

Julius-Maximilians-Universität

Würzburg



Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität  
von NHC-stabilisierten  
1,2-Dihalogenidiborenen

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

**Andreas Stoy**

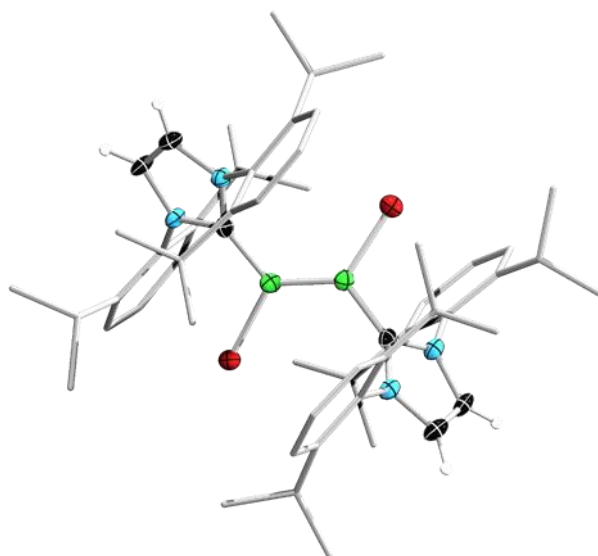
Würzburg 2021





# Julius-Maximilians-Universität Würzburg

## Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität von NHC-stabilisierten 1,2-Dihalogenidiborenen



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

vorgelegt von  
**Andreas Stoy**  
aus Schweinfurt

Würzburg 2021



Eingereicht an der Fakultät für Chemie und Pharmazie am: 11. März 2021

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: PD Dr. Florian Beuerle
4. Prüfer: Prof. Dr. Ingo Fischer
5. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 5. Mai 2021

Doktorurkunde ausgehändigt am:



Meiner Familie und Freunden





Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden im Zeitraum vom März 2017 bis Oktober 2020 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

**„CO<sub>2</sub> Binding and Splitting by Boron–Boron Multiple Bonds“**

A. Stoy, J. Böhnke, J. Oscar C. Jimenez-Halla, Rian D. Dewhurst, T. Thiess, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5947-5951.

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

L. Englert, A. Stoy, M. Arrowsmith, J. H. Müssig, M. Thaler, A. Deußenberger, 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.

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

## Danksagung

Zuerst möchte ich meinen Dank gegenüber meines Doktorvaters **Prof. Dr. Holger Braunschweig** zum Ausdruck bringen. Vielen Dank Holger, dass ich diese Arbeit in deiner Gruppe anfertigen durfte! Danke auch für die wissenschaftliche Freiheit die Du mir gegeben hast und das entgegengebrachte Vertrauen. Gerade gegen Ende der Doktorarbeit ist mir klar geworden, dass Dein stets offenes Ohr und Deine unkomplizierte menschliche Art etwas außergewöhnliches darstellen.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei **Birgit Zepke** und **Sabine Timmroth** für die große Hilfestellung bei verwaltungstechnischen Problemen aller Art.

Ein großes Dankeschön geht auch an meine alten und neuen Laborkollegen aus dem legendären 419er, 4. Stock und dem neuen 02.019er Labor. Danke **Lukas Englert**, **Dr. Torsten Thiess**, **Dr. Thomas Kupfer**, **Dr. Annika Gackstatter**, **Maximilian Rang**, **Dr. Merle Arrowsmith**, **Dr. Dominic Auerhammer**, **Lisa Haufe**, **Maximilian Michel**, **Dr. Conor Pranckevicius**, **Marcel Härterich** und **Silvia Huynh** für die tolle Arbeitsatmosphäre, die witzigen Unterhaltungen und die angenehme zwischenmenschliche Art!

Bedanke möchte ich mich auch bei unserem Schwesterlabor dem 02.020 und hier insbesondere bei **Kai Hammond** und **Marcel Müller** die ebenfalls zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein großes Dankeschön geht auch an **Prof. Dr. J. Oscar C. Jiménez-Halla** für die durchgeführten quantenchemischen Rechnungen und an **Dr. Felipe Fantuzzi** sowie **Dr. Arumugam Jayaraman** für die Hilfestellungen bei quantenchemischen Fragestellungen und den angefertigten theoretischen Arbeiten.

Bedanken möchte ich mich auch bei **Dr. Ivo Krummenacher** für die Hilfestellungen bei CV- und die durchgeführten ESR-Messungen.

Im speziellen gilt mein Dank auch **Dr. Krzysztof Radacki**. Danke Kris für Deine Zeit und Deine Unterstützung bei IT-Problemen, Xray und sonstigen Fragestellung und Dein stets offenes Ohr. Vor allem die Diskussionen über fachfremde Themen haben mir großen Spaß bereitet.

Für zahlreiche Diskussionen im naturwissenschaftlichen Bereich geht mein Dank auch an **Dr. Torsten Thiess**, **Dr. Thomas Kupfer**, **Dr. Krzysztof Radacki**, **Dr. Tom Stennett**, **Dr. Crispin Lichtenberg**, **Marcel Härterich**, **Lukas Englert**, **Dr. Conor Pranckevicius**, **Dr. Merle Arrowsmith** und **Maximilian Rang**.

Des Weiteren möchte ich mich auch bei **Nils Shopper** für die Aufnahme der Raman-Spektren bedanken.

Ein großer Dank für das Korrekturlesen dieser Arbeit und einiger Manuskripte geht an **Lukas Englert, Marcel Härterich, Dr. Torsten Thiess, Dr. Krzysztof Radacki, Dr. Thomas Kupfer, Dr. Ivo Krummenacher** und **Dr. Rian Dewhurst**. Vielen Dank für Eure Korrekturen!

Außerdem möchte ich mich bei den vielen Angestellten der Verwaltungen, Werkstätten und bei der Haustechnik bedanken, die den reibungslosen Laborbetrieb gewährleisteten und im Hintergrund agieren.

Des Weiteren gilt mein Dank ebenfalls meinen Praktikanten/innen **Julian Günther, Peter Endress, Anna Stegmann** und **Maximilian Eyßelein**. Ihr habt auch maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ein generelles Dankeschön gilt auch allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des AK Braunschweig und AK Lichtenberg für die tolle Arbeitsatmosphäre und die schöne Zeit bei feierlichen Anlässen.

Besonderen Dank möchte ich auch an den Arbeitskreis Finze richten für das schöne Miteinander, die stete Hilfsbereitschaft bei chemischen Fragestellungen und die außer-universitären Anlässe.

Abschließend möchte ich mich noch in aller Dankbarkeit an meine Familie wenden. Vielen Dank **Mama, Papa** und **Johanna**, dass Ihr mich immer Unterstützt habt und ich stets bei Euch ein offenes Ohr hatte. Ohne Euch wäre das Studium bis zu diesem Abschluss nicht möglich gewesen.

**Von ganzem Herzen, Danke an euch alle!**

## Abkürzungsverzeichnis

% $V_{\text{bur}}$	percent buried Volume	CV	Cyclovoltammetrie
$\Delta G^\ddagger$	freie Enthalpie	Cy	Cyclohexyl
(TD)-DFT	zeitabhängige DFT-Rechnung	d	Dublett
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	DCD	Dewar-Chatt-Duncanson
[Red]	Reduktionsmittel	DCM	Dichlormethan
°	Grad	dd	Dublett von Dubletts
18-K-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacylooctadecan	Dep	2,6-Diethylphenyl-
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan	DFB	1,2-Difluorbenzol
Å	Ångström ( $10^{-10}\text{m}$ )	DFT	Dichtefunktioaltheorie
An	Anthryl	Dipp	2,6-Diisopropylphenyl-
Äq.	Äquivalente	DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
$B_2\text{Cat}_2$	Bis(catecholato)diboran(4)	dmFc	Decamethylferrocen
$B\text{Ar}^{\text{Cl}}$	Tetrakis(3,5-dichlorphenyl)borat	dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
$B\text{Ar}^{\text{F}_4}$	Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat	dmpm	1,2-Bis(dimethylphosphino)methan
ber.	berechnet	dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
br	breit	dppm	1,1-Bis(diphenylphosphino)methan
btmsa	Bis(trimethylsilyl)acetylen	dq	Dublett von Quartetts
bzw.	beziehungsweise	Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl-
$C_7H_7$	Cycloheptatrienyl-Kation	$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
ca.	circa	EBTHI	<i>rac</i> -1,2-Ethylen-1,1'-bis( $\eta^5$ -tetrahydro-indenyl)
cAAC	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden	Eind	1,1,3,3,5,5,7,7-Octaethyl-( <i>S</i> )-hydrindacen-4-yl
cAACs	cyclische Alkyl(amino)carbene	$E_{\text{pa}}$	anodisches Peakpotential
$\text{cm}^{-1}$	inverse Zentimeter	$E_{\text{pk}}$	kathodisches Peakpotential
CO	Kohlenstoffmonoxid	ESR	Elektronenspinresonanz
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid	Et	Ethyl
Cp	Cyclopentadienyl-Anion	Et <sub>2</sub> O	Diethylether
Cp*	Pentamethyl Cyclopentadienyl-Anion	eV	Electronenvolt
		exp.	experimentell

Fc	Ferrocen	L	Liter
FLP	Frustrated Lewis pair	LIFDI	Liquid Injection Field Desorption/Ionization
FT	Fourier-Transformation		
Fur <sup>Me</sup>	5-methyl-2-furanyl	LM	Lösungsmittel
G	Gauß	Lsm.	Lösungsmittel
gef.	gefunden	LUMO	Lowest Unoccupied Molecular
<i>g</i> <sub>iso</sub>	isotroper <i>g</i> -Wert	m	Meter
HBCat	Catecholboran	m	Multiplett
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	Me	Methyl-
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie	MeOTf	Methyltrifluormethylsulfonat
HV	Hochvakuum (10 <sup>-3</sup> mbar)	Mes	2,4,6-Trimethylphenyl-
Hz	Hertz	mL	Milliliter
IDep	1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)imidazol-2-yliden	mol	Mol
IDip	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden	mV	Millivolt
IDippiPr	3-(2,6-diisopropylphenyl)-1-isopropylimidazol-2-yliden	N	Newton
iPr	1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden	n. beob.	nicht beobachtet
iPr <sup>Me</sup>	1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden	NaHMDS	Natrium-Bis(trimethylsilyl)amid
IMe	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden	NaNaph	Natriumnaphthalid
IMe <sup>Me</sup>	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden	nbe	Norbornen
IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden	<i>n</i> Bu	<i>n</i> Butyl-
<i>i</i> Pr	<i>Isopropyl</i> -	NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
IR	Infrarot	nm	Nanometer
J	Joule	NMR	Nuclear magnetic resonance
<i>J</i>	Kopplungskonstante	∅	Durchschnitt
kcal	Kilocalorie	o, m, p	ortho, meta, para
L	Lewis-Base	OTf	Trifluormethylsulfonsäure-Anion
		OTs	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure-Anion
		Ph	Phenyl-
		ppm	parts per million
		py	Pyridin
		q	quartär

RT	Raumtemperatur	u. a.	unter anderem
s	Singulett	unb.	unbestimmt
s, br	Singulett, breit	UV/Vis	Ultraviolett/Sichtbar
s, min, h, d, w	Sekunden, Minuten, Stunden, Tage, Wochen	V	Volt
sept	Septett	vgl.	vergleiche
SIDep	1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)- 4,5-dihydroimidazol-2- yliden	Vin <sup>tBuMe</sup>	Z-4,4-Dimethylpent-2-enyl
SIDepMes	1-(2,6-Diethylphenyl)-3- mesityl-4,5-dihydro- imidazol-2-yliden	VT	variable Temperatur
SIDip	1,3-Bis(2,6-diisopropyl- phenyl)-4,5-dihydro- imidazol-2-yliden	$\delta$	chemische Verschiebung
SIDippMes	1-(2,6-Diisopropylphenyl)- 3-mesityl-4,5-dihydro- imidazol-2-yliden	$\lambda$	Wellenlänge
SIMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethyl- phenyl)-4,5-dihydro- imidazol-2-yliden	$\lambda_{\max}$	Globales Absorptions- maximum
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital		
t	Triplett		
tBu	tert-Butyl-		
td	Triplett von Dubletts		
Temp.	Temperatur		
TEP	Tolman Electronic Parameter		
THF	Tetrahydrofuran		
Thi	2-Thienyl		
Thi <sup>BMes2</sup>	5-Dimesitylboran-2-thienyl		
Thi <sup>FBMes2</sup>	5-Bis(2,4,6-Trifluormethyl- phenyl)boran-2-thienyl		
Thi <sup>TMS</sup>	5-Tri-methylsilyl-2-thienyl		
TMS	Trimethylsilyl		
Trip	2,4,6-Triisopropylphenyl		
TS	Übergangszustand		
tt	Triplett von Triplets		

<b>I. Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1 Tetrahalogendiborane(4) .....	1
1.2 <i>N</i> -heterocyclische Carbene und cyclische Alkyl(amino)carbene .....	3
1.3 Neutrale, homodinukleare E–E-Mehrfachbindungssysteme .....	6
1.4 Geladene Systeme mit B–B-Mehrfachbindungscharakter .....	9
1.5 Neutrale B–B-Mehrfachbindungen.....	12
1.6 Reaktivität neutraler Diborene .....	22
1.6.1 Diborene als Reduktionsmittel.....	22
1.6.2 Aktivierung von H–E- und B–B-Bindungen .....	24
1.6.3 Koordinationschemie .....	28
1.6.4 Aktivierung kleiner Moleküle.....	31
1.6.5 Cycloadditionen .....	33
1.6.6 Transferhydrierung .....	35
<b>II. Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>37</b>
2.1 Synthese und Charakterisierung neuartiger Diborene .....	37
2.1.1 Darstellung der B <sub>2</sub> X <sub>4</sub> -Basenaddukte.....	37
2.1.2 Reduktion der B <sub>2</sub> X <sub>4</sub> -Basenaddukte.....	46
Reduktionsversuche der asymmetrischen B <sub>2</sub> X <sub>4</sub> -Basenaddukte .....	46
Reduktion der B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (NHC) <sub>2</sub> -Addukte .....	51
Darstellung von B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (IDip) <sub>2</sub> ( <b>129</b> ) und B <sub>2</sub> I <sub>2</sub> (IDip) <sub>2</sub> ( <b>130</b> ) .....	60
2.2 Reaktivitätsstudien von 1,2-Dihalogendiborenen.....	67
2.2.1 Allgemeine Reaktivität .....	67
2.2.2 Reaktivität gegenüber CO <sub>2</sub> .....	68
2.2.3 Oxidationsreaktionen zu Radikalkationen .....	85
2.2.4 Reaktivität gegenüber elementarer Chalkogenen .....	95
2.2.5 Reaktivität gegenüber heteroaromatischen Stickstoffbasen .....	108



<b>III. Zusammenfassung .....</b>	<b>125</b>
<b>IV. Summary.....</b>	<b>132</b>
<b>V. Experimenteller Teil.....</b>	<b>139</b>
5.1 Arbeitsmethoden .....	139
5.2 Analytik.....	139
5.3 Ausgangsverbindungen .....	141
5.3 Präparative Synthesen .....	142
5.3.1 Darstellung der B <sub>2</sub> X <sub>4</sub> -Basenaddukte.....	142
Darstellung von B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (IDip) <sub>2</sub> ( <b>108</b> ) .....	142
Darstellung von B <sub>2</sub> I <sub>4</sub> (IDip) <sub>2</sub> ( <b>109</b> ).....	143
Darstellung von B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (SIDepMes) <sub>2</sub> ( <b>107</b> ) .....	143
Versuche zur Darstellung asymmetrischer Addukte .....	144
5.3.2 Reduktionsversuche der B <sub>2</sub> X <sub>4</sub> -Basenaddukte .....	147
Versuche zur Reduktion asymmetrischer Addukte.....	147
Darstellung von B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (IDip) <sub>2</sub> ( <b>129</b> ) .....	148
Darstellung von B <sub>2</sub> I <sub>2</sub> (IDip) <sub>2</sub> ( <b>130</b> ).....	149
Darstellung von B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (SIDep) <sub>2</sub> ( <b>125</b> ) .....	149
Darstellung von B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (IMes) <sub>2</sub> ( <b>126</b> ) .....	150
Darstellung von B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (SIDippMes) <sub>2</sub> ( <b>127</b> ).....	151
Darstellung von B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (SIDepMes) <sub>2</sub> ( <b>128</b> ) .....	151
5.3.3 Reaktivität gegenüber CO <sub>2</sub> .....	152
Darstellung von B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (IDip) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ( <b>131a</b> ) .....	152
Darstellung von B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (IDip) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ( <b>132a</b> ) .....	153
Darstellung von B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (IDip) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ( <b>132b</b> ).....	154
Darstellung von B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (IDep) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ( <b>133b</b> ) .....	155
Darstellung von B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (IMes) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ( <b>134b</b> ).....	155

Darstellung von $B_2Br_2(IDip)_2CO_2Me$ ( <b>137</b> ).....	156
5.3.4 Oxidationsreaktionen zu Radikalkationen .....	156
Darstellung von $[B_2Br_2(IDip)_2][BAr^F_4]$ ( <b>138</b> ).....	156
Darstellung von $[B_2Br_2(IDep)_2][BAr^F_4]$ ( <b>139</b> ) .....	157
Darstellung von $[B_2Br_2(SIDip)_2][BAr^F_4]$ ( <b>140</b> ).....	158
Darstellung von $[B_2Br_2(SIDep)_2][BAr^F_4]$ ( <b>141</b> ) .....	158
Darstellung von $[B_2Br_2(IMes)_2][BAr^F_4]$ ( <b>142</b> ) .....	159
Darstellung von $[B_2Br_2(SIDepMes)_2][BAr^F_4]$ ( <b>143</b> ) .....	159
5.3.5 Reaktivität gegenüber elementarer Chalkogenen .....	160
Darstellung von $B_2SBr_2(IDip)_2$ ( <b>144</b> ).....	160
Darstellung von $B_2SBr_2(IDep)_2$ ( <b>145</b> ) .....	160
Darstellung von $B_2SBr_2(SIDip)_2$ ( <b>146</b> ) .....	161
Darstellung von $B_2SBr_2(SIDep)_2$ ( <b>147</b> ).....	162
Darstellung von $B_2SeBr_2(IDip)_2$ ( <b>148</b> ).....	162
Darstellung von $[B_2SeBr_2(IDep)_2][Br]$ ( <b>149</b> ) .....	163
Darstellung von $B_2SeBr_2(SIDip)_2$ ( <b>150</b> ).....	163
Darstellung von $B_2SeBr_2(SIDep)_2$ ( <b>151</b> ) .....	164
5.3.6 Reaktivität gegenüber heteroaromatischen Stickstoffbasen .....	165
Darstellung von $[B_2Br(py)(IDip)_2][Br]$ ( <b>154</b> ) .....	165
Darstellung von $[B_2Br(py)(IDep)_2][Br]$ ( <b>155</b> ).....	166
Darstellung von $[B_2Br(py)(SIDip)_2][Br]$ ( <b>156</b> ) .....	166
Darstellung von $[B_2Br(py)(SIDep)_2][Br]$ ( <b>157</b> ) .....	167
Darstellung von $[B_2Br(py)(IMes)_2][Br]$ ( <b>158</b> ) .....	168
Darstellung von $[B_2(py)_2(SIDep)_2][2Br]$ ( <b>159</b> ) .....	169
Darstellung von $[B_2Br(DMAP)(IDip)_2][Br]$ ( <b>160</b> ).....	169
Darstellung von $[B_2Br(DMAP)(IDep)_2][Br]$ ( <b>161</b> ) .....	170
Darstellung von $[B_2Br(DMAP)(SIDep)_2][Br]$ ( <b>162</b> ).....	171

<b>VI. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>173</b>
<b>VII. Anhang .....</b>	<b>184</b>
7.1 Daten zur Festkörperstrukturbestimmung mittels Röntgenbeugung .....	184
7.2 Anhang zu den Quantenmechanischen Rechnungen .....	197
7.2.1 Quantenchemischer Anhang zu Kapitel 2.1.2.....	197
7.2.2 Quantenchemischer Anhang zu Kapitel 2.2.2.....	197
7.2.3 Quantenchemischer Anhang zu Kapitel 2.2.3.....	198
7.2.4 Quantenchemischer Anhang zu Kapitel 2.2.4.....	198
7.2.5 Quantenchemischer Anhang zu Kapitel 2.2.5.....	198
7.3 Verbindungsübersicht .....	199

## I. Einleitung

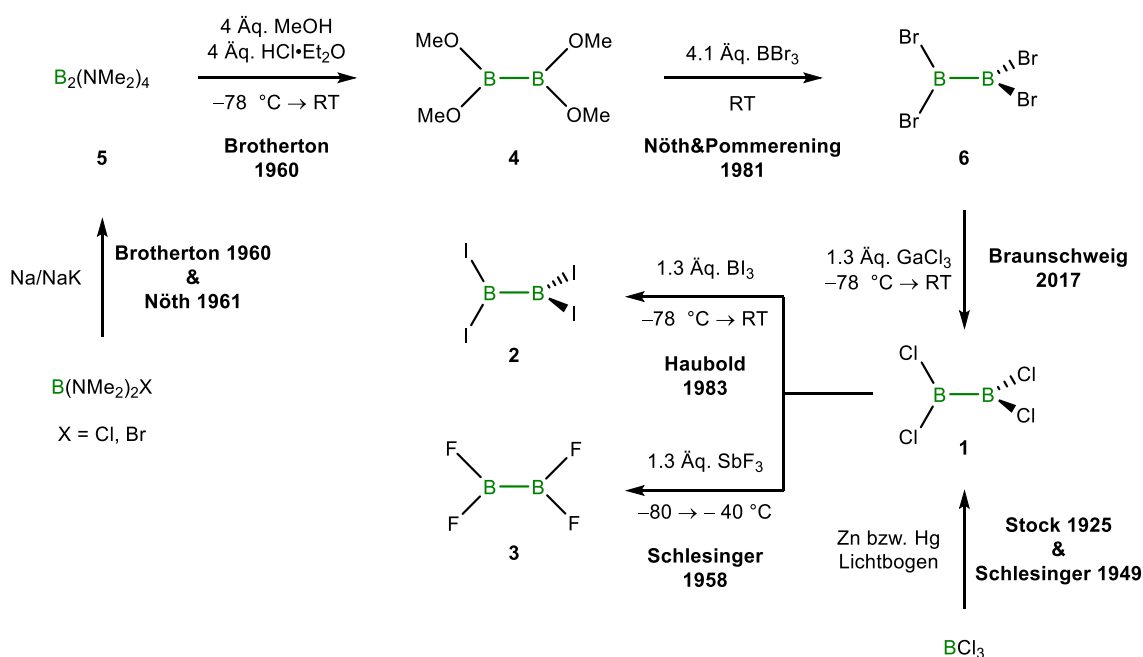
Das Element Bor besitzt in der oberen Erdkruste eine natürliche Häufigkeit von 0.3%, wobei es nie in gediegener Form angetroffen wird. Aufgrund seiner ausgeprägten Sauerstoffaffinität handelt es sich bei den meisten natürlichen Vorkommen des Elementes um Sauerstoffverbindungen des Bors in Form von Borsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) oder deren Salze (Borate). Die wichtigsten Bormineralien sind Kernit  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und Borax  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , wobei große Lagerstätten in Kalifornien, der Türkei und in Argentinien zu finden sind. Bor wurde 1808 von *Gay-Lussac* und *Jacques Thenard* in Frankreich sowie zeitgleich und unabhängig von *Sir Humphrey Davy* in England durch Reduktion von Borsäure mit Kalium entdeckt. Verwendung findet das Element Bor u. a. in der Glas- und Keramikindustrie, als wichtiger Bestandteil von Halbleitermaterialien, in der chemischen Industrie und der Raumfahrttechnik, als Moderator in Kernreaktoren (vor allem das  $^{10}\text{B}$ -Isotop), als auch in pyrotechnischen Mischungen und Raketentreibstoffen.<sup>[1]</sup>

Sowohl in natürlichen vorkommenden Verbindungen, als auch in synthetischen Materialien ist die geläufigste Oxidationsstufe des Bors +3. In einer neutralen, dreifach koordinierten Borverbindung resultiert daraus eine teilweise gefüllte Valenz des Elements, welche wiederum die damit einhergehende Lewis-Acidität erklärt. Die Chemie von borhaltigen Verbindungen wird deswegen maßgeblich durch den intrinsischen Elektronenmangel des Elements geprägt.<sup>[2-3]</sup>

### 1.1 Tetrahalogendiborane(4)

Auf dem Gebiet der Tetrahalogendiborane(4) konnte 1925 durch *Stock* erstmals das elektronenpräzise Tetrachlordiboran(4) (**1**) dargestellt werden (Schema 1, unten rechts).<sup>[4]</sup> Die Synthese erfolgte in einer speziellen Apparatur, bei der im Lichtbogen an einer Zinkelektrode flüssiges  $\text{BCl}_3$  zu **1** reduziert wurde. Bedingt durch die harschen und unselektiven Reaktionsbedingungen konnte **1** jedoch nur als Nebenprodukt nachgewiesen werden.<sup>[4]</sup> Wesentlich bessere Ausbeuten lieferten die Versuche von *Schlesinger* im Jahr 1949.<sup>[5]</sup> Zwar wurde erneut elektrischer Strom zur Reduktion eingesetzt, jedoch konnten die experimentellen Parameter so gewählt werden, dass eine konstante Glimmentladung zwischen zwei Quecksilberelektroden ausgebildet wurde und die Isolierung wesentlich größerer Mengen an **1** möglich waren.<sup>[5]</sup> Im gleichen Jahr berichtete *Schumb* von der erfolgreichen Synthese von Tetraioddiboran(4) (**2**) durch Reduktion von  $\text{BI}_3$  in einer Hochfrequenzentladung in der Gasphase.<sup>[6]</sup> Ein weiteres Beispiel für eine ähnliche Synthesestrategie ist von *Timms* zu nennen, wobei es 1966 gelang, bei  $2000\text{ °C}$   $\text{BF}_3$

über elementares Bor zu leiten und dabei nennenswerte Mengen an Tetrafluordiboran(4) (**3**) zu isolieren.<sup>[7]</sup> Sechs Jahre später veröffentlichte die gleichen Arbeitsgruppe eine weitere Hochenergiesynthese für **1**, bei der BCl<sub>3</sub> in der Gasphase durch verdampftes, elementares Kupfer zu **1** reduziert werden konnte.<sup>[8]</sup> Alle vorgestellten Darstellungsmethoden für Tetrahalogendiborane(4)-Verbindungen setzten jedoch eine spezielle Syntheseapparatur und drastische Bedingungen voraus, die die weiterführende Untersuchung deutlich erschweren.



Schema 1: Synthese von Tetrachlordiboran(4) (**1**, unten rechts) und nasschemischer Zugang zu den Tetrahalogendiboranen(4) **1-3**, **6**.

Die Synthesemethoden zur Darstellung von Tetrahalogendiborane(4) in aufwändig gefertigten Spezialapparaturen wurden in der modernen Chemie von nasschemischen Umsetzungen verdrängt. Vorarbeiten dazu wurden bereits 1937 durch *Wiberg* und *Ruschmann* geleistet. Ihnen gelang es, in einer *Wurtz-Fittig*-artigen Reaktion, das Monoboran B(OMe)<sub>2</sub>Cl mit Natriumamalgam zum Tetramethoxydiboran(4) (**4**) zu kuppeln.<sup>[9-11]</sup> In den Jahren 1960 bzw. 1961 konnten *Brotherton* bzw. *Nöth* das Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) (**5**) durch reduktive Kupplung von Bis(dimethylamino)halogenboranen mit Natrium bzw. einer Natrium/Kalium-Legierung darstellen (Schema 1, links).<sup>[12-13]</sup> Dieses wurde wiederum von *Brotherton* genutzt, um in einer sauren Alkoholyse **4** zu synthetisieren, wobei der Arbeitsgruppe um *Nöth* 1981 die nasschemische Umsetzung von **4** mit einem Überschuss an BBr<sub>3</sub> zum Tetrabromdiboran(4) (**6**) gelang.<sup>[14-15]</sup> Ausgehend von **1** konnte *Schlesinger* bereits 1958 zeigen, dass **3** leicht durch nasschemische Methoden zugänglich ist (Schema 1, unten Mitte), wobei es *Haubold* 1983 gelang, durch Umsetzung von **1** mit BI<sub>3</sub> das B<sub>2</sub>I<sub>4</sub> (**2**) darzustellen (Schema 1, Mitte).<sup>[16-17]</sup> Die

verbleibende Reaktion, um alle Tetrahalogenidboran(4) miteinander zu verbinden, wurde schlussendlich 2017 von *Braunschweig* veröffentlicht. Hierbei konnte **6** mit  $\text{GaCl}_3$  zu **1** umgesetzt werden, wodurch es erstmals möglich war, alle Tetrahalogenidborane(4) ausgehend von käuflichen Grundchemikalien darzustellen.<sup>[18]</sup> Obwohl die ersten Erkenntnisse bereits vor fast 100 Jahren erlangt wurden, ist diese Substanzklasse nach wie vor Bestandteil aktueller Forschungen. So konnte erst 2019 die Festkörperstruktur von **2** durch *Braunschweig* und Mitarbeitern vollständig aufgeklärt werden, wobei die von *Haubold* vorhergesagte  $D_{2d}$ -Symmetrie bestätigt wurde. Zwar ist für alle  $\text{B}_2\text{X}_4$ -Verbindungen die  $D_{2h}$ -Geometrie ebenfalls möglich, jedoch wird diese nur von  $\text{B}_2\text{F}_4$  in allen Aggregatzuständen eingenommen.<sup>[19-20]</sup> Die  $\text{B}_2\text{X}_4$ -Verbindungen bilden u.a. die Grundlage für die Forschung an niedervalenten B–B-Mehrfachbindungen.<sup>[21-27]</sup>

## 1.2 N-heterocyclische Carbene und cyclische Alkyl(amino)carbene

Die Verbindungsklasse der Carbene beschreibt allgemein Substanzen mit einem zweiwertigen Kohlenstoffatom, das ein Elektronensextett aufweist und eine dementsprechend hohe Reaktivität besitzt. Gerade in den letzten Jahrzehnten konnte diese Substanzklasse ein sehr breites Anwendungsspektrum erlangen, weswegen an dieser Stelle jedoch nur ein grober Überblick gegeben wird.<sup>[28-30]</sup>

Erste Versuche der Carbenarstellung lassen sich auf das Jahr 1835 zurückdatieren, wobei vor allem die Arbeiten von *Dumas* zu nennen sind.<sup>[31]</sup> Er erkannte, dass sich Methanol formal aus dem einfachsten Carben, dem Methylencarben und ein Äquivalent Wasser zusammensetzt. Demnach sollte es durch Dehydratisierung von Methanol möglich sein, das Methylencarben zu erhalten.<sup>[32]</sup> Aufgrund der damals begrenzten technischen Möglichkeiten konnte das hochreaktive Teilchen jedoch nicht isoliert werden. Erst 1960 erlangte die Carbenchemie durch Arbeiten von *Wanzlick* erneutes Interesse, bei denen er durch  $\alpha$ -Eliminierung von Chloroform ein Diphenyldihydroimidazol-2-yliden dargestellt haben wollte.<sup>[33]</sup> Eine Isolation des freien Carbens scheiterte jedoch, wobei auf Grundlage von Molekulargewichtsbestimmungen ein Gleichgewicht zwischen freiem Carben und seinem Dimer postuliert wurde. Dieses *Wanzlick*-Gleichgewicht wurde in den folgenden Jahren teils kontrovers diskutiert, bevor es letztendlich durch Arbeiten u.a. von *Hahn* und *Denk* aus den Jahren 2000 und 2007 bestätigt werden konnte.<sup>[34-36]</sup> Wenn auch nicht in freier Form isolierbar, gelang es *Wanzlick* und *Öfele* in den 1960er Jahren, erste Übergangsmetall-Carben-Komplexe zu synthetisieren und zu charakterisieren.<sup>[37-38]</sup> Erste Veröffentlichungen eines freien Carbens sind 1989 von *Bertrand*

zu nennen,<sup>[39]</sup> wobei das erste in freier Form strukturell charakterisierte Carben 1991 durch die Arbeitsgruppe um *Arduengo* publiziert wurde. Hierbei konnte durch sterisch sehr anspruchsvolle Adamantyl-Gruppen das Carbenzentrum effektiv kinetisch stabilisiert werden, was dessen Isolierung ermöglichte.<sup>[40]</sup>

Allgemein lassen sich Carbene in Abhängigkeit von ihrem Grundzustand in Singulett und Triplett unterscheiden, wobei jeweils die Situation des zweiwertigen Carbenkohlenstoffatoms beschrieben wird (Abbildung 1-I). Bedingt durch die Zweifachsubstitution des Kohlenstoffatoms wird je nach Geometrie und elektronischer Eigenschaften der Kohlenstoffgebundenen Reste eine  $sp$ - bzw. eine  $sp^2$ -Hybridisierung des Carbenzentrums beobachtet. Die  $sp$ -Hybridisierung wird bevorzugt von offenen Systemen mit kleinen Kohlenstoffsubstituenten eingenommen, die keine  $\pi$ -Donation von Elektronendichte der gebundenen Reste zum Carbenzentrum ermöglichen und ausgeprägte  $\sigma$ -Donation zeigen. Hierdurch wird ein Triplett-Grundzustand erreicht und ein hochreaktives Carbenzentrum erzeugt. Im Gegensatz dazu ist es möglich, das Carbenkohlenstoffatom in ein Ringsystem einzubetten und mit  $\sigma$ -akzeptierenden Substituenten, die gleichzeitig  $\pi$ -Elektronendichte in das leere  $p_z$ -Orbital am Kohlenstoffatom donieren, einen Singulett-Grundzustand zu forcieren. Nach diesem Prinzip sind die NHCs (*N*-heterocyclische Carbene) bzw. cAACs (cyclische Alkyl(amino)carbene) aufgebaut (Abbildung 1-II).<sup>[29,41-42]</sup>

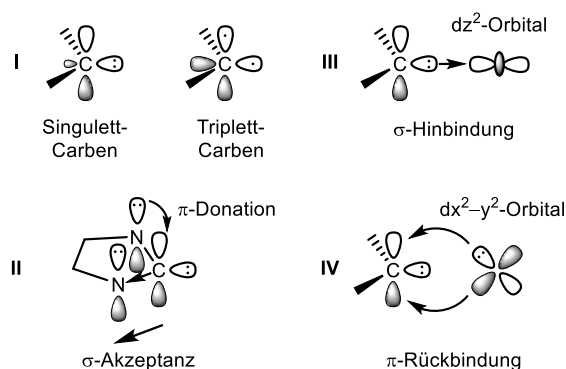


Abbildung 1: **I:** Schematische Darstellung eines Singulett- und Triplett-Carbens. **II:** Elektronische Situation innerhalb eines NHCs.  $\sigma$ -Hin- (**III**) und  $\pi$ -Rückbindung (**IV**) eines Carbenzentrums nach dem DCD-Modell.

Die Wechselwirkung des Carbenzentrums mit einem Zentralatom lässt sich beispielsweise mit dem nach *Dewar*, *Chatt* und *Duncanson* benannten DCD-Modell erklären. Im Falle eines Singulett-Carbens kann das DCD-Modell die synergistische Wirkung der  $\sigma$ -Donation des freien Elektronenpaares am Carbenzentrum in ein leeres Orbital geeigneter Symmetrie am Zentralatom (Abbildung 1-III) sowie die gleichzeitige  $\pi$ -Rückbindung eines besetzten Orbitals mit entsprechender Symmetrie des Zentralatoms (z. B.  $dx^2-y^2$ -Orbital im Falle eines

Übergangsmetallzentrums) in das leere  $p_z$ -Orbital am Carbenkohlenstoff beschreiben (Abbildung 1-IV).<sup>[43-45]</sup> Die Stärke der Wechselwirkung wird somit maßgeblich von den elektronischen Eigenschaften des Carbens beeinflusst, die sich über die Wahl der Carbenkohlenstoff- bzw. Stickstoffsubstituenten, der Ringgröße und den Sättigungsgrad des Ringsystems variieren lassen. So weisen die gesättigten NHCs im Vergleich zu ihren ungesättigten Vertretern eine stärkere  $\sigma$ -Donation bei gleichzeitig gesteigerter  $\pi$ -Akzeptanz auf. Im Falle der cAACs werden diese Eigenschaften nochmals verstärkt; das HOMO der Verbindung ist also deutlich angehoben und gleichzeitig das LUMO abgesenkt (Abbildung 2).<sup>[43-46]</sup>

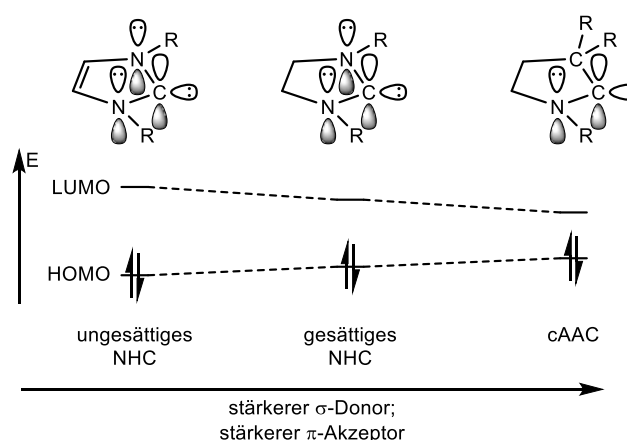


Abbildung 2: Vergleich der schematischen Darstellung der HOMO- (HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital) und LUMO-Energien (LUMO = Lowest Unoccupied Molecular) von ungesättigten bzw. gesättigten NHCs und cAACs.<sup>[47-49]</sup>

Die Bestimmung der elektronischen und sterischen Eigenschaften der Carbene kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Eine Möglichkeit stellt die Bestimmung des nach *Tolman* benannten TEP (TEP = Tolman Electronic Parameter) dar, bei dem durch die relative Verschiebung der  $A_1$ -symmetrischen  $C\equiv O$ -Streckschwingung eines  $[Ni(CO)_3(PR_3)]$  Komplexes indirekt die elektronischen Eigenschaften der gebundenen Base ermittelt werden.<sup>[50]</sup> Ursprünglich wurde diese Methode für die Einordnung von Phosphanen entwickelt, konnte aber Mithilfe anderer Übergangsmetallkomplexe ( $[(NHC)M(CO)_2Cl]$  ( $M = Rh, Ir$ ) und  $[(NHC)Au(CO)]^{0/+}$ ) für NHCs angepasst werden.<sup>[51-53]</sup> Eine Alternative dazu stellt die Bestimmung der  $^{77}Se$ -NMR-Verschiebung und der  $^{77}Se$ - $^{13}C$ -NMR-Kopplungskonstanten von NHC-Selen-Addukten dar, wobei die  $^{31}P$ -NMR-Verschiebung von NHC-Phenylphosphiniden-Addukten ebenfalls als Indikator eingesetzt werden kann.<sup>[54-55]</sup> Die sterischen Eigenschaften der Carbene lassen sich u. a. anhand des  $\%V_{bur}$  ( $\%V_{bur}$  = percent buried Volume) abschätzen. Bei dieser Methode wird um ein Metallfragment eine idealisierte Sphäre in einem Abstand von



2.00 Å angenähert und das Volumen des gebundenen Carbens als Teil der Sphäre berechnet.<sup>[30,56-59]</sup>

Eines der prominentesten Beispiele für einen NHC-Metallkomplex, der die besonderen Eigenschaften der NHCs im Vergleich zu anderen Liganden verdeutlicht, ist der von *Grubbs* und Mitarbeitern entwickelte Methathesekatalysator, wofür er zusammen mit *Chauvin* und *Schrock* 2005 den Nobelpreis für Chemie erhalten hat.<sup>[60]</sup> Hierbei konnte die Aktivität und die Widerstandsfähigkeit eines Rutheniumkatalysators durch die Substitution eines Phosphans gegen ein NHC wesentlich gesteigert werden.<sup>[61-63]</sup> Doch nicht nur Übergangsmetallkomplexe profitieren von den Eigenschaften der Carbene. Auf dem Themengebiet der Hauptgruppenchemie konnten durch die Verwendung von NHCs und cAACs neue, niedervalente Hauptgruppenelementverbindungen realisiert werden. So war es beispielsweise der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* möglich, eine Beryllium(0)-Spezies durch Carbene zu stabilisieren.<sup>[64]</sup> Die Arbeitsgruppe um *Bertrand* konnte cAACs u. a. dazu einsetzen, kleine Moleküle wie Wasserstoff oder Kohlenstoffmonoxid zu aktivieren.<sup>[65-68]</sup> Als weitere Beispiele sind Arbeiten von *Gabbai* zu nennen, die Carben-stabilisierte Dimesitylboreniumkationen und neutrale, Bor-zentrierte Radikale behandeln.<sup>[69]</sup> Neben der Stabilisierung von einzelnen Kohlenstoff(0)-Atomen durch NHCs gelang es ebenso, cAAC-stabilisierte Borylene zu synthetisieren und zu charakterisieren, was die Fähigkeit der Carbene als Stabilitätsfaktor für die Darstellung von niedervalenten Hauptgruppenelementen weiter verdeutlicht.<sup>[70-71]</sup>

### 1.3 Neutrale, homodinukleare E–E-Mehrfachbindungssysteme

Trotz der Fülle an verschiedenartigen Metallen, Halbmetallen und Nichtmetallen im Periodensystem der Elemente (PSE) ist die Fähigkeit, neutrale, homodinukleare Mehrfachbindungen unter Normalbedingungen auszubilden, nur einer geringen Anzahl an Elementen vorbehalten. Als wichtigste Vertreter sind vor allem die leichten Elemente der 14., 15. und 16. Gruppe zu nennen. So besitzt beispielsweise das Ethen, als einfachstes Alken, eine C=C-Doppelbindung und ist wegen seiner natürlichen Vorkommen u. a. als Pflanzenbotenstoff und den großindustriellen Anwendungsgebieten ein wichtiger Baustein der modernen Synthesechemie.<sup>[72-75]</sup> Die Stammverbindung der Alkine, das Ethin, hat im Gegensatz dazu keine natürlichen irdischen Vorkommnisse und wird maßgeblich durch Hochtemperaturpyrolyse von Erdöl oder Erdgas gewonnen, stellt aber ebenfalls einen wichtigen C<sub>2</sub>-Baustein in der chemischen Industrie dar.<sup>[76]</sup> Als weitere Beispiele für natürliche homodinukleare Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen sind vor allem die diatomaren Gase

Distickstoff und Disauerstoff zu nennen, denen als Hauptbestandteile der Atemluft besondere Bedeutung zu Teil wird. Disauerstoff stellt in diesem Zusammenhang eine Besonderheit dar, da es einerseits durch seine paramagnetischen Eigenschaften einen Triplett-Grundzustand nahelegt und andererseits eine hohe O=O-Dissoziationsenergie von 498.3 kJ/mol aufweist, die mit dem kurzen O=O-Atomabstand von 1.2074 Å für eine Doppelbindung spricht.<sup>[77]</sup> Demgegenüber ist die Inertheit von Distickstoff maßgeblich auf die starke Dreifachbindung zwischen den Atomen und der daraus abgeleiteten hohen Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von ca. 950 kJ/mol zurückzuführen, wodurch es u. a. als Schutzgas einsetzbar ist.<sup>[1]</sup> Zusätzliche Beispiele für N=N-Doppelbindungen lassen sich in Form von Azofarbstoffen und Azidfunktionen finden.<sup>[78-79]</sup>

Ein genereller Trend im PSE, ist die Abnahme der homodinuklearen Mehrfachbindungsstärke innerhalb einer Gruppe von oben nach unten. Dieser Befund wird hauptsächlich durch die verminderte Neigung zur Hybridisierung mit steigender Ordnungszahl des Elements verursacht, was Verbindungen der höheren Homologen der 13. und 14. Hauptgruppe thermodynamisch instabil in Bezug auf die Oligomerisierung macht.<sup>[1]</sup> Ein probates Mittel, um diesem Trend entgegenzuwirken, stellt die thermodynamische und kinetische Stabilisierung dar, wobei die Entwicklungen der letzten Jahrzehnte zwei Konzepte verfolgen: Einerseits die Basen-freie Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten, andererseits die Stabilisierung von E-E-Mehrfachbindungen durch sterisch anspruchsvolle Lewis-Basen. Erste Erfolge für Gruppe 14 konnten beispielsweise 1976 *Lappert* und *Thomas* mit der Synthese von Distannenen, durch die kinetische Stabilisierung mittels sterisch anspruchsvoller Reste erzielen (Abbildung 3, Mitte links).<sup>[80-81]</sup> Einige Jahre später gelang es *West* die erste Si=Si-Doppelbindung in Form eines Tetramesityldisilens (Mesityl = Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl) darzustellen,<sup>[82-83]</sup> und mit den Erfolgen von *Lappert* und *Masamune* aus dem Jahr 1984 wurden die ersten Digermene veröffentlicht.<sup>[84-85]</sup> Die 14. Hauptgruppe konnte schließlich 1998 und 1999 durch Arbeiten von *Weidenbruch* bzw. von *Klinkhammer*, *Fässler* und *Grützmacher* mit den dargestellten Diplumbenen vervollständigt werden (Abbildung 3, Mitte).<sup>[86-87]</sup> Neben den Doppelbindungen der schwereren Homologen der Gruppe 14 lag die Erforschung von homodinuklearen Dreifachbindungen dieser Elemente ebenfalls im Fokus wissenschaftlicher Anstrengungen. Maßgebliche Arbeiten wurden von der Arbeitsgruppe um *Power* geleistet, die 2000 das erste Diplumbin darstellen konnten (Abbildung 3, unten).<sup>[88]</sup> Die erwartete starke *trans-bent*-Geometrie des Moleküls spiegelt hierbei den beschriebenen Hybridisierungsdefekt wider. Bereits zwei Jahre später gelang es der gleichen Arbeitsgruppe ein Distannin bzw. ein Digermin

zu synthetisieren.<sup>[89-90]</sup> Abgeschlossen wurden die Dreifachbindungssysteme der 14. Hauptgruppe schließlich 2004 durch die Si≡Si-Dreifachbindung von *Sekiguchi*, die durch mehrfachverzweigte, hochsubstituierte und sterisch anspruchsvolle Reste stabilisiert werden konnte (Abbildung 3, unten).<sup>[91]</sup> Ähnlich ambitioniert gestaltete sich die Darstellung von homodinuklearen E–E-Mehrfachbindungssystemen innerhalb der Gruppe 13. Aus diesem Themengebiet sind erneut grundlegende Arbeiten von *Power* zu nennen, wobei es 2002 und 2005 möglich war, ein Digallen, Diinden und Dithallen zu synthetisieren und zu charakterisieren (Abbildung 3, oben).<sup>[92-94]</sup>

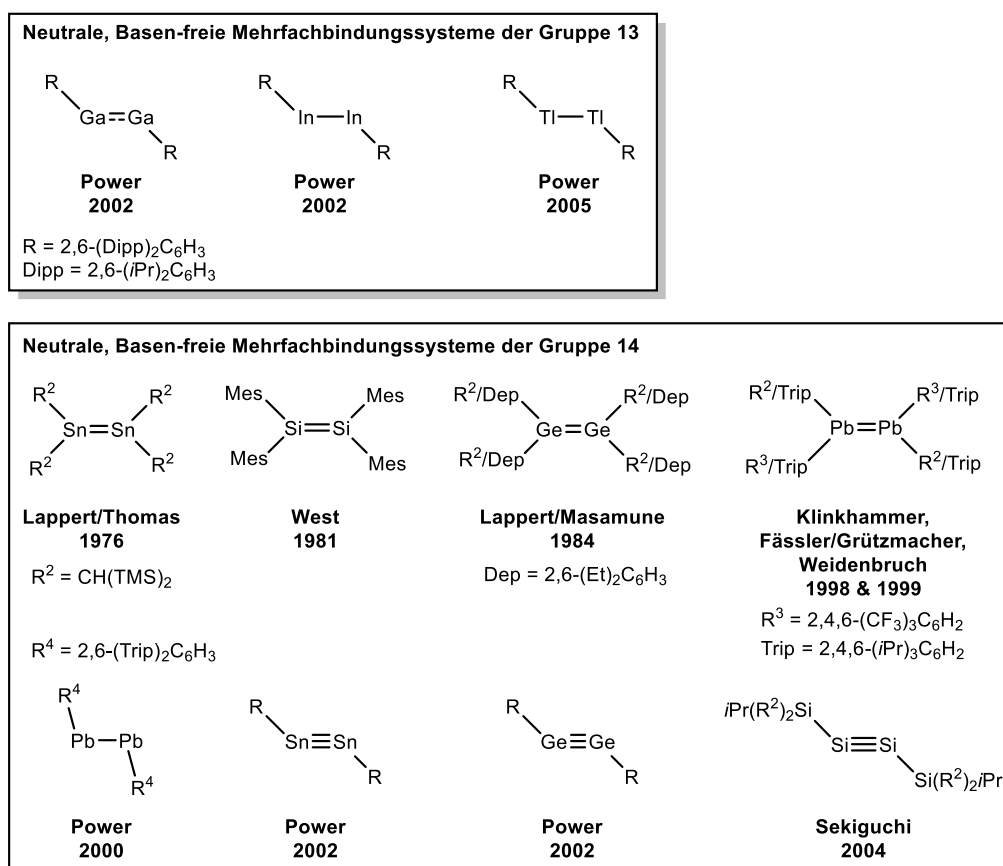


Abbildung 3: Übersicht neutraler und Basen-freier, homodinuklearer E–E-Mehrfachbindungen der 13. und 14. Hauptgruppe.

