lamm, A. Mazière, C. D. Weber, A. Dargelos, P. Baylère, A. Graciaa, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10279–10285.
- [126] S. Xu, T. C. Mikulas, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7527–7531.
- [127] A. K. Srivastava, S. K. Pandey, N. Misra, *Mol. Phys.* **2016**, *114*, 1763–1770.
- [128] A. K. Srivastava, S. K. Pandey, N. Misra, *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*, 158.
- [129] S. T. Massey, R. W. Zoellner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1063–1066.
- [130] I. Cernusak, P. W. Fowler, E. Steiner, *Mol. Phys.* **2000**, *98*, 945–953.
- [131] R. J. Doerksen, A. J. Thakkar, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2141–2151.
- [132] C. Kashyap, S. S. Rohman, S. S. Ullah, A. K. Guha, *Polyhedron* **2019**, *170*, 666–673.
- [133] W. H. Powell, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 409.
- [134] P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 195–205.
- [135] A. Thozet, S. Allaoud, T. Zair, A. Karim, B. Frange, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 269–278.
- [136] S. Allaoud, B. Frange, *Phosphorus Sulfur Rel. Elem.* **1986**, *28*, 129–135.
- [137] B. Frange, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2165–2168.

- 
- [138] S. Allaoud, A. Karim, A. Mortreux, F. Petit, B. Frange, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 89–95.
- [139] S. Allaoud, S. Conté, B. Fenet, B. Frange, F. Robert, F. Sécheresse, A. Karim, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, 59–68.
- [140] A. Rizzo, B. Frange, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *76*, 1–8.
- [141] B. Asgarouladi, R. Full, K.-J. Schaper, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 34–47.
- [142] W. Siebert, R. Full, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 45–46.
- [143] H. Schmidt, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *155*, 157–163.
- [144] C. A. Jaska, D. J. H. Emslie, M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10885–10896.
- [145] D. J. H. Emslie, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1252–1255.
- [146] Z. Lu, H. Quanz, J. Ruhl, G. Albrecht, C. Logemann, D. Schlettwein, P. R. Schreiner, H. A. Wegner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4259–4263.
- [147] T. D. Forster, K. E. Krahulic, H. M. Tuononen, R. McDonald, M. Parvez, R. Roesler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6356–6359.
- [148] K. E. Krahulic, H. M. Tuononen, M. Parvez, R. Roesler, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5858–5865.
- [149] D. Wu, R. Ganguly, Y. Li, S. N. Hoo, H. Hirao, R. Kinjo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 7150–7155.
- [150] L. Liu, C. Chan, J. Zhu, C.-H. Cheng, Y. Zhao, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8790–8795.
- [151] Y. Su, D. C. Huan Do, Y. Li, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13729–13733.
- [152] Y. Su, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7846–7849.
- [153] B. Wang, Y. Li, R. Ganguly, H. Hirao, R. Kinjo, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11871.
- [154] B. Wang, R. Kinjo, *Tetrahedron* **2018**, *74*, 7273–7276.
- [155] B. Wang, R. Kinjo, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 2088–2092.
- [156] H. Nöth, P. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *324*, 129–145.
- [157] M. A. M. Alibadi, A. S. Batsanov, G. Bramham, J. P. H. Charmant, M. F. Haddow, L. MacKay, S. M. Mansell, J. E. McGrady, N. C. Norman, A. Roffey, C. A. Russell, *Dalton Trans.* **2009**, 5348–5354.
- [158] X. Xie, M. F. Haddow, S. M. Mansell, N. C. Norman, C. A. Russell, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2140–2147.
- [159] C.-J. Yao, K. Zhao, G. Long, X. Li, Z.-L. Gong, Y.-W. Zhong, W. Gao, Y. Li, R. Ganguly, G. Li, Q. Zhang, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 564–568.
- [160] Y. Kaiser, A. Grandjean, V. Huch, M. Zimmer, G. Jung, D. Scheschkewitz, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2020**, *646*, 816–827.
- [161] C. J. Carmalt, W. Clegg, A. H. Cowley, F. J. Lawlor, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, O. J. Sandoval, A. J. Scott, *Polyhedron* **1997**, *16*, 2325–2328.
- [162] J. Scholz, B. Richter, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 57–61.
-