Gerade durch die neusten Entwicklungen der letzten Jahre im Bereich der stabilen und freien Carbene konnte eine Reihe weiterer niedervalenter, homodinuklearer E–E-Mehrfachbindungssysteme realisiert werden. Die Verwendung von NHCs bzw. cAACs ermöglichte sowohl die thermodynamische, als auch kinetische Stabilisierung von zuvor nicht zugänglichen Mehrfachbindungen der Elemente in der Oxidationsstufe 0.<sup>[40,46,66]</sup> Beispielsweise konnte 2008 die Arbeitsgruppe um *Robinson* eine IDip-stabilisierte (IDip = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-yliden) Si=Si-Doppelbindung realisieren (Abbildung 4, unten).<sup>[95]</sup> Dieses Konzept

wurde 2012 ebenfalls von *Jones* auf ein Distannen übertragen, wobei es möglich war, eine Sn=Sn-Doppelbindung zu generieren (Abbildung 4, unten rechts).<sup>[96]</sup>

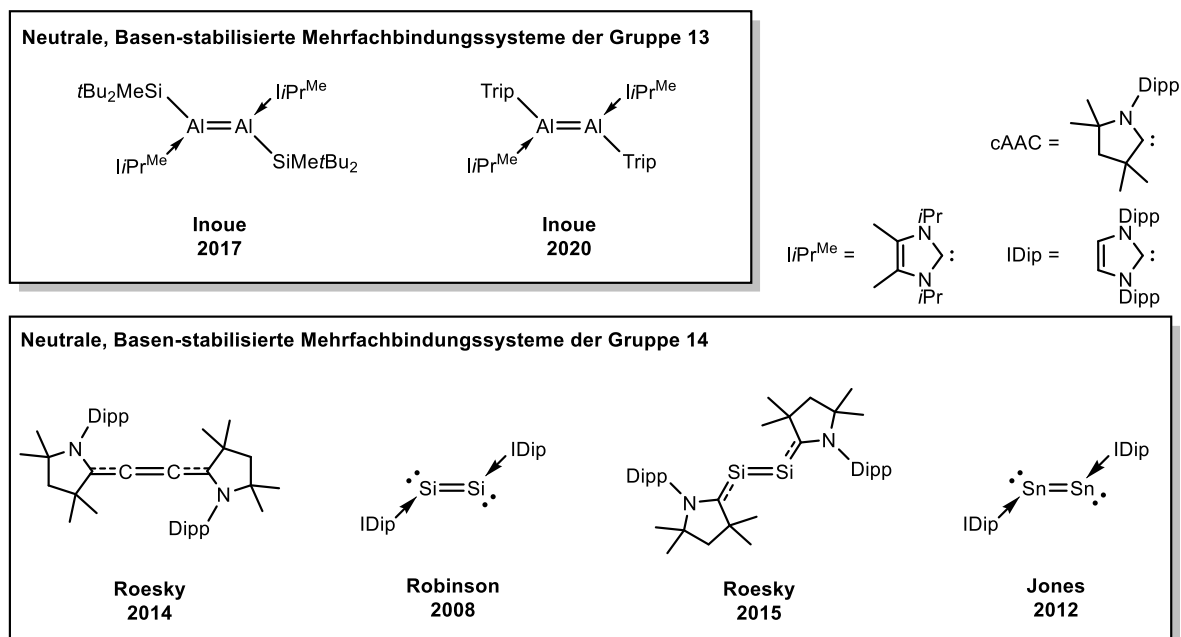


Abbildung 4: Übersicht der neutralen und Basen-stabilisierten, homodinuklearen E-E-Mehrfachbindungen der 13. und 14. Hauptgruppe.

Mit Verwendung von cAAC gelang es *Roesky* des Weiteren 2014/15, ebenfalls eine C=C- bzw. Si=Si-Doppelbindung zu stabilisieren (Abbildung 4, unten).<sup>[97-98]</sup> Ferner konnten erst kürzlich durch die Arbeitsgruppe um *Inoue* 2017 und 2020 zwei neutrale, niedervalente Verbindungen mit einer Al=Al-Doppelbindung vorgestellt werden, wobei die sehr anspruchsvollen Reste Trip (Trip = 2,4,6-Triisopropylphenyl) und Di-*tert*-butylmethylsilyl neben den eingesetzten IDip als zusätzliche kinetische Stabilisierung nötig waren.<sup>[99-100]</sup>

## 1.4 Geladene Systeme mit B–B-Mehrfachbindungscharakter

Unter Berücksichtigung einer idealen  $D_{2h}$ -Symmetrie für das  $B_2H_4$ -Molekül, die Stammverbindung der Diborane(4), können weiterführende Annahmen zu dessen elektronischer Struktur und der Molekülorbitalgeometrie (MO = Molekülorbital) getroffen werden (Abbildung 5).<sup>[23,101-102]</sup> Die zuvor erwähnte  $D_{2d}$ -Symmetrie oder die ebenfalls möglichen  $C_s$ - oder  $C_{2v}$ -Symmetrien sind zwar energetisch um bis zu 19.1 kcal/mol günstiger als die  $D_{2h}$ -Anordnung, werden aber an dieser Stelle nicht näher diskutiert.<sup>[103]</sup> Dadurch ist die Vergleichbarkeit mit dem Ethen-Molekül gewährleistet. Insgesamt besitzt das Diboran(4)-Molekül 10 Valenzelektronen, wobei das HOMO (roter Kasten) antibindenden  $\pi$ -Charakter

aufweist. Orthogonal dazu steht das LUMO (**blauer** Kasten), welches aus je einem vakanten p-Orbitale der Boratome aufgebaut ist und bindende  $\pi$ -Symmetrie besitzt (Abbildung 5). Das LUMO ist im Falle des Ethens mit zwei Elektronen besetzt, wodurch sich für das  $C_2H_4$ -Molekül eine Bindungsordnung von zwei zwischen den Kohlenstoffatomen ergibt. Die Population des LUMO des  $B_2H_4$ -Moleküls mit Elektronen sollte demnach zur Bindungsstärkung zwischen den Boratomen führen, wodurch das hypothetisch gebildete  $B_2H_4^{2-}$ -Molekül isoelektronisch und isoster zum Ethenmolekül wäre und das  $B_2H_4^-$ -Molekül eine Bindungsordnung von 1.5 aufweisen sollte.<sup>[23,47-48,101-102,104-106]</sup>

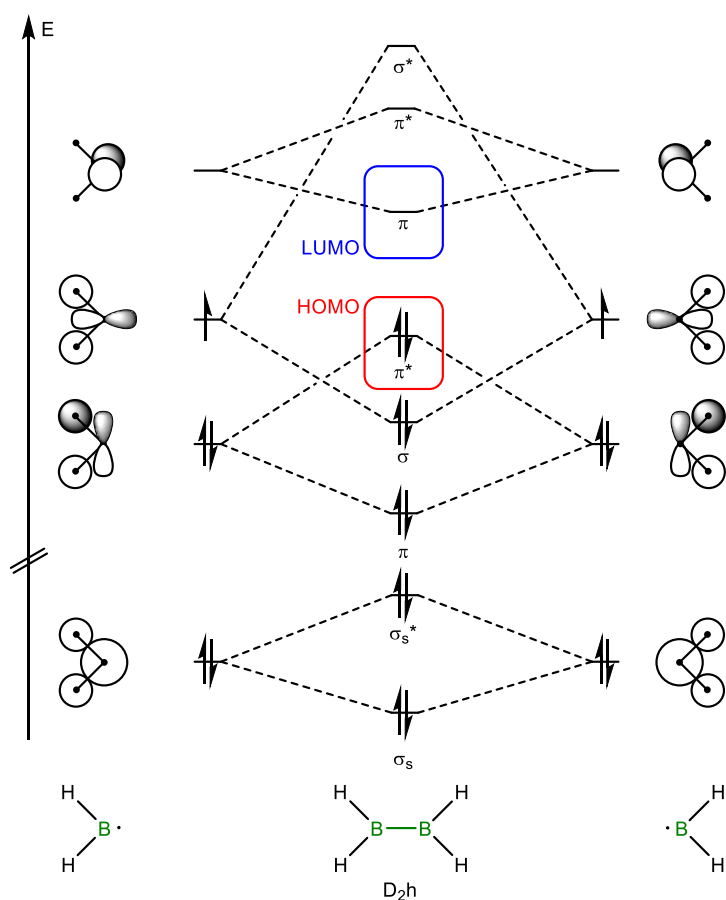


Abbildung 5: Qualitatives Molekülorbitalschema von  $B_2H_4$  mit  $D_{2h}$ -Symmetrie.<sup>[23,47-48,101-102,104-106]</sup>

Erste Versuche homodinukleare Borsysteme mit partiellem Mehrfachbindungscharakter nach dem genannten Prinzip zu synthetisieren, stammen aus dem Jahr 1981 von der Arbeitsgruppe um *Berndt*.<sup>[107]</sup> Hierbei gelang es, durch Einelektronenreduktion, die radikal-anionische Spezies **7** zu synthetisieren und den radikalischen Charakter mittels ESR-Spektroskopie (ESR = Elektronenspinresonanz) nachzuweisen (Abbildung 6, links). Die Bestimmung der Strukturparameter im Festkörper konnte jedoch nicht erfolgen. In den Jahren 1996/97 gelang es *Power* und Mitarbeitern die Festkörperstrukturen der radikal-anionischen Verbindungen **8**

und **9** zu bestimmen, wodurch erstmals direkte Erkenntnisse über die erwartete Bindungsverkürzung durch Population des LUMOs mit Elektronendichte gewonnen wurden (Abbildung 6, Mitte und rechts).<sup>[108-109]</sup> So weisen **8** und **9** (1.636(7) Å bzw. 1.649(11) Å) deutlich kürzere B=B-Bindungsabstände als die Ausgangsverbindungen (1.706(12) Å bzw. 1.724(9) Å) auf, wodurch die vorausgesagte Bindungsordnung von 1.5 anhand von strukturellen Daten bestätigt werden konnte.

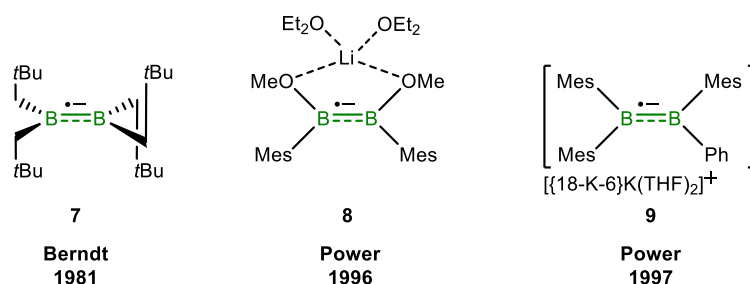
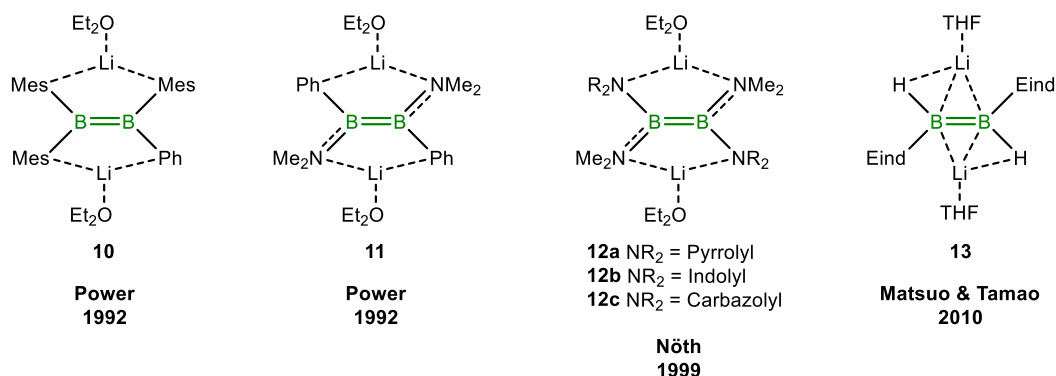


Abbildung 6: Erste radikal-anionische Diboran(4)-Vertreter **7–9** mit einer B=B-Bindungsordnung von 1.5.

Homodinukleare B=B-Mehrfachbindungssysteme waren nicht nur im Fokus experimenteller Forschung, sondern auch Bestandteil theoretischer Arbeiten. *Schleyer* sagte z. B. 1988 eine hohe thermodynamische Stabilität für das Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Molekül voraus.<sup>[110]</sup> Erste experimentelle Erfolge auf diesem Gebiet konnten 1992 von *Power* veröffentlicht werden, wobei es gelang, durch Reduktion geeigneter Diboran(4)-Ausgangsverbindungen mit einem Überschuss an Lithium die Diborendianionen **10** und **11** darzustellen (Abbildung 7, links).<sup>[111-112]</sup>



Eind = 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaethyl-(S)-hydrindacen-4-yl

Abbildung 7: Darstellung ausgewählter dianionischer Diborene-Vertreter **10–13** mit einer formalen B=B-Bindungsordnung von 2.

Einhergehend mit der B=B-Bindungsverkürzung (**10**: 1.636(11) Å, **11**: 1.631(9) Å) im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen (1.706(12) Å und 1.714(4) Å) konnte ebenfalls eine starke Hochfeldverschiebung der <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzen (**10**: δ = 24.7 ppm, **11**: δ = 33.0 ppm) festgestellt werden.<sup>[111-112]</sup> Beide Befunde sprechen für die Ausbildung einer starken

$\pi$ -Wechselwirkung beider Boratome, wobei die B=B-Atomabstände länger ausfallen als zunächst erwartet. Erklärbar ist diese Beobachtung durch die räumliche Nähe zweier negativer Ladungen und die damit verbundenen Coulombabstoßungen, die letztendlich zu einer Bindungselongation der Doppelbindung führen.<sup>[111]</sup> Im Jahr 1999 konnte *Nöth* das Spektrum dieser Verbindungsklasse um drei Vertreter erweitern (Abbildung 7, Mitte).<sup>[113]</sup> Die nach dem gleichen Prinzip dargestellten Pyrrolyl-, Indolyl- und Carbazolyl-substituierten Dianionen **12a-c** weisen mit B=B-Bindungslängen von 1.590(10) Å (**12a**), Ø1.581 Å (**12b**) und Ø1.568 Å (**12c**) jedoch geringfügig kürzere B=B-Atomabstände auf als die vergleichbaren Verbindungen von *Power*.<sup>[113]</sup> Aus der jüngeren Vergangenheit sind Arbeiten von *Matsuo* und *Tamao* zu nennen, die ebenfalls durch doppelte Reduktion einer EindBF<sub>2</sub>-Vorstufe (Eind = 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaethyl-(*S*)-hydrindacen-4-yl) mit Lithium das 1,2-Dihydrodiborendianion **13** isolieren konnten. Hierbei stammen die Bor-gebundenen Wasserstoffatome durch radikalische Abstraktion von den Eind-Gruppen (Abbildung 7, rechts).<sup>[114]</sup> Die sterisch sehr anspruchsvollen Eind-Substituenten überkompensieren sogar die fehlende kinetische Stabilisierung der Wasserstoffatome, wobei sich die strukturellen und spektroskopischen Daten von Verbindung **13** mit einem B=B-Atomabstand von 1.616(4) Å und einer <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz bei  $\delta = 16.5$  ppm mit den bereits diskutierten Parametern von **10–12c** decken.<sup>[114]</sup>

## 1.5 Neutrale B–B-Mehrfachbindungen

Bereits im Jahr 1975 wurde durch theoretische Arbeiten von *Schleyer* und *Pople* das B<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Diboren, die Stammverbindung der Diborene, näher untersucht und eine lineare D<sub>∞h</sub>-Symmetrie sowie der daraus resultierender Triplett-Grundzustand postuliert.<sup>[20]</sup> Somit wäre das B<sub>2</sub>H<sub>2</sub> isoelektronisch und isoster zu einem Acetylen-Dikation. Unter diesen Voraussetzungen kann das qualitative MO-Schema einer idealen E<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Spezies (E = Element) mit D<sub>∞h</sub>-Symmetrie auf das B<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Teilchen angewendet werden, was die Diskussion dessen elektronischer Eigenschaften ermöglicht. Die prinzipiell ebenfalls mögliche D<sub>2h</sub>-Symmetrie des Diborens soll an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden. Insgesamt besitzt das B<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Diboren 8 Valenzelektronen, die auf 5 Orbitale verteilt werden (Abbildung 8, links).<sup>[102,115]</sup> Hierbei wird die Entartung zweier MOs beobachtet, die aus senkrecht aufeinander stehenden p-Atomorbital der Boratome gebildet werden und jeweils einfach besetzt sind. Diese SOMOs (SOMO = Singly Occupied Molecular Orbital) verdeutlichen direkt den berechneten Triplett-Grundzustand der Verbindung und geben Hinweise darauf, dass das B<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Diboren eine hochreaktive Spezies darstellen sollte.<sup>[48-49,102,104,106,115]</sup>

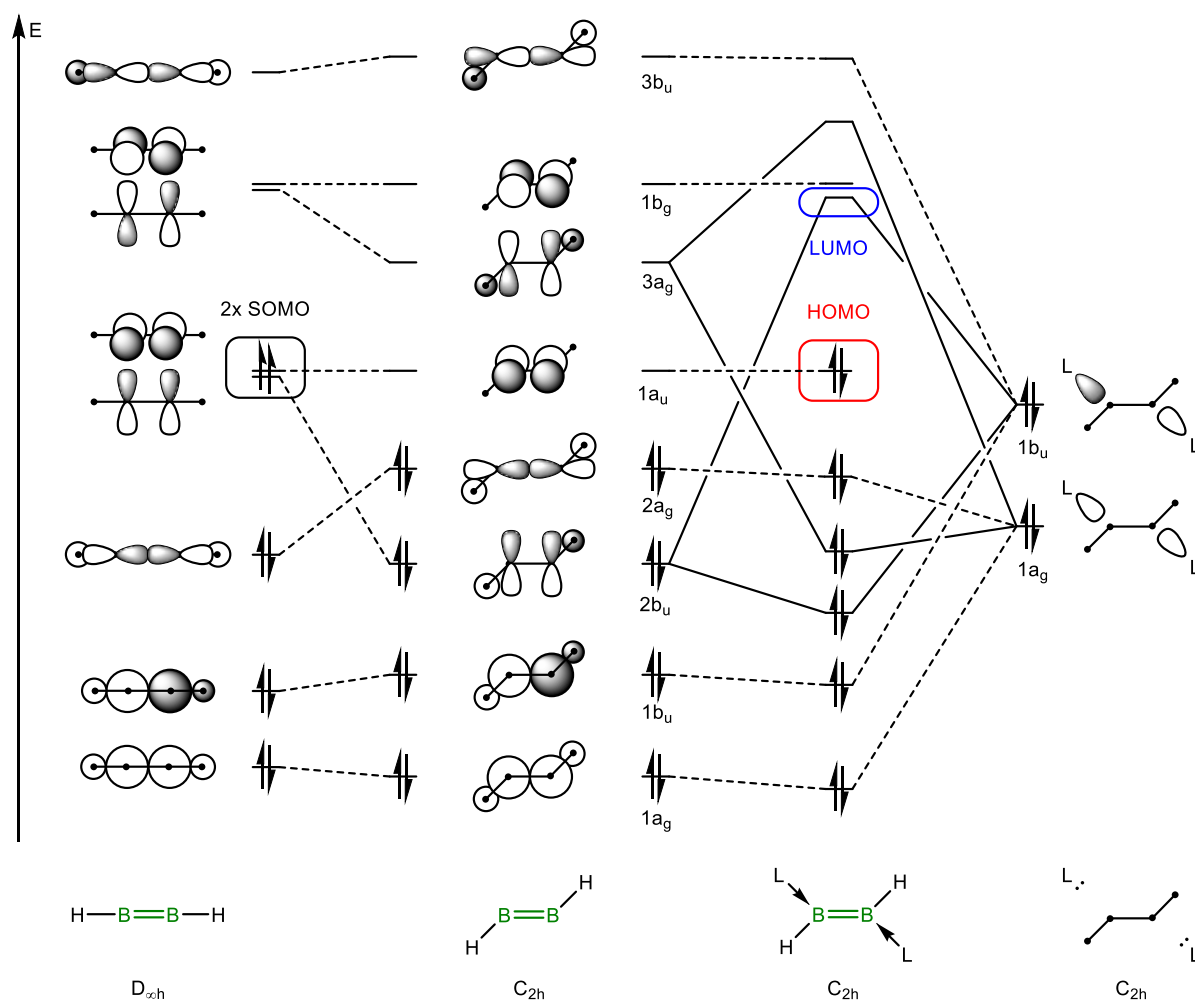
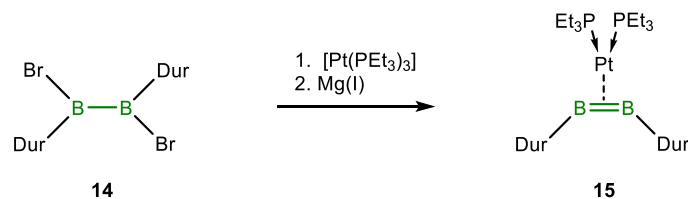


Abbildung 8: Qualitative Molekülorbitalschemata einer  $E_2H_2$ -Spezies in  $D_{\infty h}$ - (links) und  $C_{2h}$ -Symmetrie (Mitte) sowie die Wechselwirkung des  $C_{2h}$ -Strukturmotivs mit zwei Lewis-Basen (L, rechts).<sup>[48-49,102,104,106,115]</sup>

Erste experimentelle Beweise für die Existenz von  $B_2H_2$  konnten daher erst 1994 mittels IR-Spektroskopie durch die Arbeitsgruppe um *Andrews* erbracht werden.<sup>[116]</sup> Hierbei wurde elementares Bor mit einem Laser in einer Wasserstoffatmosphäre verdampft und die Reaktionsprodukte in einer Argon-Matrix bei 25 K abgeschieden. Ein Jahr später gelang *Knight* der zweifelsfreie Beweis für die Synthese des  $B_2H_2$ -Diborens in einer Argon/Neon-Matrix bei 4 K mittels ESR-Spektroskopie, wobei der Triplett-Grundzustand erstmals experimentell bestätigt wurde.<sup>[117]</sup> Aus der jüngeren Vergangenheit sind Arbeiten von *Fischer* und *Mitric* zu nennen, die ebenfalls das  $B_2H_2$ -Molekül durch Umsetzung von  $B_2H_6$  mit atomaren Fluorradikalen synthetisieren und mittels Photoelektronenspektroskopie untersuchen konnten.<sup>[118]</sup> Allen erwähnten Darstellungsmethoden ist die Tatsache gemein, dass es sich um Hochenergiesynthesen handelt, bei der keine größeren Mengen an Diboren dargestellt oder isoliert wurden. Die hohe Reaktivität des  $B_2H_2$ -Diborens ist nicht zuletzt auf den inhärenten Elektronenmangel der Boratome zurückzuführen. Die erste Methode für die nasschemische Darstellung einer  $B_2R_2$ -Einheit in größerem Maßstab konnten von der Arbeitsgruppe um



*Braunschweig* 2013 veröffentlicht werden. Ihnen gelang es, ein basenfreies Diboren in der Ligandensphäre eines Übergangsmetalls zu synthetisieren.<sup>[119]</sup> Hierfür wurde das 1,2-Dibrom-1,2-diduryldiboran(4) (**14**) (Dur = Duryl = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl) mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$  umgesetzt, wodurch im ersten Schritt die oxidative Addition einer B–Br-Bindung an das Übergangsmetall beobachtet wurde. Die anschließende Reduktion mit dem mildem Mg(I)-Reduktionsmittel von *Stasch* und *Jones* lieferte schlussendlich das  $\text{B}_2\text{Dur}_2$ -Diboren (**15**) (Schema 2).<sup>[119-120]</sup>

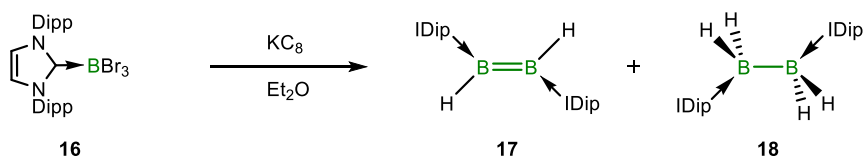


Schema 2: Darstellung des basenfreien Diborens **15**.

Besonders erwähnenswert sind an dieser Stelle die außergewöhnlichen Bindungsverhältnisse zwischen dem Platinzentrum und der  $\text{B}_2$ -Einheit. Die geringfügige Abwinkelung im Diboren führt zu einer Symmetrierniedrigung und hebt die zuvor beschriebene Entartung der Grenzorbitale der  $D_{\infty h}$ -Symmetrie auf, wodurch ein leeres, bindendes Orbital mit  $\pi$ -Symmetrie gebildet wird (vgl. Abbildung 8, links).<sup>[102,115]</sup> Anders als bei der Koordination von Alkenen/Alkinen an Übergangsmetalle populierte das elektronenreiche Platinatom im Diboren-Komplex das leere  $\pi$ -Orbital von **15**, was zur Erhöhung der Bindungsordnung zwischen den Boratomen führt. Der experimentell bestimmte B=B-Abstand in **15** rechtfertigt mit 1.510(14) Å die Bezeichnung als Diboren, wobei die ermittelte  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz mit  $\delta = 129.9$  ppm der eines Borylenkomplexes zuzuordnen ist.<sup>[119]</sup>

Eine andere Möglichkeit um eine  $\text{B}_2\text{H}_2$ -Einheit zu stabilisieren, stellt die Ab-Sättigung mit Lewis-Basen dar. Damit einhergehend wird die Symmetrierniedrigung von der  $D_{\infty h}$ -Geometrie hin zu einer  $\text{C}_{2h}$ -Symmetrie beobachtet. Hierdurch wird die Entartung der SOMOs aufgehoben, erneut ein Singulett-Grundzustand erzeugt und das HOMO durch das  $2a_g$ -Orbital gebildet (siehe Abbildung 8, Mitte).<sup>[102,115]</sup> Die Linearkombination dieser elektronischen Konfiguration mit den gleichphasigen  $1a_g$  bzw. gegenphasigen  $1b_u$  Orbitalen der Lewis-Base ermöglicht sowohl die kinetische, als auch elektronische Stabilisierung der  $\text{B}_2\text{H}_2$ -Einheit (Abbildung 8, rechts).<sup>[102,115]</sup> Somit ist das  $\text{B}_2\text{H}_2\text{L}_2$ -Diboren isoelektronisch und isoster zu einem Alken, wobei durch stark  $\sigma$ -donierende Lewis-Basen die energetische Lage des HOMO angehoben und daher eine erhöhte Reaktivität des Diborens erwartet wird.

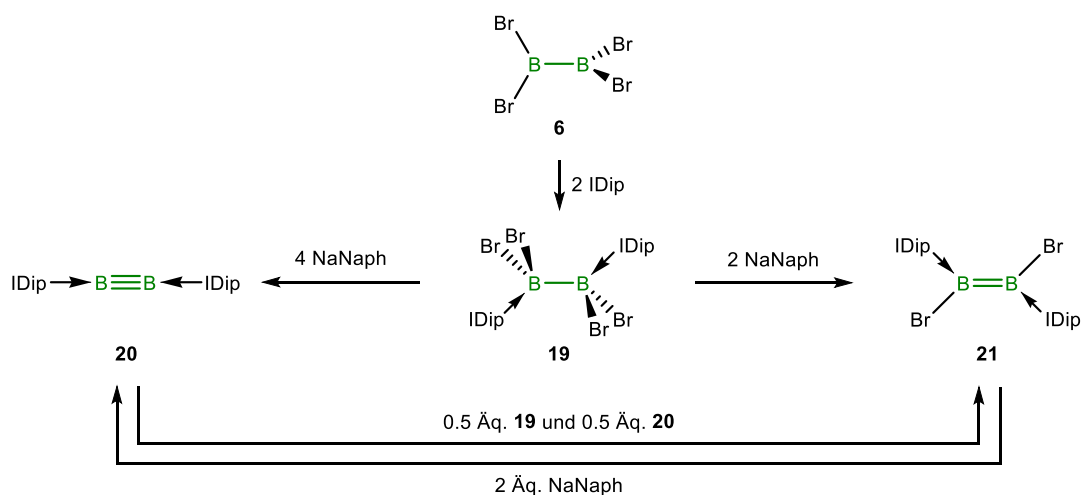
Das erste metallfreie und neutrale Diboren **17** konnte 2007 von *Robinson* durch die reduktive Kupplung des IDip-stabilisierten Tribromborans **16** mit  $\text{KC}_8$  in Diethylether synthetisiert und charakterisiert werden (Schema 3).<sup>[121]</sup>



Schema 3: Darstellung des ersten neutralen und Basen-stabilisierten Diborens **17**.

Im Rahmen dieser Darstellungsmethode konnte die niedervalente Borspezies **17** aber nur in 12%iger Ausbeute isoliert werden, bestätigt jedoch die theoretischen Vorüberlegungen zur Lewis-Basen-Stabilisierung (vgl. Abbildung 8). Mit hoher Wahrscheinlichkeit kam es im Verlauf der Umsetzung zur Bildung von radikalischen Zwischenprodukten, die Wasserstoffatome aus dem Lösungsmittels abstrahieren konnten, wodurch auch das Diboran(6) **18** gebildet wurde.<sup>[121-125]</sup> Der ermittelte B=B-Bindungsabstand von **17** ist mit 1.561(18) Å deutlich kürzer als bei **18** (1.828(4) Å) und den vergleichbaren dianionischen Vertretern **7–13** (1.603 Å, vgl. Kapitel 1.4). Die detektierte  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz von **17** ( $\delta = 25.3$  ppm) verdeutlicht des Weiteren mit der erwartete Tieffeldverschiebung, im Vergleich zur Ausgangsverbindung **16** ( $\delta = -35.4$  ppm), die erniedrigte Koordinationszahl der Boratome.<sup>[121]</sup> Die gezielte Synthese eines 1,2-Dihydrodiborens gelang der Arbeitsgruppe *Braunschweig* schließlich 2016 durch Hydrierung einer B≡B-Dreifachbindung unter milden Bedingungen.<sup>[126]</sup>

Ferner konnte *Braunschweig* 2012 auch das Problem der radikalischen Wasserstoffabstraktion umgehen, indem das Tetrabromdiboran(4) (**6**) mit einer bereits geknüpften B–B-Bindung als Ausgangsverbindung eingesetzt wurde. Hierbei konnte durch Stabilisierung mit zwei Äquivalenten IDip das Addukt **19** gebildet werden, welches mit dem homogenen Reduktionsmittel Natriumnaphthalid ( $\text{NaNaph} = \text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ ) zum ersten Diborin **20** bzw. ersten 1,2-Dibromdiboren **21** umgesetzt werden konnte (Schema 4).<sup>[127]</sup> Zuvor war eine derartige B≡B-Dreifachbindung nur durch Hochenergiesynthesen zugänglich, wobei Arbeiten von *Zhou* aus dem Jahr 2002 zu nennen sind.<sup>[128]</sup>

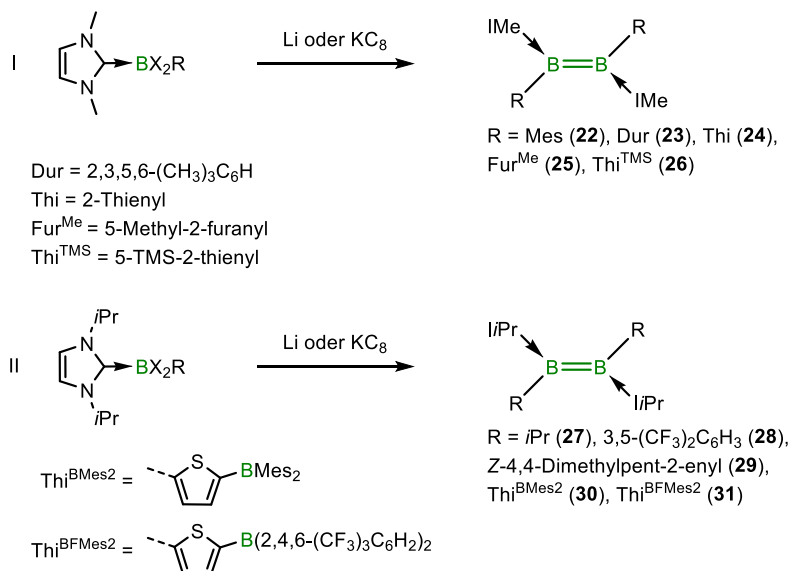


Schema 4: Darstellung von **20** und **21** durch Umsetzung von **6** mit freiem IDip zu **19** und anschließender Reduktion mit 2 bzw. 4 Äquivalenten NaNaph. Des Weiteren können **20** und **21** ineinander umgewandelt werden (unten).

Das Diborin **20** weist einen sehr kurzen B≡B-Atomabstand von 1.449(3) Å auf, wohingegen die B=B-Bindungslänge von **21** mit 1.546(6) Å vergleichbar mit der von **17** ist.<sup>[121,127]</sup> Erneut lässt sich die bereits beschriebene, sukzessive Tieffeldverschiebung der <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzen durch die Erniedrigung der Koordinationszahl der Boratome beobachten (**19**:  $\delta = -4.8$  ppm, **21**:  $\delta = 20.0$  ppm und **20**:  $\delta = 39.0$  ppm). Des Weiteren lassen sich **20** und **21**, wahlweise durch Komproportionierung von **20** mit **19**, oder Folgereduktion von **21** mit NaNaph, ineinander überführen (Schema 4, unten).<sup>[127]</sup>

Im gleichen Jahr wurde erneut von *Braunschweig* und Mitarbeitern eine alternative Syntheseroute für Aryl-substituierte Diborene vorgestellt, die sich zwar an der von *Robinson* orientiert, jedoch durch Verwendung von sterisch wenig anspruchsvollen NHCs die B=B-Bindungsknüpfung erleichtert wird.<sup>[129]</sup> Ferner kann durch die Bor-gebundenen Arylreste eine zusätzliche Delokalisation der Radikalspindichte eines intermediär gebildeten Borylradikals bzw. der Ladung eines Borylanions über das  $\pi$ -System der Aromaten erreicht werden, was die Reaktivität der potentiellen Intermediate herabsetzt. Auf diese Weise konnten unerwünschte Radikalnebenreaktionen unterbunden werden. Nach diesem Prinzip wurde eine Reihe verschiedener Diborene über die Jahre 2014–2020 von *Braunschweig* und Mitarbeitern dargestellt.<sup>[130-135]</sup> Als NHCs wurden vorzugsweise IMe (IMe = 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden), IMe<sup>Me</sup> (IMe<sup>Me</sup> = 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden) und IiPr (IiPr = 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden) verwendet, wobei im Folgenden nur eine Auswahl der dargestellten Diborene gegeben wird. Entspricht der Bor-gebundene organische Rest einer Mes-, Dur-, 2-Thienyl-(Thi), 5-Methyl-2-Furanyl (Fur<sup>Me</sup>) oder 5-TMS-2-thienyl-Gruppen (Thi<sup>TMS</sup>), kann mit dem kleinen NHC IMe eine ausreichende Stabilisierung der Diborene **22–26** erreicht werden

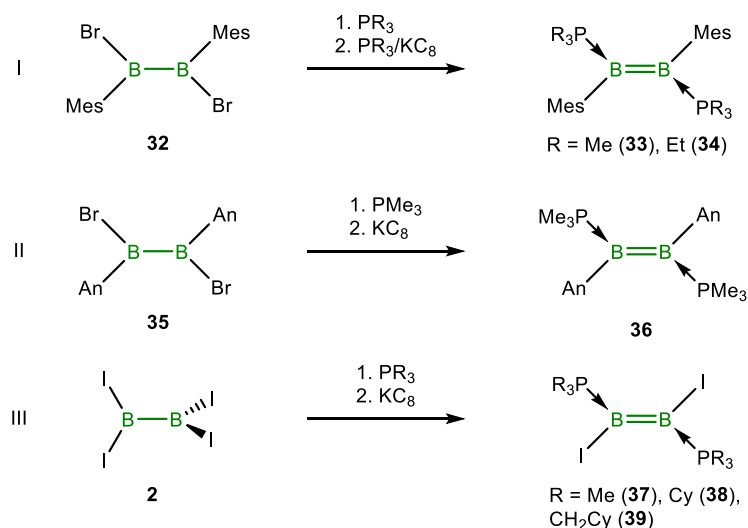
(Schema 5-I).<sup>[129-130]</sup> Im Falle des sterisch anspruchsvolleren *i*Pr ist es möglich, die Diborene **27–31** mit den aliphatischen bzw. aromatischen *iso*Propyl-, 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl-, Z-4,4-Dimethylpent-2-enyl-Gruppen sowie den Boran-substituierten 2-Thienylgruppen  $\text{Thi}^{\text{BMes}_2}$  bzw.  $\text{Thi}^{\text{BFMes}_2}$  zu isolieren (Schema 5-II).<sup>[132-135]</sup>



Schema 5: Darstellung der IMe- (**I**) bzw. *i*Pr-stabilisierten (**II**) Diborene **22–31** durch Reduktion von NHC-stabilisierten Monoboran-Vorstufen mit Li oder KC<sub>8</sub>.

Die wichtigsten Strukturparameter der Diborene **22–31** ähneln sich stark (B=B-Abstand **22**: 1.593(5) Å, **23**: 1.590(5) Å, **25**: 1.577(4) Å, **27**: 1.578(3) Å, **29**: 1.601(2) Å, **30**: 1.607(3) Å, **31**: 1.618(6) Å), wobei vergleichbare Aussagen für die <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebungen getroffen werden können ( $\delta = 18.7\text{--}29.1$  ppm).<sup>[129-130,132-135]</sup> Besonders erwähnenswert sind die Diborene **30** und **31**, welche durch einen quadrupolaren Akzeptor- $\pi$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor-Aufbau als Chromophore wirken und starke Absorptionen im Nahinfrarotbereich des elektromagnetischen Spektrums aufweisen.<sup>[132]</sup>

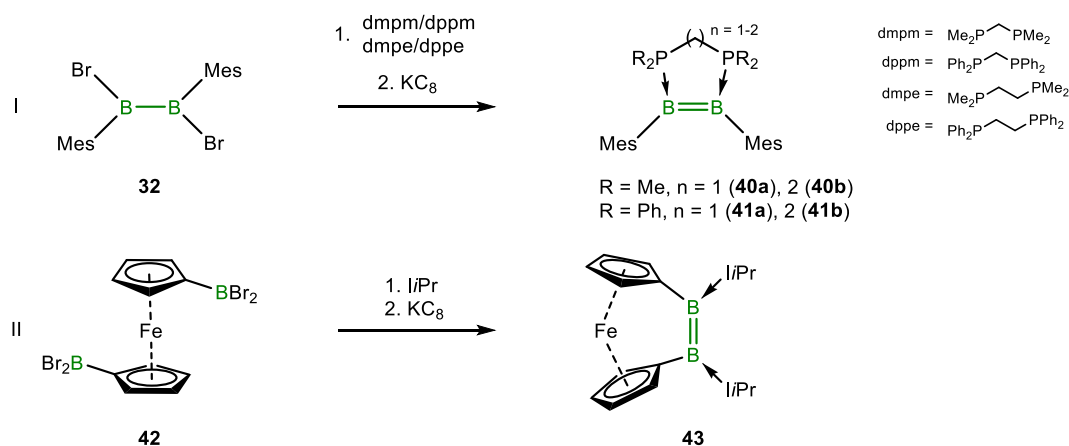
Neben den NHC-stabilisierten Diborenen konnte die Arbeitsgruppe um *Braunschweig* ebenfalls eine Reihe Aryl- und Halogen-substituierter Diborene darstellen, die durch Phosphane als Lewis-Basen stabilisiert werden. Allgemein sind diese Diborene nur durch einen bereits geknüpfte B–B-Bindung zugänglich. Hierbei wurden als entsprechenden Diboran(4)-Vorstufen 1,2-Dihalogen-1,2-diaryldiborane(4) bzw. Tetraioddiboran(4) (**2**) verwendet. Erste Erfolge auf diesem Gebiet konnten 2014 und 2015 erzielt werden. So lieferte die Umsetzung der Vorstufe **32** mit PMe<sub>3</sub> bzw. PEt<sub>3</sub> zunächst ein einfach Phosphan-stabilisiertes B(sp<sup>2</sup>)–B(sp<sup>3</sup>)-Diboran(5), welches mit weiterem Phosphan und KC<sub>8</sub> zu den Diborenen **33** bzw. **34** umgesetzt wurde (Schema 6-I).<sup>[136-138]</sup>



Schema 6: **I**: Darstellung von **33** und **34** ausgehend von **32**. **II**: Umsetzung von **35** mit  $\text{PMe}_3$  und  $\text{KC}_8$  zu Diboren **36**. **III**: **2** kann mit Phosphanen und  $\text{KC}_8$  zu den Diborenen **37–39** umgesetzt werden.

Im Jahr 2017 konnte diese Substanzklasse durch einen weiteren Vertreter ergänzt werden. Das Anthryl-substituierte (An) 1,2-Dibromdiboran(4) **35** wurde in einer Eintopfsynthese zuerst mit einem Überschuss an  $\text{PMe}_3$  und anschließender Reduktion mittels  $\text{KC}_8$  zum Diboren **36** umgesetzt (Schema 6-**II**).<sup>[139]</sup> Zwei Jahre später wurde diese Synthesemethode auf das Tetraioddiboran(4) (**2**) angewendet, wodurch die Diborene **37–39** auf identische Art und Weise zugänglich waren (Schema 6-**III**).<sup>[140]</sup> Alle Diborene **33**, **34**, **36**, **38** und **39** weisen vergleichbare B=B-Atomabstände auf (**33**: 1.573(6) Å, **34**: 1.579(3) Å, **36**: 1.524(6) Å, **38**: 1.539(7) Å, **39**: 1.545(4) Å) und zeigen ähnliche <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzen im Bereich von  $\delta = 22.0$  ppm (**36**) bis 6.0 ppm (**38** und **39**), wobei die starke Hochfeldverschiebung der 1,2-Diioddiborene **37–39** maßgeblich durch den Schweratomeffekt erklärbar ist.<sup>[136-144]</sup>

Alle bisher beschriebenen Diborene liegen in der *trans*-Konfiguration vor. Mit der richtigen Wahl an zweizähligen Phosphanen gelang es ebenfalls, *cis*-konfigurierte Diborene in cyclischer Form darzustellen. Aus diesem Bereich der niedervalenten Borverbindungen sind vor allem Arbeiten von *Braunschweig* aus dem Jahr 2015 zu nennen, wobei die cyclischen Diborene **40a–41a** durch Umsetzung von **32** mit den bidentaten Phosphanen *dmpm*, *dppm* und *dmpe* und *in situ* Reduktion mit  $\text{KC}_8$  darstellbar sind (Schema 7-**I**). Zwar konnten bei der Umsetzung von **32** mit *dppe* und  $\text{KC}_8$  ebenfalls Hinweise auf das Diboren **41b** erhalten werden, jedoch scheiterte die analysenreine Isolierung (Schema 7-**I**).<sup>[137-138]</sup>

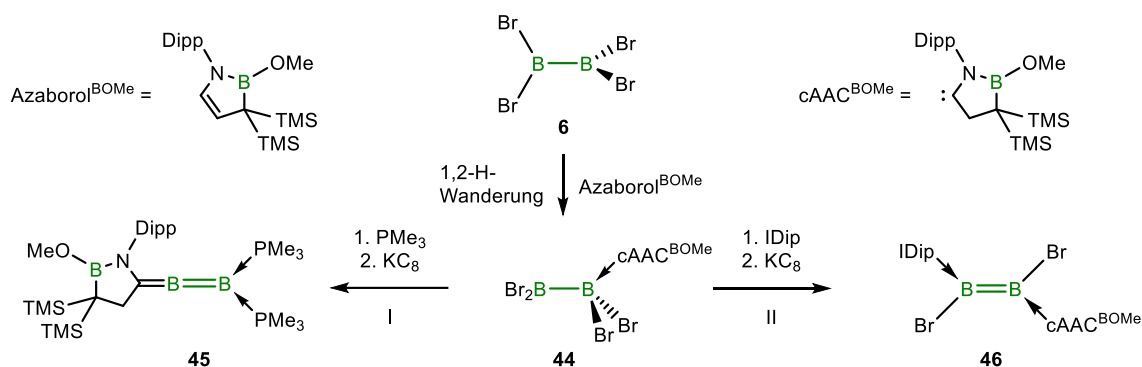


Schema 7: Darstellung der cyclischen Diborene **40a–41a** und **43** durch Reduktion von **32** oder **42** mit  $\text{KC}_8$  in Gegenwart von bidentaten Phosphanliganden bzw.  $\text{LiPr}$ .

Die ermittelten B=B-Bindungsängen der Diborene **40a–41a** (**40a**: 1.550(20) Å; **40b**: 1.593(2) Å, **41a**: 1.583(2) Å) und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen (**41a**:  $\delta = 18.1$  ppm; **40a**:  $\delta = 24.4$  ppm; **40b**:  $\delta = 29.3$  ppm) reihen sich hierbei nahtlos in die bereits diskutierten Intervalle ein. Hierbei ist die zunehmende Verschiebung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale zu tieferem Feld mit steigendem sterischen Anspruch der zweizähligen Phosphanliganden und abnehmender Ringgröße der Phosphanbrücke erklärbar.<sup>[137-138]</sup> Einen Sonderfall der *cis*-Diborene stellt das 2017 durch die Arbeitsgruppe um *Braunschweig* veröffentlichte Dibora[2]ferrocenophan **43** dar. Die verwendete Syntheseroute ähnelt stark dem bereits diskutierten Ansatz der B=B-Bindungsknüpfung durch Kupplung von NHC-stabilisierten Monoboranfragmenten (vgl. Schema 5). Neuartig ist hierbei jedoch, dass die NHC-stabilisierten Monoborane an ein Ferrocen-Grundgerüst gebunden sind, die Kupplung also intramolekular verläuft. Entsprechend konnte das 1,1'-Bis(dibromboryl)ferrocen (**42**) mit zwei Äquivalenten an  $\text{LiPr}$  umgesetzt und durch einen Überschuss an  $\text{KC}_8$  zum Diboren **43** reduziert werden (Schema 7-II).<sup>[145]</sup> Dieses Diboren besitzt neben der reaktiven B=B-Doppelbindung, die mit einem relativ kurzen B=B-Bindungsabstand von 1.559(2) Å kleiner ausfällt als bei vergleichbaren *ansa*-Metallocenophanen, eine durch die Ringspannung aufgebaute Triebkraft für Folgereaktionen.<sup>[145-147]</sup>

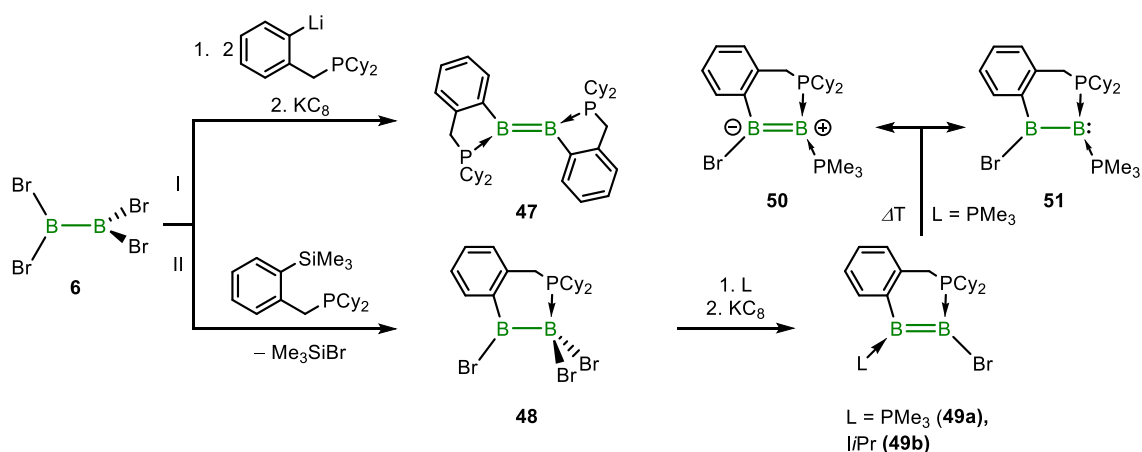
Die neue Klasse der asymmetrischen Diborene konnte 2017 durch die Arbeitsgruppe um *Kinjo* etabliert werden. Als Grundlage dient ein besonderes 1,2-Azaborolderivat (Azaborol<sup>BOMe</sup>), das bei der Umsetzung mit **6** durch eine [1,2]-Wasserstoffwanderung *in situ* zu einem stark  $\pi$ -aciden Carben (cAAC<sup>BOMe</sup>) umgewandelt wird. Auf diese Weise kann das Monoaddukt **44** erhalten werden, welches entweder mit einem Überschuss an  $\text{PMe}_3$  unter reduktiven Bedingungen das außergewöhnliche allenische Diboren **45** ausbildet (Schema 8-I), oder mit  $\text{IDip}$  und  $\text{KC}_8$  zum asymmetrischen 1,2-Dibromdiboren **46** umgesetzt werden kann (Schema 8-II).<sup>[24-25]</sup>

Verbindung **46** stellt das *bis dato* zweite Beispiel eines NHC-stabilisierten 1,2-Dibromdiborens dar.



Schema 8: Umsetzung von **6** mit dem Azaborol<sup>BOMe</sup> zum Monoaddukt **44**, welches in Gegenwart von PMe<sub>3</sub> (I) bzw. IDip (II) mit KC<sub>8</sub> zu den asymmetrischen Diborenen **45** und **46** reduziert werden kann.

Beide Diborene (**45** und **46**) zeigen durch ihre intrinsische Polarisation der B=B-Bindung außergewöhnliche Reaktivitäten (vgl. Kapitel 1.6), wobei sie analoge, Diboren-typische Strukturparameter aufweisen (B=B-Bindungslänge **45**: 1.560(4) Å; **46**: 1.602(4) Å). Demgegenüber liegen die beobachteten <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzen beider Boratome der B=B-Doppelbindung aufgrund der besonderen elektronischen Struktur außerhalb des erwarteten Bereichs für Diborene (**45**: 86.4 und -25.5 ppm; **46**: 51.7 und 27.8 ppm).<sup>[24-25]</sup> Ein Jahr später konnte *Braunschweig* weitere Beiträge zur Klasse der asymmetrisch substituierten Diborene leisten. Hierbei erfolgten die Synthesen erneut vom Tetrabromdiboran(4) ausgehend. So wurde durch Verwendung eines *ortho*-lithiierten Dicyclohexylbenzylphosphans und anschließender Reduktion mit KC<sub>8</sub> das Diboren **47** isoliert (Schema 9-I).<sup>[27]</sup>



Schema 9: Darstellung von **47** (I) und Monoadduktes **48** (II) ausgehend von **6**. **48** kann in Gegenwart einer Lewis-Base (L) und KC<sub>8</sub> zu den Diborenen **49a/b** weiter umgesetzt werden. Das Diboren **49a** geht eine thermisch induzierte Umlagerung zum Zwitterion **50** bzw. dem Boryl-substituierten Borylene **51** ein.

Ein in *ortho*-Position silyliertes Dicyclohexylbenzylphosphan reagierte demgegenüber zuerst *via* einer Halogensilaneliminierung zum B(sp<sup>2</sup>)-B(sp<sup>3</sup>)-Diboran(5) **48**, das durch Lewis-Basen in Form von PMe<sub>3</sub> oder *i*Pr und anschließender Reduktion mit KC<sub>8</sub> zu den Diborenen **49a/b** umgesetzt werden konnte (Schema 9-II).<sup>[26]</sup> Bemerkenswerterweise wird im Falle des PMe<sub>3</sub>-stabilisierten Diborens **49a** eine thermisch induzierte Umlagerung beobachtet, die durch Austausch eines Bromsubstituenten mit einer Phosphanbase das zwitterionische Diboren **50** erzeugt. Eine mögliche Grenzstruktur für **50** legt die eines Boryl-substituiertes Borylens **51** nahe (Schema 9-II).<sup>[26]</sup> Ferner weisen die Chelatdiborene **47–49b** B=B-Bindungsabstände auf die mit 1.585(3) Å (**47**), 1.563(3) Å (**49a**) und 1.562(6) Å (**49b**) ähnlich zu denen der bereits diskutierten Vertreter sind (siehe oben).<sup>[26-27]</sup>

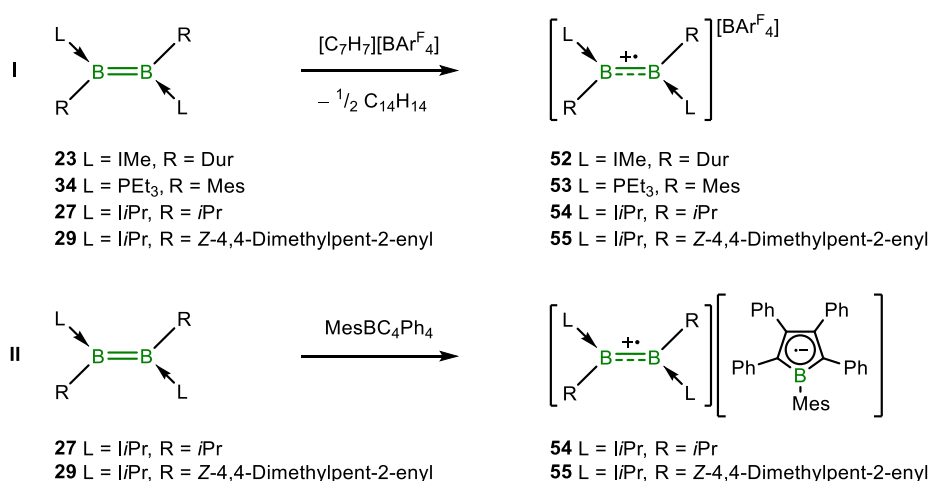


## 1.6 Reaktivität neutraler Diborene

Das große Interesse an niedervalenten, neutralen B–B-Mehrfachbindungen spiegelt sich auch in der zunehmenden Anzahl an veröffentlichten Reaktivitäten wider. Auffällig sind hierbei sowohl die Parallelen zu analogen C–C-Mehrfachbindungen, als auch die markanten Unterschiede aufgrund der besonderen elektronischen Struktur der Borverbindungen. Bedingt durch die stetig wachsende Zahl an neuen Reaktivitäten der Diborene wird im Folgenden nur eine Übersicht der wichtigsten Umsetzungen aufgeführt.

### 1.6.1 Diborene als Reduktionsmittel

Diborene können aufgrund des gegebenen Elektronenreichtums und hoch liegenden HOMOs als Reduktionsmittel reagieren (Schema 10 und Schema 11).<sup>[2,21,133-134,136,139,145,148-150]</sup> Untersuchungen zur Redoxfähigkeit der B=B-Doppelbindung wurden 2014, 2015 und 2020 von der Arbeitsgruppe *Braunschweig* durchgeführt. Hierbei konnten die Diborene **23**, **27**, **29** und **34** mit dem Oxidationsmittel  $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  ( $\text{BAr}^{\text{F}}_4$  = Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat) zu den entsprechenden Radikalkationen  $[\mathbf{52}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ,  $[\mathbf{53}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ,  $[\mathbf{54}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  bzw.  $[\mathbf{55}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  umgesetzt werden (Schema 10-I). Die Festkörperstrukturen bestätigten die erwartete B–B-Bindungselongation durch die Oxidation (vgl. B–B-Bindungslänge **23**: 1.590(5) Å; **27**: 1.578(3) Å; **29**: 1.601(2) Å; **34**: 1.579(3) Å mit **52**: 1.636(4) Å, **53**: 1.631(6) Å, **54**: 1.621(12) Å).<sup>[133-134,136]</sup>



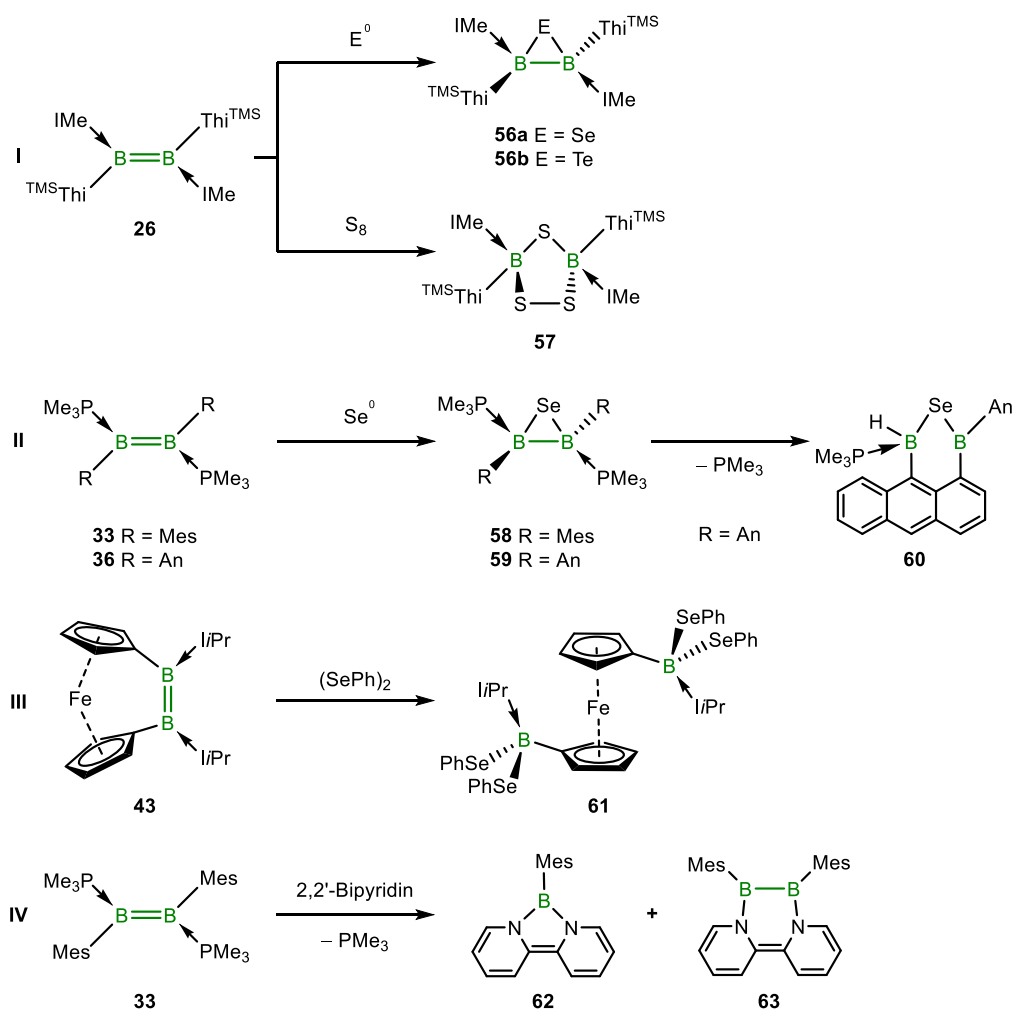
Schema 10: **I**: Umsetzung von **23**, **27**, **29** und **34** mit  $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  zu **52–55**. **II**: Oxidation von **27** und **29** mit 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol zu  $[\mathbf{54}][\text{MesBC}_4\text{Ph}_4]$  und  $[\mathbf{55}][\text{MesBC}_4\text{Ph}_4]$ .

Darüber hinaus war es möglich, durch das starke Reduktionspotential von **27** und **29** das 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol zum Radikalanion zu reduzieren.

Hierbei wurden die Bor-zentrierte Radikalanionen-Radikalkationenpaare [**54**][MesBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>] (B–B-Abstand: 1.640(4) Å) und [**55**][MesBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>] erhalten (Schema 10-II).<sup>[133-134]</sup>

Die reduzierende Wirkung von Diborenen ist auch durch die Reaktivität mit elementaren Chalkogenen nachweisbar. So ist es möglich, das 5-Trimethylsilyl-2-thienyl-substituierte Diboren **26** mit Schwefel zum 1,2,4-Trithia-3,5-diborolan **57** umzusetzen (Schema 11-I). Die vollständige Spaltung der B=B-Doppelbindung der Ausgangsverbindung **26** zeigt, dass das Diboren hierbei als vier-Elektronen-Reduktionsmittel wirkt.<sup>[148]</sup> Diese reduktiven Eigenschaften der Diborene lassen sich auch auf die schwereren Homologen der Chalkogene übertragen, wobei das dabei gebildete Strukturmotiv dem eines Diboraselenirans (**56a**) bzw. eines Diboratellurirans (**56b**) entspricht (Schema 11-I) und gut mit dem bereits aus der organischen Chemie bekannten Oxiranen korreliert.<sup>[149,151]</sup> Die erwartete Erniedrigung der Bindungsordnung zwischen beiden Boratomen wird durch die Festkörperstruktur bestätigt (B–B-Abstand **56a**: 1.707(3) Å; **56b**: 1.713(5) Å) und spricht klar für eine B–B-Einfachbindung.<sup>[149]</sup> Eine analoge Tendenz zur Bildung hochgespannter Heterocyclen wird ebenfalls bei den Phosphan-stabilisierten Diborenen **33** und **36** beobachtet (Schema 11-II).<sup>[139,150]</sup> Die Umsetzung mit elementarem Selen führt zur Bildung der Diboraselenirane **58** und **59** (B–B-Bindungslänge **58**: 1.755(4) Å; **59**: 1.749(3) Å), wobei Verbindung **59** innerhalb von zwei Tagen mit überschüssigem Selen in Lösung durch Hydroarylierung weiterreagiert und das C–H-borylierte 1,9-Diborylanthracen **60** unter vollständiger B–B-Bindungsspaltung ausbildet (Schema 11-II, rechts).<sup>[139]</sup>

Die Fähigkeit von Diborenen als Reduktionsmittel zu wirken, ist nicht auf die beschriebenen *trans*-Diborene beschränkt. Das Dibora[2]ferrocenophan **43** stellt einen Vertreter der *cis*-Diborene dar und zeigt bei Umsetzung mit (SePh)<sub>2</sub> den Übertrag von vier Elektronen unter B=B-Bindungsspaltung. Auf diese Weise kann das 1,1'-Bis(boryl)ferrocen **61** isoliert werden (Schema 11-III).<sup>[145]</sup> Organische Substrate lassen sich ebenfalls durch B=B-Doppelbindungen reduzieren, wie die Reaktion von **33** mit 2,2'-Bipyridin verdeutlicht (Schema 11-IV).<sup>[2]</sup> Hierbei wirkt das Diboren sowohl als Reduktionsmittel und auch als Borylenquelle, wodurch die Darstellung von Verbindungen **62** und **63** ermöglicht wird. Substanz **63** weist in der Festkörperstruktur eine B–B-Bindungslänge von 1.639(3) Å auf, was länger als der Atomabstand der Ausgangsverbindung (B–B-Abstand **33**: 1.593(5) Å) ist und indirekt die Oxidationsstufe von +2 für beide Boratome andeutet.

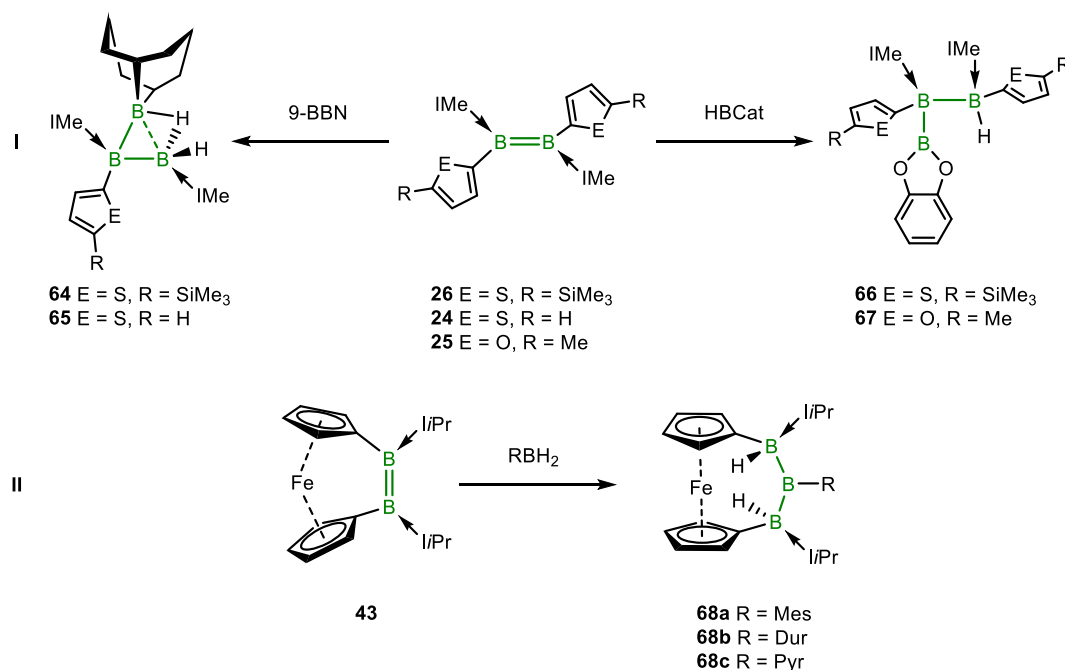


Schema 11: **I:** Umsetzung von **26** mit elementaren Chalkogenen zu **56a/b** und **57**. **II:** Verbindung **33** und **36** reagieren mit elementarem Selen zu **58** und **59**, wobei **59** Verbindung **60** bildet. **III:** Umsetzung von **43** mit Diphenyldiselenid zu **61**. **IV:** Verbindung **33** reagiert mit 2,2'-Bipyridin zu **62** und **63**.

### 1.6.2 Aktivierung von H–E- und B–B-Bindungen

Neben der Redoxaktivität der Diborene können diese auch Bindungen aktivieren. Ein wichtiges Instrument für die Einführung von Borsubstituenten in organische Moleküle stellt die Hydroborierung dar,<sup>[152]</sup> die von *H. Brown* in den 1950er Jahren etabliert wurde und für die er zusammen mit *G. Wittig* 1979 den Nobelpreis für Chemie erhalten hat.<sup>[153]</sup> Bedingt durch die Analogie von C–C- und B–B-Mehrfachbindungen kann diese milde und selektive Methode ebenfalls für die gezielte Knüpfung elektronenpräziser B–B-Bindungen angewendet werden.<sup>[130,154-155]</sup> Hierbei wurden erste Erfolge auf diesem Gebiet 2014 durch die Arbeitsgruppe *Braunschweig* veröffentlicht, welche durch die Umsetzung der Diborene **25** ( $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 18.7$  ppm) und **26** ( $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 22.4$  ppm) mit Catecholboran (HBCat) die Triborane **66** und **67** in guten Ausbeuten isolieren konnte (Schema 12-I, rechts).<sup>[130]</sup> Im Gegensatz zu den Ausgangsverbindungen werden durch die Asymmetrie der Moleküle drei

getrennte Borresonanzen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum detektiert (**66**:  $\delta = 43.3, -22.6, -24.9$  ppm; **67**:  $\delta = 44.2, -24.0, -28.1$  ppm). Die Festkörperstrukturen zeigen mit B–B-Bindungslängen von 1.838(4) Å (**66**) und 1.838(2) Å (**67**) eine deutliche Verlängerung der ehemaligen B=B-Doppelbindung (**25**: 1.585(4) Å), die außerdem deutlich länger ausfallen, als die neu geknüpften B(sp<sup>2</sup>)–B(sp<sup>3</sup>)-Bindungen (**66**: 1.686(4) Å; **67**: 1.676(2) Å). Die direkte Hydroborierung einer B=B-Doppelbindung stellt insoweit ein Novum dar, da sie ohne Zuhilfenahme von Übergangsmetallkatalysatoren zielgerichtet eine Kettenverlängerung der zentralen B<sub>2</sub>-Einheit ermöglicht. Wird anstelle des HBCat das 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) verwendet, können bei der Umsetzung der NHC-stabilisierten Diborene **24** und **26** die *arachno*-Triborane **64** und **65** isoliert werden (Schema 12-I, links).<sup>[154,156]</sup> Die Bildung wird vermutlich durch den größeren Elektronenmangel des Boratoms von 9-BBN im Vergleich zum HBCat begünstigt.<sup>[154]</sup> Neben einer einfachen, wurde vor kurzem auch von einer doppelten Hydroborierung eines Diborens berichtet. Bei der Umsetzung des Dibora[2]ferrocenophans **43** mit Dihydroboranen können so die entsprechenden Tribora[3]ferrocenophanen **68a–c** isoliert werden (Schema 12-II).<sup>[155]</sup>

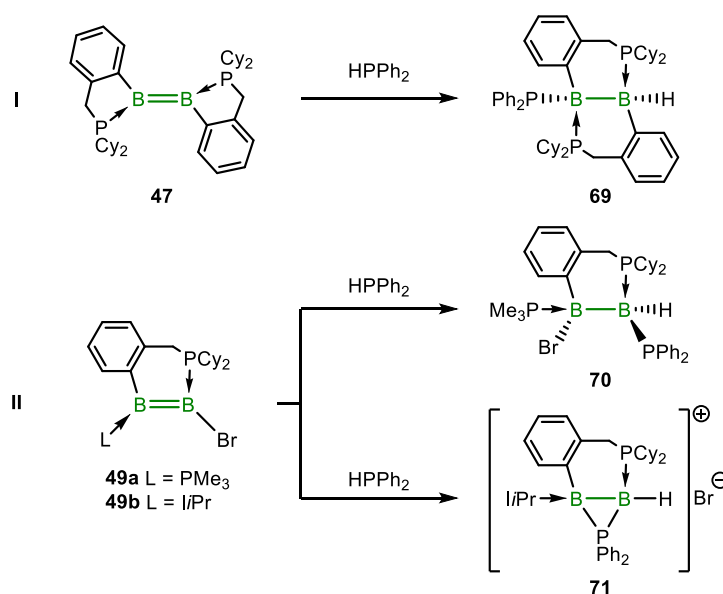


Schema 12: **I**: Umsetzung der Diborene **24**, **25** und **26** mit HBCat bzw. 9-BBN unter Hydroborierung der B=B-Doppelbindung zu **66** und **67** bzw. **64** und **65**. **II**: Das Dibora[2]ferrocenophan **43** reagiert mit Dihydroboranen unter B=B-Bindungsspaltung zu **68a–c**.

Die Besonderheit ist die Art der Bildung der Produkte **68a–c**, da formal zuerst eine Hydrierung der B=B-Doppelbindung stattfindet, woraufhin das verbleibende Borylenfragment des ehemaligen Monoborans in die *in situ* gebildete B–B-Einfachbindung insertiert. Dies steht im

Gegensatz zu der einfachen Hydroborierung von **25** und **26** mit HBCat, wo die Addition über die H–B-Bindung des Catecholborans abläuft.<sup>[155]</sup>

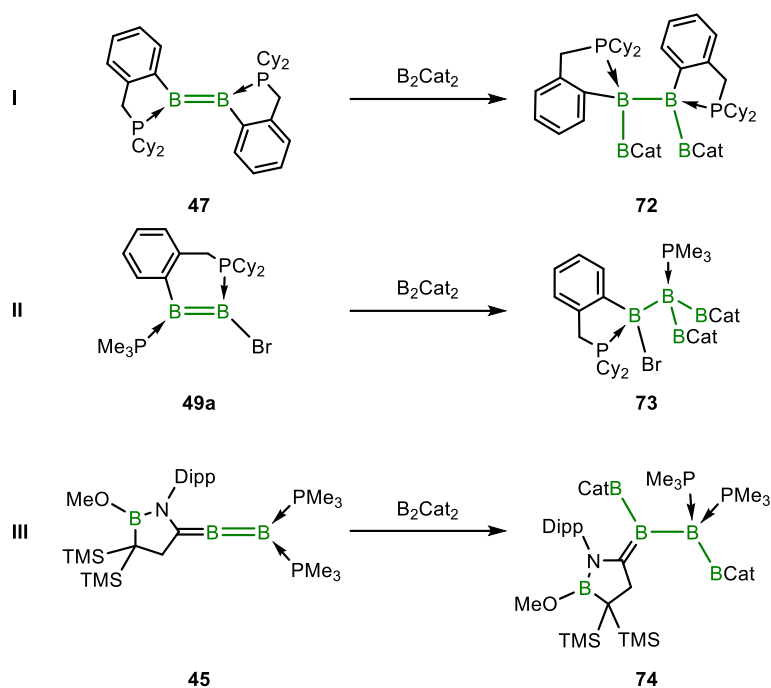
Die Aktivierung von E–H-Bindungen ist jedoch nicht nur auf die B–H-Bindung beschränkt. Niedervalente Borverbindungen können auch Hydrophosphane aktivieren, was durch die Hydrophosphinierung des symmetrischen Diborens **47** und der asymmetrischen Diborene **49a/b** mit HPPh<sub>2</sub> zu den Diboranen(6) **69–71** demonstriert wurde (Schema 13).<sup>[157]</sup> Diese Umsetzung stellt eine Alternative zu den weit verbreiteten Salzeliminierungsreaktionen dar, über die B–P-Bindungen bisher geknüpft wurden.<sup>[158-162]</sup> Überraschend ist hierbei, dass für die Diborene **47** und **49a/b** eine unterschiedliche Reaktivität des Hydrophosphans beobachtet wird. So konnte **47** in einer 1,2-Hydrophosphinierung zum Diboran(6) **69** umgesetzt werden (Schema 13-I).<sup>[157]</sup> Gänzlich anders verhalten sich die asymmetrischen Diborene **49a** und **49b** die je nach stabilisierender Lewis-Base (**a**: PMe<sub>3</sub> oder **b**: IiPr) unterschiedliche Reaktionspfade beschreiten (Schema 13-II).



Schema 13: I: Umsetzung von **47** mit HPPh<sub>2</sub> unter 1,2-Hydrophosphinierung zu **69**. II: Die asymmetrischen Diborene **49a** und **49b** zeigen eine unterschiedliche Reaktivität gegenüber HPPh<sub>2</sub> und bilden **70** bzw. **71**.

Beim PMe<sub>3</sub>-stabilisierte Diboren **49a** verläuft die Addition von HPPh<sub>2</sub> *via* einer 1,1-Hydrophosphinierung, wodurch das Diboran(6) **70** isoliert werden kann. Im Gegensatz dazu wird für das IiPr-stabilisierte Diboren **49b** eine kationische, durch PPh<sub>2</sub>-verbrückte Diboran(5)-Spezies **71** erhalten, wobei die B-P-Atomabstände fast identisch sind (B1-PPh<sub>2</sub>: 1.948(4) Å; B2-PPh<sub>2</sub>: 1.918(4) Å).<sup>[157]</sup> Dieses B<sub>2</sub>P-Bindungsmotiv ist sehr selten, da nur wenige Beispiele in der Literatur existieren die nicht in einen Cluster integriert sind.<sup>[163-165]</sup> Die Aktivierung von E–E-Bindungen durch Diborene kann ebenfalls für die Synthese von elektronenpräzisen

B<sub>4</sub>-Ketten ausgenutzt werden. Ein derartiges Reaktionsverhalten konnte 2018 von der Arbeitsgruppe *Braunschweig* beobachtet werden. Hierbei wurde durch Umsetzung des Benzylphosphan-chelatisierten Diborens **47** mit Bis(catecolato)diboran(4) (B<sub>2</sub>Cat<sub>2</sub>) in einer 1,2-Diborylierung das Tetraboran **72** dargestellt (Schema 14-I).<sup>[166]</sup> Erwähnenswert ist die lange B–B-Einfachbindung der Benzylphosphan-substituierten Boratome mit 1.887(3) Å. Eine mögliche Erklärung für die außergewöhnlich lange B–B-Bindung kann durch Hyperkonjugation der B–B-σ-Bindung in die vakanten Bor-π-Orbitale der BCat-Substituenten erfolgen, was die Bindungsordnung der zentralen B<sub>2</sub>-Einheit herabsetzt. Im Vergleich dazu sind die ermittelten B–B-Abstände zu den BCat-Einheiten deutlich kürzer (1.680(3) Å und 1.66(1) Å).<sup>[166]</sup> Analog zur 1,1-Hydrophosphinierung wurde bei der Umsetzung des asymmetrischen Diborens **49a** mit B<sub>2</sub>Cat<sub>2</sub> erneut das Wandern des endständigen Bromatoms unter 1,1-Diborylierung beobachtet, was zur Bildung des elektronenpräzisen Triborylborans **73** führt (Schema 14-II).<sup>[166]</sup> Die Molekülstruktur im Festkörper zeigt die zu erwartende B–B-Einfachbindung der sp<sup>3</sup>-hybridisierten Boratome mit Ø 1.805(10) Å, wohingegen die B(sp<sup>3</sup>)–B(sp<sup>2</sup>)-Bindungslängen mit Ø 1.690(10) Å bzw. Ø 1.675(10) Å deutlich kürzer ausfallen. Bedingt durch die hohe Lewis-Acidität des PMe<sub>3</sub>-stabilisierten Boratoms ist die B–P-Bindung mit Ø 1.975(7) Å erwartungsgemäß kurz.<sup>[166]</sup> Einen Sonderfall der Diborene stellt das 2018 durch die Arbeitsgruppe *Kinjo* publizierte allenische Diboren **45** dar,<sup>[25]</sup> da es durch Verwendung eines stark π-aciden cAAC<sup>BOMe</sup> und seiner asymmetrischen Natur einen Grenzfall zwischen B=B-Diboren und Boryl-substituierten Borylen darstellt.<sup>[167]</sup> Diese Verbindung konnte mit B<sub>2</sub>Cat<sub>2</sub> in einer 1,2-Diborylierung zum Tetraboran **74** umgesetzt werden (Schema 14-III) und zeigt somit viele Analogien zu **72**.<sup>[168]</sup> Die ermittelte Struktur durch Röntgendiffraktometrie in der Festphase weist die erwartete B–B-Bindungselongation der vormaligen B=B-Doppelbindung (**45**: 1.560(4) Å) hin zu einer B–B-Einfachbindung (**74**: 1.798(4) Å) zwischen den sp<sup>3</sup>-hybridisierten Boratomen auf. Erneut wird für die B(sp<sup>2</sup>)–B(sp<sup>3</sup>)-Bindung mit 1.684(4) Å bzw. 1.680(4) Å ein kürzerer Atomabstand ermittelt.<sup>[168]</sup> Die Bindungssituation von **74** entspricht somit der von **72**.



Schema 14: **I** und **II**: Reaktivität von **47** und **49a** mit  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  unter 1,1- und 1,2-Diborylierung zu **72** und **73**. **III**: Das allenische Diboren **45** reagiert mit  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  unter 1,2-Diborylierung zu Verbindung **74**.

### 1.6.3 Koordinationschemie

Eine wichtige Eigenschaft von Alkenen und Alkinen ist die Fähigkeit, als Ligand in Übergangsmetallkomplexen zu wirken. Besonders verdeutlicht wird dies durch die übergangsmetallkatalysierte Olefinpolymerisation, die industriell in großem Maßstab durchgeführt wird<sup>[169-173]</sup> und für deren Entwicklung *Karl Ziegler* und *Giulio Natta* 1963 den Nobelpreis für Chemie erhalten haben.<sup>[174]</sup> Die grundlegenden Wechselwirkungen, die die Stabilität solcher Komplexe ausmacht, lässt sich qualitativ mit dem *Dewar-Chatt-Duncanson* Modell beschreiben. Hierbei wird ein synergistischer Effekt der  $\sigma$ -Donation vom Liganden zum Metall unter gleichzeitiger  $\pi$ -Rückbindung vom Metall in ein leeres  $\pi^*$ -Orbital am Olefin ausgebildet.<sup>[43-44]</sup> Wegen der strukturellen- und elektronischen- Ähnlichkeit von Olefinen und Diborenen liegt es nahe, die B=B-Doppelbindung bezüglich ihres Koordinationsverhaltens gegenüber Übergangsmetallen zu untersuchen. So konnte die Arbeitsgruppe *Braunschweig* erstmals 2012 zeigen, dass das Diboren **23** mit Silber(I)-Chlorid den lichtempfindlichen und bei Raumtemperatur instabilen  $\eta^2$ -Komplex **75a** bildet (Schema 15-I).<sup>[129]</sup> Einhergehend mit der Koordination an das Übergangsmetall wird eine geringe Hochfeldverschiebung im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (**23**:  $\delta = 24.7$  ppm; **75a**:  $\delta = 18.1$  ppm) und eine geringe B=B-Bindungs-elongation (**23**: 1.590(5) Å; **75a**: 1.645(6) Å) im Festkörper beobachtet. Hierbei liegt ein nahezu idealer  $\eta^2$ -Koordinationsmodus mit hohem Anteil an  $\sigma$ -Hinbindung und geringer

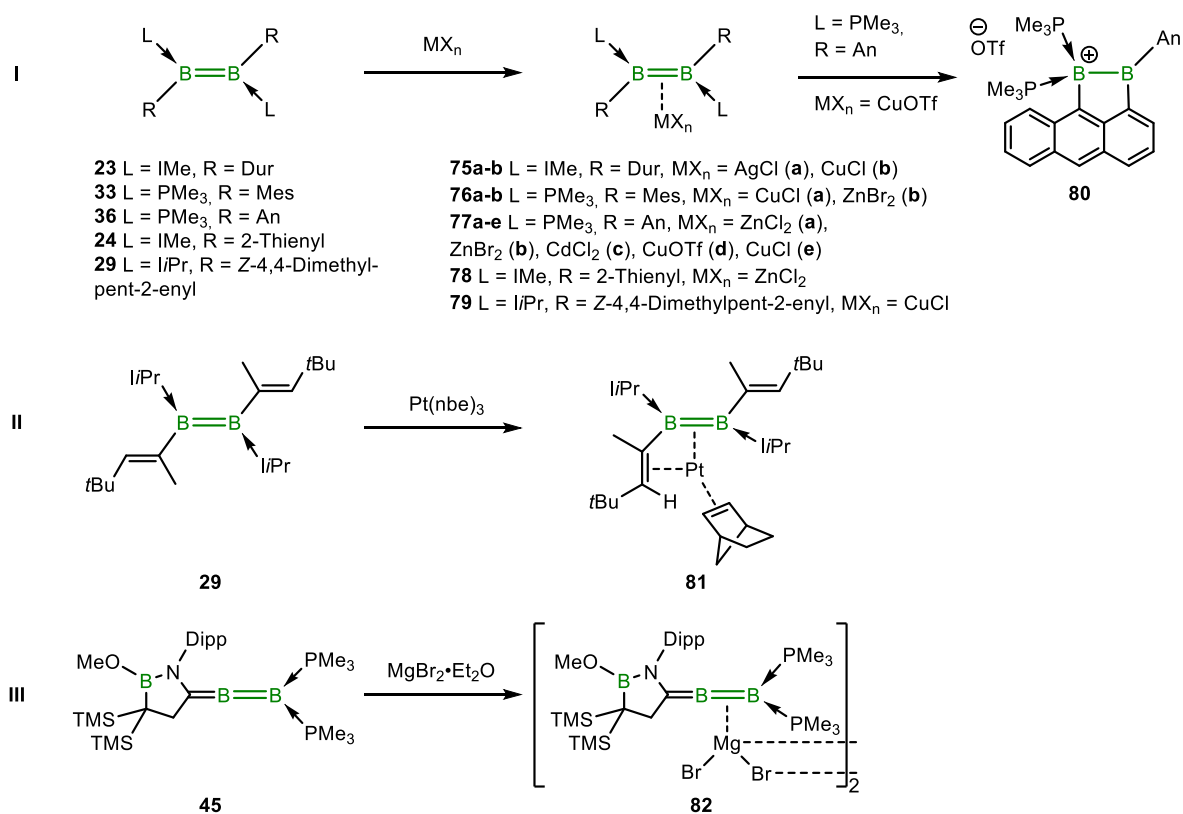
$\pi$ -Rückbindung vor.<sup>[129]</sup> Eine weitere Besonderheit von diesem und dem später dargestellten Kupfer(I)-chlorid-Komplexe **75b** (Schema 15-I), ist das unerwartete Lumineszenzverhalten mit hohen Quantenausbeuten von bis zu 95%.<sup>[175]</sup> Analog dazu konnte in den Jahren 2012–2020 in der Arbeitsgruppe *Braunschweig* ein breites Spektrum an unterschiedlich substituierten (Mesityl, Anthryl, 2-Thienyl, Z-4,4-Dimethylpent-2-enyl) und stabilisierten (Phosphan und NHC) Diboren-Komplexe mit Münzmetall- und Gruppe-12-Halogeniden realisiert werden (Schema 15-I).<sup>[129,134,138,175-177]</sup> Generell wird für die ans Münzmetall koordinierten Diborene im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum eine geringe Verschiebung zu höherem Feld beobachtet (2–6 ppm). Weiter bei tieferem Feld (0.2–5.8 ppm) sind hingegen die Gruppe-12-Halogenid-Komplexe angeordnet (vgl. Tabelle 1). Ferner zeigen die Festkörperstrukturen die zu erwartende B–B-Bindungselongation im Intervall der Komplexe von 1.607(7) Å (**77b**) bis 1.645(6) Å (**75a**) gemessen an den Ausgangsverbindungen im Bereich von 1.524(6) Å (**36**) bis 1.601(2) Å (**29**) (Tabelle 1).

Tabelle 1: Übersicht der <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebungen [ppm] und B=B-Bindungsängen [Å] der Diborene **23**, **24**, **29**, **33** und **36** im Vergleich zu den Übergangsmetall-Komplexen **75a–79**.<sup>[129,134,138,175-177]</sup>

Diborene	<b>23</b> (IMe)	<b>33</b> (PMe <sub>3</sub> )	<b>29</b> (iPr)	<b>36</b> (PMe <sub>3</sub> )		<b>24</b> (IMe)
<sup>11</sup> B	24.7	24.1	25.1	22		21.3
B=B	1.590(5)	1.593(5)	1.601(2)	1.524(6)		-
Komplexe	<b>75a</b> (AgCl)	<b>76a</b> (CuCl)	<b>79</b> (CuCl)	<b>77a</b> (ZnCl <sub>2</sub> )	<b>77b</b> (ZnBr <sub>2</sub> )	<b>78</b> (ZnCl <sub>2</sub> )
<sup>11</sup> B	18.1	15.8	19.5	27.4	27.8	21.5
B=B	1.645(6)	1.626(3)	1.627(4)	1.617(6)	1.607(7)	1.615(8)
Komplexe	<b>75b</b> (CuCl)	<b>76b</b> (ZnCl <sub>2</sub> )		<b>77c</b> (CdCl <sub>2</sub> )	<b>77d</b> (CuOTf)	
<sup>11</sup> B	18.3	25.5		25.9	18.2	
B=B	1.633(4)	-		1.624(8)	-	
Komplex				<b>77e</b> (CuCl)		
<sup>11</sup> B				17.1		
B=B				1.625(2)		

Eine Sonderstellung nehmen hierbei die Cd- und Zn-Komplexe **76b**, **77a–e** und **78** ein. Da Olefin-Metall-Komplexe einen signifikanten Anteil an  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Olefin benötigen, werden stabile Komplexe nur mit solchen Metallen ausgebildet, die effektiv d-Elektronen für die  $\pi$ -Rückbindung zur Verfügung stellen können.<sup>[178-181]</sup> So ist es beispielsweise dem d<sup>10</sup> Zink(II)-Ion nicht möglich, mit einfachen Olefinen stabile Metallkomplexe zu bilden, was an dessen hoher Anregungsenergie von 17.1 eV liegt.<sup>[182]</sup> Weiterhin sind strukturell charakterisierte, monomere und neutrale Cd(II)-Olefin-Komplexe gänzlich unbekannt.<sup>[183-186]</sup> Das hoch liegende HOMO und die damit verbundene gesteigerte  $\sigma$ -Donation der Diborene ermöglicht es diesen jedoch, stabile Zink- und Cadmium-Komplexe auszubilden (Schema 15-I).<sup>[177]</sup>



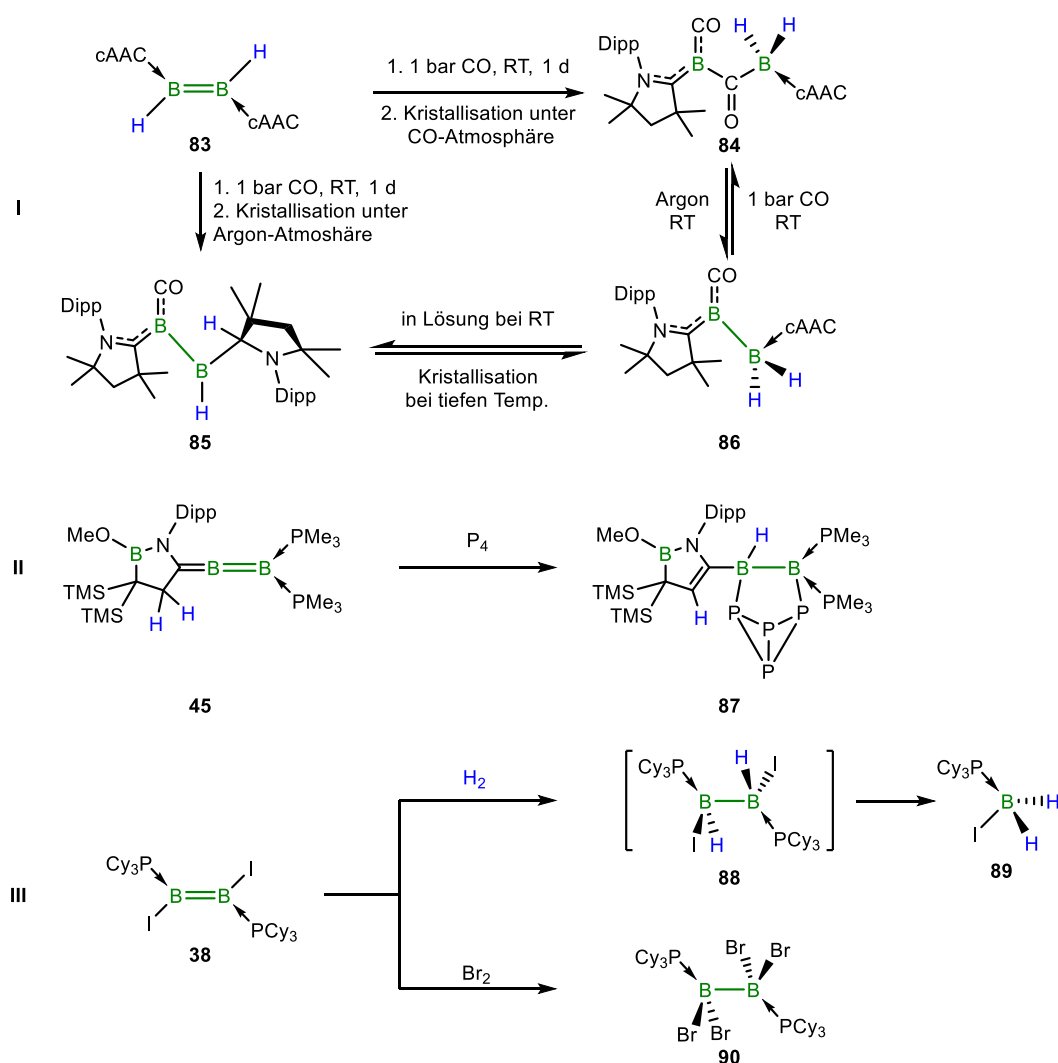


Schema 15: **I**: Umsetzung von **23**, **24**, **29**, **33** und **36** mit Münzmetall- bzw. Gruppe-12-Halogeniden zu **75a–79**. Komplex **77d** erweist sich in Lösung als instabil und reagiert in einer nachfolgenden Hydroarylierung weiter zu **80**. **II**: Die Umsetzung von **29** mit [Pt(nbe)<sub>3</sub>] führt zu einer η<sup>4</sup>-Koordination an das Übergangsmetall. **III**: Das allenische Diboren **45** bildet mit MgBr<sub>2</sub> Komplex **82**.