- [163] H. C. Soyleyici, S. Uyanik, R. Sevincek, E. Firinci, B. Bursali, O. Burgaz, M. Aygun, Y. Sahin, *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *61*, 214–216.
- [164] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1931–1937.
- [165] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, K. Radacki, T. Thiess, A. Turkin, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2179–2184.
- [166] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 401–410.
- [167] H. Nöth, W. Meister, *Z. Naturforsch. B* **1962**, *17*, 714.
- [168] T. Thiess, *Masterarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2016**.
- [169] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1925**, *58*, 643–657.
- [170] T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3265–3266.
- [171] T. Wartik, E. F. Apple, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6400–6401.
- [172] T. Wartik, E. F. Apple, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6155–6158.
- [173] G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5293–5298.
- [174] E. Wiberg, W. Ruschmann, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1937**, *70*, 1393–1402.
- [175] E. Wiberg, H. Smedsrud, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1935**, *225*, 204–208.
- [176] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6245–6248.
- [177] A. Moezzi, M. M. Olmstead, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* **1992**, *11*, 2383–2388.
- [178] H. Schick, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians Universität München, **1966**.
- [179] H. Nöth, H. Pommerening, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 398–399.
- [180] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, A. Deißberger, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, C. Hörl, J. Mies, J. H. Muessig, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8265–8267.
- [181] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242–6245.
- [182] H. A. Skinner, N. B. Smith, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2324–2329.
- [183] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2429–2434.
- [184] R. Hunold, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **1988**.
- [185] E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. I. Mkhallid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9091–9161.
- [186] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73.
- [187] F. J. Lawlor, N. C. Norman, N. L. Pickett, E. G. Robins, P. Nguyen, G. Lesley, T. B. Marder, J. A. Ashmore, J. C. Green, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5282–5288.
- [188] T. Ishiyama, Y. Itoh, T. Kitano, N. Miyaoura, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3447–3450.
- [189] A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722–6737.
- [190] P. Nguyen, C. Dai, N. J. Taylor, W. P. Power, T. B. Marder, N. L. Pickett, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4290–4291.

- 
- [191] I. A. Cade, W. Y. Chau, I. Vitorica-Yrezabal, M. J. Ingleson, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7506–7511.
- [192] D. Curtis, M. J. Gerald Lesley, N. C. Norman, A. Guy Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1687–1694.
- [193] S. Pietsch, U. Paul, I. A. Cade, M. J. Ingleson, U. Radius, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9018–9021.
- [194] K. J. Iversen, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3318–3325.
- [195] M. Eck, S. Würtemberger-Pietsch, A. Eichhorn, J. H. J. Berthel, R. Bertermann, U. S. D. Paul, H. Schneider, A. Friedrich, C. Kleeberg, U. Radius, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3661–3680.
- [196] S. Würtemberger-Pietsch, H. Schneider, T. B. Marder, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13032–13036.
- [197] A. F. Eichhorn, L. Kuehn, T. B. Marder, U. Radius, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11694–11696.
- [198] C. Kleeberg, A. G. Crawford, A. S. Batsanov, P. Hodgkinson, D. C. Apperley, M. S. Cheung, Z. Lin, T. B. Marder, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 785–789.
- [199] K.-s. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7253–7255.
- [200] K.-s. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12766–12766.
- [201] T. Thiess, M. Ernst, T. Kupfer, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 2967–2972.
- [202] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, W. Peter in *Organic Chemistry*, Oxford University Press, **2001**, S. 469.
- [203] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, W. Peter in *Organic Chemistry*, Oxford University Press, **2001**, S. 107–108.
- [204] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [205] M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *64*, 573–575.
- [206] I. L. Karle, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 65–70.
- [207] E. G. Cox, *Rev. Mod. Phys.* **1958**, *30*, 159–162.
- [208] W. Maringgele, A. Heine, M. Noltemeyer, A. Meller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 25–35.
- [209] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1049–1067.
- [210] S. Uyanık, H. C. Söyleyici, A. G. Gökçe, E. Fırıncı, O. Burgaz, M. Aygün, Y. Şahin, *Polyhedron* **2017**, *123*, 145–151.
- [211] T. C. Wambach, J. M. Ahn, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2013**, *32*, 4431–4439.
- [212] P. Pérez, A. Toro-Labbé, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 422–430.
- [213] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, W. Peter in *Organic Chemistry*, Oxford University Press, **2001**, S. 353.