Eine Besonderheit stellt der Kupfer(I)-Triflat Komplex **77d** (<sup>11</sup>B-NMR: δ = 18.2 ppm) dar, der nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, da er vermutlich in einer nachfolgenden Hydroarylierung unter Eliminierung von CuH das kationische, cyclische sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup>-Boryl-substituierte Boroniumtriflatsalz **80** (<sup>11</sup>B-NMR: δ = 103.1, –20.5 ppm) bildet (Schema 15-I, rechts).<sup>[177]</sup> Erst kürzlich konnten *Braunschweig* und Mitarbeiter das Spektrum der Übergangsmetall-Diboren-Komplexe um weitere Vertreter erweitern. So ist es dem bereits zuvor erwähnten Diboren **29** möglich, zwei Neutralliganden des [Pt(nbe)<sub>3</sub>] (nbe = 8,9,10-Trinor-2-bornen) zu verdrängen und in einem η<sup>4</sup>-Koordinationsmodus den Pt-Diboren-Komplex **81** auszubilden (Schema 15-II). Daraus resultiert erneut eine geringe Hochfeldverschiebung der <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz (**29**: δ = 25.1 ppm; **81**: δ = 10.6 ppm) und eine leichte B–B-Bindungselongation (**29**: 1.601(2) Å; **81**: 1.637(5) Å).<sup>[134]</sup> Weitere Beispiele für vergleichbare Koordinationsverbindungen sind aus der Arbeitsgruppe *Kinjo* bekannt. Die Besonderheit liegt in der Verwendung eines allenischen Diborensystems, das z.B. mit Magnesium(II)-bromid als Hauptgruppensalz eine dimere Struktur bildet (Schema 15-III).<sup>[167]</sup>

## 1.6.4 Aktivierung kleiner Moleküle

Neben der Koordination an Übergangsmetalle liegt die Reaktivität der B=B-Doppelbindung gegenüber kleiner Moleküle ebenfalls im Fokus aktueller Forschung. Die bereitwillige Verknüpfung der B≡B-Dreifachbindung mit CO ist eine der ersten Umsetzungen von niedervalenten, Basen-stabilisierten Diborinen die untersucht wurde.<sup>[187]</sup> Analog dazu weist auch das doppelt cAAC-stabilisierte 1,2-Dihydrodiboren (**83**)<sup>[126]</sup> eine reichhaltige Folgechemie mit Kohlenstoffmonoxid auf (Schema 16-I).<sup>[188]</sup> Je nach Reaktionsbedingungen lassen sich unterschiedliche Produkte isolieren. So wird durch Reaktion von **83** mit CO und der anschließenden Kristallisation unter CO-Atmosphäre das Bis(cAAC)-stabilisierte 1-Boraketenyl-1-dihydroborylmethanon **84** isoliert, bei dem durch vollständige B–B-Bindungs-spaltung zwei Moleküle CO inkorporiert werden (Schema 16-I, rechts oben).



Schema 16: **I**: Reaktion von **83** mit CO unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zu **84**, **85** bzw. **86**. **II**: Umsetzung von **45** mit P<sub>4</sub> zum Bor-verbundenen P<sub>4</sub>-System **87**. **III**: Verbindung **38** reagiert mit elementarem Wasserstoff und Brom zu **88** und **90**. Hierbei ist Verbindung **88** instabil und zersetzt sich zum Monoboran **89**.

Wird stattdessen die Kristallisation unter Argonatmosphäre durchgeführt, findet die Aktivierung einer B–H-Bindung durch einen cAAC-Liganden statt, der dann als Alkylgruppe an das Boratom gebunden ist und so das Diboran **85** bildet (Schema 16-I, links unten). Bemerkenswert ist hierbei die hohe Flexibilität des cAAC-Substituenten, da er je nach Reaktionsbedingung den Bindungsmodus an das Boratom von kovalent zu dativ ändern kann. Verdeutlicht wird dieser Umstand durch das Bis(cAAC)-stabilisierte (Dihydroboryl)boraketen **86**, das durch langsame Kristallisation von **85** bei tiefen Temperaturen, oder durch Verlust einer CO-Einheit in Lösung bei Raumtemperatur aus **84** zugänglich ist und alle drei Reaktionsprodukte **84**, **85** und **86** miteinander verbindet (Schema 16-I, rechts unten).<sup>[188]</sup>

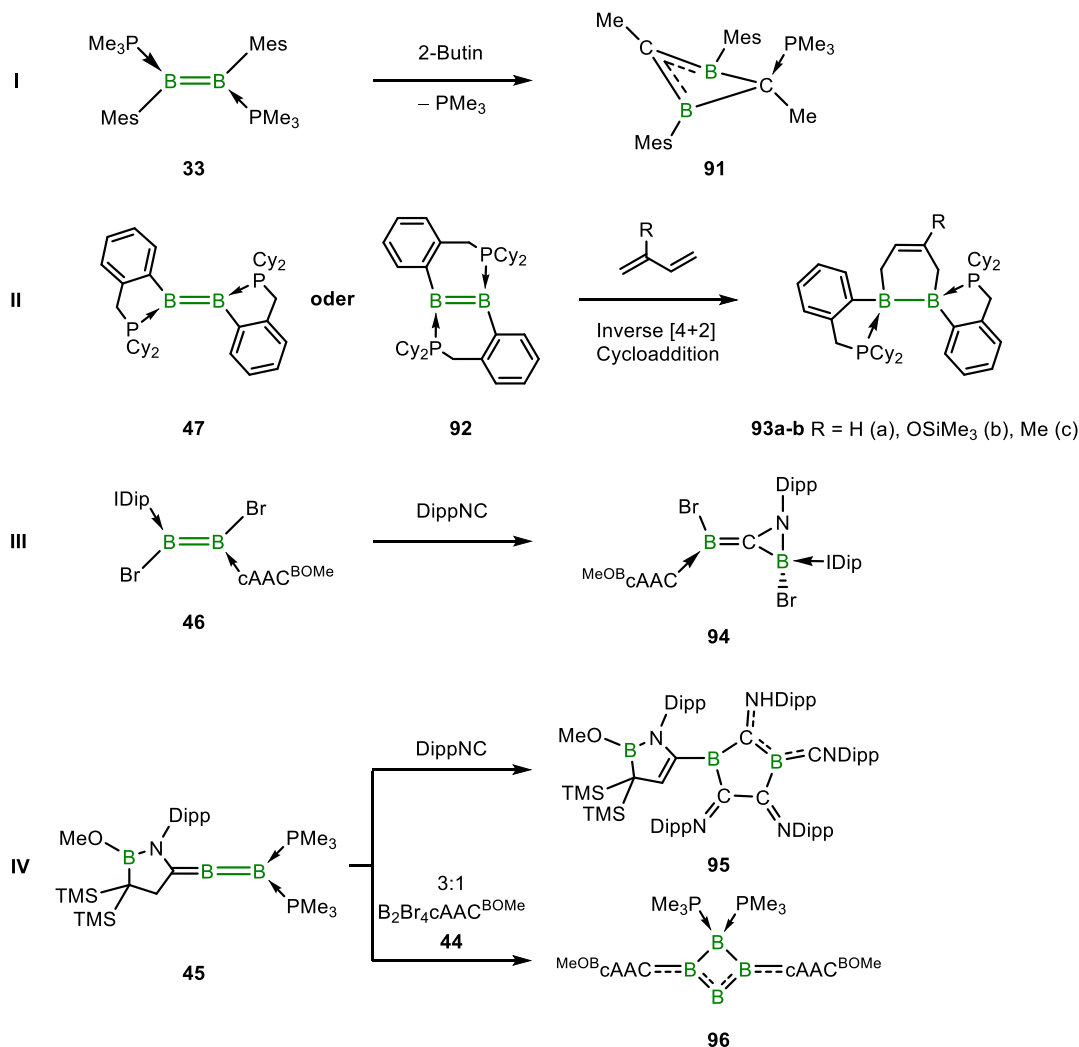
Der Arbeitsgruppe *Kinjo* ist es 2018 gelungen, die Reaktivität des allenischen Diborens **45** gegenüber von kleinen Molekülen zu demonstrieren. So ist es möglich, durch Umsetzung von **45** mit weißem Phosphor, die B<sub>2</sub>P<sub>4</sub>-Käfigverbindung **87** darzustellen (Schema 16-II), welche das erste Diboran(6) darstellt, das durch unkatalysierte Addition von P<sub>4</sub> an die B=B-Mehrfachbindung werden konnte.<sup>[168]</sup> Parallel zur B–B-Bindungselongation wandert ein Wasserstoffatom der eingesetzten Lewis-Base auf das nächstständige Boratom, wodurch sich der Bindungsmodus des cAAC<sup>BOMe</sup>-Substituenten von dativ hin zu kovalent ändert. Erwartungsgemäß verlängert sich der B–B-Bindungsabstand bei der Reaktion und liegt mit 1.794(3) Å (**87**) im Rahmen einer Einfachbindung (vgl. **45**: 1.560(4) Å), die gute Übereinstimmung mit den B–B-Abständen bereits veröffentlichter sp<sup>3</sup>-sp<sup>3</sup>-Diborane aufweist (vgl. 1.75 Å bis 1.88 Å).<sup>[130,189-190]</sup> Begleitet wird diese Umsetzung von der erwarteten Hochfeldverschiebung im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum (<sup>11</sup>B-NMR **87**: δ = 37.0, –11.3, –22.4 ppm).<sup>[168]</sup>

Neben der Bindung von CO können niedervalente Borverbindungen auch unter milden und metallfreien Bedingungen Diwasserstoff aktivieren.<sup>[126]</sup> Im Rahmen der von *Braunschweig* 2019 durchgeführten Studien konnte gezeigt werden, dass das Phosphan-stabilisierte 1,2-Dioddiboren **38** bereitwillig mit elementarem Wasserstoff bei 80 °C und einem Druck von 1 bar das 1,2-Hydrierungsprodukt **88** bildet (Schema 16-III, oben).<sup>[140]</sup> Das gebildete 1,2-Dihydrodiboran **88** ist jedoch instabil und zersetzt sich bei Aufarbeitung unter B–B-Bindungsspaltung in das entsprechende Phosphan-stabilisierte Monoboran **89**. Wird anstelle von Wasserstoff elementares Brom eingesetzt, kommt es zum Brom/Iod-Halogen austausch und zur vollständigen Bromierung der B–B-Bindung, wodurch das Phosphan-stabilisierte Tetra-bromdiboran(6) **90** gebildet wird (Schema 16-III, unten).<sup>[140]</sup> Diese Reaktion stellt das erste literaturbekannte Beispiel der direkten Halogenierung einer B=B-Doppelbindung, unter Erhalt der B–B-Einfachbindung, dar und demonstriert die Labilität der B–I-Bindung.

### 1.6.5 Cycloadditionen

Ein mächtiges Instrument in der organischen Synthese zur Darstellung von Ringsystemen ist die Cycloaddition, welche u. a. in weiten Teilen der Totalsynthese, der asymmetrischen Katalyse, der „Klick“-Chemie und der chemischen Biologie Anwendung findet.<sup>[191-197]</sup> Eine Unterkategorie davon ist der vielseitig einsetzbare Reaktionstyp der [4+2]-Cycloaddition, die sog. *Diels-Alder*-Reaktion, welche bereits 1928 von *Otto Diels* und *Kurt Alder* publiziert wurde.<sup>[198]</sup> Beide wurden 1950 für ihre Leistungen auf dem Gebiet der pericyclischen Reaktionen mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt.<sup>[199]</sup> Wegen der isoelektronischen und isostrukturellen Eigenschaften von C=C- und B=B-Doppelbindungen (siehe Kapitel 1.5) liegt es nahe, B–B-Mehrfachbindungen hinsichtlich ihrer Eignung als Reaktionsteilnehmer in Cycloadditionen zu untersuchen. Erste Erfolge auf diesem Gebiet wurden 2016 durch die Arbeitsgruppe um *Braunschweig* veröffentlicht. So kann nach der Umsetzung des Phosphan-stabilisierten Diborens **33** mit 2-Butin unter photolytischen Bedingungen das ungewöhnliche Monophosphan-stabilisierte, homoaromatische 1,3-Dihydro-1,3-diboret **91** isoliert werden (Schema 17-I).<sup>[200]</sup> Hierbei wird eine Verschiebung des Phosphanliganden vom Boratom auf ein Kohlenstoffatom des zentralen BCBC-Ringsystem beobachtet. Die literaturbekannte, vergleichbare Reaktion eines Dialumens mit Bis(trimethylsilyl)acetylen lieferte jedoch ein 1,2-Dihydro-1,2-dialumet.<sup>[201]</sup> Es liegt daher nahe, dass zuerst ebenfalls das erwartete 1,2-Dihydro-1,2-doboret in einer vorgelagerten [2+2]-Cycloaddition ausgebildet wird, nachfolgend aber zum thermodynamisch stabileren Produkt **91** umlagert.<sup>[200]</sup> Neben der [2+2]-Cycloaddition können die 2018 von *Braunschweig* publizierten cyclischen Diborene **47** oder **92**, welche über einen Benzylphosphan-Linker verfügen, in [4+2]-Cycloadditionen mit 1,3-Butadien und dessen substituierten Derivaten reagieren (Schema 17-II).<sup>[27]</sup> Hierbei zeigen die Diborene **47** und **92** trotz unterschiedlicher Konstitution identische Reaktionsmuster. Bedingt durch den Elektronenreichtum der Diborene muss jedoch von einer inversen *Diels-Alder*-Reaktion ausgegangen werden,<sup>[202-203]</sup> bei der das elektronenreiche Diboren als Dienophil reagiert und das, relativ dazu, elektronenarme Dien die eingesetzten 1,3-Butadienderivate darstellen.<sup>[27]</sup> Parallel zu der Entwicklung neuartiger symmetrischer Diborene konnte die Arbeitsgruppe *Kinjo* 2017 das erste asymmetrische 1,2-Dibromdiboren **46** veröffentlichen.<sup>[24]</sup> Die Besonderheit liegt hier in der intrinsischen Polarisierung der B=B-Doppelbindung und der damit gesteigerten Reaktivität. Von allen *bis dato* veröffentlichten Diborenen wird nur bei der Umsetzung von **46** mit 2,6-*Diisopropylphenylisonitril* (DippNC) eine Reaktion beobachtet (Schema 17-III).<sup>[24]</sup> Hierbei wird die B=B-Bindung unter Insertion des Isonitril-Kohlenstoffatoms vollständig gespalten und ein Methylencyclopropan-ähnliches Strukturmotiv

in **94** erhalten (Schema 17-III). Analog dazu gelingt die Umsetzung Diborens **45** mit DippNC, im Gegensatz zu **46** jedoch unter Einbau von vier Äquivalenten in einen 1,3-Diboracyclopentan-Heterocyclus **95** unter Freisetzung der Phosphanliganden (Schema 17-IV, oben).<sup>[25]</sup>



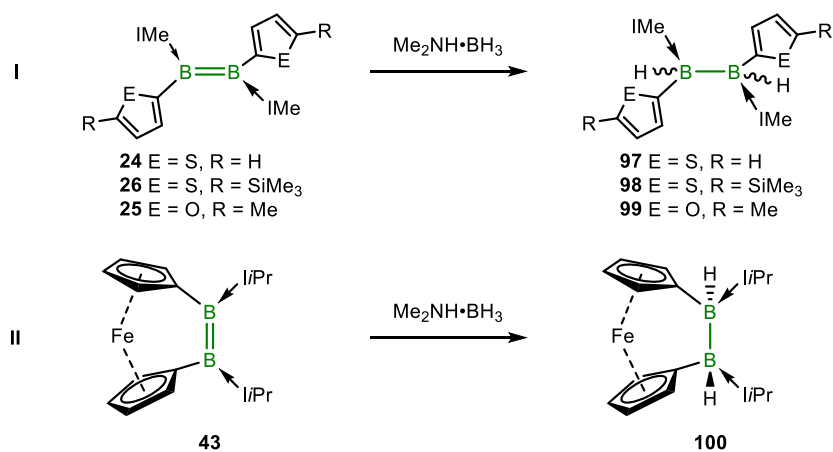
Schema 17: **I**: Das Diboren **33** reagiert 2-Butin zu **91**. **II**: Die Diborene **47** und **92** bilden mit Dienen in einer inversen [4+2]-Cycloaddition die Diborane **93a-c**. **III**: Umsetzung von **46** mit DippNC zu Verbindung **94**. **IV**: Verbindung **45** reagiert mit DippNC zu **95** und B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(cAAC<sup>BOMe</sup>) (**44**) zu **96**.

Wird anstelle des Isonitrils B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(cAAC<sup>BOMe</sup>) **44** verwendet, kann bereits bei Raumtemperatur die neutrale Tetraatomare B(0)-Spezies **96** gebildet werden. Besonders ist bei dieser Reaktion die gezielte Knüpfung von elektronenpräzisen B–B-Bindungen, wobei alle Boratome des zentralen Ringsystems eine durchschnittliche Oxidationsstufe von Null aufweisen (Schema 17-IV, unten).<sup>[204]</sup> Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von **96** ( $\delta = 36.9, 26.4, -45.2$  ppm) verdeutlicht zusammen mit der Festkörperstruktur die besondere Bindungssituation im Molekül. Einerseits sind die B–B-Abstände zwischen den Carben-stabilisierten Boratomen und

dem unsubstituierten Boratom mit 1.564(3) Å bzw. 1.554(3) Å klar im Bereich einer B=B-Doppelbindung, andererseits weisen die Bindungslängen zwischen den Carben-stabilisierten Boratomen und dem doppelt Phosphan-stabilisierten sp<sup>3</sup>-Boratom mit 1.833(3) Å und 1.849(3) Å auf eine B–B-Einfachbindung hin, die etwas länger ausfallen als in vergleichbaren literaturbekannten sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup>-Diboranen (1.68 Å bis 1.80 Å).<sup>[204-206]</sup>

### 1.6.6 Transferhydrierung

Die katalytische Hydrierung von Mehrfachbindungen stellt eine wichtige Reaktion in der chemischen Industrie dar.<sup>[207]</sup> Vor allem die Hydrierung von C–C-Mehrfachbindungen wird im großen Maßstab durchgeführt, wobei die heterogene Katalyse mithilfe von späten Übergangsmetallen (Pd, Pt, Rh, Ru, Ni) den Hauptanteil davon ausmacht.<sup>[208-209]</sup> Im Gegensatz zu C=C-Doppel- und C≡C-Dreifachbindungen, konnte von *Braunschweig* 2016 gezeigt werden, dass die direkte Hydrierung von niedervalenten B–B-Mehrfachbindungen unkatalysiert unter sehr milden Bedingungen abläuft.<sup>[126]</sup> Die hierbei verwendeten Verbindungen, das Diborin B<sub>2</sub>(SIDep)<sub>2</sub><sup>[126]</sup> und Diboracumulen B<sub>2</sub>(cAAC)<sub>2</sub>,<sup>[210]</sup> sind jedoch eher den B≡B-Dreifachbindungen zuzuordnen als den Diborenen. Von den B=B-Doppelbindungen zeigt *bis dato* nur das Phosphan-stabilisierte Diboren **38** einen Umsatz mit elementarem Wasserstoff, wobei intermediär das instabile Diboran(6) **88** entsteht, das sich unter B–B-Bindungsspaltung zersetzt (siehe Schema 16-III).<sup>[140]</sup> Eine Alternative zur direkten Hydrierung mit reinem Wasserstoff stellt die Transferhydrierung dar.<sup>[211-214]</sup> So können die Diborene **24**, **25** und **26** mit dem Transferhydrierungs-Reagenz Me<sub>2</sub>NH·BH<sub>3</sub> bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Diboran(6)-Verbindungen **97–99** umgesetzt werden (Schema 18-I).<sup>[215]</sup> Hierbei erfolgt die Hydrierung sowohl *cis*- als auch *trans*-ständig zur B=B-Doppelbindung, wodurch zwei verschiedene Diastereomere gebildet werden, welche sich hinsichtlich ihrer <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzen (**97**: δ = –22.7 und –23.9 ppm; **98**: δ = –22.7 und –23.9 ppm; **99**: δ = –25.6 ppm) unterscheiden. Die Festkörperstrukturen von **97** bzw. **98** zeigen typische B–B-Einfachbindungen (B–B-Abstand in **97**: 1.793(6) Å; **98**: 1.817(4) Å) sowie den pyramidalen Aufbau der sp<sup>3</sup>-hybridisierten Boratome. Das Dibora[2]ferrocenophan **43** reagiert ebenfalls mit Me<sub>2</sub>NH·BH<sub>3</sub>, jedoch in einer 100% *trans*-selektiven Transferhydrierung zum 1,2-Dihydrodiboran(6) **100** (Schema 18-II), was zu einer einzigen Resonanz im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei δ = –18.0 ppm führt.<sup>[145,215]</sup> Einhergehend mit der Hydrierung wird für **100** eine zu **97** und **98** vergleichbare B–B-Bindungslänge von 1.8171(19) Å bestimmt.<sup>[145,215]</sup>



Schema 18: **I**: Umsetzung von **26**, **24** und **25** mit Me<sub>2</sub>NH·BH<sub>3</sub> zu **97–99**. **II**: Verbindung **43** reagiert 100% *trans*-selektiv mit Me<sub>2</sub>NH·BH<sub>3</sub> **100**.

## II. Ergebnisse und Diskussion

Es konnte bereits eine Vielzahl verschiedenartig substituierter und stabilisierter Diborene dargestellt werden, wobei aus der Klasse der NHC-stabilisierten 1,2-Dihalogendiborene *bis dato* nur zwei Vertreter veröffentlicht wurden (siehe Kapitel 1.5). Nachfolgende Untersuchungen beschäftigen sich deswegen mit der Darstellung und Charakterisierung neuartiger NHC-stabilisierter Dihalogendiborene. Das Augenmerk liegt hierbei sowohl auf der Variation der stabilisierenden Lewis-Basen, als auch auf den Vergleich zwischen verschiedenen Halogenen (Cl, Br, I) bei identischem *N*-heterocyclischem Carben. Hierfür wird zuerst die Darstellung der symmetrisch und asymmetrisch substituierten B<sub>2</sub>X<sub>4</sub>-Bis(NHC)-Addukte diskutiert sowie deren Reduktionsversuche näher beschrieben.

Des Weiteren liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit in Studien des Reaktionsverhaltens bereits bekannter und einiger neuer Diborene gegenüber CO<sub>2</sub>, deren Oxidation zum Radikalkation sowie die Umsetzung mit elementaren Chalkogenen und heteroaromatischen Stickstoffbasen.

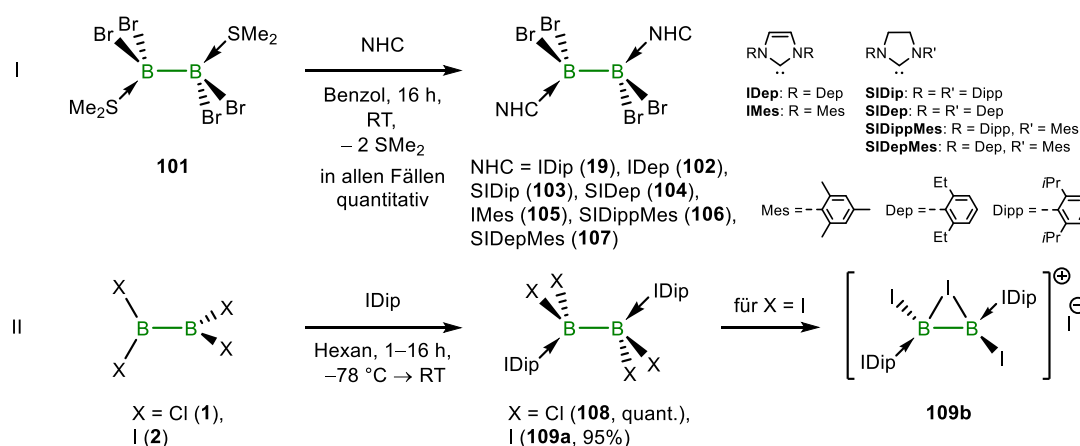
### 2.1 Synthese und Charakterisierung neuartiger Diborene

#### 2.1.1 Darstellung der B<sub>2</sub>X<sub>4</sub>-Basenaddukte

Dr. Mies<sup>[106]</sup> und Dr. Dellermann<sup>[49]</sup> konnten bereits mehrere Halogen-substituierte B–B-Mehrfachbindungssysteme realisieren, weswegen ein maßgebliches Ziel dieser Arbeit ist, durch Varianz der NHC-Basen und der Halogene neuartige 1,2-Dihalogendiborene darzustellen. Bei den hierbei verwendeten Vorstufen handelt es sich um Tetrahalogendiboran(4)-Verbindungen mit einer bereits bestehenden B–B-Bindung. Im Falle der Brom-substituierten Diborane(6) erfolgt die Synthese aus dem leicht zugänglichen B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(SMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Addukt (**101**).<sup>[18]</sup> Dieses wurde mit 2.25 bis 2.5 Äquivalenten des freien NHCs versetzt, wodurch es zur quantitativen Verdrängung des schwachen  $\sigma$ -Donors SMe<sub>2</sub> kam. Die Bis(NHC)-Addukte **19** und **102–107** können so in sehr guten Ausbeuten von nahezu 100% isoliert werden (Schema 19-I).<sup>[18]</sup> Begleitet wird die Reaktion von einer geringen Hochfeldverschiebung der <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz der Produkte (<sup>11</sup>B-NMR **19** und **105**:  $\delta = -4.8$  ppm; **106** und **107**:  $\delta = -3.3$  ppm) bzw. einer kleinen Tieffeldverschiebung (<sup>11</sup>B-NMR **102**:  $\delta = 0.8$  ppm) im Vergleich zur Ausgangsverbindung (<sup>11</sup>B-NMR **101**:  $\delta = 0.0$  ppm).<sup>[18,106,127,216-217]</sup> Hierbei sind die beobachteten chemischen Verschiebungen das indirekte Resultat der unterschiedlichen Donor-



Stärken der eingesetzten Lewis-Basen.<sup>[218]</sup> Die Synthese und Charakterisierung der dargestellten  $B_2Br_4(NHC)_2$ -Addukte **19** und **102–105** wurde bereits im Rahmen der jeweiligen Diborinsynthese in der Literatur beschrieben und wird im Kontext dieser Arbeit nicht näher diskutiert.<sup>[49,106,126-127,216-217]</sup> Die Chlor- und Iod-substituierten Tetrahalogendiboran(4)-Addukte wurden aus  $B_2Cl_4$  (**1**) ( $^{11}B$ -NMR:  $\delta = 62.0$  ppm) bzw.  $B_2I_4$  (**2**) ( $^{11}B$ -NMR:  $\delta = 70.0$  ppm) hergestellt (Schema 19-II).<sup>[18]</sup> So kann in einer einfachen Additionsreaktion das IDip-stabilisierte Tetrachlordiboran(4) **108** durch Umsetzung von **1** bei  $-78$  °C mit einem Überschuss an freiem IDip nahezu quantitativ erhalten werden. Das Addukt **108** weist im Vergleich zum Startmaterial die zu erwartende starke Hochfeldverschiebung im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum auf und liegt mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 2.2$  ppm im erwarteten Bereich für derartige Verbindungen.<sup>[218]</sup> Das Protonenspektrum von **108** zeigt den gleichen Signalsatz wie freies IDip, jedoch ebenfalls mit einer Verschiebung zu höherem Feld. Am stärksten von der Adduktbildung werden die Rückgratprotonen des IDip beeinflusst, die mit einer Resonanz bei  $\delta = 6.29$  ppm deutlich zu denen des freien NHC ( $\delta = 6.62$  ppm) verschoben liegen. Insgesamt weist **108** viele  $^1H$ -NMR-spektroskopische Gemeinsamkeiten zum bekannten Addukt **19** auf.



Schema 19: **I**: Darstellung von **19** und **102–107** durch quantitative Verdrängung von  $SMe_2$  aus **101**. **II**: Synthese von **108** und **109a/b** aus **1** bzw. **2**.

Die Darstellung der analogen  $B_2I_4(IDip)_2$ -Verbindung (**109a**) folgt einem ähnlichen Syntheseprotokoll. Hierfür werden 2.4 Äquivalente IDip mit  $B_2I_4$  (**2**) vorgelegt und bei  $-196$  °C beide Feststoffe mit Hexan versetzt. Das Hexan wird dadurch sofort herabgekühlt, wodurch unerwünschte Nebenreaktionen des reaktiven  $B_2I_4$  während der Lösungsmittelzugabe unterdrückt werden. Bei  $-78$  °C erfolgt die langsame Adduktbildung von **109a** über einen Zeitraum von 1 Stunde mit einer Ausbeute von 95%. Entgegen den Erwartungen zeigt die

Resonanz des  $B_2I_4(IDip)_2$ -Adduktes eine sehr breites Singulett bei  $\delta = -6.9$  ppm im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum. Für derartige Verbindungen wird eine starke Hochfeldverschiebung mit Signalen um  $\delta = -25$  ppm durch die gebundenen Iodatome und dem daraus resultierenden Schweratomeffekt erwartet.<sup>[141-144]</sup> In Analogie zu der bereits beschriebenen Umsetzung von  $B_2I_4$  mit cAAC wird im vorliegenden Addukt **109a** vermutlich ebenfalls ein Iodatome durch den sterischen Anspruch der beteiligten Basen verdrängt.<sup>[218]</sup> Das sich daraus ergebende ionische Diboran **109b** stellt vermutlich das in Lösung vorherrschende Isomer dar (Schema 19-II, rechts), wobei diese Vermutung nur durch die  $^{11}B$ -NMR-spektroskopischen Daten gestützt wird. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum werden für **109b** nahezu identische Signale wie für das freie IDip detektiert, naturgemäß jedoch leicht zu höherem Feld verschoben. Die Festkörperstrukturen der  $B_2X_4(NHC)_2$ -Addukte lassen sich exemplarisch am Beispiel der Addukte **102** und **108** diskutieren. Einkristalle des Adduktes **102** können durch langsame Diffusion von Hexan in eine gesättigte THF-Lösung der Verbindung bei Raumtemperatur erhalten werden. Verbindung **108** kristallisiert durch langsames Abdampfen aus einer 1,2-Difluorbenzollösung bei Raumtemperatur in der Glovebox. Die Konstitution beider Verbindungen in der Festphase ist in Abbildung 9 dargestellt. Der Aufbau ist analog zu einer Vielzahl bereits bekannter Tetrahalogendiboran(4)-Bis(Addukte).<sup>[218]</sup> Beide Verbindungen weisen mit  $1.736(6)\text{\AA}$  (**102**) bzw.  $1.744(4)\text{\AA}$  (**108**) B–B-Bindungslängen im typischen Bereich für  $B(sp^3)$ – $B(sp^3)$ -Einfachbindungen auf.<sup>[218]</sup>

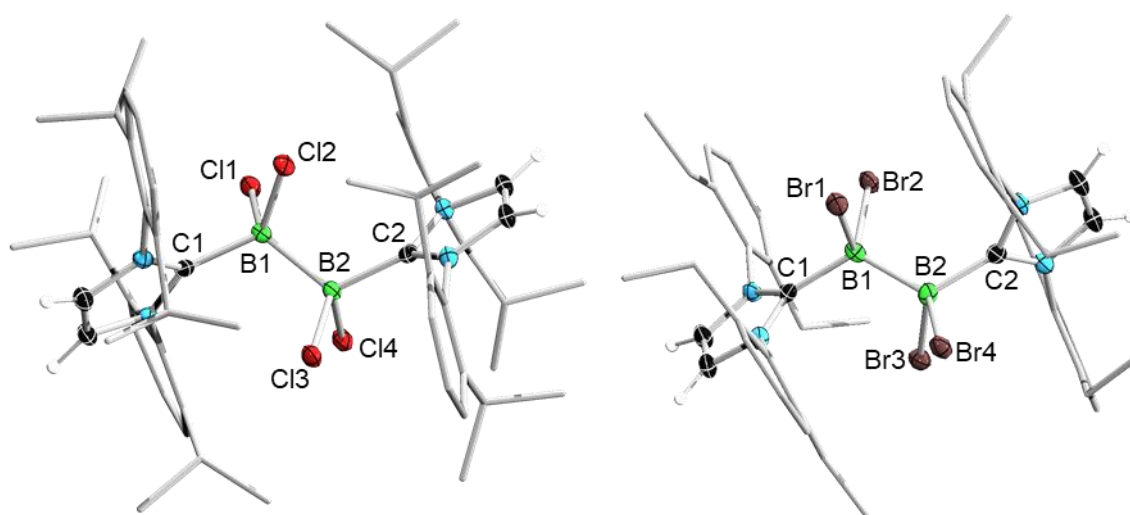


Abbildung 9: Molekülstrukturen von  $B_2Br_4(IDip)_2$  (**102**, rechts) und  $B_2Cl_4(IDip)_2$  (**108**, links) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das enthaltene Lösungsmittel sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für **102**: B1–C1 1.663(6), B1–B2 1.736(6), B2–C2 1.663(6), B1–Br1 2.061(4), B1–Br2 2.066(5), B2–Br3 2.086(5), B2–Br4 2.053(4); C1–B1–B2 119.4(3), B1–B2–C2 118.2(3); für **108**: B1–C1 1.659(3), B1–B2 1.744(4), B2–C2 1.661(3), B1–Cl1 1.879(3), B1–Cl2 1.906(3), B2–Cl3 1.907(3), B2–Cl4 1.874(3); C1–B1–B2 115.6(2), B1–B2–C2 114.7(2). Die Verdrehung ( $\beta$ ) der Carben-Ringebenen zueinander beträgt  $61.3^\circ$  (**102**) und  $51.0^\circ$  (**108**).

Die B1–C1 bzw. B2–C2-Bindungen liegen mit 1.663(6) Å und 1.663(6) Å (**102**) bzw. 1.659(3) Å und 1.661(3) Å (**108**) ebenfalls im erwarteten Bereich für dative B(sp<sup>3</sup>)–C-Bindungen.<sup>[218]</sup> Bedingt durch die unterschiedlichen Kovalenzradien von Chlor und Brom werden stark unterschiedliche B–X-Abstände ermittelt.<sup>[219]</sup> Für Addukt **108** liegen diese im Bereich von 1.874(3) bis 1.907(3) Å, wohingegen für den Brom-Vertreter **102** Bindungslängen im Intervall von 2.053(4) bis 2.086(5) Å bestimmt werden. Interessanterweise gibt es bei beiden Verbindungen ein oder zwei B–X-Bindungen die geringfügig länger sind als der Rest (vgl. **108**: B1–C11 1.874(3) Å mit B1–C12 1.906(3) Å; **102**: B2–Br3 2.086(5) Å mit B2–Br4 2.053(4) Å). Die Erklärung kann durch die ebenfalls geringe Verdrehung ( $\beta$ ) (Abbildung 10) der Imidazolyliiden-Ringebenen zueinander erfolgen (**102**:  $\beta = 61.3^\circ$  und **108**:  $\beta = 51.0^\circ$ ).

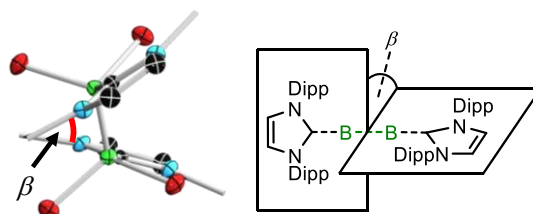
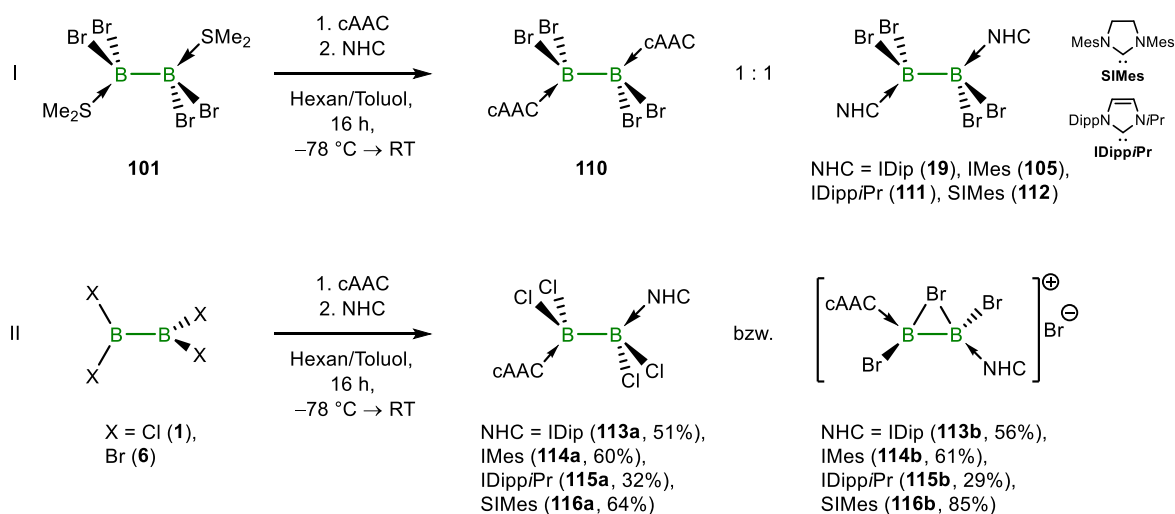


Abbildung 10: Darstellung der Verdrehung ( $\beta$ ) der NHC-Ringebenen am Beispiel von **108**. Der Kristallstrukturausschnitt von **108** ist zur Illustration des Winkels  $\beta$  ohne NHC-Peripherie abgebildet.

Die sich daraus ergebenden Freiräume der NHC-Peripherie werden durch das entsprechende Halogen ausgefüllt, was in größeren Bindungslängen zum jeweiligen Boratom resultiert und somit vermutlich maßgeblich auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen ist.

Neben den symmetrischsubstituierten Tetrahalogendiboran(4)-Addukten wurden ebenfalls asymmetrische Vertreter dargestellt. Der erste Verbindung dieser Art konnte bereits 1962 durch die Arbeitsgruppe um Urry synthetisiert werden.<sup>[220]</sup> Die Verwendung von zwei verschiedenen Lewis-Basen kann, nach der Reduktion des entsprechenden Tetrahalogendiboran(4)-Adduktes, im asymmetrischen Diboren eine intrinsische Polarisierung der B=B-Bindung erzeugen. Diese Polarisierung resultiert aus der unterschiedlichen Stärke der  $\sigma$ -Donor- bzw.  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit der eingesetzten Lewis-Basen. Hierdurch sollte die Reaktivität der Diborene deutlich gesteigert werden. Für die Darstellung asymmetrischer Dihalogendiborene steht ein breites Spektrum an unterschiedlichen Carbenen zur Verfügung. Einerseits das cAAC,<sup>[65-66]</sup> welches für seine starken  $\sigma$ -Donor- bzw.  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit bekannt ist und andererseits die NHCs IDip, IMes, IDipp*i*Pr und SIMes, welche dem System im Zusammenspiel mit cAAC eine gute Stabilität verleihen könnten. Die *N*-heterocyclischen Carbene decken ihrerseits ein weites Spektrum an sterischer und elektronischer Diversität ab. Erste Versuche, die gewünschten asymmetrischen

Addukte durch sukzessiven Austausch von  $\text{SMe}_2$  aus **101** mit den entsprechenden Carbenen zu erhalten, zeigten nur 1:1-Mischungen der bereits literaturbekannten Addukte **19**, **105** und **110–112** (Schema 20-I).<sup>[49,106,127,210,217]</sup> Hierbei wurde zuerst das cAAC und im Anschluss das entsprechende NHC eingesetzt. Der Grund liegt vermutlich in einem komplexen Mechanismus des Ligandenaustausches, der nicht über die einfache Dissoziation von  $\text{SMe}_2$  und die Assoziation der stärkeren Base erfolgt.<sup>[218]</sup> Bei Verwendung der reinen  $\text{B}_2\text{X}_4$  Verbindungen (**1** und **6**) können durch langsame Zugabe einer  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  kalten Lösung von cAAC in Hexan *in situ* vermutlich die Monoaddukte gebildet werden. Eine Isolierung gelingt jedoch nicht, was deren thermische Instabilität verdeutlicht. Nach Zugabe von cAAC wird die zweite Base (IDip, IMes, IDipp*i*Pr oder SIMes) in einer  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  kalten Toluollösung ebenfalls langsam zugetropft. Auf diese Weise ist es möglich, die entsprechenden asymmetrischen Addukte **113a** bis **116b** in Ausbeuten von 29% bis 85% zu erhalten (Schema 20-II). Wird die Reihenfolge der Zugabe geändert, d.h. zuerst das NHC und dann das cAAC zugegeben, oder die Reaktionsmischung vorzeitig erwärmt, können erneut nur die 1:1-Mischungen der einzelnen symmetrischen Addukte isoliert werden. Aufgrund der Schwierigkeiten während der Reduktionsversuche von **113b** bis **116b** wurde die höhere Bindungsdissoziationsenergie der B–Cl-Bindung ( $D_{0(\text{B}-\text{Cl})} = 531\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) im Vergleich zur B–Br-Bindung ( $D_{0(\text{B}-\text{Br})} = 433\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) als vorteilhaft angesehen, um die Stabilität der postulierten, asymmetrischen Diborene zu erhöhen (siehe unten, Kapitel 2.1.2).<sup>[221]</sup> Deswegen wurden sowohl die Chlor- (**113a** bis **116a**) als auch die Brom-substituierten (**113b** bis **116b**) Diboran(4)-Bis(Addukte) dargestellt. Bemerkenswert ist die hohe Löslichkeit aller asymmetrischer Addukte (**113a** bis **116b**) in apolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol, welche die symmetrischen Vertreter nicht aufweisen.



Schema 20: **I**: Schrittweise Umsetzung von **101** mit cAAC, IDip, IMes, IDipp*i*Pr bzw. SIMes führt zur Bildung von **19**, **105** und **110–112**. **II**: Erfolgreiche Darstellung von **113a** bis **116b** ausgehend von **1** bzw. **6**.

Begleitet wird die Adduktbildung von der zu erwartenden starken Hochfeldverschiebung im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zu ca.  $\delta = 3$  ppm für die Chlor-substituierten Vertreter **113a** bis **115a** bzw. ca.  $\delta = -3$  ppm für die Brom-substituierten Addukte **113b** bis **116b** im Vergleich zu den Tetrahalogendiboranen(4) ( $^{11}\text{B}$ -NMR **1**:  $\delta = 62.0$  ppm; **6**:  $\delta = 70.0$  ppm) (Tabelle 2).<sup>[14,18]</sup> In keinem Fall werden für die Addukte zwei getrennte  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale detektiert, was aufgrund der unterschiedlichen Lewis-Basen zu erwarten wäre. Vermutlich ist die beobachtete breite Resonanz das Resultat der doppelten Quadrupolverbreiterung beider Boratome, sodass zwei getrennte Signale nicht nachweisbar sind. Im Falle der Tetrachlordiboran(4)-Addukte **113a** bis **115a** wird neben dem breiten Hauptsignal noch ein scharfes Singulett im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 3.3$  ppm detektiert (Tabelle 2). Dieses Signal konnte dem Monobasenaddukt von  $\text{cAAC}\cdot\text{BCl}_3$  ( $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 3.3$  ppm) zugeordnet werden, dass durch unweigerlich vorhandenes  $\text{BCl}_3$  in der  $\text{B}_2\text{Cl}_4$ -Maßlösung und der freien Basen gebildet wird.<sup>[222]</sup>

Tabelle 2:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen [ppm] (s-scharf, br-breit) der asymmetrischen  $\text{B}_2\text{X}_4$ -Addukte **113a** bis **116b** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Addukt	$\text{B}_2\text{X}_4$		$\text{B}_2\text{X}_4$		$\text{B}_2\text{X}_4$	
	(cAAC)(IDip) ( <b>113</b> )	(cAAC)(IMes) ( <b>114</b> )	(cAAC)(IDippiPr) ( <b>115</b> )	(cAAC)(SIMes) ( <b>116</b> )		
X = Cl ( <b>a</b> )	3.3 (s), 2.7 (br)	3.3 (s), 2.6 (br)	3.3 (s)	unb.		
X = Br ( <b>b</b> )	-2.5 (s)	-3.5 (s)	-0.5 (s)	-3.9 (s)		

Einkristalle dieser Verbindungen konnten durch langsames Abdampfen einer Hexan- (**113a**) bzw. einer Hexan-/Benzollösung (**114a**) erhalten werden. Die Konstitution im Festkörper ist in Abbildung 11 ersichtlich.

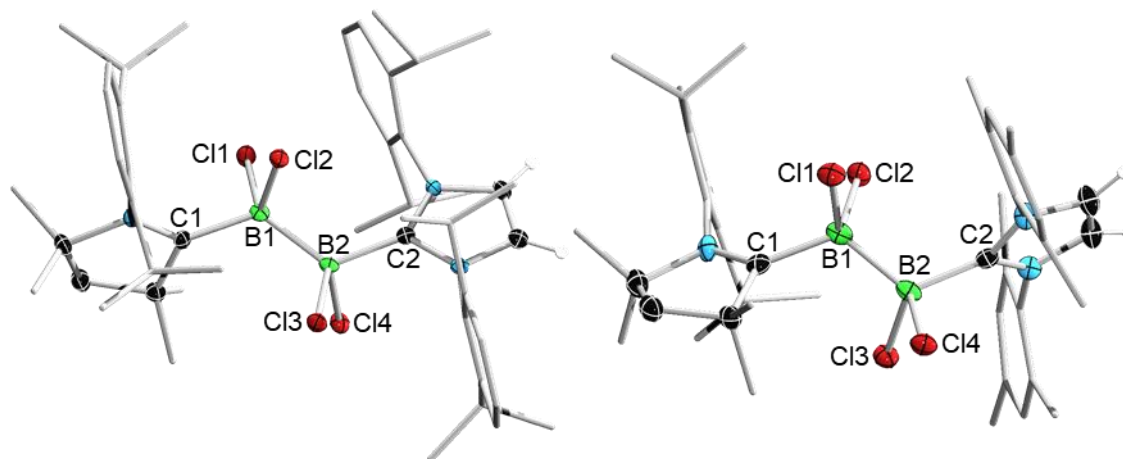


Abbildung 11: Molekülstrukturen von  $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{cAAC})(\text{IDip})$  (**113a**, links) und  $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{cAAC})(\text{IMes})$  (**114a**, rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **113a**: B1–C1 1.650(5), B1–B2 1.753(5), B2–C2 1.654(5), B1–Cl1 1.915(3), B1–Cl2 1.900(4), B2–Cl3 1.893(3), B2–Cl4 1.945(4); C1–B1–B2 123.3(3), B1–B2–C2 121.7(3); für **114a**: B1–C1 1.660(4), B1–B2 1.784(4), B2–C2 1.655(4), B1–Cl1 1.898(3), B1–Cl2 1.918(3), B2–Cl3 1.907(3), B2–Cl4 1.914(3); C1–B1–B2 118.8(2), B1–B2–C2 120.3(2). Die Verdrehung ( $\beta$ ) der Carben-Ringebenen zueinander beträgt  $87.1^\circ$  (**113a**) und  $79.4^\circ$  (**114a**).

Das Strukturmotiv folgt dem bereits bekannter Tetrahalogendiboran(4)-Addukte.<sup>[218]</sup> Die B–B-Bindungslänge liegt mit 1.753(5) Å (**113a**) bzw. 1.784(4) Å (**114a**) im erwarteten Bereich für B(sp<sup>3</sup>)–B(sp<sup>3</sup>)-Einfachbindungen.<sup>[218]</sup> Trotz der Unterschiede in den elektronischen  $\sigma$ -Donor- bzw.  $\pi$ -Akzeptorfähigkeiten und dem sterischen Anspruch beider Lewis-Basen, lässt sich kein signifikanter Unterschied in der B1–C1- bzw. B2–C2-Bindung nachweisen, welche beide mit 1.650(5) Å bzw. 1.654(5) Å (**113a**) und 1.660(4) Å bzw. 1.655(4) Å (**114a**) im Rahmen der Messgenauigkeit identisch sind. Die zugehörigen B–Cl-Bindungen (**113a**: Ø 1.913(4) Å; **114a**: Ø 1.909(3) Å) sind vergleichbar zu denen des symmetrischen Adduktes **108** und liegen im Bereich für B–Cl-Einfachbindungen.<sup>[218]</sup> Wesentlich größer als bei den symmetrischen Vertretern fällt hingegen die Verdrehung ( $\beta$ ) der cAAC- zur Imidazolyliiden-Ebene aus (vgl.  $\beta = 87.1^\circ$  (**113a**) und  $79.4^\circ$  (**114a**) mit  $\beta = 51.0^\circ$  (**108**) und  $61.3^\circ$  (**102**)), wobei erneut weniger elektronische als sterische Gründe ausschlaggebend sein dürften. Aus einer Benzollösung kann das Addukt **113b** durch langsames Abdampfen bei Raumtemperatur kristallisiert werden (Abbildung 12, links).

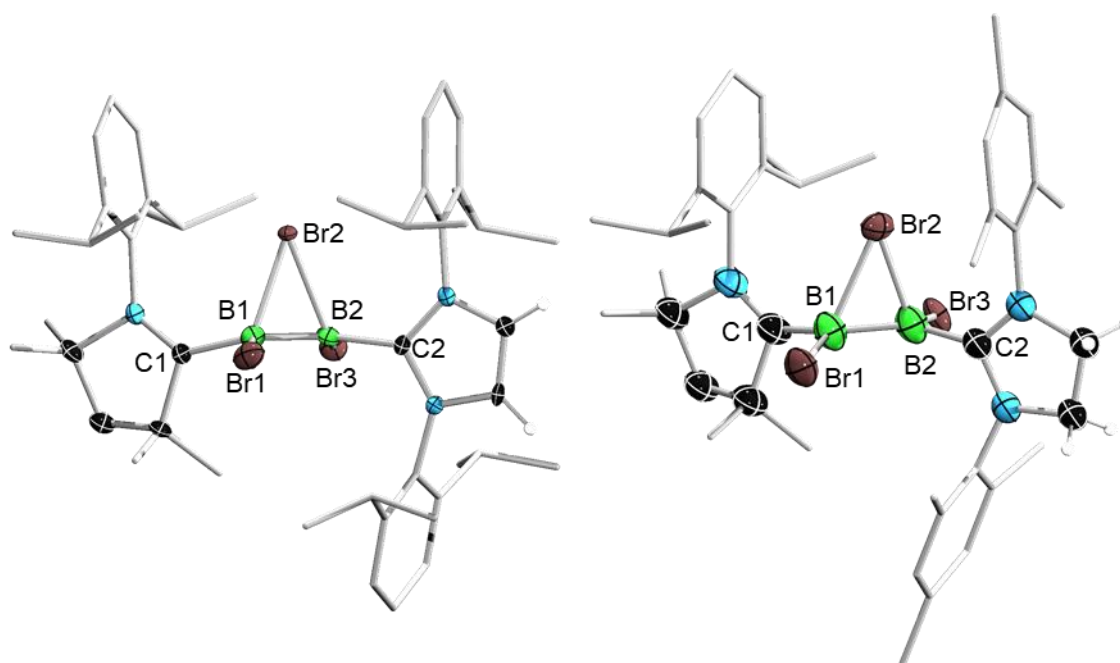


Abbildung 12: Molekülstruktur von B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(cAAC)(IDip) (**113b**, links) und Strukturbeweis von B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(cAAC)(SIMes) (**116b**, rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Bromidanion sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Qualität der Strukturdaten von Verbindung **116b** (rechts) ist zu gering um Bindungslängen und -winkel zu diskutieren, bestätigt jedoch die Konstitution in der Festphase. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **113b**: B1–C1 1.61(1), B1–B2 1.64(1), B2–C2 1.617(9), B1–Br1 2.004(8), B1–Br2 2.215(7), B2–Br2 2.162(8), B2–Br3 1.987(8); C1–B1–Br1 113.1(5), Br1–B1–B2 117.9(5), B2–B1–C1 124.6(6), B1–B2–C2 127.1(6), C2–B2–Br3 112.9(4), Br3–B2–B1 118.4(5), B1–Br2–B2 44.1(3), B2–B1–Br2 69.7(4), Br2–B2–B1 66.2(4). Die Verdrehung ( $\beta$ ) der Carben-Ringebenen zueinander beträgt  $5.4^\circ$  (**113b**).

Im Falle der Diboranspezies **116b** wurde dies durch Diffusion von Hexan in eine Toluollösung bei Raumtemperatur erreicht. Die Qualität der erhaltenen Datensätze von **116b** ist zu gering, um Bindungsparameter zu diskutieren, bestätigt jedoch die Konstitution im Festkörper (Abbildung 12, rechts). Verbindung **113b** kristallisiert als kationische Spezies mit einem B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-Grundgerüst, das von einem zusätzlichen Bromatom verbrückt wird (Abbildung 12, links). Das vorherrschende drei-Zentren-vier-Elektronen Bindungsmotiv ist für Diborane selten. Die meisten Beispiele in der Literatur behandeln  $\mu^2$ -halogenverbrückte Monophosphan-Addukte<sup>[223]</sup> und ein  $\mu^2$ -iodverbrücktes 1,2,3-Azadiborolidin.<sup>[224]</sup> Die B–B-Abstände des Adduktes **113b** sind mit 1.640(10) Å wesentlich kürzer als bei den reinen B(sp<sup>3</sup>)–B(sp<sup>3</sup>)-Vertretern (Ø 1.735 Å), jedoch in einem ähnlichen Bereich wie bereits veröffentlichte symmetrische Analoga (vgl. [B<sub>2</sub>I<sub>3</sub>(cAAC)<sub>2</sub>]I B–B-Abstand: 1.677(8) Å und [B<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>(IMes)<sub>2</sub>][BCl<sub>4</sub>] B–B-Abstand: 1.667(3) Å).<sup>[218]</sup> Das verbrückte Bromatom weist B–Br-Bindungsabstände von B<sub>1</sub>–Br<sub>2</sub> 2.215(7) Å und B<sub>2</sub>–Br<sub>2</sub> 2.162(8) Å auf, ist also leicht asymmetrisch an die zentrale B<sub>2</sub>-Einheit gebunden. Die Addukte **113b** und **116b** sind somit isoelektronisch und isostrukturell zu zyklischen Organohaloniumverbindungen.<sup>[225-226]</sup> Des Weiteren wird das verbrückende Bromatom von zwei Phenylringen (Dipp-Substituent aus dem cAAC bzw. Dipp- und Mesityl-Rest aus IDip und IMes) flankiert, was vermutlich die Dispersionswechselwirkungen<sup>[227-230]</sup> zwischen diesen Gruppen maximiert und stark an das Strukturmotiv des bereits bekannten  $\pi$ -Einschluss von leichten Alkalimetallkationen durch Diborane erinnert.<sup>[49,231]</sup> Dieser Effekt bedingt vermutlich die ausgeprägte Koplanarität der Carben-Ringebenen zueinander (Verdrehung **113b**:  $\beta = 5.4^\circ$ ).

Die Redox Eigenschaften der asymmetrischen Addukte wurden mittels Cyclovoltammetrie untersucht und werden exemplarisch am Beispiel der Addukte **113b** und **115a** erörtert. Beide Verbindungen zeigen ein komplexes Cyclovoltammogramm, was viele mögliche Redoxprozesse nahelegt, die bei der präparativen Reduktion dieser Verbindungen prinzipiell zugänglich sein sollten. Die zielgerichtete Darstellung einer Spezies wird dadurch vermutlich erschwert (Abbildung 13).

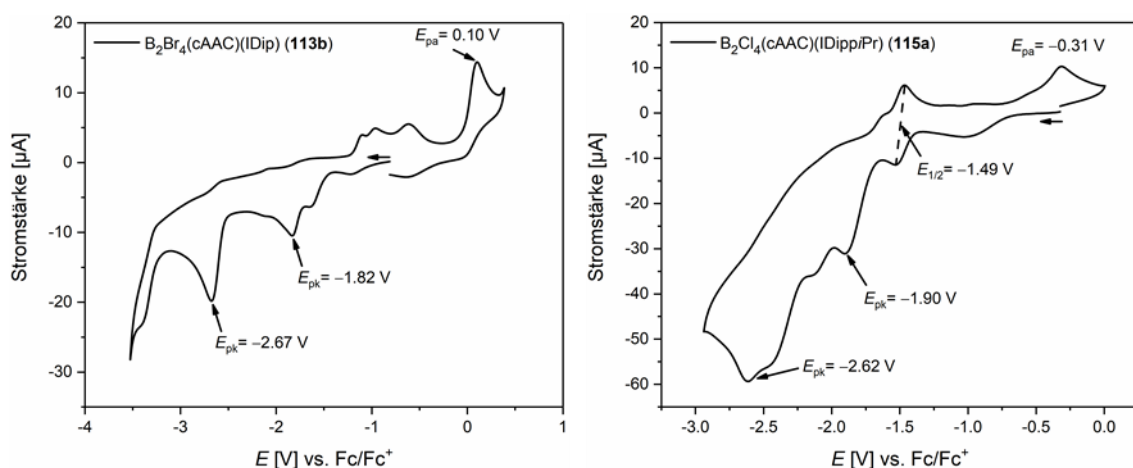


Abbildung 13: Auf das Redoxpaar Fc/Fc<sup>+</sup> referenzierte Cyclovoltammogramme der asymmetrischen Addukte **113b** (links) und **115a** (rechts) aufgezeichnet in THF mit [nBu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] als Leitsalz und 250 mV/s Scangeschwindigkeit.

Der direkte Vergleich der Cyclovoltammogramme mit denen der symmetrischen Vertretern, B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(IDip)<sub>2</sub> (**19**)<sup>[127]</sup> und B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(IDippiPr)<sub>2</sub> (**117**),<sup>[217]</sup> zeigt deutliche Unterschiede im Potential der jeweiligen Redoxereignisse (vgl. Tabelle 3). So weist Substanz **113b** zwei irreversible Reduktionswellen bei  $E_{pk}^1 = -1.82$  V und  $E_{pk}^2 = -2.67$  V auf, wohingegen beim symmetrischen B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(IDip)<sub>2</sub>-Addukt ab einem Potential von  $E_{pk}^1 = -1.90$  V die Abspaltung der Halogene unter Ausbildung der B=B-Mehrfachbindung erfolgt.

Tabelle 3: Zusammenfassung der ermittelten Redoxpotentiale der asymmetrischen Addukte **113b** und **115a** und Vergleich mit den symmetrischen Addukten **19** und **117**.<sup>[106,217]</sup> Die Potentiale sind auf das Redoxpaar Fc/Fc<sup>+</sup> referenziert und in Volt [V] angegeben.

Addukt	B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (cAAC)(IDip) ( <b>113b</b> )	B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (IDip) <sub>2</sub> ( <b>19</b> ) <sup>[106]</sup>	B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (cAAC)(IDippiPr) ( <b>115a</b> )	B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (IDippiPr) <sub>2</sub> ( <b>117</b> ) <sup>[217]</sup>
$E_{pk}^1$	-1.82	-0.50	-1.90	-2.78
$E_{pk}^2$	-2.67	-1.90	-2.62	-
$E_{pa}$	0.10	unb.	-0.31	unb.

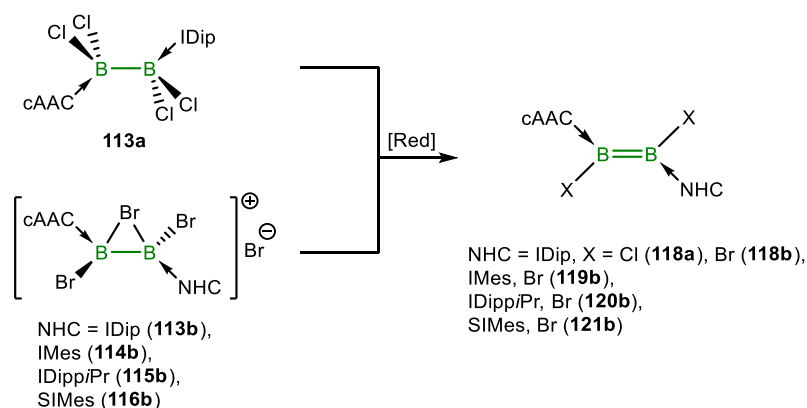
Im Vergleich dazu sind die irreversible Reduktionswellen des Adduktes **115a** bei  $E_{pk}^1 = -1.90$  V und  $E_{pk}^2 = -2.62$  V zu finden. Das mit zwei identischen Basen stabilisierte Tetrachlordiboran(4)-Addukt B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(IDippiPr)<sub>2</sub> (**117**) zeigt jedoch nur eine irreversible Reduktion bei  $E_{pk}^1 = -2.78$  V. Trotz unterschiedlicher Halogene werden die relevanten Reduktionswellen beider asymmetrischer Addukte **113b** und **115a** im selben Bereich (**113b**:  $E_{pk}^1 = -1.82$  V und  $E_{pk}^2 = -2.67$  V; **115a**:  $E_{pk}^1 = -1.90$  V und  $E_{pk}^2 = -2.62$  V) detektiert und sollten mit ähnlichen Reduktionsmitteln wie die symmetrischen Vertreter zugänglich sein.



### 2.1.2 Reduktion der B<sub>2</sub>X<sub>4</sub>-Basenaddukte

#### Reduktionsversuche der asymmetrischen B<sub>2</sub>X<sub>4</sub>-Basenaddukte

Mit einem breiten Spektrum an verschiedenen stabilisierten (IDip, IMes, IDippiPr und SIMes bzw. cAAC) und substituierten (Chlor und Brom) asymmetrischen Addukten zur Hand wurde eine Vielzahl an unterschiedlichen Reduktionsversuchen durchgeführt (Schema 21). Eine Zusammenfassung der eingesetzten Addukte und der verwendeten Reduktionsmittel ist in Tabelle 4 gegeben. Die ersten Umsetzungen des Brom-substituierten Adduktes **113b** wurden mit 2.0 bis 2.5 Äquivalenten NaNaph bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in THF durchgeführt. Direkt bei Zugabe des Reduktionsmittels konnte ein Farbumschlag der farblosen Addukt-Suspension zu einer roten Reaktionsmischung beobachtet werden. Während des Erwärms auf Raumtemperatur ergab sich ein zweiter Farbumschlag zu einer dunkelvioletten Lösung. Es liegt die Vermutung nahe, dass bei tiefen Temperaturen die Reduktion des Adduktes nicht vollständig abläuft und zuerst eine labile Intermediat gebildet wird. Der Nachweis einer radikalischen Spezies mittels ESR-Spektroskopie gelang jedoch nicht. Um unerwünschte Nebenreaktionen durch eine potentiell hochreaktive Zwischenstufe zu unterbinden, wurden darauffolgenden Reduktionen bei Raumtemperatur durchgeführt.



Schema 21: Reduktionsversuche der asymmetrischen B<sub>2</sub>X<sub>4</sub>-Addukte **113a/b** und **114b–116b** zu den entsprechenden asymmetrischen Diborenen **118a/b** und **119b–121b**.

Eine Isolierung des vermutlich entstandenen Diborens **118b** war nicht möglich, da bei Aufarbeitung bereits Zersetzung beobachtet wurde und sich eine große Anzahl verschiedener <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzen nachweisen lies (vgl. Tabelle 4). Zu vergleichbaren Resultaten führten die ebenfalls mit NaNaph durchgeführten Reduktionsversuche der Addukte **114b–116b**. In allen Fällen war bei der Reduktion eine intensive violett-Färbung der Reaktionsmischung beobachtbar, es konnte jedoch kein analysenreines Produkt isoliert werden. Um das bei der Umsetzung freigesetzte Naphthalin als möglichen Reaktionspartner der *in situ* vermutlich

gebildeten B=B-Mehrfachbindungen auszuschließen, wurden verschiedene Alkalimetalle als Reduktionsmittel getestet. Hierbei zeigte die Umsetzung von **113b** mit 2.5 Äquivalenten Lithium-Sand vermutlich eine Mischung des gewünschten Diborens ( $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 45.3, 33.5$  ppm) und noch nicht umgesetztes Edukt ( $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 2.5$  ppm). Die Erhöhung der Reduktionsäquivalente auf bis zu fünf führte jedoch zur Überreduktion mit einer neuen  $^{11}\text{B-NMR}$ -Resonanz bei  $\delta = 30.9$  ppm. NMR-spektroskopisch konnte immer nur eine Mischung aller drei Spezies (Addukt, Diboren und unbekannte Verbindung) beobachtet werden. Im Falle der Addukte **113b** und **114b** wurde auch Natrium, Natrium-Sand bzw. ein Natrium-Spiegel als mögliches Reduktionsmittel getestet, wobei eine wesentlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit beobachtbar war. Die eingesetzten Äquivalente an Alkalimetall variierten in einem Intervall von zwei bis vier, führten aber zu keiner gerichteten und reproduzierbaren Umsetzung (vgl. verschiedene  $^{11}\text{B-NMR}$ -Signale Tabelle 4). Reines Kalium erwies sich im Falle von **114b** zwar als starkes Reduktionsmittel, jedoch zeigte das  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum erneut nur eine Mischung aus nicht umgesetzten Edukt ( $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = -0.4$  ppm) und einer unbekannt Resonanz bei  $\delta = 52.2$  ppm. Zu vergleichbaren Ergebnissen wie die Reduktionsversuche der Addukte **113a/b**, **114b** und **115b** mit Lithium-Sand, führte ebenfalls die eingesetzte Interkalationsverbindung  $\text{KC}_8$ . Erneut wurden vermutlich Mischungen der erwünschten Diborene ( $^{11}\text{B-NMR}$ : ca.  $\delta = 42$  und  $25$  ppm) und nicht umgesetztes Edukt  $^{11}\text{B-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen. Der Versuch, durch einen großen Überschuss (vier Äquivalente) an  $\text{KC}_8$  im Rahmen einer schnellen Säulen-Reduktion das Diboren **118b** zu isolieren, waren nicht zielführend. Die reduktiven Eigenschaften der Alkalimetalle wurden daraufhin als zu stark eingestuft, da sowohl Überreduktion, als auch gleichzeitig noch vorhandenes Startmaterial in der Reaktionsmischung nachgewiesen wurde. Um diese Problematik zu umgehen, wurden die Erdalkalimetalle Magnesium und Calcium aufgrund ihrer geringeren Reduktionskraft als Reduktionsmittel getestet. Mit einem deutlichen Überschuss an Metall sollte so in einer milden Umsetzung die Überreduktion verhindert werden. Erwartungsgemäß erwies sich die sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit als problematisch, da selbst mit bis zu zehn Äquivalenten an Reduktionsmittel nur geringe Umsatzraten im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum nachweisbar waren. Ferner wurde erneut nicht verbrauchtes Edukt nachgewiesen.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4 Durchgeführte Reduktionsversuche der asymmetrischen Addukte **113a** und **113b–116b** mit den aufgeführten Reduktionsmitteln (Red.), Stöchiometrien (Äq.), Lösungsmitteln (Lsm.) und der Temperatur (Temp.). Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen sind in [ppm] angegeben; RT bezieht sich auf Raumtemperatur.

<b>113a</b>	Red.	Äq.	Lsm.	Temp.	Farbe	$^{11}\text{B}$ -NMR
	Li	3.00	THF	RT	violett	43.9, 29.2, 2.4
	Na-Sand	3.00	THF	RT	violett	2.3
	KC <sub>8</sub>	3.00–8.00	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , THF	RT	violett/braun	42.4, 28.8, 3.3
<b>113b</b>	Red.	Äq.	Lsm.	Temp.	Farbe	$^{11}\text{B}$ -NMR
	Li-Sand	2.50–5.00	THF	RT	violett/blau	2.50 Äq.: 45.3, 33.5, 2.5 5.00 Äq.: 30.9
	Na	2.00–2.50	THF	RT	violett/rot	30.6, 0.4
	NaNaph	2.00–2.50	THF	–78 °C bis RT	violett	27.2, 0.9, –0.4, –13.6
	Na-Spiegel	4.00	THF	RT	violett/blau	31.4, 20.8, –3.5
	KC <sub>8</sub>	2.00–4.00	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , THF	RT	violett	39.7, 26.5, –0.4
	Mg	2.50–10.0	THF	RT	braun/schwarz	52.0, 33.7, 20.7, 3.7, –28.0
	Ca	1.30	THF	RT	violett bis hellrot	33.0, –28.0
	[Cp <sub>2</sub> Ti ( $\eta^2$ -btmsa)]	1.05–1.10	Toluol, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	RT	violett	unb.
	[(EBTHI)Zr ( $\eta^2$ -btmsa)]	1.05–1.50	Toluol, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	–78 °C bis RT	violett	39.1, 27.9, –10
	[Cp <sup>*</sup> <sub>2</sub> Zr ( $\eta^2$ -btmsa)]	1.05–2.40	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	RT	violett	39.1, 27.9
	[Cp <sub>2</sub> Zr ( $\eta^2$ -btmsa)-py]	1.05	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	RT	farblos	-
<b>114b</b>	Red.	Äq.	Lsm.	Temp.	Farbe	$^{11}\text{B}$ -NMR
	Na	2.50	THF	RT	braun/rot	30.6, 0.4
	NaNaph	2.00	THF	RT	violett	25.4, 1.4
	Na-Sand	4.00	THF	RT	violett	54.4, 42.7, 27.9, 23.8, 3.3, –19.0
	K	2.50	THF	RT	violett	52.2, –0.4
	KC <sub>8</sub>	3.00–8.00	THF, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	RT	violett/blau	21.9, –1.0, –10.0
	Mg	5.00	THF	RT	violett	52.8, 25.7, 21.5, 1.5
	[Co(Cp) <sub>2</sub> ]	8.00	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	RT	schwarz	unb.
<b>115b</b>	Red.	Äq.	Lsm.	Temp.	Farbe	$^{11}\text{B}$ -NMR
	NaNaph	2.00–2.50	THF	RT	orange/rot/braun	30.4, 18.0, 0.6, –13.7
	KC <sub>8</sub>	4.00	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	RT	violett	unb.
	Mg	5.00	THF	RT bis 35 °C	hellgelb	31.1, 18.0, 1.7
<b>116b</b>	Red.	Äq.	Lsm.	Temp.	Farbe	$^{11}\text{B}$ -NMR
	NaNaph	2.00–2.50	THF	RT	violett	39.3, 25.1, –13.7
	KC <sub>8</sub>	2.50–4.00	THF, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	RT	violett	38.9, 25.1, –2.2, –10.3

Deutlich bessere Ergebnisse konnten mit molekularen Reduktionsmitteln erzielt werden. Neben den nicht erfolgreich eingesetzten Cobaltocen, erwiesen sich die im Rahmen einer Kooperation von der Arbeitsgruppe *Rosenthal* zur Verfügung gestellten Titanocen- und Zirconocen-Komplexe [Cp<sub>2</sub>Ti( $\eta^2$ -btmsa)],<sup>[232]</sup> (btmsa = Bis(trimethylsilyl)acetylen) [Cp<sub>2</sub>Zr( $\eta^2$ -btmsa)-py],<sup>[233]</sup> [(EBTHI)Zr( $\eta^2$ -btmsa)]<sup>[234]</sup> (EBTHI = *rac*-(ebthi)=*rac*-1,2-Ethylen-1,1'-bis( $\eta^5$ -

tetrahydro-indenyl)) und  $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-btmsa})]^{[59]}$  als *bis dato* besten Zweielektronen-Reduktionsmittel. So konnte durch Umsetzung von **113b** mit 1.05 bis 2.4 Äquivalenten  $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-btmsa})]$  eine saubere Reduktion im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Die zwei getrennten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale bei  $\delta = 39.1$  und  $27.9$  ppm deuten auf eine asymmetrische Spezies hin und zeigen gute Übereinstimmung mit den berechneten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen des Diborens **118b** (Tabelle 5).

Tabelle 5: Ermittelte  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen [ppm] der asymmetrischen Diborene **118a/b** und **121b** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Die berechneten Spektren wurden auf B3LYP/6-311G(d,p) Niveau, anhand von optimierten Strukturen in der Gasphase erstellt.

Diboren	$\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{cAAC})(\text{IDip})$ ( <b>118a</b> )	$\text{B}_2\text{Br}_2(\text{cAAC})(\text{IDip})$ ( <b>118b</b> )	$\text{B}_2\text{Br}_2(\text{cAAC})(\text{SIMes})$ ( <b>121b</b> )
$^{11}\text{B}$ (exp.)	43.9, 29.2, 2.4	39.1, 27.9	38.9, 25.1, -2.2, -10.3
$^{11}\text{B}$ (ber.)	44.4, 32.3	45.6, 25.7	45.8, 27.2

Problematisch erwies sich im Nachhinein jedoch die oxidierte Spezies  $[\text{Cp}^*_2\text{ZrBr}_2]$ . Bedingt durch die sehr hohe Löslichkeit des asymmetrischen Diborens **118b** in unpolaren Solventien wie Pentan oder Hexan, konnte das ebenfalls gut lösliche  $[\text{Cp}^*_2\text{ZrBr}_2]$  nicht aus der Reaktionsmischung abgetrennt werden. Mehrmaliges Umkrstallisieren führte ebenfalls zu keinem Reinigungserfolg. Erwartungsgemäß zeigt der Versuch der säulenchromatographischen Trennung des Reaktionsgemisches nur spontane Zersetzung der niedervalenten Borspezies. Die ebenfalls erfolgreich durchgeführte Reduktion mit  $[(\text{EBTHI})\text{Zr}(\eta^2\text{-btmsa})]$  scheiterte an den gleichen Problemen. Im Falle der Komplexe  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-btmsa})]$  und  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-btmsa})\cdot\text{py}]$  wurde zwar eine Reduktion beobachtet, jedoch nach kurzer Zeit metallisches Titan abgeschieden bzw. die Lösung entfärbte sich vollständig.

Zusammenfassend wurden die besten Reduktionsversuche des Brom-substituierten Adduktes **113b** mit  $\text{KC}_8$  und den *Rosenthal*-Komplexen  $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-btmsa})]$  sowie  $[(\text{EBTHI})\text{Zr}(\eta^2\text{-btmsa})]$  erzielt. Im Falle des Eduktes **116b** wurde die sauberste Reduktion mit  $\text{KC}_8$  beobachtet (vgl. Tabelle 5). Von den Carben-stabilisierten Tetrachlordiboran(4)-Addukten wurde nur Verbindung **113a** ausgiebig getestet, wobei mit den Reduktionsmitteln Lithium und  $\text{KC}_8$ , mit vergleichbarer Reproduzierbarkeit, die saubersten Umsetzungen nachgewiesen wurden. Die vermutete höhere Stabilität des Diborens **118a** aufgrund einer stärkeren B–Cl-Bindung konnte nicht bestätigt werden.<sup>[221]</sup> Eine Zusammenfassung der erwarteten und berechneten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen der hypothetischen Diborene **118a/b** und **121b** ist in Tabelle 5 gegeben.

Vermutlich verursacht nicht die Stabilität der asymmetrischen Diborene, sondern die reduktionsbedingten Intermediate die größten Probleme bei der Synthese. So ist der einzige strukturelle Beweis für die *in situ* erfolgreiche Reduktion des asymmetrischen Diborans(6)

**113b** in Abbildung 14 dargestellt. Die farblose Nadel des Reaktionsproduktes **122** konnten durch langsames Abdampfen aus einer Hexanlösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Aufgrund der geringen Qualität des erhaltenen Datensatzes können jedoch keine Bindungsparameter diskutiert werden. Das Strukturmotiv der Verbindung  $B_2Br_2(cAAC)(IDip)-CH$  (**122**) zeigt klar die zentrale  $B_2Br_2$ -Einheit, wobei beide Boratome jeweils durch IDip- bzw. cAAC-stabilisiert sind. Des Weiteren wird eine B–C-Bindung zwischen B2 und C2 beobachtet was auf eine CH-Aktivierung an einer  $CH_3$ -Gruppe des cAAC schließen lässt. Der pyramidale Aufbau von B1 bzw. B2 legt jeweils eine  $sp^3$ -Hybridisierung nahe und eine damit verbundene B–B-Einfachbindung. Das Wasserstoffatom H1 wurde in diesem Fall frei verfeinert.

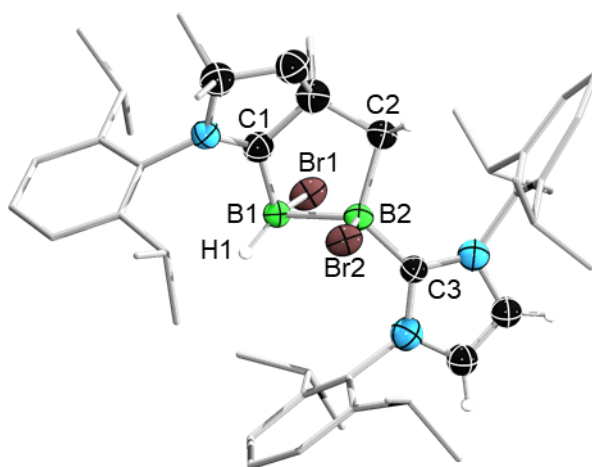
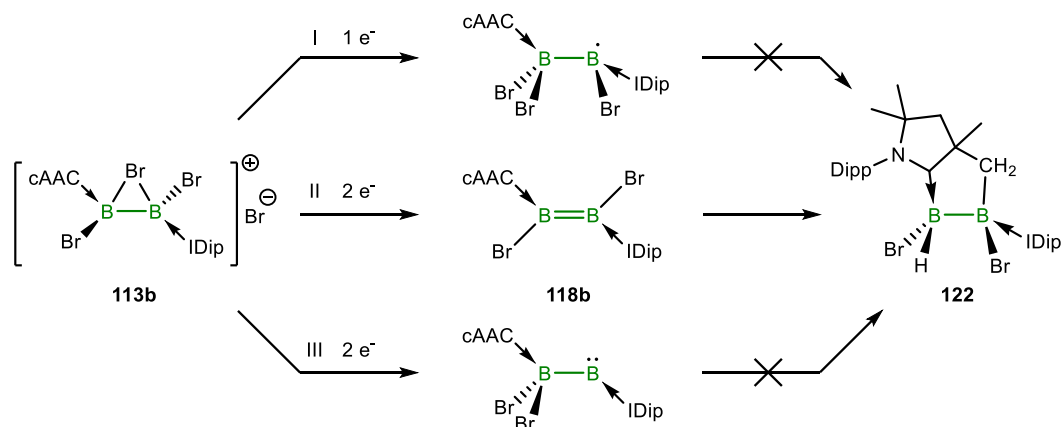


Abbildung 14: Strukturbeweis von  $B_2Br_2(cAAC)(IDip)-CH$  (**122**) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit, wobei die abgebildeten Atome der NHCs isotrop dargestellt sind. Ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Qualität der Strukturdaten ist zu gering um Bindungslängen und -winkel zu diskutieren.

Der genaue Reaktionsmechanismus, der zur Bildung von **122** führte ist unbekannt, jedoch können einige Annahmen bezüglich der potentiell hochreaktiven Intermediate getroffen werden. Einerseits könnte bei der Reduktion ein intermediäres Borylradikal ausgebildet werden (Schema 22, Pfad **I**), welches aber mit hoher Wahrscheinlichkeit Protonen aus dem umgebenden Medium abstrahieren würde und analog zu den Beobachtungen von *Robinson* ein Hydroboran ausbilden müsste (vgl. Kapitel 1.5).<sup>[121-125]</sup> Andererseits besteht die Möglichkeit, dass während der Reduktion durch asymmetrische Bromidabstraktion ein Borylen gebildet wird (Schema 22, Pfad **III**). Die intramolekulare CH-Aktivierung durch Borylene von sterisch überfrachteten Boranen wurde bereits in vorausgegangenen Arbeiten und einem anderem Zusammenhang beobachtet,<sup>[235-240]</sup> führt jedoch in diesem Fall nicht zur Ausbildung von **122**. Die dritte Möglichkeit ergibt sich durch ein *in situ* gebildetes Diboren, welches instabil ist und bei Aufarbeitung in einer intramolekularen CH-Aktivierung weiterreagiert (Schema 22, Pfad

**II).** Um die Möglichkeit der radikalischen Abstraktion von Wasserstoff aus dem Lösungsmittel während der Reduktion auszuschließen,<sup>[121]</sup> wurden Reduktionsversuche ebenfalls in deuteriertem Benzol durchgeführt. <sup>1</sup>H- und <sup>2</sup>D-NMR-spektroskopisch konnten keine Hinweise für radikalische Abstraktion aus dem Lösungsmittel beobachtet werden. Die ebenfalls durchgeführten ESR-Experimente zeigten ferner keine radikalische Spezies in der Reaktionslösung, weswegen von einer intramolekularen CH-Aktivierung ausgegangen werden muss.

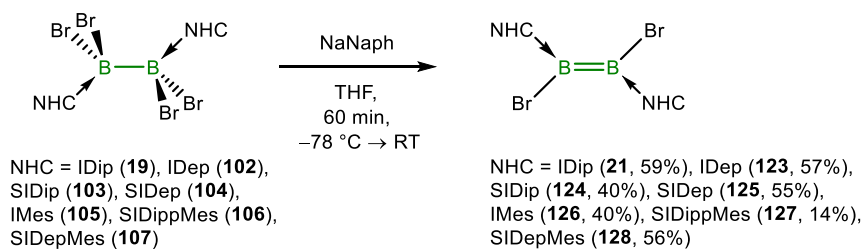


Schema 22: Mögliche Reaktionspfade bei der Reduktion des asymmetrischen Adduktes **113b**. Die beobachtete intramolekulare CH-Aktivierung kann auf radikalische Art (**I**), durch ein neutrales instabiles Diboren (**II**) oder durch ein intermediär gebildetes Borylen (**III**) erfolgen. Der genaue Mechanismus ist jedoch unbekannt.

Zusammenfassend kann die Synthese asymmetrischer Diborene nur indirekt bestätigt werden. Obwohl mehreren Indizien wie <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebungen (vgl. Tabelle 4 und Tabelle 5), Farbänderungen sowie Löslichkeitsänderung für die erfolgreiche Darstellung sprechen, kann kein direkter struktureller Beweis erbracht werden. Die *in situ* getesteten Abfangreaktionen mit kleinen Molekülen wie elementarem Wasserstoff, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> und Acetylen erwiesen sich ebenfalls als nicht zielführend.

#### Reduktion der B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(NHC)<sub>2</sub>-Addukte

Im Gegensatz zu den Syntheseversuchen der asymmetrischen Diborene, verläuft die Reduktion der symmetrischen Addukte **19** und **102–107** nach der etablierten Syntheseroute mit 2.25 bis 2.50 Äquivalenten NaNaph bei –78 °C in THF, welche mit angepasster Menge an Reduktionsmittel auch erfolgreich für die Darstellung der Diborane einsetzbar ist.<sup>[126-127,241]</sup> Auf diese Weise wurden die NHC-stabilisierten 1,2-Dibromdiborene B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub> (**21**),<sup>[127]</sup> B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDep)<sub>2</sub> (**123**),<sup>[49]</sup> B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(SIDip)<sub>2</sub> (**124**)<sup>[49]</sup> und B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(SIDep)<sub>2</sub> (**125**)<sup>[217]</sup> in moderaten Ausbeuten von 40 bis 59% dargestellt (Schema 23).



Schema 23: Darstellung der Brom-substituierten Diborene **21**, **123–128** durch Reduktion der Addukte **19** und **102–107** mit NaNaph in THF bei tiefen Temperaturen.

In den meisten Fällen wurden die Reduktionsäquivalente an NaNaph so gewählt, dass ein geringer Anteil des jeweiligen Diborins gebildet wurde. Auf diese Weise ließ sich die vollständige Umsetzung der Addukte gewährleisten, wobei das überschüssige Diborin bei der Aufarbeitung leicht aus dem Produktgemisch entfernt werden konnte. Auf eine gesonderte Erörterung der Syntheseprotokolle, der NMR-spektroskopischen Eigenschaften und der Festkörperstrukturen dieser Diborene wird verzichtet, da die ausführliche Diskussion bereits in vorausgegangenen Arbeiten erfolgte.<sup>[49,127,217]</sup> Einzelne Belege für die erfolgreiche Darstellung von  $B_2Br_2(IMes)_2$  (**126**) konnten ebenfalls bereits erbracht werden, jedoch war die analysenreine Darstellung und vollständige Charakterisierung nicht möglich.<sup>[49]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit gelang durch eine optimierte Synthese die vollständige Charakterisierung der Diborene **126**,  $B_2Br_2(SIDippMes)_2$  (**127**) und  $B_2Br_2(SIDepMes)_2$  (**128**). Die Reduktion des  $B_2Br_4(IMes)_2$ -Adduktes (**105**) erfolgte mit NaNaph in THF bei tiefen Temperaturen ( $-78\text{ °C}$ ) mit isolierten Ausbeuten von bis zu 40% (Schema 23). Das symmetrische 1,2-Dihalogen-diborene **105** zeigte bei der Reduktion den typischen Farbumschlag der farblosen Addukt-Suspension hin zu einer dunkelgrünen Lösung. Hierbei wurde auf eine möglichst genaue Stöchiometrie des Reduktionsmittels (2.18 Äq.) geachtet, um die Bildung größerer Mengen des instabilen Diborins  $B_2(IMes)_2$  (**163**) zu vermeiden,<sup>[106]</sup> welches im Nachhinein die Aufarbeitung durch Zersetzungsprodukte erschwert. Im Gegensatz zu allen anderen vorgestellten 1,2-Dihalogen-diborenen erwies sich die Löslichkeit von **126** in Benzol als überraschend gering, wodurch die einfache Abtrennung von Nebenprodukten jedoch erleichtert wurde. Nachteilig erwies sich aber die thermische Labilität von **126** bei Raumtemperatur, weswegen **126** nur bei  $-30\text{ °C}$  über einen längeren Zeitraum lagerbar ist. Bedingt durch die Reduktion wird die erwartungsgemäß signifikante Tieffeldverschiebung der breiten  $^{11}B$ -NMR-Resonanz des Diborens **126** ( $\delta = 21.6\text{ ppm}$ ) im Vergleich zum Edukt **105** ( $\delta = -4.8\text{ ppm}$ )<sup>[106]</sup> beobachtet und liegt somit im typischen Bereich für NHC-stabilisierte 1,2-Dihalogen-diborene (Tabelle 6).<sup>[49,127,217]</sup>

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **126** ist relativ simpel strukturiert, wobei hier die Resonanz der Wasserstoffatome des Carbenrückgrates mit  $\delta = 6.96\text{ ppm}$  weiter bei tiefem Feld detektiert

werden als die *meta*-Protonen der aromatischen Mesitylreste ( $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.83$  ppm). Dieser Umstand ist eher ungewöhnlich, da bei allen anderen Dibromdiborenen die Verschiebungsverhältnisse umgekehrt sind.<sup>[49,127,217]</sup> Eine zufriedenstellende Erklärung für diese Beobachtung konnte bisher jedoch nicht erbracht werden. Vergleichbar einfach gestaltet sich das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung, wobei alle  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen im erwarteten Bereich für ein derartiges Substitutionsmuster liegen.<sup>[106]</sup> Trotz aller Bemühungen konnten jedoch keine Signale der Carbenkohlenstoffatome, weder im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- noch im  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -HMBC-Spektrum detektiert werden, wobei der Vergleich mit **21** ( $\delta = 170.9$  ppm) und **123** ( $\delta = 168.7$  ppm) eine chemische Verschiebung um ca.  $\delta = 170$  ppm nahelegt.<sup>[127]</sup> Eine mögliche Erklärung dafür könnte die starke Quadrupolverbreiterung durch die Boratome und der fehlende Signalgewinn durch den nicht vorhandenen NOE (Nuclear Overhauser-Effekt) sein.<sup>[242-244]</sup> Die Festkörperstruktur von **126** wurde bereits ausführlich diskutiert und wird an dieser Stelle nicht weiter betrachtet.<sup>[49]</sup> Eine Zusammenfassung der wichtigsten Bindungsparameter von **21**, **123–128** ist in Tabelle 6 zu finden.

Tabelle 6: Vergleich der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen [ppm] und der wichtigsten Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] der NHC-stabilisierten 1,2-Dibromdiborene **21**, **123–128**. Die Verdrehung ( $\beta$ ) der NHC-Ringebenen zueinander ist in  $[\circ]$  angegeben.<sup>[49,127,217]</sup>

Diboren	<b>21</b> (IDip)	<b>123</b> (IDep)	<b>124</b> (SIDip)	<b>125</b> (SIDep)	<b>126</b> (IMes)	<b>127</b> (SIDippMes)	<b>128</b> (SIDepMes)
$^{11}\text{B}$	20.0	22.0	26.0	24.7	21.6	25.3	24.6
B–B	1.546(6)	1.516(9)	1.574(4)	1.554(6)	1.550(5)	1.553(7)	1.563(9)
B1–C1	1.569(6)	1.575(8)	1.558(3)	1.576(7)	1.554(3)	1.563(6)	1.558(8)
B2–C2	1.586(7)	1.568(7)	1.562(3)	1.550(6)	1.554(3)	1.563(6)	1.544(8)
$\beta$	70.5	65.3	87.5	74.9	70.7	76.2	84.7

Einem ähnlichen Syntheseprotokoll wie für **126** folgend, wurden die SIDippMes- und SIDepMes-stabilisierten Diborene **127** und **128** synthetisiert. In beiden Fällen konnte durch leichte Überreduktion sichergestellt werden, dass sämtliches Startmaterial umgesetzt wurde. Nach Aufarbeitung wurden **127** und **128** so in Ausbeuten von 14% bzw. 56% isoliert. Ein plausibler Grund für die wesentlich geringere Ausbeute von **127** konnte nicht erbracht werden. NMR-spektroskopisch weisen beide Verbindungen viele Parallelen zueinander auf. So wird im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum für **127** und **128** jeweils eine breite Resonanz bei  $\delta = 25.3$  bzw.  $24.6$  ppm beobachtet. Hierbei zeigt sich die ausgeprägtere Tieffeldverschiebung der Diborene mit gesättigtem NHC-Rückgrat ( $^{11}\text{B}$ -NMR **124**:  $\delta = 26.0$  ppm; **125**:  $\delta = 24.7$  ppm; **127**:  $\delta = 25.3$  ppm; **128**:  $\delta = 24.6$  ppm), im Vergleich zu den Diborenen mit ungesättigten NHCs ( $^{11}\text{B}$ -NMR **21**:  $\delta = 20.0$  ppm; **123**:  $\delta = 22.0$  ppm; **126**:  $\delta = 21.6$  ppm).<sup>[49,127,217]</sup> Erklärbar ist dieser Effekt durch die stärkere  $\pi$ -Acidität der gesättigten NHCs im Vergleich zu ihren



ungesättigten Vertretern und der daraus folgenden stärkeren Akzeptanz von Elektronendichte aus der B=B-Doppelbindung. Dadurch wird eine Entschirmung der Boratome erreicht, was die Verschiebung zu tieferem Feld erklärt.<sup>[241]</sup> Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird für die Diborene **127** und **128** ein nahezu identisches Aufspaltungsmuster der Protonen der Dipp-, Dep- bzw. Mesityl-Reste beobachtet, das ebenfalls kaum Unterschiede zu den freien NHCs zeigt. Erwähnenswert sind die chemischen Verschiebungen der Rückgratprotonen der jeweiligen Diborene. Für **127** werden zwei getrennte Multipletts mit einem Integral von vier im Bereich von  $\delta = 3.38$  bis 3.32 ppm bzw.  $\delta = 3.16$  bis 3.13 ppm detektiert, die somit genau zwischen den Resonanzen der Ausgangsverbindung ( $\delta = 3.56$  bis 3.50 ppm) und dem freien NHC ( $\delta = 3.33$  bis 3.25 ppm) liegen. Im Gegensatz dazu werden die entsprechenden Protonensignale von **128** als ein breites Multiplett mit einer Verschiebung von  $\delta = 3.19$  bis 3.02 ppm bei höherem Feld als die des freien NHC ( $\delta = 3.38$  bis 3.24 ppm) nachgewiesen. Ähnlich große Gemeinsamkeiten zwischen den freien NHCs und den Borverbindungen sind im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum vorhanden. So können die Carbenkohlenstoffatome mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 187.5$  (**127**) bzw. 186.8 ppm (**128**) als schwache Signale nachgewiesen werden und liegen somit im typischen Verschiebungsintervall für derartige Verbindungen.<sup>[49,217]</sup> Für die Rückgratkohlenstoffatome werden jeweils zwei getrennte Signale bei  $\delta = 53.3$  und 50.6 ppm (**127**) bzw.  $\delta = 51.5$  und 50.3 ppm (**128**) detektiert. Der Verschiebungsbereich ist somit nahezu identisch zu anderen gesättigten Vertretern (**124**:  $\delta = 53.8$  ppm; **125**:  $\delta = 51.4$  ppm), jedoch werden hier nur einzelne Resonanzen nachgewiesen.<sup>[49,217]</sup>

Für beide Diborene konnten durch langsame Diffusion von Hexan (**127**) bzw. Pentan (**128**) in eine gesättigte Benzollösung bei Raumtemperatur geeignete Einkristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Molekülstruktur in der Festphase ist in Abbildung 15 dargestellt. Ein Vergleich der wichtigsten Bindungsparameter der NHC-stabilisierten 1,2-Dibromdiborene **127** und **128** ist in Tabelle 6 zusammengestellt. Das Strukturmotiv zeigt ein typisches NHC-stabilisiertes 1,2-Dibromdiboren. Hierbei weist die zentrale B<sub>2</sub>-Einheit eine B–B-Bindungslänge von 1.553(7) Å (**127**) bzw. 1.563(9) Å (**128**) auf und reiht sich damit nahtlos in die B–B-Atomabstände bereits bekannter Diborene ein (Tabelle 6).<sup>[49,127,217]</sup> Im Falle des Diborens **127** liegt die B=B-Doppelbindung auf einer zweizähligen Rotationsachse, was beide Molekülhälften ineinander überführt und so identische B1–C1- bzw. B1'–C1'-Abstände mit 1.563(6) Å erzeugt. Diese sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch zu den B-C-Bindungslängen (1.558(8) Å und 1.544(8) Å) von **128**, wobei die Äquivalenz für die B–Br-Atomabstände beider Verbindungen mit 2.022(4) Å (**127**)

und 2.027(6) Å (**128**) ebenfalls gilt. Mit Winkelsummen von  $\Sigma_{B1/B1'} = 359.6^\circ$  (**127**) bzw.  $\Sigma_{B1/B2} = 359.3^\circ$  (**128**) sind die Boratome beider Verbindungen nahezu ideal  $sp^2$ -hybridisiert. Die größten Unterschiede werden bei der Verdrehung ( $\beta$ ) der NHC-Ringebenen zueinander beobachtet. Für **128** sind diese mit  $\beta = 84.7^\circ$  nahezu orthogonal zueinander ausgerichtet, wohingegen für **127** ein Winkel von  $\beta = 76.2^\circ$  bestimmt wird. Die unterschiedlich starke Verdrehung kann mit der geringeren sterischen Repulsion der Ethylgruppen in der Festkörperstruktur von **128** erklärt werden. Die *iso*Propylgruppen von **127** besitzen im Vergleich dazu einen gesteigerten Raumbedarf, wodurch es für das System energetisch günstiger ist, eine kleinere Verdrehung einzugehen.