- [214] V. Körner, G. Huttner, L. Zsolnai, M. Büchner, A. Jacobi, D. Günauer, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1587–1601.
- [215] X. Ji, W. Yao, X. Luo, W. Gao, Y. Mu, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 2071–2078.
- [216] M. J. G. Lesley, N. C. Norman, C. R. Rice, D. L. Reger, C. A. Little, J. J. S. Lamba, K. J. Brown, J. C. Peters, J. C. Thomas, S. Sahasrabudhe, B. C. Yearwood, D. A. Atwood, R. F. Hill, G. L. Wood, R. Danzer, R. T. Paine, N. L. Wagner, K. L. Murphy, D. T. Haworth, D. W. Bennett, P. K. Byers, A. J. Canty, R. T. Honeyman, F. J. Arnáiz, M. J. Miranda, D. S. Bohle, E. S. Sagan, T. Chivers, N. Sandblom, G. Schatte in *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., **2004**, S. 1–48.
- [217] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1145–1164.
- [218] L. Weber, J. Halama, K. Hanke, L. Böbling, A. Brockhinke, H.-G. Stammer, B. Neumann, M. A. Fox, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3347–3363.
- [219] Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US).
- [220] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher in *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 5. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2010**, Kap. 5, S. 208.
- [221] J. Oddershede, S. Larsen, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1057–1063.
- [222] G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry V1*, 2nd ed, Elsevier Science, Burlington, **2012**.
- [223] 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.
- [224] L. Englert, A. Stoy, M. Arrowsmith, J. H. Muessig, M. Thaler, A. Deißberger, 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**, *25*, 8612–8622.
- [225] W. Haubold, P. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *507*, 231–234.
- [226] N. Arnold, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, K. Radacki, A. Trumpp, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13927–13934.
- [227] J. Elias, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6553–6561.
- [228] H. Hommer, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikvar, H. Schwenk-Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 1519–1527.
- [229] H. Braunschweig, M. Koster, K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2229–2231.
- [230] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15927–15931.
- [231] G. Bir, W. Schacht, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 267–271.
- [232] A. Höfner, B. Ziegler, R. Hunold, P. Willershausen, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 594–596.
- [233] C. L. Champion, W. Li, B. L. Lucht, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A2327.
- [234] T. A. Albright, B. J. K, W. Myung-Hwan in *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, **2013**, S. 204–240.
- [235] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.

- 
- [236] P. v. R. Schleyer, M. Manoharan, Z.-X. Wang, B. Kiran, H. Jiao, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2465–2468.
- [237] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888.
- [238] B. Quillian, Y. Wang, P. Wei, C. S. Wannere, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13380–13381.
- [239] T. Thiess, G. Bélanger-Chabot, F. Fantuzzi, M. Michel, M. Ernst, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15480–15486.
- [240] W. Preetz, B. Steuer, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 551.
- [241] J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Hailmann, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignat'ev, E. Bernhardt, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11259–11264.
- [242] S. C. Malhotra, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 862–865.
- [243] G. Bélanger-Chabot, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14270–14274.
- [244] A. K. Swarnakar, C. Hering-Junghans, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2337–2343.
- [245] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *382*, 110–122.
- [246] W. Fraenk, T. Habereeder, T. M. Klapötke, H. Nöth, K. Polborn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 4283–4286.
- [247] W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, H. Piotrowski, M. Suter, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 73–81.
- [248] I. C. Torniepoorth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 511–520.
- [249] P. I. Paetzol, G. Maier, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 281–288.
- [250] A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10339–10342.
- [251] S. W. Hadebe, S. Sithebe, R. S. Robinson, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 4277–4282.
- [252] A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *17*, 215–221.
- [253] M. Corso, W. Auwärter, M. Muntwiler, A. Tamai, T. Greber, J. Osterwalder, *Science* **2004**, *303*, 217–220.
- [254] J. Goubeau, M. Rahtz, H. J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *275*, 161–175.
- [255] E. F. Derosé, J. Castillo, D. Saulys, J. Morrison, *J. Magn. Reson.* **1991**, *93*, 347–354.
- [256] U. Englert, R. Finger, P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, Z. Pawelec, W. Wojnowski, *Organometallics* **1995**, *14*, 1507–1509.
- [257] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 23–36.
- [258] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1082–1083.
- [259] W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, M. Suter, M. Warchhold, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4635–4638.
- [260] W. Fraenk, T. Habereeder, A. Hammerl, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1334–1340.
-

- [261] S. Biswas, I. M. Oppel, H. F. Bettinger, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4499–4506.
- [262] A. Solovyev, Q. Chu, S. J. Geib, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15072–15080.
- [263] F. Brotzel, B. Kempf, T. Singer, H. Zipse, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 336–345.
- [264] L. R. Thorne, R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 167–171.
- [265] M. F. Silva Valverde, E. Theuergarten, T. Bannenberg, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 9400–9408.
- [266] R. L. Melen, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 5045–5048.
- [267] Y. Kim, T. W. Hudnall, G. Bouhadir, D. Bourissou, F. P. Gabbaï, *Chem. Commun.* **2009**, 3729–3731.
- [268] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, T. Kupfer, K. Radacki, E. Siedler, A. Trumpp, K. Wagner, C. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8702–8707.
- [269] F. L. Lin, H. M. Hoyt, H. van Halbeek, R. G. Bergman, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2686–2695.
- [270] S. Chakraborty, L. Rajput, G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 2571–2577.
- [271] G. Bélanger-Chabot, H. Braunschweig, *Unveröffentlichte Forschungsergebnisse*.
- [272] F. Lindl, S. Lin, I. Krummenacher, C. Lenczyk, A. Stoy, M. Müller, Z. Lin, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 338–342.
- [273] A. J. Ashe, X. Fang, X. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **2001**, *20*, 5413–5418.
- [274] H. Braunschweig, M. A. Celik, F. Hupp, I. Krummenacher, L. Mailänder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6347–6351.
- [275] B. Kröckert, K.-H. van Bonn, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 866–868.
- [276] K. Dehnicke, V. Fernández, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 488–492.
- [277] H. Nöth, P. Otto, W. Storch, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3020–3031.
- [278] A. Iida, S. Saito, T. Sasamori, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3760–3764.
- [279] H. Braunschweig, J. Maier, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2013**, *32*, 6353–6359.
- [280] L. G. Mercier, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6108–6111.
- [281] D. R. Levine, A. Caruso, M. A. Siegler, J. D. Tovar, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6256–6258.
- [282] M. Matthias, M.-M. Cäcilia, B. H. F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9380–9383.
- [283] G. Schmid, D. Kampmann, W. Meyer, R. Boese, P. Paetzold, K. Delpy, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2418–2428.
- [284] S. Luckert, E. Eversheim, M. Müller, B. Redenz-Stormanns, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1029–1035.