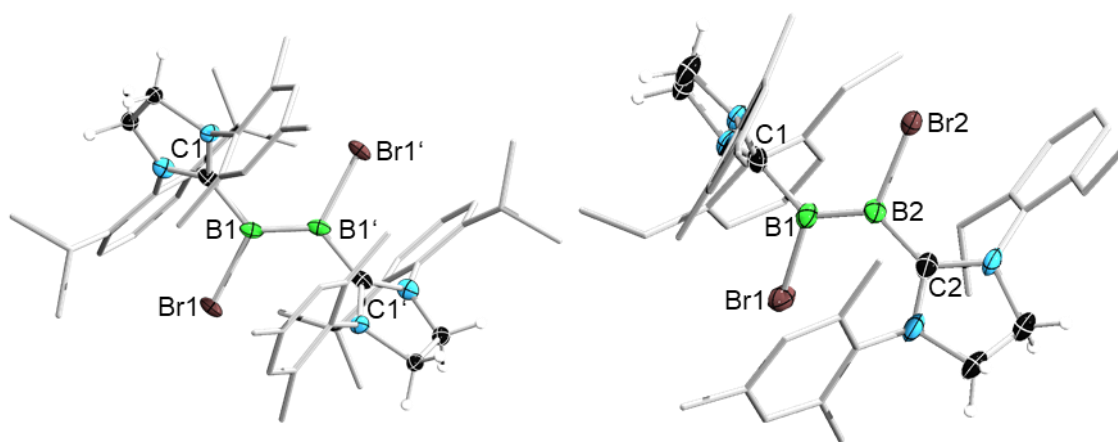


Abbildung 15 Molekülstrukturen von  $B_2Br_2(SIDippMes)_2$  (**127**, links) und  $B_2Br_2(SIDepMes)_2$  (**128**, rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Im Falle von Verbindung **127** liegt die Zentrale B=B-Einheit auf einer zweifachen Rotationsachse ( $1-x, 0.5-y, z$ ), was beide Molekülhälften ineinander überführt. Symmetrie generierte Atome sind mit ' gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **127**: B1–C1 1.563(6), B1–B1' 1.553(7), B1–Br1 2.022(4), B1'–C1' 1.563(6), B1'–Br1' 2.022(4); C1–B1–Br1 112.9(3), Br1–B1–B1' 119.6(3), B1'–B1–C1 127.1(4), C1'–B1'–Br1' 112.9(3), Br1'–B1'–B1 119.6(3), B1–B1'–C1' 127.1(4); für **128**: B1–C1 1.558(8), B1–B2 1.563(9), B1–Br1 2.027(6), B2–C2 1.544(8), B2–Br2 2.028(6); C1–B1–Br1 111.9(4), Br1–B1–B2 120.4(4), B2–B1–C1 127.0(5), C2–B2–Br2 111.5(3), Br2–B2–B1 120.7(4), B1–B2–C2 127.1(5). Die Verdrehung ( $\beta$ ) der NHC-Ringebenen zueinander beträgt  $76.2^\circ$  (**127**) bzw.  $84.7^\circ$  (**128**).

Im Gegensatz dazu ordnet sich die NHC-Peripherie im Festkörper aber so an, dass die Dipp-, Dep- bzw. Mesityl-Gruppen deckungsgleich sind, was die sterische Abstoßung im Vergleich zur gestaffelten Konformation erhöht. Einerseits kann dies auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen sein, andererseits könnten hierdurch attraktive Dispersionswechselwirkungen zwischen den aromatischen Systemen der Arylreste (vgl. Kapitel 2.1.1) maximiert werden.<sup>[227-230]</sup>

Neben den Festkörperstrukturen wurden auch die optischen Eigenschaften von  $B_2Br_2(IMes)_2$  (**126**),  $B_2Br_2(SIDippMes)_2$  (**127**) und  $B_2Br_2(SIDepMes)_2$  (**128**) durch UV/Vis-Spektroskopie

untersucht (Abbildung 16, links). Eine Zusammenfassung der Absorptionsmaxima aller verwendeter 1,2-Dibromdiborene ist in Tabelle 7 zu finden, wobei die Superposition der Absorptionsspektren in Abbildung 16 (rechts) abgebildet ist. Die Absorptionsspektren wurden in THF bei Raumtemperatur aufgezeichnet und erklären die intensive Grünfärbung der Lösungen durch die breite Hauptabsorption im niederenergetischen Bereich des Spektrums. Hierbei zeigt **126** mit einer Hauptabsorption bei  $\lambda_{\max} = 653$  nm die stärkste hypsochrome Verschiebung aller 1,2-Dibromdiborene. Im Gegensatz dazu werden die Maxima von **127** und **128** bei  $\lambda_{\max} = 686$  nm bzw.  $\lambda_{\max} = 676$  nm detektiert (Abbildung 16, links). Neben der Hauptabsorption kann für jedes Diboren eine Nebenabsorption bei wesentlich kürzeren Wellenlängen nachgewiesen werden. Das Intervall umfasst den Bereich von 397 nm (**128**) bis 434 nm (**123**) (Tabelle 7). Überraschenderweise wird das Absorptionsmaximum von **125** ( $\lambda_{\max} = 684$  nm) bei nahezu identischer Wellenlänge wie das Maxima für **127** ( $\lambda_{\max} = 686$  nm) beobachtet.

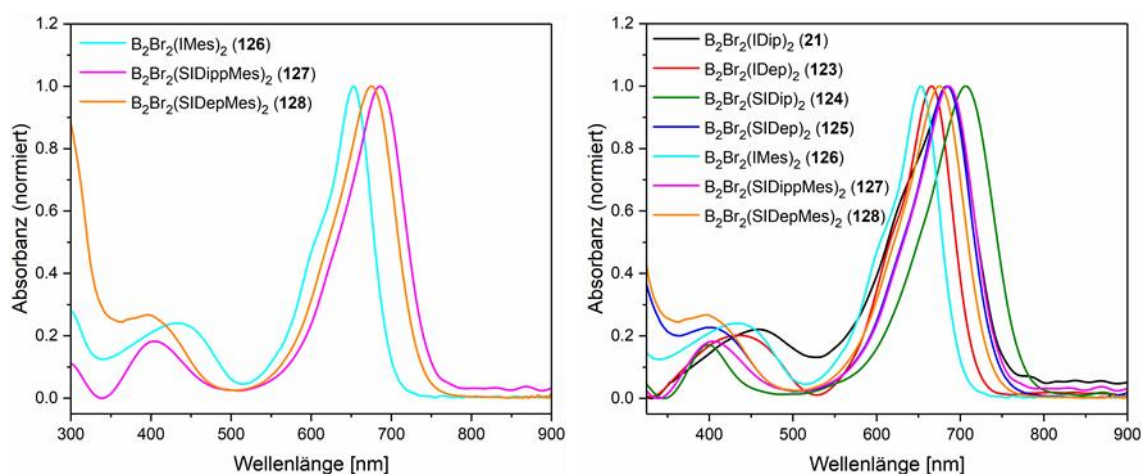


Abbildung 16: UV/Vis-Spektren der Diborene **126–128** (links); Vergleich aller dargestellten 1,2-Dibromdiborene **21**, **123–128** (rechts). Alle Spektren wurden in THF bei Raumtemperatur aufgezeichnet und normiert.

Tabelle 7: Zusammenfassung der Absorptionsmaxima der NHC-stabilisierten 1,2-Dibromdiborene **21**, **123–128** in THF bei Raumtemperatur. Die angegebenen Werte entsprechen dem jeweiligen Maximum in [nm].

Diboren	<b>21</b> (IDip)	<b>123</b> (IDep)	<b>124</b> (SIDip)	<b>125</b> (SIDep)	<b>126</b> (IMes)	<b>127</b> (SIDippMes)	<b>128</b> (SIDepMes)
$\lambda_{\max}$	684	666	707	684	653	686	676
$\lambda^1$	458	434	399	400	432	405	397

Von allen vermessenen Diborenen wird für das SIDip-stabilisierte 1,2-Dibromdiboren **124** die stärkste Rotverschiebung mit  $\lambda_{\max} = 707$  nm erreicht. Im Rahmen der Veröffentlichung des ersten 1,2-Dibromdiborens **21** konnte durch quantenchemische Rechnungen gezeigt werden, dass die Absorptionen hauptsächlich durch HOMO→LUMO bzw. HOMO→LUMO+n (n = 4, 5, 8, 9) Übergänge erzeugt werden.<sup>[127,245]</sup> Die unterschiedlichen N-heterocyclischen Carbene

beeinflussen durch ihre jeweiligen elektronischen und sterischen Eigenschaften die energetische Lage der Molekülorbitale, was zu leicht unterschiedlichen optischen Parametern der Diborene führt. Im Falle von **21** werden so die kleinsten Energieunterschiede der Übergänge erreicht und damit auch die ausgeprägteste hypsochrome Verschiebung.

Neben den optischen wurden die elektrochemischen Eigenschaften der Diborene **21**, **123–128** durch Cyclovoltammetrie untersucht (Abbildung 17). Eine Zusammenfassung der relevantesten Redoxpotentiale ist in Tabelle 8 aufgeführt. Generell sind die Form und Art der Redoxereignisse aller untersuchter Diborene ähnlich zueinander. So wird für die durch ungesättigte NHCs stabilisierten Diborene jeweils ein reversibles Redoxereignis, mit annähernd identischem Potential bei  $E_{1/2} = -1.36$  V (**21**),  $-1.30$  V (**123**) bzw.  $-1.36$  V (**126**) detektiert (Abbildung 17, links).

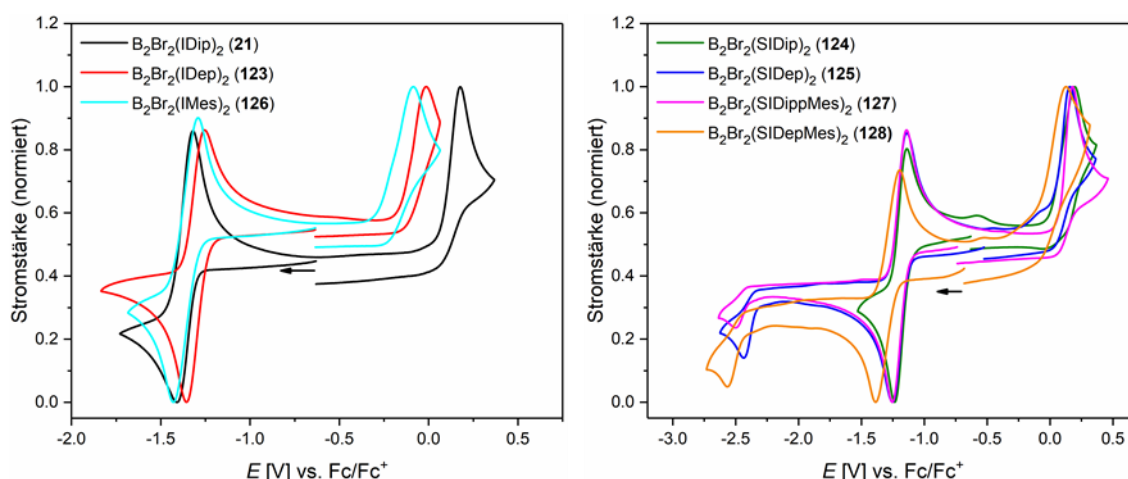


Abbildung 17: Normierte Cyclovoltammogramme der Diborene **21**, **123** und **126** (links) bzw. **124**, **125**, **127** und **128** (rechts) in THF als Lösungsmittel,  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  als Leitsalz und mit einer Scangeschwindigkeit von 250 mV/s. Referenziert auf das Redoxpaar  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .

Tabelle 8: Zusammenfassung der relevantesten Redoxpotentiale aller NHC-stabilsierter 1,2-Dibromdiborene **21–124** und **125–128**. Die Potentiale sind in [V] angegeben und auf das Redoxpaar  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  referenziert.

Diboren	<b>21</b> (IDip)	<b>123</b> (IDep)	<b>124</b> (SIDip)	<b>125</b> (SIDep)	<b>126</b> (IMes)	<b>127</b> (SIDippMes)	<b>128</b> (SIDepMes)
$E_{1/2}$	-1.36	-1.30	-1.16	-1.19	-1.36	-1.19	-1.29
$E_{\text{pa}}$	0.18	0.01	0.22	0.16	-0.08	0.17	0.12
$E_{\text{pk}}$	-	-	-	-2.43	-	-2.50	-2.56

Die irreversible Oxidation (**21**:  $E_{\text{pa}} = 0.18$  V; **123**:  $E_{\text{pa}} = 0.11$  V; **126**:  $E_{\text{pa}} = -0.08$  V) verläuft hingegen bei deutlich unterschiedlicheren Spannungen ab, wobei die Oxidationswelle mit steigender Größe des eingesetzten NHCs, bei zunehmend positiverem Potential beobachtet wird. Für **124**, **125**, **127** und **128** mit gesättigtem *N*-heterocyclischem Carben, können die reversiblen Redoxwellen tendenziell bei positiverem Potential detektiert werden ( $E_{1/2} = -1.16$  V,  $-1.19$  V,  $-1.19$  V bzw.  $-1.29$  V). Hierbei zeigt sich erneut die große

Ähnlichkeit der SIDep- und SIDippMes-stabilisierten Diborene **125** und **127**, welche beide nahezu identische Redoxpotentiale aufweisen.

Von allen Diborenen mit gesättigten NHCs weist **128** mit  $E_{1/2} = -1.29$  V das negativste Oxidationspotential auf. Bei deutlich niedrigeren Spannungen können für **125**, **127** und **128** mit  $E_{pk} = -2.43$  V,  $-2.50$  V und  $-2.56$  V die beginnenden Reduktionen der Diborene zu den jeweiligen Diborinen nachgewiesen werden. Die zugehörigen irreversiblen Oxidationen werden für **124**, **125**, **127** und **128** im Bereich positiver Spannungen ( $E_{pa} = 0.22$  V,  $0.16$  V,  $0.17$  V bzw.  $0.12$  V) detektiert. Auf Grundlage aller Cyclovoltammogramme ergibt sich somit folgende Reihenfolge für die reduzierende Wirkung der 1,2-Dibromdiborene: **21** (IDip) ~ **126** (IMes) > **123** (IDep) > **128** (SIDepMes) > **125** (SIDep) ~ **127** (SIDippMes) > **124** (SIDip). Leider lässt sich aus den beobachteten Redoxpotentialen kein einheitlicher Trend ableiten, der mit der  $\sigma$ -Donor- bzw.  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit, oder den sterischen Anspruch und den strukturellen Eigenschaften der verwendeten NHCs korreliert. Tendenziell sorgen die gesättigten NHCs jedoch erwartungsgemäß für eine geringere reduzierende Wirkung. Das Redoxpotential der unterschiedlichen Diborene könnte, neben anderen Faktoren, eine wichtige Rolle bei der Folgechemie spielen (vgl. Kapitel 2.2.2, unten).

Die energetische Lage und Form der Grenzorbitale wurden für alle verwendeten 1,2-Dibromdiborene auf B3LYP/6-311G(d,p) Niveau berechnet und werden exemplarisch am Beispiel des IMes-stabilisierten Diborens **126** (Abbildung 18, links) und SIDippMes-stabilisierten Diborens **127** (Abbildung 18, rechts) diskutiert. Eine Übersicht aller HOMO- und LUMO-Energien ist in Tabelle 9 zu finden.

Tabelle 9: Berechnete LUMO und HOMO-Energien [eV] der NHC-stabilisierten 1,2-Dibromdiborene **21**, **123–128** auf B3LYP/6-311G(d,p) Niveau.

Diboren	<b>21</b> (IDip)	<b>123</b> (IDep)	<b>124</b> (SIDip)	<b>125</b> (SIDep)	<b>126</b> (IMes)	<b>127</b> (SIDippMes)	<b>128</b> (SIDepMes)
LUMO	-1.003	-0.973	-1.570	-1.307	-0.955	-1.448	-1.313
HOMO	-3.266	-3.276	-3.640	-3.549	-3.283	-3.583	-3.535

Von allen berechneten Diborenen wird das HOMO von **21** mit  $-3.266$  eV am stärksten destabilisiert. Das Diboren **124**, mit identischer Peripherie aber gesättigtem Rückgrat, weist hingegen das HOMO mit der niedrigsten Energie bei  $-3.640$  eV auf. Naturgemäß ist der Vergleich der HOMO- und LUMO-Energien verschiedenartiger Moleküle mit großer Vorsicht zu genießen, da durch die unterschiedliche Nukleon- und Elektronenzahl stark voneinander abweichende absolute Energiewerte errechnet werden. In der Literatur konnte jedoch gezeigt werden, dass oftmals eine gute lineare Korrelation zwischen den experimentellen Messwerten

der Redoxpotentiale und den Absolutenergien der Grenzorbitale besteht,<sup>[246-248]</sup> weswegen an dieser Stelle der Vergleich gezogen werden kann. Die energetische Abfolge und Stabilität der berechneten HOMOs zeigt somit eine gute Übereinstimmung mit der Reihenfolge der experimentellen CV-Redoxpotentiale (siehe oben).

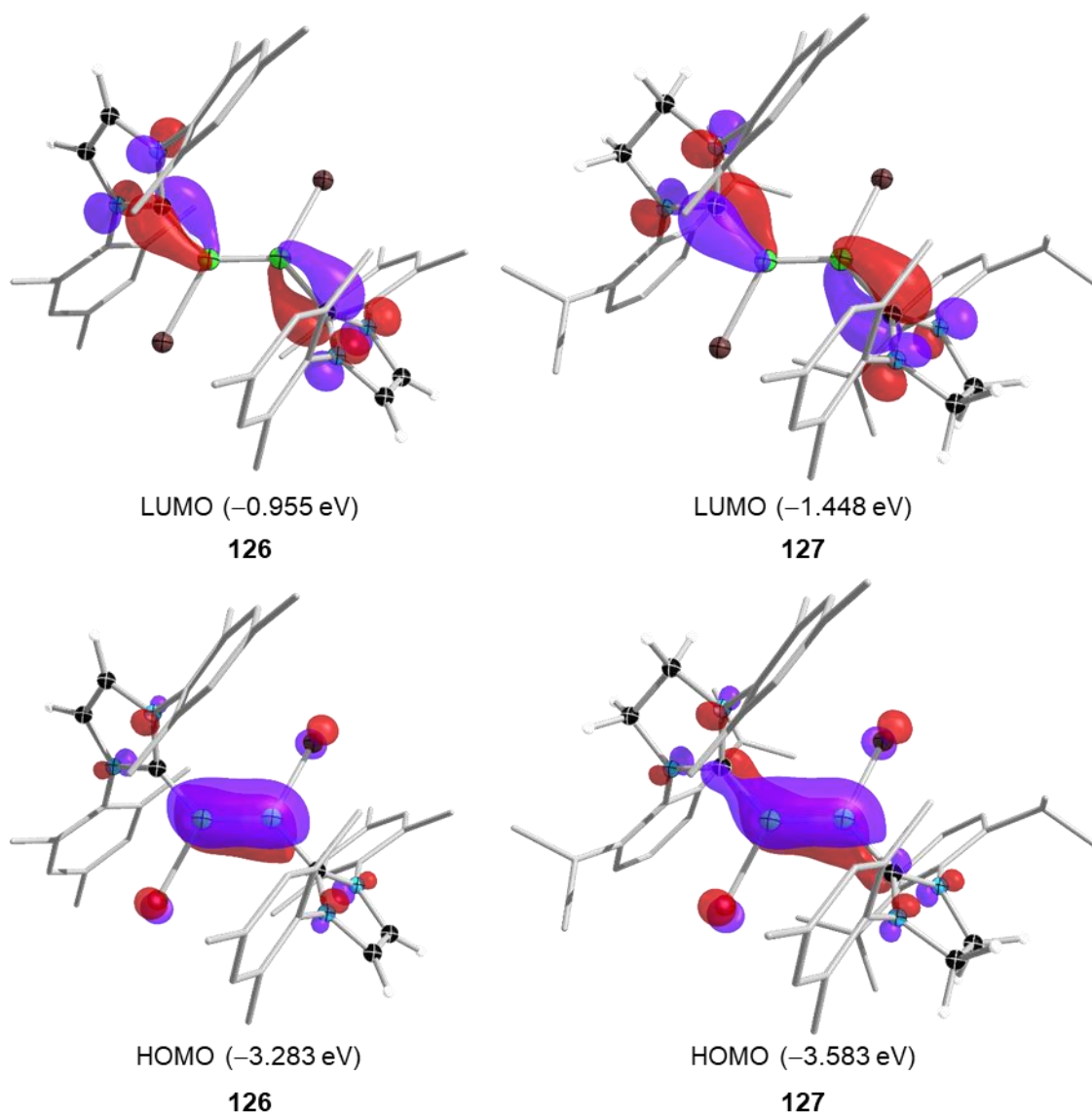


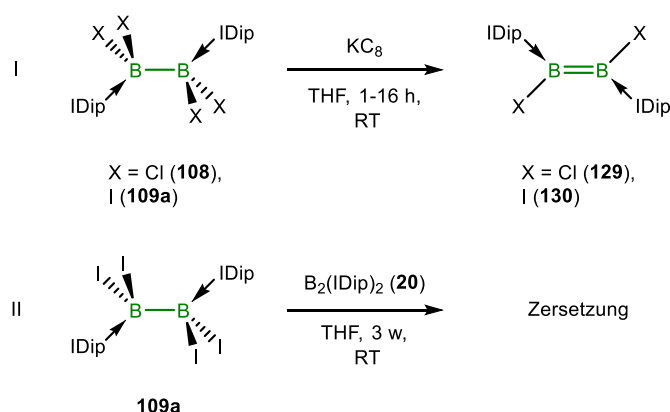
Abbildung 18: Grenzorbitale (LUMO oben; HOMO unten) der Diborene **126** (links) und **127** (rechts) berechnet auf B3LYP/6-311G(d,p) Niveau. Der ISOR-Wert ist in allen Fällen auf 0.06 gesetzt.

Analog dazu wird für **124** ebenfalls die ausgeprägteste Stabilisierung des LUMO mit einer Energie von  $-1.570$  eV beobachtet. Das höchst liegende LUMO kann bei  $-0.955$  eV für das Diboren **126** nachgewiesen werden. Diese Beobachtung weist die zu erwartende Parallele der gesteigerten  $\sigma$ -Donor- bzw.  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit der gesättigten NHCs im Vergleich zu den ungesättigten Vertretern auf. Neben der energetischen Abfolge der Grenzorbitale wird auch ein deutlicher Unterschied in der räumlichen Ausdehnung in Abhängigkeit von der Art des NHCs

(gesättigt oder ungesättigt) beobachtet. Erwartungsgemäß ist das HOMO von **126** maßgeblich auf der B=B-Doppelbindung lokalisiert (Abbildung 18, links unten), wohingegen für **127** ebenfalls ein signifikanter Beitrag auf den Carbenkohlenstoffatomen liegt (Abbildung 18, rechts unten). Erneut wird so die stärkere  $\sigma$ -Donation von SIDippMes im Vergleich zu IMes verdeutlicht. Für beide Diborene wird ebenfalls ein geringer Anteil des HOMOs auf den Bromatomen festgestellt. Die Form des LUMO ist für **126** und **127** ähnlich, zeigt jedoch eine größere Ausdehnung im Falle des gesättigten *N*-heterocyclischen Carbens (**127**; Abbildung 18, oben).

#### Darstellung von $B_2Cl_2(IDip)_2$ (**129**) und $B_2I_2(IDip)_2$ (**130**)

Der Einfluss der gebundenen Halogene auf die strukturellen und chemischen Eigenschaften der B=B-Doppelbindung wird durch Synthese der Chlor- und Iod-substituierten Diborene **129** und **130** untersucht. Entgegen der Erwartung verläuft die Reduktion mit NaNaph bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , wie sie für die analogen Brom-substituierten Diborene angewendet wird (siehe oben), in nicht zufriedenstellender Selektivität und Ausbeute ab. Die analysenreine Darstellung der Diborene gelingt jedoch durch Reduktion der Addukte **108** und **109a** mit  $KC_8$  in THF bei Raumtemperatur in moderat bis guten Ausbeuten (**129**: 35%; **130**: 65%) (Schema 24-I). Hierbei ist Verbindung **130** ein neuartiger Vertreter eines NHC-stabilisierten und Iod-substituierten Diborens, von denen in der Literatur *bis dato* nur Phosphan-stabilisierte Analoga existieren.<sup>[140]</sup> Vergleichbar zu anderen 1,2-Dihalogendiborenen wird auch bei der Synthese von **129** und **130** ein deutlicher Farbumschlag der farblosen Addukt-Suspension hin zu einer dunkelgrünen Reaktionslösung beobachtet.



Schema 24: **I**: Umsetzung der Addukte **108** und **109a** mit  $KC_8$  zu den Diborenen **129** und **130**. **II**: Der Komproportionierungsversuch zwischen **109a** und **20** führt nur zur Zersetzung.

Die Darstellung des 1,2-Diioddiborens **130** ausgehend von der B<sub>2</sub>I<sub>4</sub>-Vorstufe unterliegt einem verhältnismäßig hohen Aufwand. Wegen der zusätzlich schlechten Atomökonomie durch die Reduktion liegt es daher nahe, **130** durch Komproportionierung des entsprechenden B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub> Diborins (**20**) mit dem Addukt **109a** darzustellen (Schema 24-II). Diese Redoxreaktion wurde bereits erfolgreich für die Darstellung des Diborens **21** durch Reaktion des Diborins **20** mit dem B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(IDip)<sub>2</sub>-Addukt **19** angewendet,<sup>[127]</sup> läuft jedoch im Falle der Iod-substituierten Vertreter nicht ab. Trotz langer Reaktionszeiten von bis zu 3 Wochen kann kein Umsatz zum Diboren **130** NMR-spektroskopisch festgestellt werden. Es lässt sich lediglich die ungerichtete Zersetzung von **109a** beobachten.

Das Diboren **129** weist mit  $\delta = 26.8$  ppm im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung auf, die in einem ähnlichen Bereich wie das bereits bekannte Bromanalogon **21** (<sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 20.0$  ppm) liegt, aber um 6.8 ppm bei tieferem Feld detektiert wird.<sup>[127]</sup> Im Gegensatz dazu wird das <sup>11</sup>B-NMR-Signal von **130** mit  $\delta = 6.0$  ppm in einem für Halogen-substituierte B=B-Doppelbindungen untypischen Intervall detektiert.<sup>[49,127,217]</sup> Diese starke Hochfeldverschiebung konnte jedoch bei vergleichbaren Phosphan-stabilisierten Diborenen ebenfalls nachgewiesen werden und ist mit hoher Wahrscheinlichkeit das Resultat des Schweratomeffekts der gebundenen Iodatome.<sup>[140-144]</sup> Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt für **21**,<sup>[127]</sup> **129** und **130** das identische Aufspaltungsmuster der Signale, lediglich die chemischen Verschiebungen unterscheiden sich je nach gebundenem Halogen voneinander. Die Art des Halogens hat den größten Einfluss auf die Signalposition der Protonen des IDip-Rückgrates, welche mit fallender Ordnungszahl des Halogens bei zunehmend höherem Feld in Form eines scharfen Singulets beobachtet werden ( $\delta = 6.39$  (**21**), 6.26 ppm (**129**) und 6.44 (**130**)). Viele Parallelen werden auch im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **21**, **129** und **130** gefunden. So kann das Carbenkohlenstoffatom mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 170.9$  ppm (**21**),<sup>[127]</sup> 168.9 ppm (**129**) bzw. 169.6 ppm (**130**) nachgewiesen werden. Im Vergleich dazu wird die Carbenkohlenstoffresonanz für das freie IDip deutlich bei tieferem Feld beobachtet ( $\delta = 220.6$  ppm).<sup>[249]</sup> Die Signale der sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffatome des IDip-Rückgrates zeigen jedoch mit  $\delta = 123.0$  (**21**),<sup>[127]</sup> 122.3 (**129**) bzw. 123.2 ppm (**130**) eine nahezu unverändert chemische Verschiebung wie das freie IDip ( $\delta = 121.5$  ppm).<sup>[249]</sup>

Geeignete Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper konnten für **129** und **130** durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung bei Raumtemperatur in der Glovebox erhalten werden. Die Festkörperstrukturen sind in Abbildung 19 dargestellt. Eine



Zusammenfassung der wichtigsten Strukturparameter der Diborene **21**, **129** und **130** ist in Tabelle 10 zu finden.

Tabelle 10: Übersicht der wichtigsten Bindungslängen [Å], Winkelsummen [°] und Verdrehung ( $\beta$ ) der NHC-Ebenen zueinander der Diborene **21**, **129** und **130**.

Diboren	B–B	B1–C1	B2–C2	B1–X1	B2–X2	$\Sigma$ B1	$\Sigma$ B2	$\beta$
<b>129</b> (Cl)	1.568(4)	1.542(3)	1.555(3)	1.881(3)	1.871(3)	359.7	359.1	73.4°
<b>21</b> (Br)	1.546(6)	1.569(6)	1.586(7)	2.030(4)	2.046(4)	359.2	359.9	70.5°
<b>130</b> (I)	1.550(10)	1.584(8)	1.563(8)	2.251(6)	2.250(6)	359.4	359.8	68.1°

Sowohl für Verbindung **129** als auch **130** liegen die B=B-Bindungsabständen mit 1.568(4) Å bzw. 1.550(10) Å im typischen Bereich für Diborene und sind erwartungsgemäß wesentlich kürzer als im exemplarisch aufgeführten Edukt **108** (B–B-Abstand: 1.744(4) Å, siehe Kapitel 2.1.1).<sup>[250]</sup> Alle Bindungslängen sind jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit identisch zu dem bereits veröffentlichten B=B-Doppelbindungsabstand des Bromanalogons **21** mit 1.546(6) Å.<sup>[127]</sup> Ebenso sind die B1–C1 und B2–C2-Abstände mit 1.542(3) Å und 1.555(3) Å (**129**) bzw. 1.584(8) Å und 1.563(8) Å (**130**), nahezu identisch zueinander und decken sich erneut gut mit den bereits veröffentlichten Atomabständen von **21** (vgl. 1.569(6) Å und 1.586(7) Å).<sup>[127]</sup> Die Reduktion induziert also eine Kontraktion der B1–C1 und B2–C2-Bindung um ca. 0.12 Å (vgl. B1–C1 **129**: 1.542(3) Å mit **108**: 1.659(3) Å), was für eine stärkere Rückbindung in das Carbenkohlenstoffatom spricht.

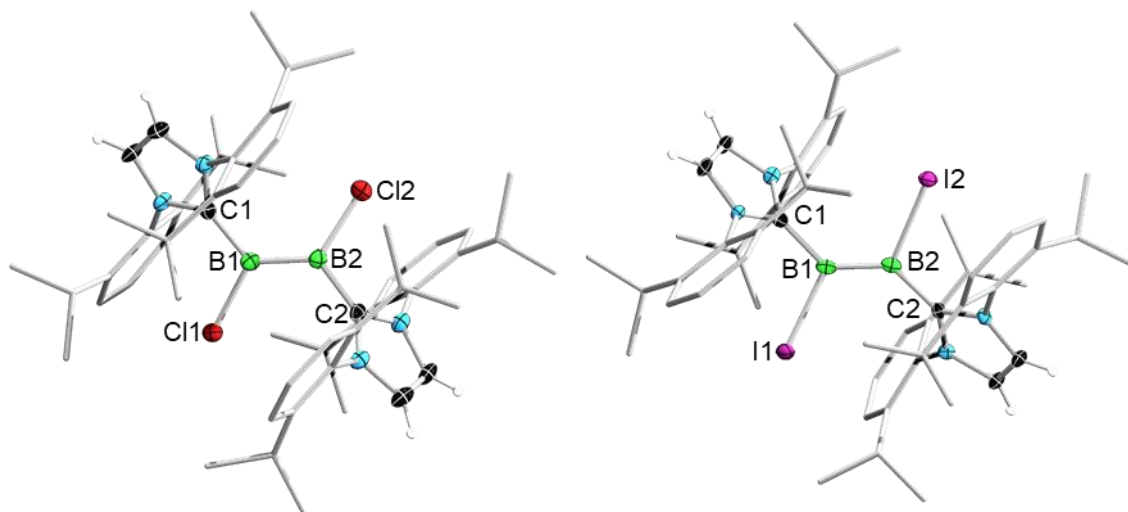


Abbildung 19: Molekülstrukturen von  $B_2Cl_2(IDip)_2$  (**129**, links) und  $B_2I_2(IDip)_2$  (**130**, rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **129**: B1–C1 1.542(3), B1–B2 1.568(4), B1–C11 1.881(3), B2–C2 1.555(3), B2–C12 1.871(3); C1–B1–C11 111.8(2), C11–B1–B2 120.5(2), B2–B1–C1 127.4(2), C2–B2–C12 110.7(2), C12–B2–B1 124.3(2), B1–B2–C2 124.1(2); für **130**: B1–C1 1.584(8), B1–B2 1.550(10), B1–I1 2.251(6), B2–C2 1.563(8), B2–I2 2.250(6); C1–B1–I1 109.9(4), I1–B1–B2 117.2(4), B2–B1–C1 132.3(5), C2–B2–I2 111.0(4), I2–B2–B1 114.5(4), B1–B2–C2 134.3(5). Die Verdrehung ( $\beta$ ) der NHC-Ebenen zueinander beträgt 73.4° (**129**) bzw. 68.1° (**130**).

Beim Vergleich der Diborene **21**, **129** und **130** untereinander erweist sich der Einfluss der Halogene auf die zentralen CBBC-Moleküleinheiten als erwartungsgemäß klein. Die Winkelsumme aller Boratome ist  $>359^\circ$  und nahe am Idealwert für den trigonal planaren  $sp^2$ -Bindungsmodus. Die größten Unterschiede in den Strukturparametern der Diborene ergeben sich aus den unterschiedlichen Kovalenzradien der verschiedenen Halogene zueinander.<sup>[219]</sup> So beträgt exemplarisch der B1–X1-Abstand im Falle des Chlor-substituierten Diborens **129** 1.881(3) Å, für die Brom-substituierte Verbindung **21** hingegen 2.030(4) Å und für das 1,2-Diioddiborene **130** 2.251(6) Å. Ebenfalls lässt sich mit steigender Ordnungszahl des Halogens eine abnehmende Verdrehung ( $\beta$ ) der Imidazolyriden-Ebenen zueinander feststellen. Dieser Effekt ist vermutlich allein durch die sterische Repulsion der schwereren Halogen mit den räumlich anspruchsvollen Dipp-Resten zu erklären. Je größer das Halogenatom, desto kleiner die Verdrehung:  $73.4^\circ$  für das 1,2-Dichlordiborene **129**,  $70.3^\circ$  für den Bromvertreter **21** und  $68.1^\circ$  für das Iod-substituierte Diborene **130**.

Die Charakterisierung der optischen Eigenschaften der Diborene **129** und **130** erfolgte *via* UV/Vis-Spektroskopie in THF bei Raumtemperatur (Abbildung 20, links). Eine Zusammenfassung der wichtigsten Absorptionsmaxima der Diborene **21**, **129** und **130** ist in Tabelle 11 aufgeführt. Das Chlor-substituierte Diborene **129** zeigt hierbei eine sehr breite Absorption mit einem Maximum bei  $\lambda_{\max} = 603$  nm und eine weitere Bande bei  $\lambda^1 = 463$  nm.

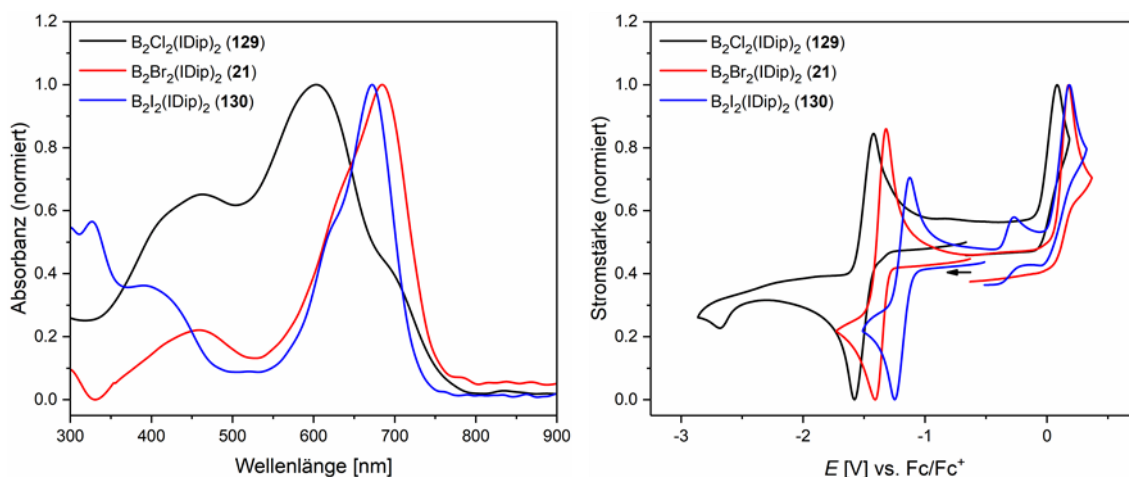


Abbildung 20: Normierte UV/Vis-Spektren der Diborene **21**, **129** und **130** in THF bei Raumtemperatur (links). Normierte Cyclovoltammogramme der Diborene **21**, **129** und **130** in THF,  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  als Leitsalz und mit einer Scangeschwindigkeit von 250 mV/s; referenziert auf das Redoxpaar  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  (rechts).

Tabelle 11: Zusammenfassung der Absorptionsmaxima der Diborene **21**, **129** und **130** in THF bei Raumtemperatur. Die angegebenen Werte entsprechen dem jeweiligen Maximum in [nm].

	<b>129</b> (Cl)	<b>21</b> (Br)	<b>130</b> (I)
$\lambda_{\max}$	603	684	672
$\lambda^1$	463	458	393

Die Hauptabsorption von **129** ist somit hypsochrom im Vergleich zum literaturbekannten Bromanalogon **21** verschoben (Hauptabsorption bei  $\lambda_{\max} = 684$  nm).<sup>[127]</sup> Dem gegenüber weist die Nebenabsorption von **21** ihr Maximum bei  $\lambda^1 = 458$  nm auf, womit nur ein geringer Unterschied zum zweiten Absorptionsmaximum von **129** besteht. Den vergleichbaren Trend zeigt das 1,2-Diioddiboren **130**, jedoch nicht in dieser ausgeprägten Form. Hier wird die Hauptabsorption bei  $\lambda_{\max} = 672$  nm detektiert, also ebenfalls leicht hypsochrom verschoben im Vergleich zu **21**. Im Gegensatz dazu weisen zwei weitere Maxima für **130** bei  $\lambda^1 = 393$  nm und  $\lambda^1 = 327$  nm eine stärkere Blauverschiebung im untersuchten Messbereich auf. Quantenchemische Rechnungen zeigen für **21**, dass die aufgezählten Absorptionen hauptsächlich durch HOMO→LUMO bzw. HOMO→LUMO+n (n = 4, 5, 8, 9) Übergänge erzeugt werden.<sup>[127,245]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurden daraufhin vergleichbare (TD-)DFT-Rechnungen auf B3LYP/6-311G(d,p) und  $\omega$ B97XD/6-311G(d,p) Niveau durchgeführt. Bei allen drei untersuchten Dihalogendiborenen erfolgt eine Anregung vom HOMO, welches auf der B=B-Doppelbindung lokalisiert ist, in das LUMO, das über die B-C-Bindung und den Imidazolyliden-Ring delokalisierte ist (Abbildung 21). Für **130** ist dies der einzige Beitrag zur Hauptabsorptionsbande. Eine weitere Komponente vom HOMO in das LUMO+8, welches hauptsächlich auf den Phenylringen der Dipp-Reste lokalisiert ist, wird im Falle des Diborens **129** mit in die dominante Absorptionsbande mit einbezogen. Im Gegensatz dazu erfolgt die Anregung der zweiten Komponente für **21** vom HOMO in das nur auf dem Imidazolyliden-Ring lokalisierte LUMO+9.

Neben den optischen wurden auch die elektrochemischen Eigenschaften der 1,2-Dihalogendiborene **21**, **129** und **130** mittels Cyclovoltammetrie untersucht (Abbildung 20, rechts). Hierbei fällt die große Ähnlichkeit aller ermittelten Cyclovoltammogramme zueinander auf. Analog dem Trend der fallenden Elektronegativität innerhalb der Gruppe 17 von Chlor zu Iod werden die reversiblen Redoxereignisse der Diborene **129** ( $E_{1/2} = -1.50$  V), **21** ( $E_{1/2} = -1.36$  V) und **130** ( $E_{1/2} = -1.18$  V) bei zunehmend positiveren Potentialen detektiert. Die reduzierende Wirkung der 1,2-Dihalogendiborene nimmt also mit steigender Ordnungszahl des gebundenen Halogens ab. Darüber hinaus weisen **21** und **130** eine irreversible Oxidation bei einem Potential von  $E_{pa} = 0.18$  V auf. Die korrespondierende Redoxreaktion von **129** wird bei  $E_{pa} = 0.08$  V detektiert und stellt ein irreversibles Redoxereignis dar. Weiter bei negativerem Potential wird außerdem für **129** eine zusätzliche irreversible Reduktion bei  $E_{pk} = -2.69$  V beobachtet, die vermutlich den Beginn der Reduktion des Diborens zum entsprechenden Diborin **20** markiert.<sup>[127]</sup>

Quantenmechanische Untersuchungen der Grenzorbitale der IDip-stabilisierten 1,2-Dihalogen-diborene **21**, **129** und **130** auf B3LYP/6-311G(d,p) Niveau verdeutlichen die große Ähnlichkeit untereinander. Sowohl die Form, Ausprägung und Lokalisation von HOMO und LUMO werden erwartungsgemäß maßgeblich von der B=B-Doppelbindung und dem gebundenen IDip dominiert (Abbildung 21). Der Anteil der Halogene am HOMO der jeweiligen Verbindung ist gering. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt beim Diboren **130**, wo fast keine Beteiligung der Iodatome am HOMO feststellbar ist. Mutmaßlich ist der Unterschied in der Atomorbitalausdehnung zwischen Bor und Iod zu groß, sodass hier nur ein geringer Überlapp stattfinden kann. Sowohl bei **21**, **129** als auch **130** kann die identische Ausprägung des LUMO beobachtet werden, welches auf der B-C-Bindung und dem Imidazolyliiden-Ring lokalisiert ist.