- 
- [285] H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4716–4724.
- [286] E. v. Steuber, G. Elter, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, A. Meller, *Organometallics* **2000**, *19*, 5083–5091.
- [287] C. Matthes, U. Klingebiel, S. Deuerlein, H. Ott, D. Stalke, *Z. anorg. allg. Chem.* **2008**, *634*, 2402–2410.
- [288] M. Schäfer, J. Schäfer, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, M. Krahuß, M. W. Kuntze-Fechner, M. Wehner, C. Lambert, H. Braunschweig, *Chem. Ber.* **2016**, *22*, 8603–8609.
- [289] T. Thiess, S. K. Mellerup, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 13572–13578.
- [290] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496.
- [291] E. Peris, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9988–10031.
- [292] R. A. Kelly Iii, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202–210.
- [293] F. A. Perras, D. L. Bryce, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2428–2437.
- [294] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841–861.
- [295] R. G. Bryant, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 933.
- [296] C. H. Bushweller, H. Beall, M. Grace, W. J. Dewkett, H. S. Bilofsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2145–2149.
- [297] H. Beall, C. H. Bushweller, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 465–486.
- [298] S. Fantasia, J. L. Petersen, H. Jacobsen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, *26*, 5880–5889.
- [299] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709.
- [300] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, J. Mies, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14006–14010.
- [301] D. Schmidt, J. H. J. Berthel, S. Pietsch, U. Radius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8881–8885.
- [302] M. Barfield, B. Chakrabarti, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 757–778.
- [303] F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 458–460.
- [304] F. R. Jensen, L. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 956–957.
- [305] H. Kessler, E. Müller, *Z. Naturforsch.* **1967**, *22b*, 283–285.
- [306] H. Günther, M. Görlitz, H. H. Hinrichs, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 5665–5676.
- [307] W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368–375.
- [308] M. R. Momeni, E. Rivard, A. Brown, *Organometallics* **2013**, *32*, 6201–6208.
- [309] K. J. Iversen, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Organometallics* **2013**, *32*, 6209–6217.
- [310] X. Bantreil, S. P. Nolan, *Nat. Protoc.* **2010**, *6*, 69.
- [311] I. E. Buys, S. Elgafi, L. D. Field, T. W. Hambley, B. A. Messerle, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1539–1542.
- [312] E. Merino, E. Poli, U. Díaz, D. Brunel, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10913–10918.

- [313] Y.-C. Chang, Y.-C. Lee, M.-F. Chang, F.-. E. Hong, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *808*, 23–33.
- [314] U. Jacquemard, P. Harpaiter, S. Roland, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4793–4795.
- [315] B. A. Riga, M. D. Neves, A. E. H. Machado, D. M. S. Araújo, J. R. Souza, O. R. Nascimento, V. T. Santana, C. C. S. Cavalheiro, V. P. Carvalho-Jr, B. E. Goi, *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *471*, 620–629.
- [316] T. Renner, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 478.
- [317] F. Klanberg, H. W. Kohlschütter, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 786–789.
- [318] J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379–385.
- [319] L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, 22.
- [320] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534.
- [321] R. Jazzar, J.-B. Bourg, R. D. Dewhurst, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3492–3499.
- [322] A. Flahaut, S. Roland, P. Mangeney, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5754–5762.
- [323] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.
- [324] W. A. Herrmann, *Synthetic Methods of Organometallic Chemistry, Bd. 2*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [325] W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1974**, *4*, 149–156.
- [326] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 Revision E.01, Gaussian Inc. Wallingford CT **2009**.
- [327] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *PCCP* **2008**, *10*, 6615–6620.
- [328] T. Onak, H. Landesman, R. Williams, I. Shapiro, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1533–1535.
- [329] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [330] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [331] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982–9985.