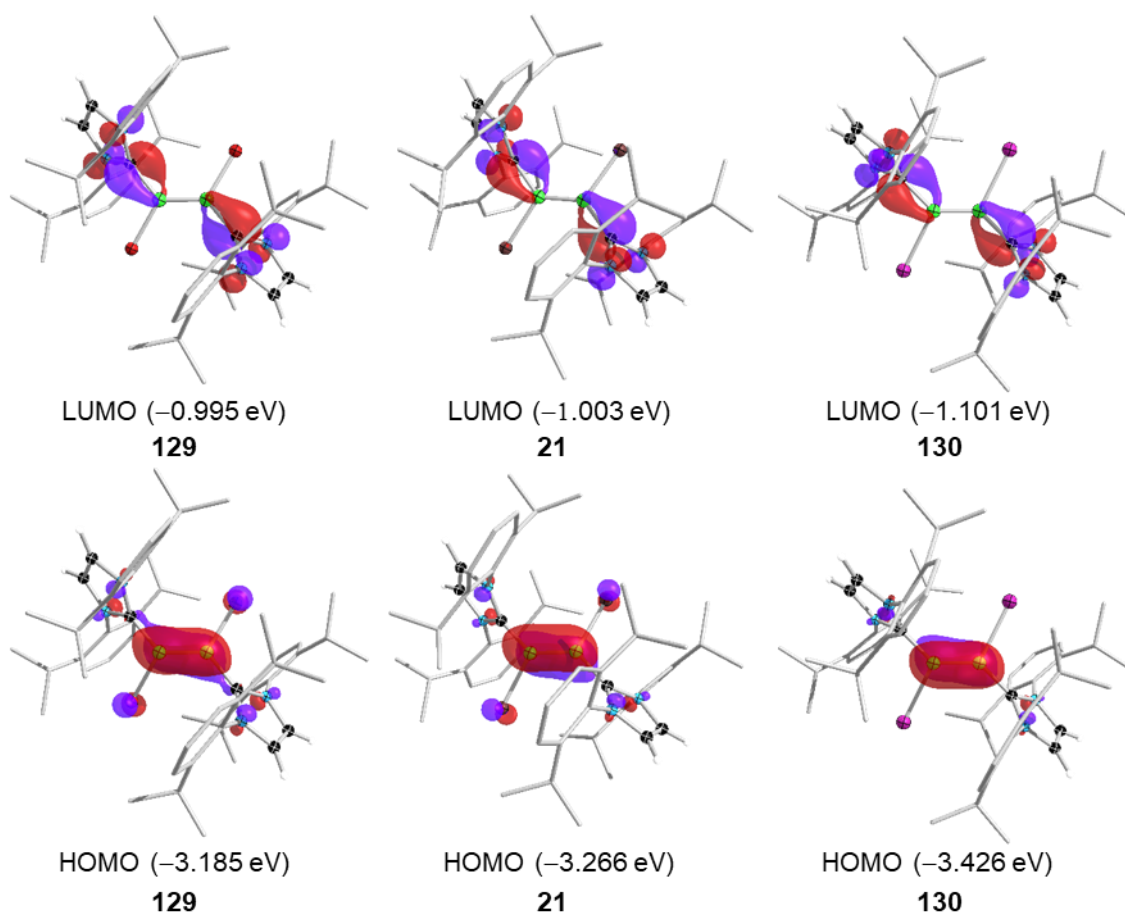


Abbildung 21: Grenzorbitale (LUMO oben; HOMO unten) der Diborene **129** (links), **21** (Mitte) und **130** (rechts) berechnet auf B3LYP/6-311G(d,p) Niveau. Der ISOR-Wert ist in allen Fällen auf 0.06 gesetzt.

Der zuvor erwähnte Trend der stärker reduzierenden Wirkung der Diborene mit fallender Ordnungszahl des gebundenen Halogens, wird durch die relativen energetischen Lagen der Grenzorbitale bestätigt. Innerhalb der Reihe von Chlor zu Iod wird eine zunehmende Stabilisierung des LUMO (-0.995 eV (Cl), -1.003 eV (Br), -1.101 eV (I)) und HOMO

( $-3.185$  eV (Cl),  $-3.266$  eV (Br),  $-3.426$  eV (I)) beobachtet. Die bereits erwähnten Rahmenbedingungen, die die Vergleichbarkeit der HOMO- und LUMO-Energien zwischen den verschiedenen Diborenen erlauben (siehe oben),<sup>[246-248]</sup> gelten auch an dieser Stelle.

## 2.2 Reaktivitätsstudien von 1,2-Dihalogendiborenen

In vorausgegangenen Arbeiten wurden bereits einzelne Reaktivitätsstudien der NHC-stabilisierten 1,2-Dihalogendiborene untersucht.<sup>[49,217]</sup> Aufgrund von optimierten Synthesestrategien und leichter verfügbaren Edukte konnten den Zugang zu dieser Substanzklasse erleichtert werden, was erweiterte Untersuchungen der Folgechemie möglich macht.

### 2.2.1 Allgemeine Reaktivität

Halogen-substituierten Diborene besitzen grundsätzlich zwei relevante Reaktionsstellen: die B=B-Doppelbindung und die Bor-gebundenen Halogenatome. Beide Molekülteile können prinzipiell durch verschiedene Reaktionstypen adressiert werden. Eine Auswahl der getesteten Reaktivitäten ist in Abbildung 22 gegeben. Die Umsetzung von NHC-stabilisierten 1,2-Dihalogendiborenen mit C=C-Doppel- und C≡C-Dreifachbindungen zeigt keine erwünschten [2+2]- bzw. [4+2]-Cycloadditionen, wie sie bereits für anderen Diborene nachgewiesen wurden (siehe Kapitel 1.6.5). Die Ausgangsverbindungen liegen unverändert vor, oder es wird nur die Zersetzung der niedervalenten Borspezies beobachtet (oben rechts).

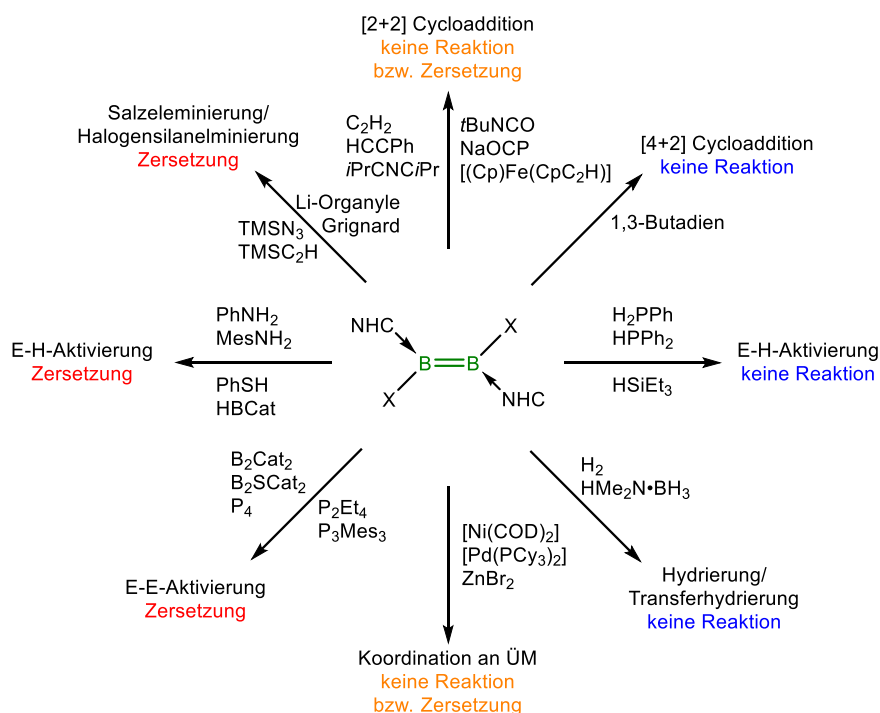


Abbildung 22: Auswahl einiger durchgeführter Testreaktivitäten der NHC-stabilisierten 1,2-Dihalogendiborene.

Ebenfalls kann bei den getesteten H–E-Aktivierungen mit  $HSiEt_3$  bzw.  $H_2PPh$  und  $HPPH_2$  nur die unveränderte Mischung der Edukte beobachtet werden (Mitte, rechts). Eine Hydrierung mit

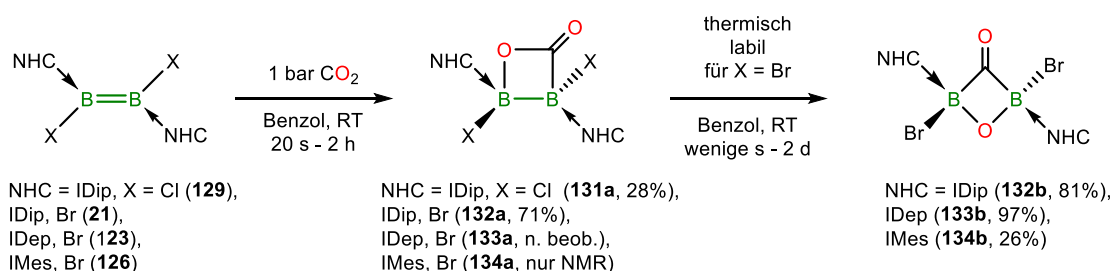
elementarem Wasserstoff wird selbst bei hohen Drücken und Temperaturen nicht nachgewiesen. Ferner zeigt die untersuchte Transferhydrierung mit  $\text{HMe}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ , welche erfolgreich bei anderen B=B-Doppelbindungssystemen eingesetzt wurde,<sup>[215]</sup> keinerlei Umsatz (unten rechts). Die Koordinationsversuche an Übergangsmetalle (Ni(0), Pd(0), Zn(II)) werden auch bei höheren Temperaturen nicht beobachtet und führen nur zur Zersetzung bzw. zu keiner Reaktion (Mitte, unten). Versuche homologe Bor- und Phosphorverbindungen zu aktivieren, führen nur zur Zersetzung der eingesetzten Diborene (unten links). Ein vergleichbares Verhalten wird auch bei der untersuchten H-E-Aktivierung von Stickstoff-, Schwefel- und Borverbindungen beobachtet (Mitte, links). Die Substitution der gebundenen Halogene durch organische Reste im Rahmen einer Salzeliminierung bzw. durch Halogensilaneliminierung war ebenfalls nicht zielführend (oben links).

### 2.2.2 Reaktivität gegenüber $\text{CO}_2$

Eine der ersten untersuchten Reaktionen von niedervalenten, Basen-stabilisierten  $\text{B}_2$ -Verbindungen war die bereitwillige Umsetzung der Diborene mit  $\text{CO}$ .<sup>[187]</sup> Trotz aller Bemühungen konnte eine vergleichbare Reaktivität der  $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NHC})_2$  Diborene nicht beobachtet werden. Ein gänzlich anderes Bild zeigt sich jedoch bei der Verwendung von  $\text{CO}_2$ , wobei eine Vielzahl verschiedener Additions- und Isomerisierungsprodukte isoliert und charakterisiert werden konnte (Schema 25). Die Fixierung und Spaltung von  $\text{CO}_2$  durch Diborene ist insoweit besonders, da die analoge Reaktivität von unpolaren Mehrfachbindungssystem der leichteren p-Block-Elemente selten ist.<sup>[251]</sup> So wird die chemische  $\text{CO}_2$ -Aktivierung vornehmlich durch polare Reagenzien ermöglicht, weil die C=O-Bindung ebenfalls stark polarisiert ist.<sup>[252-253]</sup> Zahlreiche Beispiele hierfür sind aus der Hauptgruppenchemie bekannt, wobei der grundlegende Mechanismus auf der [2+2]-Cycloaddition mit E=E-Mehrfachbindungen wie P=N- (Aza-Wittig-Reaktion), Si=O-, Si=N-, Ge=O-, Sn=O- oder B=N-Bindungen basiert.<sup>[254-261]</sup> Andere Beispiele sind aus dem Bereich der FLPs (FLP = Frustrated Lewis Pair) zu nennen, die durch ihre intrinsische Polarisierung gut mit  $\text{CO}_2$  wechselwirken können.<sup>[262-266]</sup> Aus dem Gebiet der neutralen Mehrfachbindungssysteme sind u. a. Reaktionen von einem Dialumen, Iminidisilen, Disilen und einer NHC-stabilisierten Disilicium(0)-Spezies mit  $\text{CO}_2$  bekannt.<sup>[267-270]</sup>

Die Umsetzung des NHC-stabilisierten 1,2-Dibromdibores **21** mit einem Druck von 1 bar  $\text{CO}_2$  in Benzol zeigte die graduelle Entfärbung der intensiv grünen Eduktlösung, wobei sich nach

ca. 7 Minuten eine hellorange Reaktionsmischung ausbildete.<sup>[251]</sup> Die analoge Reaktion des Chlor-substituierten Diborens **129** zeigte den gleichen Farbverlauf, die Reaktion lief jedoch wesentlich schneller innerhalb von 20 Sekunden ab (Schema 25). Begleitet werden beide Umsetzungen von einer ausgeprägten Hochfeldverschiebung der <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzen. Im Falle des Diborens **21** (<sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 20.0$  ppm)<sup>[127]</sup> werden zwei neue, breite Signale bei  $\delta = -0.5$  und  $-10.5$  ppm nachgewiesen.<sup>[251]</sup> Für das Chloranalogon **129** (<sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 26.8$  ppm) lassen sich ebenfalls zwei Resonanzen bei  $\delta = 1.8$  und  $-6.5$  ppm im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum beobachten, wobei ein erst kürzlich veröffentlichter Vertreter dieser Substanzklasse <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzen bei  $\delta = -5.5$  und  $-17.9$  ppm aufweist.<sup>[271]</sup> Beide neu gebildeten Verbindungen konnten durch die Festkörperstruktur als die Dibora- $\beta$ -Lactone **131a** (Cl) und **132a** (Br) identifiziert und in Ausbeuten von 28% (**131a**) bis 71% (**132a**) isoliert werden. Hierbei zeigte sich jedoch, dass **132a** bei Raumtemperatur instabil ist und innerhalb von 2 Tagen zum 2,4-Diboraoxetan-3-on **132b** umlagert, das nur noch eine breite Resonanz im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei  $\delta = 7.0$  ppm aufweist und mit einer Gesamtausbeute von 81% (bezogen auf **21**) isoliert werden konnte (Schema 25, rechts). Eine vergleichbare thermische Labilität von **131a** wurde nicht beobachtet.



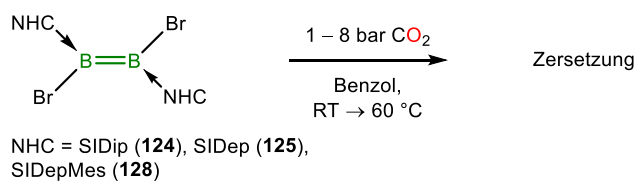
Schema 25: Umsetzung von **21**, **123**, **126** und **129** mit CO<sub>2</sub> zu den Dibora- $\beta$ -Lacton **131a**–**134a**. Verbindung **132a** bis **134a** lagern bei Raumtemperatur zu **132b** bis **134b** um.

Die identische Reaktivität zu **21** wurde auch für die IDep- und IMes-stabilisierten 1,2-Dibromdiborene **123** (<sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 22.0$  ppm) und **126** (<sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 21.6$  ppm) nachgewiesen, wobei sich ein äquivalenter Farbverlauf während der Reaktion zeigte (Schema 25). Hierbei erfolgte die vollständige Umsetzung von **123** innerhalb von 2 Stunden, jedoch gelang es nicht, das postulierte  $\beta$ -Lacton **133a** NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Es konnte nur das entsprechende 2,4-Diboraoxetan-3-on **133b**, mit einer <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebung von  $\delta = 6.9$  ppm, in sehr guten Ausbeuten von 97% isoliert werden. Vergleichbar dazu wurde bei der Umsetzung von **126** mit CO<sub>2</sub> nach 20 Minuten das zugehörige  $\beta$ -Lacton **134a** <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch nachgewiesen (<sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 1.7$  und  $-8.1$  ppm), das innerhalb von 1 Stunde bei Raumtemperatur aber vollständig in das 2,4-Diboraoxetan-3-on **134b** (<sup>11</sup>B-NMR:



$\delta = 7.3$  ppm) isomerisierte. Hierbei betrug die Gesamtausbeute der Umsetzung nur 26% (bezogen auf **126**).

Die mit gesättigten NHCs stabilisierten Diborene **124**, **125** und **128** zeigten im Gegensatz dazu nur Zersetzung bei Umsetzung mit CO<sub>2</sub>. So konnte keine zielgerichtete Reaktion im Druckintervall von 1–8 bar bei Raumtemperatur und bis zu 60 °C nachgewiesen werden (Schema 26). In allen Fällen wurde zwar eine sehr langsame Umsetzung beobachtet, jedoch konnten nur farblose Zersetzungsprodukte isoliert werden, die keinerlei <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz im erwarteten Bereich aufwiesen.



Schema 26: Die Umsetzung von **124**, **125** und **128** mit CO<sub>2</sub> führt nur zur Zersetzung.

Zusammenfassend wurde bei der Umsetzung der Diborene mit CO<sub>2</sub> ein breites Spektrum an unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet. Die [2+2]-Cycloaddition zwischen CO<sub>2</sub> und der B=B-Doppelbindung läuft innerhalb von Sekunden (**129**) bis Stunden (**123**) vollständig ab, wobei sich die nachfolgende Isomerisierung der labilen  $\beta$ -Lactone **132a**, **133a** und **134a** innerhalb von wenigen Sekunden (**133a**) bis zu Tagen (**132a**) vollzieht. Hierbei wird vermutet, dass das *in situ* gebildete  $\beta$ -Lacton **133a** sehr instabil ist, schnell zu **133b** isomerisiert und deswegen nicht <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

Die Begründung für alle Beobachtungen könnte über eine Kombination aus der Sterik der NHC-Peripherie und dem Redoxpotential der eingesetzten Diborene erfolgen, wobei zwischen dem ersten Schritt der [2+2]-Cycloaddition und der nachfolgenden Isomerisierung unterschieden werden muss. So wird für das Chlor-substituierte Diboren **129** mit dem negativsten Oxidationspotential ( $E_{1/2} = -1.50$  V, Kapitel 2.1.2) die schnellste Umsetzung beobachtet, wobei das gebildete  $\beta$ -Lacton **131a** bei Raumtemperatur stabil ist. Die zweitschnellsten Umsetzungen sind für **21** ( $E_{1/2} = -1.36$  V) und **126** ( $E_{1/2} = -1.36$  V) nachweisbar und die langsamste für **123** ( $E_{1/2} = -1.30$  V). Die Diborene fungiert bei der Reaktion mit CO<sub>2</sub> als Reduktionsmittel, weswegen die schnellste Reaktionsgeschwindigkeit für das Diboren mit der stärksten Reduktionskraft beobachtet wird. Demgegenüber sind die Redoxpotentiale der gesättigten Analoga **124** ( $E_{1/2} = -1.16$  V), **125** ( $E_{1/2} = -1.19$  V) und **128** ( $E_{1/2} = -1.29$  V) vermutlich zu gering, um eine Reaktion mit CO<sub>2</sub> einzuleiten, wobei diese Argumentation für **128** nur bedingt zutrifft. Dies gilt jedoch nur für den ersten Schritt. Die darauffolgende

Isomerisierung der Brom-Vertreter **132a** bis **134a** wird augenscheinlich stärker vom Ausmaß der NHC-Peripherie beeinflusst. So zeigt **133a** vermutlich eine sehr schnelle Umlagerung zu **133b**, welche im Bereich von Sekunden liegen dürfte. Wesentlich langsamer verläuft die Isomerisierung bei **134a**, welches NMR-spektroskopisch nachweisbar ist, jedoch nicht isoliert werden konnte. Die langsamste Umlagerung wird für **132a** innerhalb von 48 Stunden beobachtet, wobei hier das sterisch anspruchsvollste IDip als stabilisierende Lewis-Base eingesetzt wurde und somit die Isolierung erfolgreich war. Bedingt durch die relativ langsame Umsetzung des Diborens **21** mit CO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur konnte der erste Schritt, die [2+2]-Cycloaddition zu **132a**, bei tiefen Temperatur (−40 bis −20 °C) <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Hierfür wurden VT-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (VT = variable Temperatur) der Umsetzung aufgezeichnet, wobei die Rückgratprotonen des IDip-NHC als gute Sonde dienen (Abbildung 23). Erkennbar ist die graduelle Verringerung der Signalintensität der Ausgangsverbindung mit einer <sup>1</sup>H-NMR-Resonanz der Rückgratprotonen bei  $\delta = 6.83$  ppm und der gleichzeitige Intensitätsgewinn zweier neuer Signale mit einer Verschiebung von  $\delta = 6.19$  und 6.12 ppm. Letztere sind den Resonanzen des  $\beta$ -Lactons **132a** zuzuordnen.

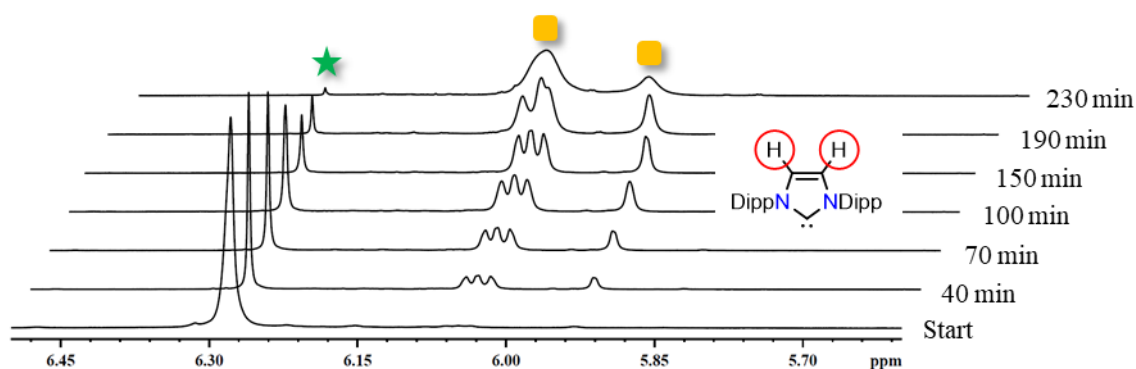


Abbildung 23: Ausschnitt der VT-NMR-Spektren der Umsetzung von **21** mit CO<sub>2</sub> zum  $\beta$ -Lacton **132a**. Die angegebenen Zeiten beziehen sich auf die Zeit der Probe im NMR-Spektrometer. Die Spektren wurden in einem Temperaturbereich von −40 bis −20 °C aufgenommen. Mit Stern ist die Ausgangsverbindung gekennzeichnet. Die Resonanzen des  $\beta$ -Lactons **132a** sind mit einem Quadrat gekennzeichnet.

Bedingt durch die asymmetrische Natur von **131a** und **132a** wird für beide Verbindungen ein komplexes Aufspaltungsmuster im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet. Erwartungsgemäß ist der Einfluss des Halogens auf die Protonenverschiebung gering, weswegen viele Gemeinsamkeiten für beide Verbindungen NMR-spektroskopisch beobachtet werden. So können beispielsweise die <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen der aromatischen CH-Gruppen beider Substanzen in Form komplexer Multipletts im Bereich von  $\delta = 7.14$  bis 6.91 ppm detektiert werden. Die Rückgratprotonen sind bei fast identischen Verschiebungen in Form zweier getrennter Singulett mit  $\delta = 6.23$  und 6.14 ppm (**131a**) bzw.  $\delta = 6.19$  und 6.12 ppm (**132a**) beobachtbar, wohingegen

die Ausgangsverbindungen jeweils nur eine Resonanz bei  $\delta = 6.26$  (**129**) bzw.  $\delta = 6.38$  ppm (**21**) aufweisen. Die zugehörigen  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen ebenfalls zahlreiche Parallelen. Am markantesten fällt die ausgeprägte Tieffeldverschiebung für die Carbonylkohlenstoffatome mit  $\delta = 185.0$  (**131a**) bzw.  $186.9$  ppm (**132a**) im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf, die somit im Bereich vergleichbarer Verbindungen liegt.<sup>[272-273]</sup> Weiter im Hochfeld können für die Carbenkohlenstoffatome bei  $\delta = 166.9$  und  $165.4$  ppm (**132a**) bzw.  $169.2$  und  $168.2$  ppm (**131a**) jeweils zwei getrennte Resonanzen NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, wohingegen die Ausgangsverbindungen **21** und **129** nur eine Resonanz im gleichen Intervall aufweisen. Für die Rückgratprotonen der NHCs werden zwei getrennte Signale mit chemischen Verschiebungen von  $\delta = 124.9$  und  $124.6$  ppm (**131a**) bzw.  $\delta = 125.5$  und  $123.2$  ppm (**132a**) im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert, die somit erneut nahezu keinerlei Veränderung zu den Startmaterialien (**21**:  $\delta = 122.9$  ppm; **129**:  $\delta = 122.3$  ppm) aufweisen.<sup>[127]</sup>

Wegen des symmetrischen Molekülaufbaus der 2,4-Diboraoxetan-3-one **132b**, **133b** und **134b** werden wesentlich einfachere  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beobachtet. Schwierig gestaltet sich für alle Verbindungen aber die Detektion der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen der Carbonylkohlenstoffatome, da durch die doppelte Quadrupolverbreiterung der beiden Boratome die Signale verbreitert werden. Die Resonanzen können jedoch mit einer starken Tieffeldverschiebung bei  $\delta = 278.7$  (**132b**),  $276.8$  (**133b**) und  $278.1$  ppm (**134b**) am linken Rand des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums gefunden werden, was im Vergleich zu den  $\beta$ -Lactonen **131a** und **132a** eine zusätzliche Verschiebung um ca. 100 ppm bedeutet. Das strukturell verwandte Bis(cAAC)-stabilisierte 1-Boraketanyl-1-dihydroborylmethanon **84** weist im Vergleich dazu eine chemische Verschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms von  $\delta = 283.1$  ppm auf.<sup>[188]</sup> Die Resonanzen der Carbenkohlenstoffatome werden in einem ähnlichen Bereich wie die der  $\beta$ -Lactone ( $\delta = 161.9$  (**132b**),  $160.9$  (**133b**) und  $160.5$  ppm (**134b**)) nachgewiesen und die Signale der Rückgratkohlenstoffatome zeigen eine nahezu identische Verschiebung wie die der Ausgangsverbindungen **21**, **123** und **126**.<sup>[49,127]</sup>

Für **131a** konnte durch langsames Eindampfen einer Hexan-/Benzollösung (1:1) bei Raumtemperatur in der Glovebox geeignete Einkristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden. Im Falle der Verbindung **132a** gelang dies durch schnelles Abdampfen einer Hexanlösung unter identischen Bedingungen. Die Molekülstruktur im Festkörper ist für beide Verbindungen in Abbildung 24 dargestellt, wobei eine Fehlordnung der zentralen BBOC-Einheit zu einer größeren Unsicherheit in der Standardabweichung führt. Der Versuch, die Strukturdaten mit höherer Qualität an einer  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlenquelle zu bestimmen, blieb erfolglos.

Um die Möglichkeit einer verzwilligten Struktur auszuschließen, wurden sehr kleine Kristalle vermessen, die jedoch das identische Problem aufzeigten, weswegen von einer statistischen Fehlordnung ausgegangen werden muss. Damit die Vergleichbarkeit der Strukturdaten von **131a** und **132a** untereinander gewährleistet werden kann, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt, die ähnliche Bindungsparameter wie die Molekülstrukturen im Festkörper aufweisen. Substanzen **131a** und **132a** zeigen das identische Strukturmotiv eines Dibora- $\beta$ -Lactons, wobei die B<sub>2</sub>-Einheit über ein Sauerstoff- und dem dazu gebundenen Kohlenstoffatom verbrückt ist (Abbildung 24).

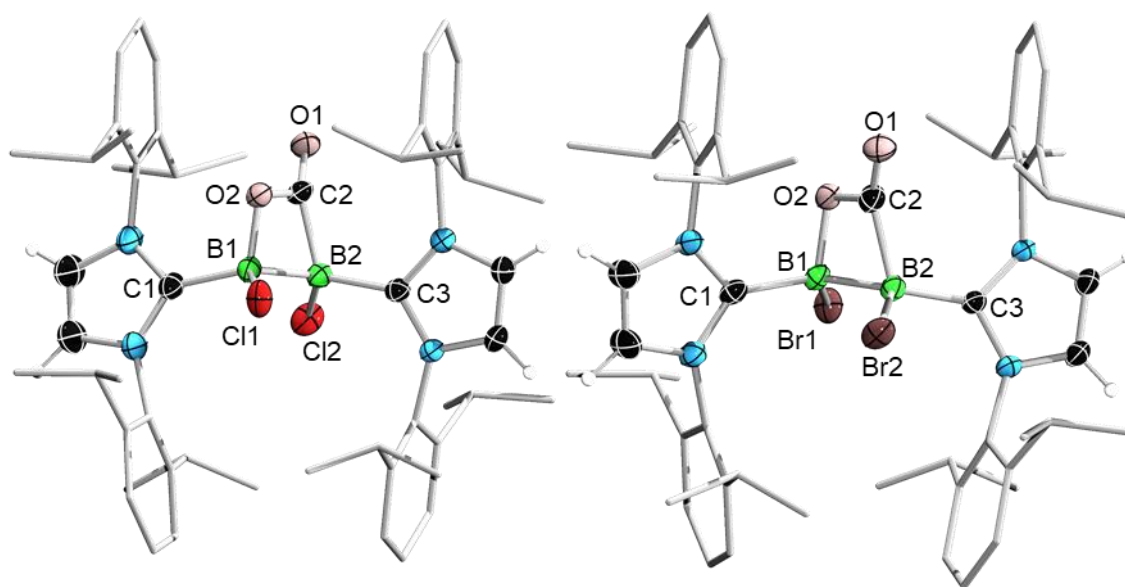


Abbildung 24: Molekülstrukturen von  $B_2Cl_2(IDip)_2CO_2$  (**131a**, links) und  $B_2Br_2(IDip)_2CO_2$  (**132a**, rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Qualität der Festkörperstrukturen ist beeinträchtigt, da eine Fehlordnung durch eine Gleitebene ( $-x, y, 0.5-z$ ) der zentralen BBOC-Einheit vorliegt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **131a**: B1–C1 1.60(2), B1–B2 1.78(3), B2–C3 1.60(2), B1–O2 1.49(2), B2–C2 1.64(2), C2–O1 1.204(8), C2–O2 1.370(8), B1–Cl1 1.88(2), B2–Cl2 1.89(2); B1–B2–C2 77(1), B2–C2–O2 96.9(9), C2–O2–B1 96.1(9), O2–B1–B2 87(1), B2–C2–O1 138.0(9), O2–C2–O1 123.7(6); für **132a**: B1–C1 1.65(1), B1–B2 1.80(2), B2–C3 1.64(1), B1–O2 1.49(2), B2–C2 1.69(2), C2–O1 1.20(1), C2–O2 1.346(9), B1–Br1 2.09(2), B2–Br2 2.00(2); B1–B2–C2 73.7(8), B2–C2–O2 98.5(7), C2–O2–B1 95.2(7), O2–B1–B2 89.1(9), B2–C2–O1 136.2(8), O2–C2–O1 124.5(7). Die Verdrehung ( $\beta$ ) der NHC-Ebenen zueinander beträgt  $16.8^\circ$  (**131a**) bzw.  $14.7^\circ$  (**132a**).

Die Halogenatome sind zur Ringebene *trans* orientiert und zeigen in die leeren Halbräume der NHC-Liganden. Bedingt durch die unterschiedlichen B–B-, B–O-, B–C- und O–C-Bindungslängen und durch die  $sp^3$ -Hybridisierung der Boratome kommt es zu einer Verzerrung des zentralen BBOC-Heterocyclus, der deswegen von der ideal-planaren Vierringgeometrie abweicht. Die zugehörigen B–B-Atomabstände sind mit  $1.78(3)$  Å (**131a**) bzw.  $1.80(2)$  Å (**132a**) deutlich länger als in den Ausgangsverbindungen (**21**:  $1.546(6)$  Å; **129**:  $1.568(4)$  Å) und

im Bereich einer B(sp<sup>3</sup>)-B(sp<sup>3</sup>)-Einfachbindung sowie eines kürzlich veröffentlichten Strukturanalogons (1.770(3) Å).<sup>[27,130,218,271]</sup> Die exocyclische C2-O1-Bindung weist Atomabstände von 1.20(1) Å (**131a**) bzw. 1.204(8) Å (**132a**) auf, die zusammen mit den endocyclischen C2-O2-Bindungslängen von 1.370(8) Å (**131a**) bzw. 1.346(9) Å (**132a**) im Bereich vergleichbarer Verbindungen liegen.<sup>[271,273-274]</sup> Ferner wird ein relativ großer O-C-B-Winkel von 138.0(9)° (**131a**) bzw. 136.2(8)° (**132a**) ermittelt, der erneut gut mit strukturell verwandten Vertretern korreliert.<sup>[187,241]</sup> Auf Grundlage dieser Befunden lassen sich die C2-O1-Gruppen als Carbonylfunktionen deklarieren. Desweiteren sind die Imidazolyriden-Ebenen der Lewis-Basen annähernd coplanar zueinander ausgerichtet (**131a**:  $\beta = 16.8^\circ$ ; **132a**:  $\beta = 14.7^\circ$ ) und somit deutlich unterschiedlich zu den Ausgangsverbindungen (**21**:  $\beta = 70.5^\circ$ ; **129**:  $\beta = 73.4^\circ$ ) orientiert. Erneut könnten für diese Beobachtung attraktive Dispersionswechselwirkungen eine Rolle spielen,<sup>[227-230]</sup> die durch die Ausrichtung der Dipp-Arylreste zur Carbonylfunktion maximiert werden. Erwartungsgemäß unterscheiden sich die B-X-Bindungen aufgrund der verschiedenen Kovalenzradien der Elemente voneinander (B-X-Abstand **131a**: 1.88(2) Å und 1.89(2) Å; **132a**: 2.09(2) Å und 2.00(2) Å). Ebenfalls wird eine geringe Aufweitung der B-C-Abstände (**131a**: 1.60(2) Å; **132a**: 1.65(1) Å und 1.64(1) Å) zu den Carbenkohlenstoffatome beobachtet, was vermutlich mit der sp<sup>3</sup>-Hybridisierung der Boratome erklärt werden kann.

Neben den  $\beta$ -Lactonen konnten die Festkörperstrukturen der 2,4-Diboraoxetan-3-one ebenfalls ermittelt werden. Hierfür wurden Einkristalle von **132b** durch langsame Diffusion von Hexan in eine Benzollösung bei Raumtemperatur in der Glovebox erhalten. Für **133b** konnte dies durch langsames Abdampfen einer Hexanlösung bei -30 °C erreicht werden und **134b** kristallisierte durch Diffusion von Hexan in eine Toluollösung bei Raumtemperatur aus. Die Festkörperstrukturen von **132b** bis **134b** sind in Abbildung 25 dargestellt. Bedingt durch die starke Ähnlichkeit der Festkörperstrukturen wird exemplarisch nur **132b** näher diskutiert. Die markanteste Veränderung zu **132a** ist die vollständige B-B-Bindungsspaltung in **132b**, wodurch ein viergliedriger BOBC-Heterocyclus gebildet wird. Auf diese Ringebene bezogen stehen die Halogene und stabilisierenden Carbene *trans* zueinander. Die B1-O2- bzw. B2-O2-Atomabstände sind mit 1.436(2) Å bzw. 1.445(2) Å annähernd gleich, was die symmetrische Verbrückung durch das Brückenkopfsauerstoffatom verdeutlicht, wobei die Bindungslängen im Bereich vergleichbarer B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Heterocyclen liegen.<sup>[275-277]</sup> Der exocyclische C2=O1-Abstand ist mit 1.212(2) Å für **132b** etwas kürzer als in gewöhnlichen organischen Ketonen, aber geringfügig größer als bei strukturell charakterisierten organischen Oxetan-3-on-Analoga.<sup>[251]</sup>

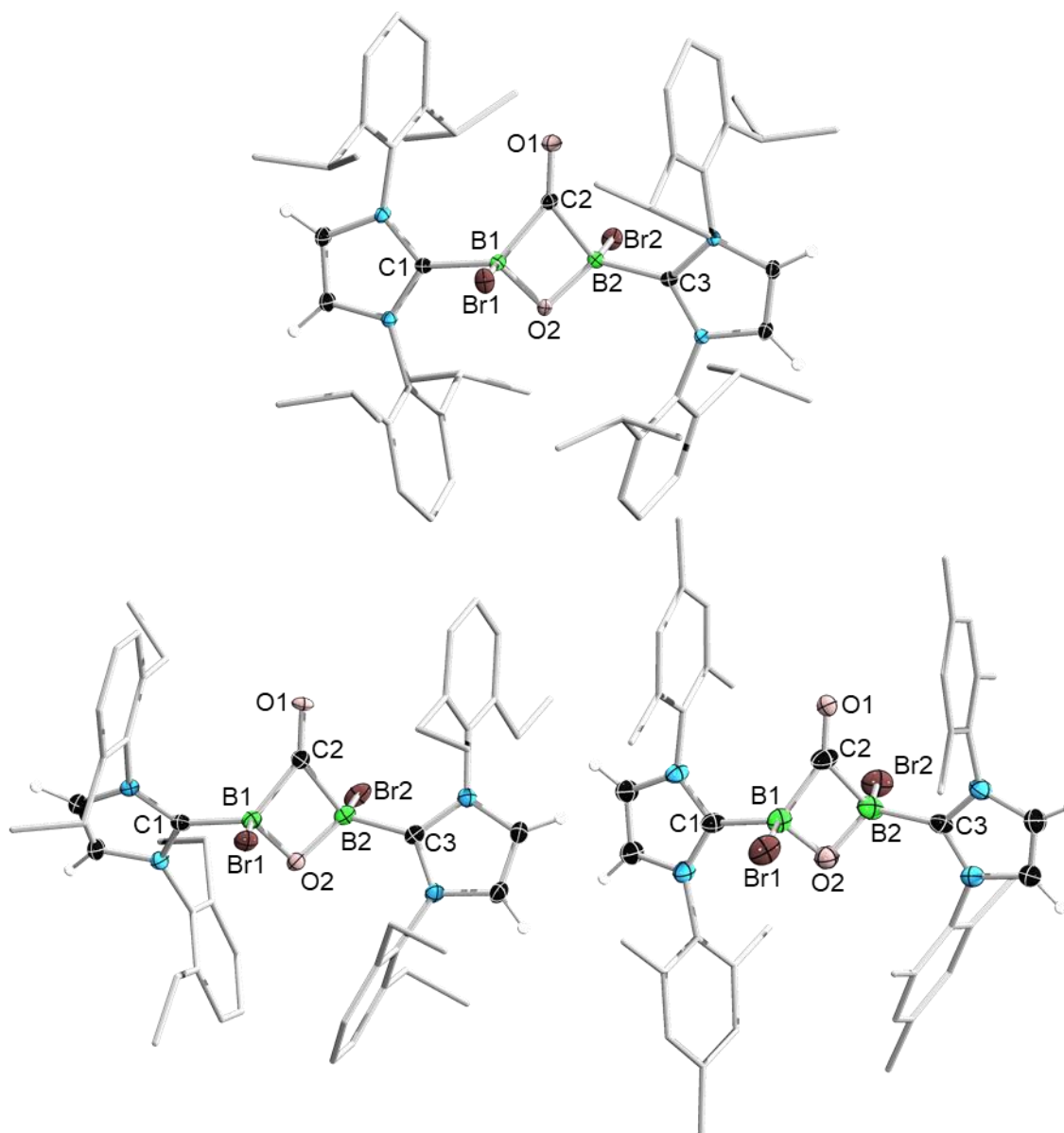


Abbildung 25: Molekülstrukturen von  $B_2Br_2(IDip)_2CO_2$  (**132b**),  $B_2Br_2(IDep)_2CO_2$  (**133b**, links unten) und  $B_2Br_2(IMes)_2CO_2$  (**134b**, rechts unten) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Lösungsmittel sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **132b**: B1–C1 1.611(3), B1–C2 1.642(2), B1–O2 1.436(2), C2–O1 1.212(2), B2–C3 1.612(3), B2–C2 1.642(2), B2–O2 1.445(2), B1–Br1 2.162(2), B2–Br2 2.138(2); B1–C2–B2 81.0(1), B2–O2–B1 95.5(1), O2–B2–C2 91.6(1), C2–B1–O2 91.9(1); für **133b**: B1–C1 1.604(3), B1–C2 1.646(3), B1–O2 1.432(3), C2–O1 1.196(3), B2–C3 1.607(4), B2–C2 1.655(3), B2–O2 1.437(3), B1–Br1 2.142(3), B2–Br2 2.119(3); B1–C2–B2 80.4(2), B2–O2–B1 95.9(2), O2–B2–C2 91.5(2), C2–B1–O2 92.1(2); für **134b**: B1–C1 1.604(6), B1–C2 1.643(6), B1–O2 1.435(5), C2–O1 1.183(5), B2–C3 1.610(6), B2–C2 1.630(6), B2–O2 1.432(5), B1–Br1 2.114(5), B2–Br2 2.157(5); B1–C2–B2 80.9(3), B2–O2–B1 95.6(3), O2–B2–C2 92.1(3), C2–B1–O2 91.4(3); Die Verdrehung ( $\beta$ ) der NHC-Ebenen zueinander beträgt 12.9° (**132b**), 56.0° (**133b**) bzw. 17.8° (**134b**).

Interessanterweise wird im Vergleich dazu eine sukzessive Verkürzung der exocyclische C2=O1-Bindung bei **133b** (1.196(3) Å) und **134b** (1.183(5) Å) beobachtet. Eine plausible Erklärung konnte jedoch nicht gefunden werden, da keine offensichtlichen sterischen oder

elektronischen Präferenzen vorliegen. Erneut wird für **132b** eine geringe B–C-Bindungs-elongation zu den Carbenkohlenstoffatomen nachgewiesen. Diese ist mit 1.611(3) Å und 1.612(3) Å (B1–C1 und B2–C3) um bis zu 0.042 Å länger als in der Ausgangsverbindung **21** (B1–C1: 1.569(6) Å; B2–C2: 1.586(7) Å). Außergewöhnlich lang fallen außerdem die B–X-Bindungen aus, die mit 2.162(2) Å und 2.138(2) Å (B1–Br1 und B2–Br2) um bis zu 0.132 Å länger sind als die des Eduktes **21** (B1–Br1: 2.030(4) Å; B2–Br2: 2.046(4) Å). Womöglich können diese Abstände durch die Konkurrenz der Halogene mit dem Sauerstoffatom O2 um die Bindungselektronen der Boratome erklärt werden. Die bereits für die Dibora-  $\beta$ -Lactone **131a** und **132a** beschriebene, annähernd coplanare Ausrichtung ( $\beta$ ) der NHC-Imidazolylidenebenen zueinander wird auch für **132b** ( $\beta = 12.9^\circ$ ) und **134b** ( $\beta = 17.8^\circ$ ) beobachtet. Stark von diesem Trend weicht jedoch **133b** ab, wobei hier eine Verdrehung von  $\beta = 56.0^\circ$  bestimmt wird. Ermöglicht wird diese Drehung vermutlich durch die konformere Flexibilität der Ethylreste, die in der Festkörperstruktur vom zentralen Moleküllern wegzeigen (vgl. Abbildung 25, unten links), sodass die Verdrehung ( $\beta$ ) wahrscheinlich auf sterische Gründe zurückzuführen ist.

Zur weiteren Untersuchung des stark unterschiedlichen Reaktionsverhaltens der Diborene **21** und **129** gegenüber von CO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur wurden quantenchemische Rechnungen zum Reaktionsmechanismus angefertigt. Die Rechnungen mit semiempirischen-DFT-Methoden wurden auf dem Theorielevel ONIOM(M06-2X/6-311+G(d):PM6) mit Split-Valence Triple- $\zeta$  Basis durchgeführt.<sup>[251,278-282]</sup> Die Berechnungen des Reaktionsprofils für **21** wurden in Kooperation mit Dr. Jiménez-Halla angefertigt (Abbildung 26). Alle Übergangszustände und Intermediate sind für das Chlor- (**schwarz**) und Brom-substituierte (**rot**) System gleich, nur die Beträge der freien Energie unterscheiden sich. Der erste Schritt der Umsetzung verläuft zunächst über eine 1,2-Cycloaddition der B=B- mit einer C=O-Doppelbindung des CO<sub>2</sub>, wobei *via* dem Übergangszustand TS<sub>1-2</sub><sup>Cl</sup> ( $\Delta G^\ddagger = 19.7$  kcal/mol) bzw. TS<sub>1-2</sub><sup>Br</sup> ( $\Delta G^\ddagger = 15.2$  kcal/mol) die entsprechenden Dibora- $\beta$ -Lactone **131a** und **132a** gebildet werden. Diese Reaktion ist mit  $\Delta G^\ddagger = -28.5$  (2<sup>Cl</sup>) bzw.  $-30.2$  kcal/mol (2<sup>Br</sup>) deutlich exergonisch und erklärt die bereitwillige Umsetzung der Ausgangsverbindungen **21** und **129** mit CO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur. Überraschend ist die höhere Energiebarriere TS<sub>1-2</sub><sup>Cl</sup> für **129**, welche mit 4.5 kcal/mol um 30% höher liegt als die für **21** (TS<sub>1-2</sub><sup>Br</sup>). Die experimentellen Befunde sprechen jedoch für eine deutlich schnellere Umsetzung von **129** mit CO<sub>2</sub> als **21**, was erwartungsgemäß eine niedrigere Barriere voraussetzen würde. Im darauffolgenden Schritt findet die Spaltung des  $\beta$ -Lactons statt, wobei im Falle des Chlor-substituierten Vertreters der Übergangszustand TS<sub>2-11</sub><sup>Cl</sup> mit  $\Delta G^\ddagger = 5.8$  kcal/mol höher liegt als für das Bromanalogon (TS<sub>2-11</sub><sup>Br</sup>:  $\Delta G^\ddagger = 0.5$  kcal/mol).

Insgesamt ist somit eine Barriere von 34.3 kcal/mol (**131a**) und 30.7 kcal/mol (**132a**) für die Bildung von  $I1^{Cl}$  bzw.  $I1^{Br}$  zu überwinden. Der Unterschied beider Aktivierungsenergien ist gering, könnte jedoch zur Stabilität von **131a** bei Raumtemperatur beitragen. Das so gebildete Oxoboran und CO-Borylen ist mit  $\Delta G^\ddagger = -22.3$  kcal/mol ( $I1^{Cl}$ ) bzw.  $\Delta G^\ddagger = -19.2$  kcal/mol ( $I1^{Br}$ ) energetisch höher liegend als die Intermediate **131a** ( $\Delta G^\ddagger = -28.5$  kcal/mol) und **132a** ( $\Delta G^\ddagger = -30.2$  kcal/mol). Oxoboran und CO-Borylen können nachfolgend durch eine [2+2]-Cycloaddition das thermodynamische Minimum der Reaktion erreichen, was zu Verbindung **131b** ( $\Delta G^\ddagger = -44.7$  kcal/mol) und **132b** ( $\Delta G^\ddagger = -48.3$  kcal/mol) führt. An dieser Stelle wird ein deutlicher Energieunterschied zwischen der Chlor- und Brom-funktionalisierten Spezies beobachtet.

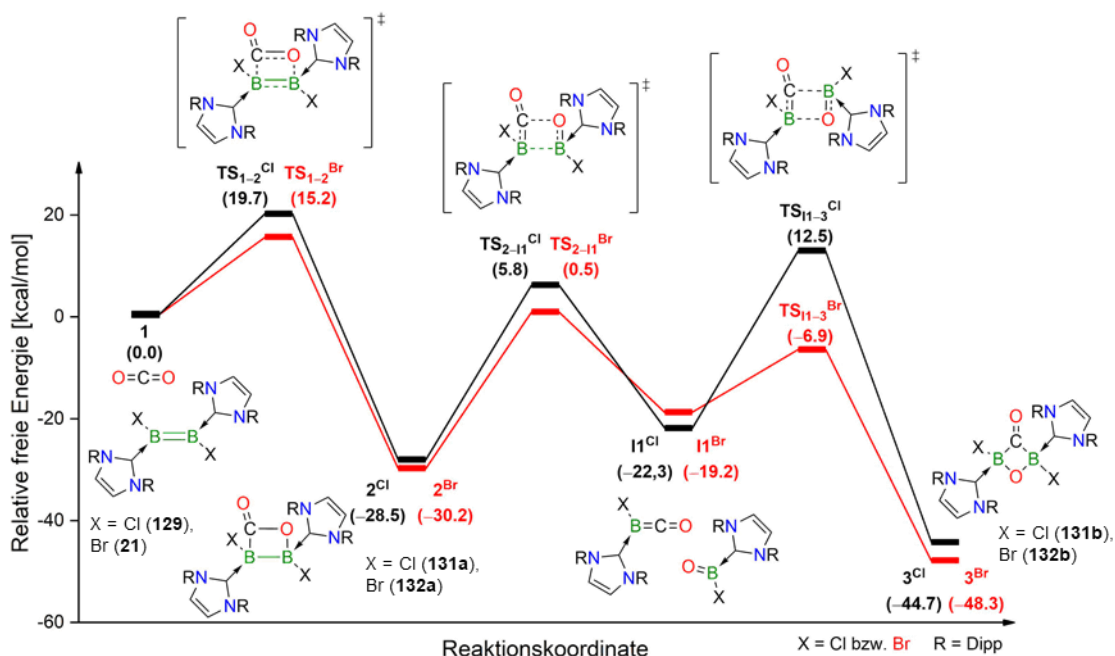
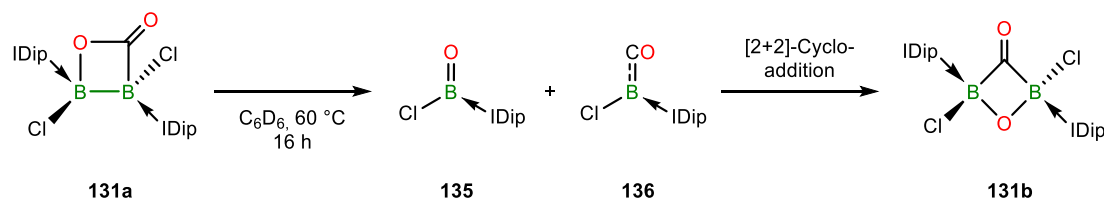


Abbildung 26: Energieprofil des postulierten Reaktionsmechanismus der Umsetzung von  $B_2Cl_2(IDip)_2$  (**129**, schwarz) und  $B_2Br_2(IDip)_2$  (**21**, rot) mit  $CO_2$  zu **131b** und **132b**. Die in Klammern angegebenen Energiewerte entsprechen der freien Enthalpie in [kcal/mol]. Der Mechanismus wurden auf Basis semi-empirischer DFT-Rechnungen auf dem Theorielevel ONIOM(M06-2X/6-311+G(d):PM6) angefertigt.

So wird für die Rekombination des Brom-substituierten Oxoboran und CO-Borylen der Übergangszustand  $TS_{11-3}^{Br}$  mit  $\Delta G^\ddagger = -6.9$  kcal/mol deutlich niedriger bestimmt als für den Chlor-Vertreter ( $TS_{11-3}^{Cl}$  mit  $\Delta G^\ddagger = 12.5$  kcal/mol). Die gesamte Barriere beträgt 34.8 kcal/mol für das Cl- bzw. 12.3 kcal/mol für das Br-Derivat, was die bereitwillige Isomerisierung von **132a** zu **132b** erklären könnte. Interessanterweise liegen die Chlor-substituierten Oxoboran- und Borylen-Intermediate ( $I1^{Cl}$ ; Abbildung 26) in einem relativ gut abgegrenzten lokalen Minimum, was deren Isolation ermöglichen könnte.



Auf Grundlage des berechneten Mechanismus wurde das  $\beta$ -Lacton **131a** daraufhin für 16 Stunden auf 60 °C erwärmt und die Reaktionsmischung mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Wegen der relativ hohen Energiebarriere für die Rekombination ( $\text{TS}_{2-11}^{\text{Cl}}$  mit  $\Delta G^\ddagger = 5.8$  kcal/mol bzw.  $\text{TS}_{11-3}^{\text{Cl}}$  mit  $\Delta G^\ddagger = 12.5$  kcal/mol, Abbildung 26) könnten das Oxoboran **135** und das Borylen **136** nachweisbar sein (Schema 27).



Schema 27: Postulierter, thermisch induzierter Zerfall von **131a** in **135** und **136** sowie anschließende Bildung von **131b**.

Die nach dem Heizen hellorange bis bräunliche Reaktionslösung wies im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum neue Resonanzen bei  $\delta = 20.5$ , 0.9, 6.8 und  $-3.0$  ppm auf, wobei letztere keinem bekannten Produkt zugeordnet werden konnte. Das Signal mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 6.8$  ppm wird mit hoher Wahrscheinlichkeit vom 2,4-Diboraoxetan-3-on **131b** erzeugt, das in geringen Mengen gebildet wurde (vgl. **132b** bis **134b**;  $^{11}\text{B}$ -NMR: 6.9 bis 7.3 ppm). Die Resonanzen bei  $\delta = 20.5$  bzw. 0.9 ppm können vermutlich dem IDip-stabilisierten Oxoboran **135** bzw. dem CO-Borylen **136** zugewiesen werden und zeigt gute Übereinstimmung mit den über quantenchemische Berechnungen bestimmten Werten dieser Verbindungen (vgl. Tabelle 12). Die Isolierung der Intermediate **135** und **136** gelang jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht. Abseits der Festkörperstrukturen von **132a** und **132b** sind die beobachteten NMR-Verschiebungen somit weitere Indizien die für eine angemessene Güte des postulierten Mechanismus sprechen.

Tabelle 12: Vergleich der experimentellen und berechneten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen [ppm] von **131b**, **135** und **136**. Die berechneten Werte wurden auf B3LYP/6-311G(d,p) Niveau, anhand von optimierten Strukturen in der Gasphase ermittelt.

Verbindung	<b>131b</b>	<b>135</b>	<b>136</b>	unbekannte Verbindung
$^{11}\text{B}$ (exp.)	6.8	20.5	0.9	$-3.0$
$^{11}\text{B}$ (ber.)	4.5	18.2	1.0	-

Neben den quantenchemischen Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus wurden die Redox-Eigenschaften von **131a**, **132b**, **133b** und **134b** mittels Cyclovoltammetrie bestimmt (Abbildung 27). Der direkte Vergleich des Cyclovoltammogramms von **131a** mit der Ausgangsverbindung **129** zeigt deutliche Unterschiede (Abbildung 27, links oben). Im Gegensatz zu **129** wird für **131a** keine reversible Redoxwelle beobachtet. Stattdessen kann ein

irreversibler Redoxprozess bei  $E_{pk} = -2.61$  V detektiert werden, der womöglich die reduktive Abstraktion der Chloratome darstellt. Des Weiteren zeigt **131a** eine irreversible Oxidation mit einem Potential von  $E_{pa} = -0.10$  V, die vermutlich die ungerichtete oxidative Zersetzung der Verbindung darstellt. Demgegenüber weist das 2,4-Diboraoxetan-3-on **132b** eine reversible Redoxwelle bei  $E_{1/2} = -2.59$  V auf, welche somit um 1.29 V negativer ausfällt als das reversible Redoxereignis des Diborens **21**, jedoch einen großen Anteil an Irreversibilität aufweist (Abbildung 27, rechts oben).<sup>[106,127]</sup>

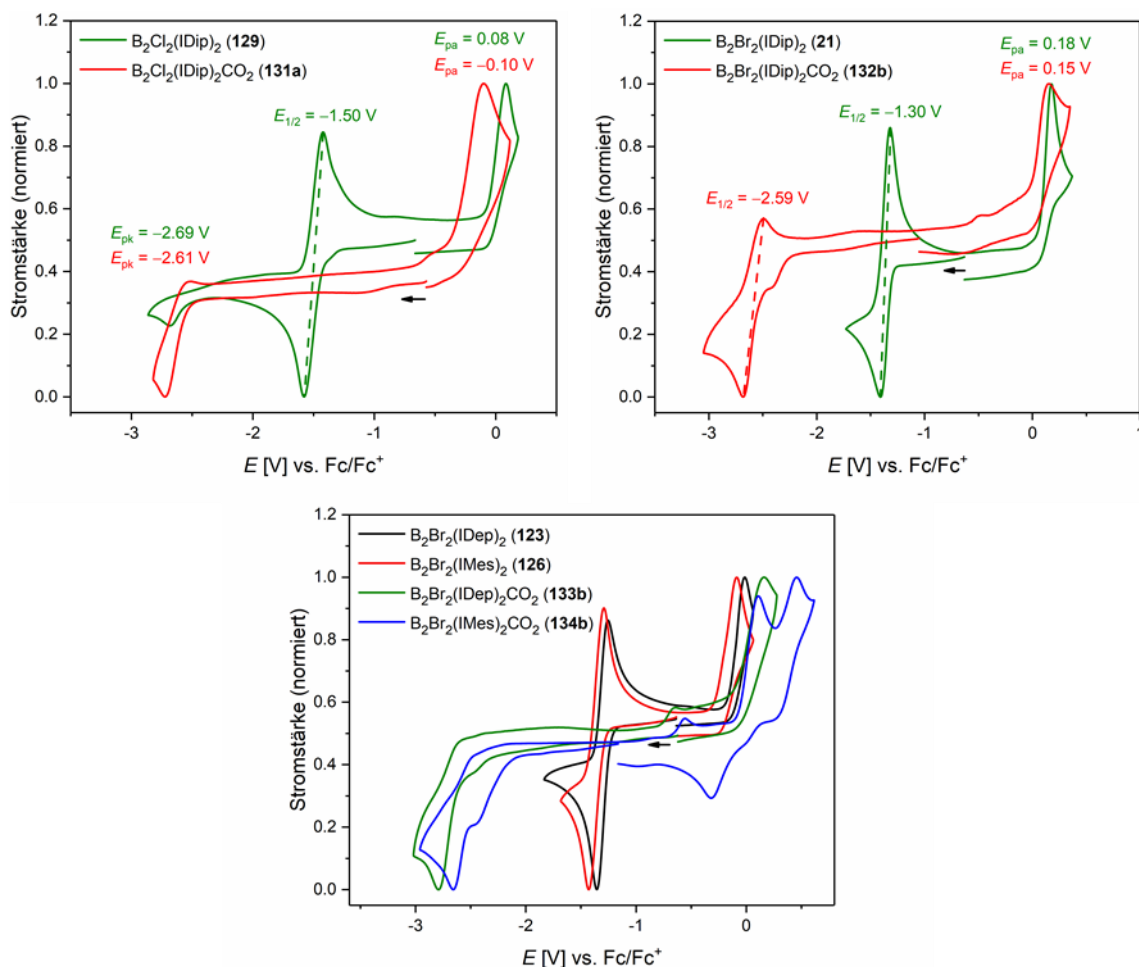


Abbildung 27: Normierte Cyclovoltammogramme von **129** und **131a** (links oben), **21** und **132b** (rechts oben) bzw. **123**, **126**, **133b** und **134b** (Mitte, unten) in THF als Lösungsmittel,  $[nBu_4N][PF_6]$  als Leitsalz, mit einer Scangeschwindigkeit von 250 mV/s und auf das Redoxpaar  $Fc/Fc^+$  referenziert.

Dieser Befund ist insoweit überraschend, da **132b** augenscheinlich keinen Molekülbaustein besitzt, der einen reversiblen Elektronentransfer in dem untersuchten Potentialfenster erlauben sollte. Im Falle von **21** lässt sich die B=B-Doppelbindung reversibel oxidieren bzw. reduzieren, die jedoch bei Verbindung **132b** vollständig gespalten wurde. Eine Zuordnung dieses Halbstufenpotentials konnte nicht erfolgen. Im Gegensatz zu **132b** kann für **133b** und **134b** keinerlei reversible Redoxaktivität beobachtet werden (Abbildung 27, unten, Mitte). So zeigt

die IDep-stabilisierte Verbindung **133b** lediglich eine irreversible Reduktion bei  $E_{pk} = -2.79$  V, wobei der analoge Prozess für das IMes-stabilisierte 2,4-Diboraoxetan-3-on **134b** mit  $E_{pk} = -2.65$  V tendenziell bei leicht positiverem Potential nachweisbar ist. Beide Reduktionen liegen somit im selben Potentialbereich von **132b**. Ob diese Redoxprozesse zu einem stabilen Produkt führen, oder nur die ungerichtete Zersetzung bedeuten könnte im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden. Zusammenfassend zeigen alle Verbindungen **131a**, **132b**, **133b** und **134b** aber Redoxereignisse, die mit starken Reduktionsmitteln präparativ zugänglich sein sollten.

Die optischen Eigenschaften von **131a** und **132a** sowie **132b** bis **134b** wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht (Abbildung 28). Die hellorange Farbe aller Substanzen ist durch die Absorption im hochenergetischen Bereich des sichtbaren Spektrums erklärbar. So wird beispielsweise die Hauptabsorption sowohl für **132a** ( $\lambda_{max} = 338$  nm), als auch für **132b** ( $\lambda_{max} = 348$  nm) im Vergleich zum Diboren **21** ( $\lambda_{max} = 684$  nm) deutlich hypsochrom verschoben (Abbildung 28, links oben).<sup>[127]</sup> Quantenchemische (TD-)DFT-Rechnungen auf B3LYP/6-311G(d,p) Niveau zeigen, dass die Absorption für **132b** maßgeblich durch HOMO→LUMO bzw. HOMO→LUMO+1 Übergänge verursacht wird, wobei das HOMO hauptsächlich auf der Carbonylfunktion lokalisiert ist und das LUMO größtenteils auf den B–C-Bindungen zum NHC liegt. Vergleichbar dazu wird das LUMO+1 vollständig durch die B–C-Bindungen zum Carben und die Carbenzentren selbst aufgebaut. Erwartungsgemäß ist der Einfluss des Halogens auf die optischen Eigenschaften gering, was durch das Absorptionsverhalten von **131a** (Cl; Abbildung 28, links oben) im Vergleich zu **132a** (Br; Abbildung 28, rechts oben) ersichtlich wird. Im Gegensatz zum Edukt **129** ( $\lambda^1 = 463$  nm und  $\lambda_{max} = 603$  nm) wird für das Dibora- $\beta$ -Lacton **131a** eine relativ schmalbandige Hauptabsorption bei  $\lambda_{max} = 334$  nm beobachtet, die im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu identisch zu der von **132a** ist. Für **133b** und **134b** wurden ebenfalls UV/Vis-Spektren angefertigt, die analoge Trends zeigen (Abbildung 28, unten, Mitte). Die Hauptabsorption wird stark blauverschoben bei  $\lambda_{max} = 376$  nm (**133b**) und  $\lambda_{max} = 377$  nm (**134b**) im Vergleich zu den Edukten (**123**:  $\lambda_{max} = 666$  nm; **126**:  $\lambda_{max} = 653$  nm) beobachtet, wobei die identische Argumentation der verantwortlichen HOMO→LUMO Übergänge wie für **132b** gilt.

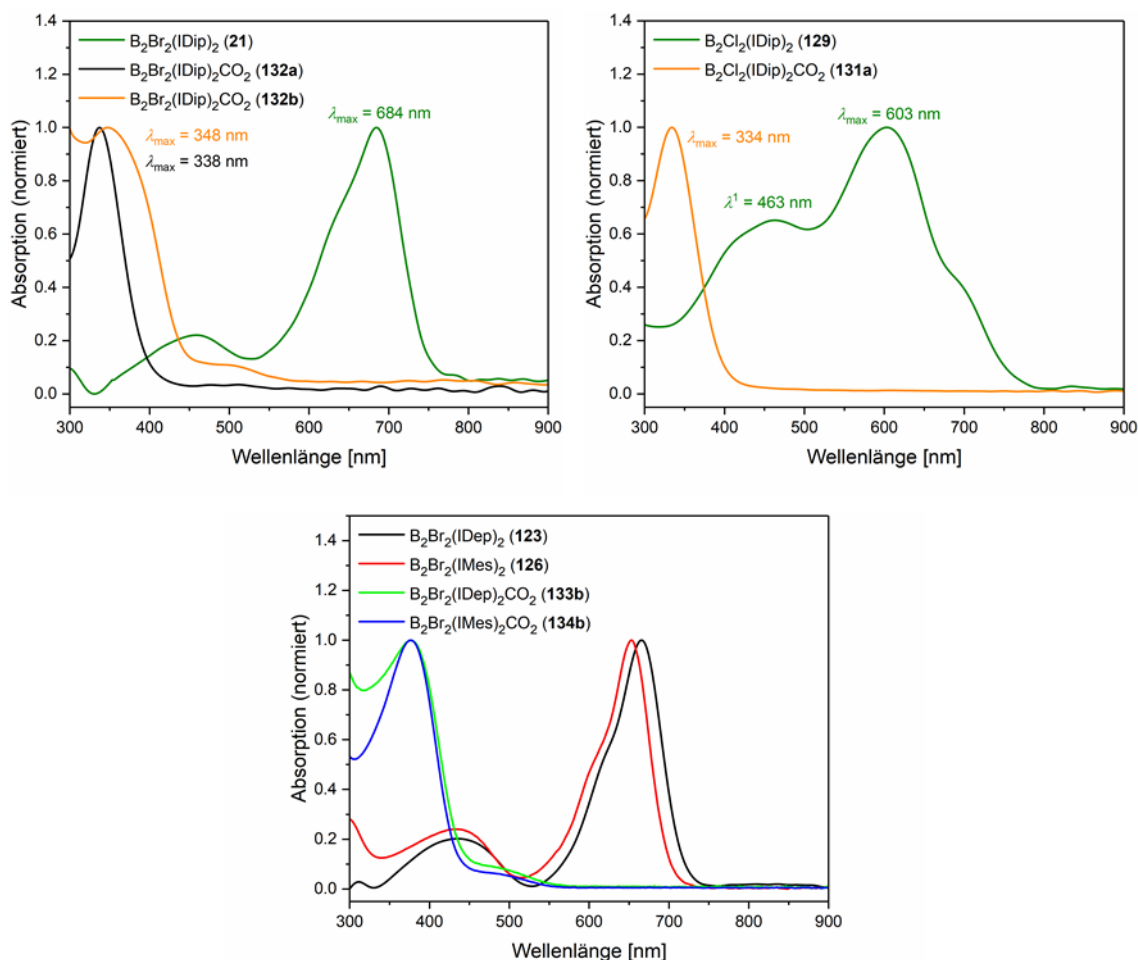


Abbildung 28: Vergleich der UV/Vis-Spektren von Diboren **21** mit **132a** und **132b** (links oben), Diboren **129** mit **131a** (rechts oben) und Diboren **123** bzw. **126** mit **133b** und **134b** (unten, Mitte). Alle Spektren wurden in THF bei Raumtemperatur aufgezeichnet.

Parallel zu den Untersuchungen im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums wurden ebenfalls IR-spektroskopische Analysen durchgeführt, wobei exemplarisch nur die IR-Spektren von **131a**, **132a** und **132b** näher diskutiert werden (Abbildung 29). Eine Zusammenfassung der ermittelten C=O-Valenzschwingungen ist in Tabelle 13 gegeben. Der Fingerprintbereich wird bei allen Verbindungen maßgeblich durch Ringdeformationsschwingungen geprägt, wobei die berechneten B–O-Streckschwingungen der Dibora- $\beta$ -Lactone **131a** ( $875\text{ cm}^{-1}$ ) und **132a** ( $882\text{ cm}^{-1}$ ) nicht nachgewiesen werden konnte. Die Carbonyl-Valenzschwingungen werden bei ca.  $1700\text{ cm}^{-1}$  als scharfe und intensive Bande beobachtet, welche im typischen Intervall für vergleichbare organische Keto- und Esterverbindungen liegt (Tabelle 13).<sup>[283-289]</sup> Ein Einfluss der beiden Boratome auf die C=O-Valenzschwingungen ist somit nicht vorhanden oder nachweisbar. Komplettiert werden die Spektren durch die weiter im Bereich höherer Wellenzahlen liegenden C–H-Streckschwingungen der NHC-Liganden.

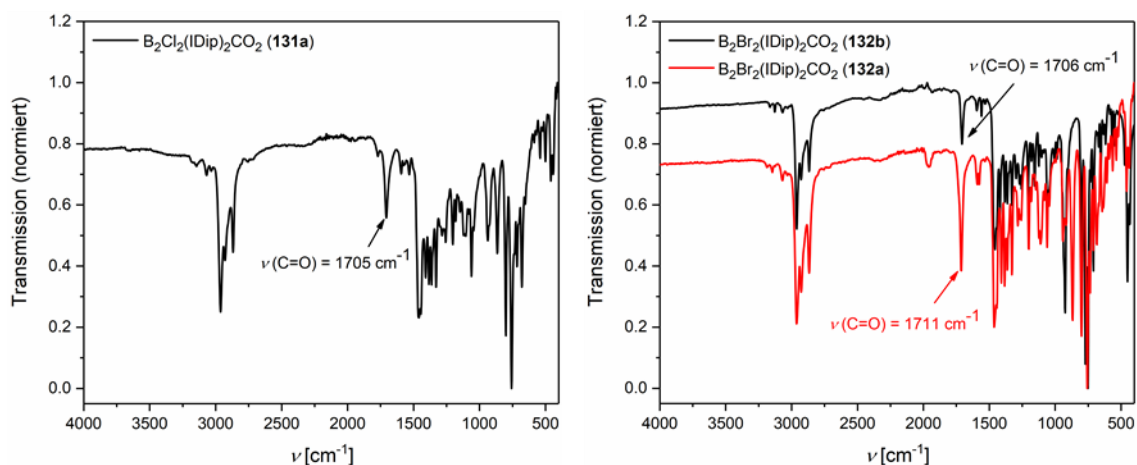
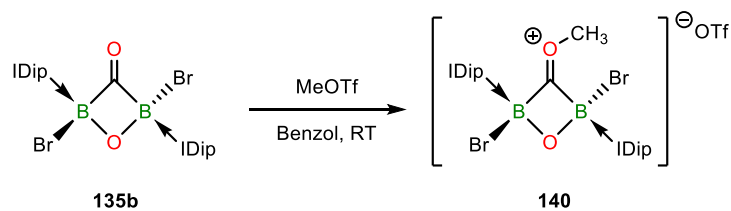


Abbildung 29: Aufgezeichnete Festkörper-IR-Spektren von **131a** (links) bzw. **132a** und **132b** (rechts).

Tabelle 13: Zusammenfassung der ermittelten C=O-Valenzschwingungen von **131a**, **132a** und **132b** bis **134b** in [cm⁻¹].

Verbindung	<b>131a</b>	<b>132a</b>	<b>132b</b>	<b>133b</b>	<b>134b</b>
ν(C=O)	1705	1711	1706	1697	1693

Im Rahmen der Synthese und Charakterisierung des 2,4-Diboraoxetan-3-on **132b** wurde ebenfalls ein breites Spektrum an Folgereaktionen untersucht. Der Fokus lag hierbei auf der Analyse der präparativen Redoxeigenschaften, die Funktionalisierung der Carbonyleinheit und Substitutionsreaktionen an den Boratomen. So wurden Reduktionsversuche von **132b** mit KC<sub>8</sub>, den bereits erwähnten Komplexen [Cp<sub>2</sub>Zr(η<sup>2</sup>-btmsa)·py] und [Cp<sub>2</sub>Ti(η<sup>2</sup>-btmsa)] sowie den milden Magnesium(I)-Reduktionsmittel von Jones und Stasch durchgeführt.<sup>[120,232-233]</sup> In keinem Fall konnte jedoch eine zielgerichtete Umsetzung beobachtet werden. Oxidationsversuche wurden mit [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] und [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>][BF<sub>4</sub>] durchgeführt, zeigten aber keinerlei Umsatz. Die Funktionalisierung der Carbonyleinheit wurde mit dem Tebbe-Reagenz, dem Lawessons-Reagenz und einem Manganborylenkomplex untersucht, war in allen Fällen jedoch erfolglos.<sup>[290-295]</sup> Mittels TMSN<sub>3</sub>, nBuLi und Methyllithium wurde versucht, die Borgebundenen Halogene zu substituieren, was nur zur Zersetzung der Ausgangsverbindung führte. Die einzige erfolgreiche Umsetzung konnte mit Methyltrifluormethylsulfonat (MeOTf) durchgeführt werden (Schema 28), wobei nur eine geringe Menge an Einkristallen der methylierten Verbindung **137** isoliert wurden. Beim Versuch die Methylierung auf das Dibora-β-Lacton **132a** zu übertragen und so die Umlagerung zu unterbinden, konnte nur Zersetzung beobachtet werden.



Schema 28: Umsetzung von **132b** mit MeOTf zu **137**.

Geeignete Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution von **137** im Festkörper wurden durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte 1,2-Difluorbenzollösung bei Raumtemperatur erhalten. Die Festkörperstruktur von **137** ist in Abbildung 30 dargestellt und zeigt die Methylierung der Carbonylfunktion von **132b**. Der direkte Vergleich von **137** mit **132b** zeigt, im Rahmen der Messgenauigkeit, identische B1–C1- bzw. B2–C3-Bindungsstände für **137** (1.617(4) Å und 1.621(4) Å) wie für **132b** (1.611(3) Å und 1.612(3) Å). Gleiches gilt auch für die B1–O2- und B2–O2-Bindungsabstände (**132b**: 1.436(2) und 1.445(2) Å; **137**: 1.430(4) Å und 1.439(4) Å). Überraschenderweise wird jedoch eine geringfügig asymmetrische CO-Verbrückung beobachtet, was sich durch die um ca. 0.05 Å kürzere B1–C2-Bindung (1.612(4) Å) im Vergleich zur B2–C2-Bindungslänge (1.660(4) Å) zeigt.

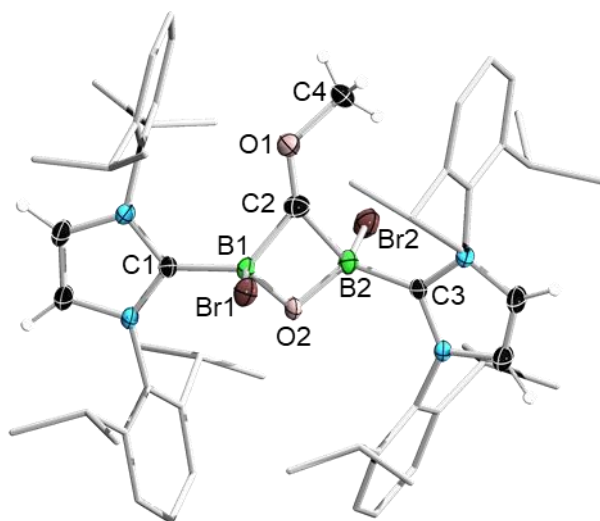
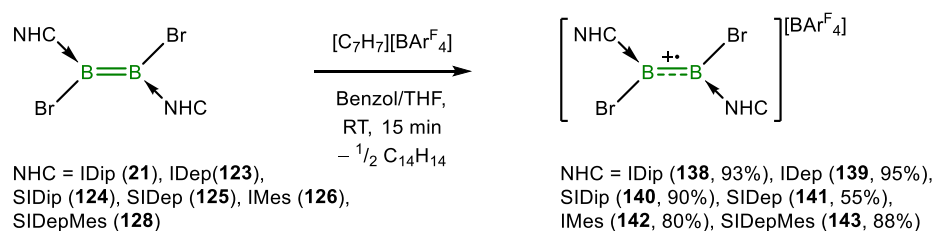


Abbildung 30: Molekülstruktur von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDip})_2\text{CO}_2\text{Me}][\text{OTf}]$  (**137**) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Lösungsmittel und Triflat-Anion sowie in Teil der Ellipsoide der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.617(4), B1–O2 1.430(4), B2–O2 1.439(4), B1–C2 1.612(4), B2–C2 1.660(4), B1–Br1 2.100(4), B2–Br2 2.079(4), B2–C3 1.621(4), C2–O1 1.256(4), O1–C4 1.478(5); B1–C2–B2 83.0(2), B2–O2–B1 98.2(3), O2–B2–C2 88.0(2), C2–B1–O2 90.3(2), C1–B1–Br1 105.6(2), Br1–B1–O2 111.1(2), O2–B1–C2 90.3(2), C2–B1–C1 126.3(3), C2–O1–C4 122.0(3). Die Verdrehung ( $\beta$ ) der NHC-Ebenen zueinander beträgt 16.3° und die Abwinkelung der Methoxyeinheit zur zentralen BOBC-Ebene beträgt 8.9°.

Der Grund dafür könnte durch Packungseffekte im Festkörper erklärt werden, die maßgeblich von dem zusätzlichen Raumbedarf der Methylgruppe beeinflusst werden. Dieser fällt vermutlich jedoch gering aus, da die Abwinkelung der Methylgruppe zur Ebene, die das zentrale BOBC-Fragment aufspannt, nur  $8.9^\circ$  beträgt. Markant ist die geringfügig längere C2–O1-Bindung für **137**, die mit  $1.256(4)$  Å um ca.  $0.04$  Å länger ausfällt als der analoge C2–O1-Atomabstand in **132b** ( $1.212(2)$  Å). Ferner werden nach Methylierung von **132b** etwas kürzere B–Br-Abstände in **137** beobachtet (**132b**:  $2.138(2)$  und  $2.162(2)$  Å ;**137**:  $2.100(4)$  und  $2.079(4)$  Å) und eine leicht größere Verdrehung der NHC-Ebenen zueinander (**132b**:  $12.9^\circ$ ; **137**:  $16.3^\circ$ ).

## 2.2.3 Oxidationsreaktionen zu Radikalkationen

Wie bereits in der Einleitung und in Kapitel 2.1.2 erörtert, können Diborene als Reduktionsmittel wirken. So gelang es, die Radikalkationen **[52]**[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] bis **[55]**[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] durch Oxidation der Diborene **23**, **27**, **29** und **34** mit [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] zu synthetisieren und zu charakterisieren (vgl. Kapitel 1.6.1).<sup>[133-134,136]</sup> Die NHC-stabilisierten 1,2-Dibromdiborene **21**, **123–126** und **128** reagieren mit [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] in analoger Weise zu **138–143** (Schema 29). Hierbei wurden **138** und **139** bereits in einer vorausgegangen Arbeit dargestellt, jedoch nicht vollständig charakterisiert.<sup>[49]</sup> In allen Fällen konnte während der Synthese ein Farbumschlag der dunkelgrünen Diborenlösung hin zu einer dunkelroten Reaktionsmischung beobachtet werden, wobei die vollständige Umsetzung innerhalb von 15 Minuten ablief. Längere Reaktionszeiten als 16 Stunden wirkten sich hierbei negativ auf die Ausbeute und Reinheit der Radikalkationen aus, da vermehrte Zersetzung bei längerer Zeit in Lösung auftritt. Verbindungen **138–143** wurden in Form von hellgelben bis dunkelroten Pulvern in guten (**140**: 55%) bis sehr guten (**139**: 95%) Ausbeuten erhalten und sind bei –30 °C im Festkörper über mehrere Monate lagerbar.



Schema 29: Oxidation der Diborene **21**, **123–126** und **128** mit [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] zu **138** bis **143**.

Neben der Oxidation mittels [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] wurde auch die Umsetzung der Diborene mit [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>][BF<sub>4</sub>] getestet, wobei die ungerichtete Zersetzung der *in situ* gebildeten Radikalkationen während der Aufarbeitung beobachtet wurde. Dieser Umstand verdeutlicht die Wichtigkeit des Anions, wonach nur mit dem schwach koordinierenden BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>-Anion die Isolierung der Radikale möglich ist.<sup>[296]</sup>

Erwartungsgemäß wird für **138–143** keine <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz der zentralen B<sub>2</sub>-Einheit nachgewiesen, es kann lediglich die <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebung des BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>-Anions mit ca.  $\delta = -6.5$  ppm beobachtet werden.<sup>[136]</sup> Vermutlich lässt sich dieser Befund durch Anteile der Spindichte des ungepaarten Elektrons auf der B<sup>••</sup>B-Bindung erklären und stellt für derartige Verbindungen keine Besonderheit dar.<sup>[133-134,136]</sup> Neben fehlenden <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzen für die B<sub>2</sub>-Einheiten konnten ebenfalls keine Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum den jeweiligen



*N*-heterocyclischen Carbenen zugeordnet werden. Exemplarisch wurden daraufhin **138** und **139**  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch in einem weiten Bereich von  $\delta = -100$  bis 100 ppm vermessen, um eine mögliche starke Verschiebung der Protonenresonanzen auszuschließen. Abseits von zunehmender Zersetzung der Radikale in Lösung konnten jedoch keine Signale den stabilisierenden NHC-Carbenen zugeordnet werden, was auf eine zusätzliche Delokalisation der Radikalspindichte über die organische Peripherie hindeuten könnte.

Die genauere Charakterisierung der Radikalkationen erfolgte durch ESR-Spektroskopie. Hierbei wurden die Messungen bei Raumtemperatur in THF durchgeführt. In Tabelle 14 ist eine Übersicht der  $g_{\text{iso}}$ -Werte und Linienbreiten von **138–143** zusammengefasst. Die zugehörigen ESR-Spektren sind in Abbildung 31 ersichtlich.

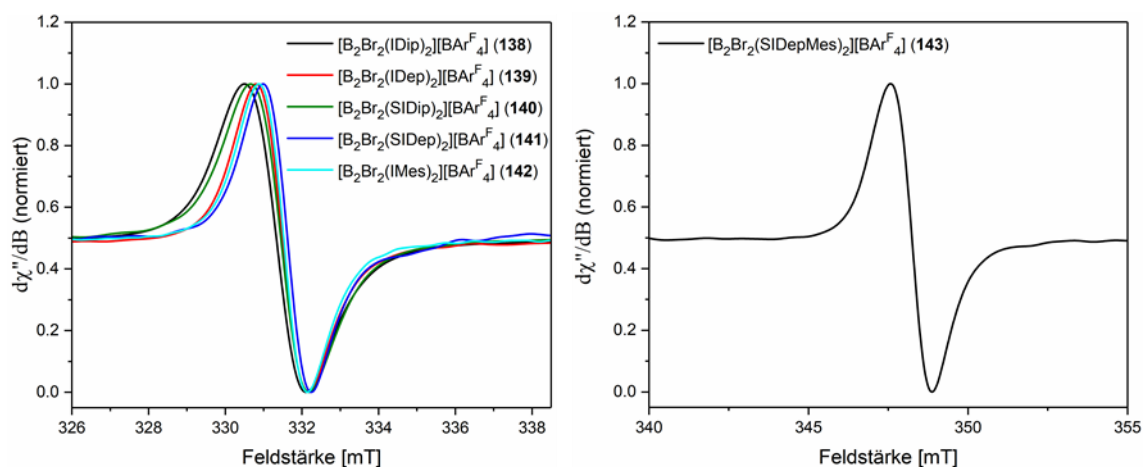


Abbildung 31: Normierte ESR-Spektren von **138–142** bei einer Mikrowellenfrequenz von 9.36 GHz (links). Bedingt durch einen anderen Aufbau des Resonanzholraumes des ESR-Gerätes (Mikrowellenfrequenz 9.85 GHz) ist die Resonanzfeldstärke von **143** stark verschoben und wird deswegen gesondert dargestellt (rechts).

Tabelle 14: Zusammenfassung der  $g_{\text{iso}}$ -Werte und der Peak-zu-Peak-Linienbreite in Gauß [G] von **138–143**.

Radikalkation	<b>138</b> (IDip)	<b>139</b> (IDep)	<b>140</b> (SIDip)	<b>141</b> (SIDep)	<b>142</b> (IMes)	<b>143</b> (SIDepMes)
$g_{\text{iso}}$	2.023	2.022	2.022	2.021	2.022	2.021
Linienbreite	16 G	13 G	15 G	13 G	12 G	13 G

Für alle Radikalkationen **138–143** wird eine breite Resonanz (Linienbreite größer 12 G) ohne Hyperfeinstrukturaufspaltung im Bereich von  $g_{\text{iso}} = 2.021$  bis 2.023 ermittelt, die somit deutlich vom  $g$ -Wert des freien Elektrons entfernt ist ( $g_{\text{iso}} = 2.0023$ ) (Abbildung 31).<sup>[297-299]</sup> Die anderen bereits charakterisierten Vertreter dieser Substanzklasse zeigen ebenfalls stark unterschiedliche isotrope  $g$ -Werte mit  $g_{\text{iso}} = 2.0027$  (**52**),  $g_{\text{iso}} = 2.0024$  (**53**),  $g_{\text{iso}} = 2.0040$  (**54**) bzw.  $g_{\text{iso}} = 2.0023$  (**55**).<sup>[133-134,136]</sup> Diese Beobachtung ist auf den starken Einfluss der Bromatome zurückzuführen. Ferner können die B–B-Hyperfeinkopplungen aufgrund der Breite des Signals nicht genau bestimmt werden. Die beobachtete Linienbreite lässt jedoch auf eine Kopplung kleiner als

2 Gauß schließen. Das wäre vereinbar mit der Annahme, dass die ungepaarte Elektronendichte einen hohen p-Orbitalanteil aufweist.

Geeignete Einkristalle zur Strukturbestimmung im Festkörper konnten für **138**, **139**, **141** und **142** durch langsame Diffusion von Hexan in gesättigte 1,2-Difluorbenzollösungen bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  in der Glovebox erhalten werden (Abbildung 32).

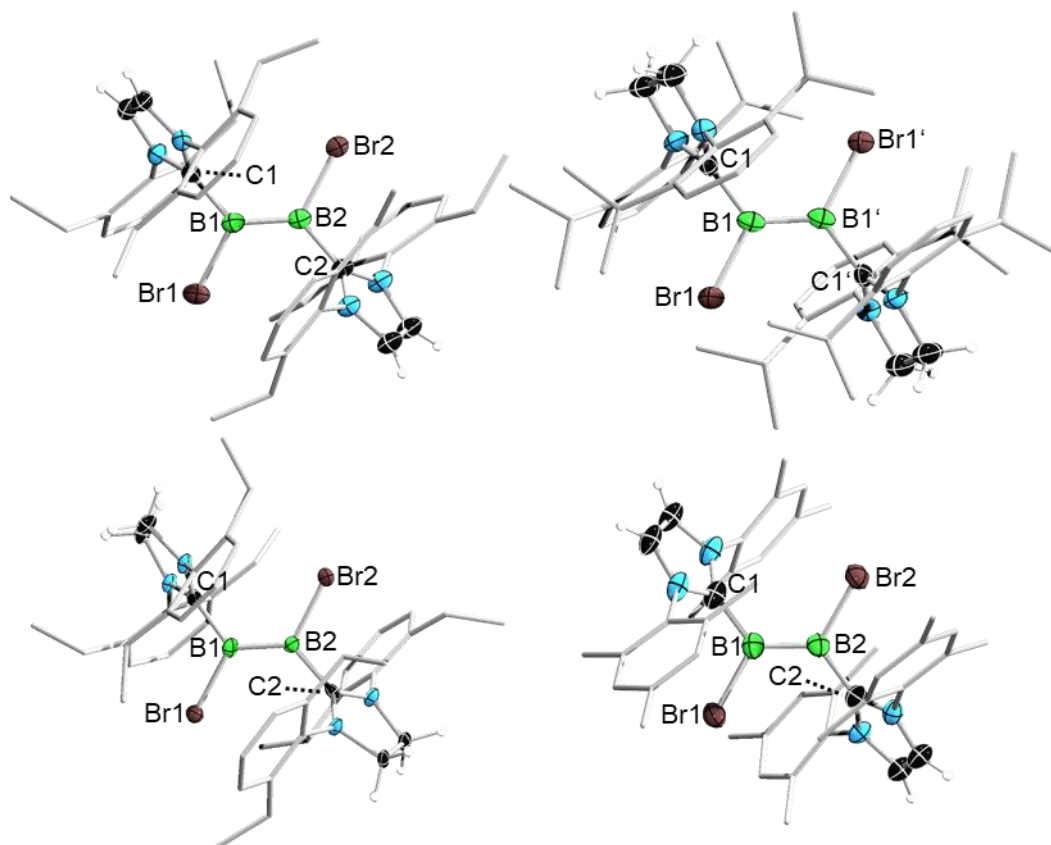


Abbildung 32: Molekülstrukturen von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDep})_2][\text{BARF}_4]$  (**139**, oben links),  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{SIDip})_2][\text{BARF}_4]$  (**140**, oben rechts),  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{SIDep})_2][\text{BARF}_4]$  (**141**, unten links) und  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IMes})_2][\text{BARF}_4]$  (**142**, unten rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Lösungsmittel und das  $\text{BARF}_4$ -Anion sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die zentrale  $\text{B}=\text{B}$ -Einheit von **140** liegt auf einem Inversionszentrum ( $-x, -y, -z$ ), was beide Molekülhälften ineinander überführt. Symmetrie generierte Atome sind mit ' gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^{\circ}$ ] für **139**:  $\text{B1}-\text{C1}$  1.577(6),  $\text{B1}-\text{B2}$  1.605(7),  $\text{B2}-\text{C2}$  1.584(6),  $\text{B1}-\text{Br1}$  1.968(5),  $\text{B2}-\text{Br2}$  1.976(5);  $\text{C1}-\text{B1}-\text{Br1}$  112.5(3),  $\text{Br1}-\text{B1}-\text{B2}$  120.5(3),  $\text{B2}-\text{B1}-\text{C1}$  126.9(4),  $\text{Br2}-\text{B2}-\text{C2}$  120.7(3),  $\text{C2}-\text{B2}-\text{B1}$  127.4(4),  $\text{B1}-\text{B2}-\text{Br2}$  111.8(3); für **140**:  $\text{B1}-\text{C1}$  1.592(7),  $\text{B1}-\text{B1}'$  1.601(8),  $\text{B1}-\text{Br1}$  1.953(6),  $\text{B1}'-\text{C1}'$  1.592(7),  $\text{B1}'-\text{Br1}'$  1.953(6);  $\text{C1}-\text{B1}-\text{Br1}$  114.4(3),  $\text{Br1}-\text{B1}-\text{B1}'$  121.4(4),  $\text{B1}'-\text{B1}-\text{C1}$  124.2(4); für **141**:  $\text{B1}-\text{C1}$  1.593(7),  $\text{B1}-\text{B2}$  1.603(9),  $\text{B1}-\text{Br1}$  1.958(7),  $\text{B2}-\text{C2}$  1.598(7),  $\text{B2}-\text{Br2}$  1.954(7);  $\text{C1}-\text{B1}-\text{B2}$  123.0(5),  $\text{B2}-\text{B1}-\text{Br1}$  122.1(4),  $\text{Br1}-\text{B1}-\text{C1}$  114.8(4),  $\text{Br2}-\text{B2}-\text{B1}$  120.4(4),  $\text{C2}-\text{B2}-\text{Br2}$  111.7(4),  $\text{B1}-\text{B2}-\text{Br1}$  127.4(4); für **142**:  $\text{B1}-\text{C1}$  1.587(6),  $\text{B1}-\text{B2}$  1.607(9),  $\text{B1}-\text{Br1}$  1.967(6),  $\text{B2}-\text{C2}$  1.583(6),  $\text{B2}-\text{Br2}$  1.964(6);  $\text{C1}-\text{B1}-\text{B2}$  125.6(4),  $\text{B2}-\text{B1}-\text{Br1}$  119.9(4),  $\text{Br1}-\text{B1}-\text{C1}$  114.4(3),  $\text{B1}-\text{B2}-\text{Br2}$  119.8(4),  $\text{Br2}-\text{B2}-\text{C2}$  114.3(3),  $\text{C2}-\text{B2}-\text{B1}$  125.7(4). Die Verdrehung ( $\alpha$ ) der NHC-Ebenen zur  $\text{B}_2\text{Br}_2$ -Ebene beträgt für **139**:  $65.6^{\circ}$  (NHC-1) bzw.  $70.0^{\circ}$  (NHC-2); **140**:  $85.4^{\circ}$ ; **141**:  $66.4^{\circ}$  bzw.  $63.9^{\circ}$ ; **142**:  $61.5^{\circ}$  bzw.  $58.7^{\circ}$ . Die Verdrehung ( $\beta$ ) der NHC-Ebenen zueinander beträgt  $44.4^{\circ}$ ,  $0.0^{\circ}$ ,  $50.7^{\circ}$  bzw.  $59.8^{\circ}$  (**139**, **140**, **141** bzw. **142**).

Für **140** wurde die Diffusion bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Festkörperstruktur von **138** wurde bereits in einer vorausgegangen Arbeit ermittelt und wird daher nicht weiter diskutiert.<sup>[49]</sup> Trotz aller Bemühungen gelang es im Rahmen dieser Arbeit nicht, geeignete Einkristalle für **143** zu erhalten. Die Substanz konnte weder aus reinem Lösungsmittel noch aus verschiedenen Mischungen der gängigsten Solventien kristallisiert werden. Auch quartäre Mischungen führten zu keinem Erfolg. Eine Zusammenfassung und der Vergleich der ermittelten Strukturparameter mit denen der neutralen Diborenen ist in Tabelle 15 zu finden. Das Strukturmotiv der Radikalkationen entspricht weitestgehend dem der Diborene.<sup>[49,127,217]</sup> Bedingt durch die einfache Oxidation wird für alle Radikale naturgemäß eine B≡B-Bindungsverlängerung (**140**: 1.601(8) Å bis **142**: 1.607(9) Å; Tabelle 15) im Vergleich zu den Neutralspezies beobachtet, die das Resultat der erniedrigten Bindungsordnung zwischen den Boratomen ist und gut mit den Atomabständen bereits bekannter Vertreter dieser Substanzklasse korreliert.<sup>[133-134,136]</sup> Am deutlichsten fällt diese für das IDep-stabilisierten Diboren **123** (B=B-Abstand: 1.516(9) Å) mit ca. 0.089 Å im Vergleich zum entsprechenden Radikalkation **139** (B≡B-Abstand: 1.605(7) Å) aus (Tabelle 15). Des Weiteren zeigen alle Radikale eine geringe B–C-Bindungselongation im Vergleich zu den Diborenen, die maximal 0.034 Å für **124/140** ist und vermutlich wegen der geringeren Elektronendichte der B≡B-Bindung und der daraus resultierenden verminderten  $\pi$ -Rückbindung in die leeren  $p_z$ -Orbitale des Carbenkohlenstoffatoms entsteht.

Tabelle 15: Vergleich wichtiger Bindungsparameter der Diborene **21**, **123–126** mit **138–142**. Die Atomabstände sind in [Å], die Verdrehung ( $\alpha$ ) der NHC-Ebenen zur B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-Ebene bzw. Verdrehung ( $\beta$ ) der NHC-Ebenen zueinander in [°] angegeben.

Diboren	<b>21</b> (IDip)	<b>123</b> (IDep)	<b>124</b> (SIDip)	<b>125</b> (SIDep)	<b>126</b> (IMes)
B1–B2	1.546(6)	1.516(9)	1.574(4)	1.554(6)	1.550(5)
B1–C1	1.569(6)	1.575(8)	1.558(3)	1.576(7)	1.554(3)
B2–C2	1.586(7)	1.568(7)	1.562(3)	1.550(6)	1.554(3)
B1–Br1	2.030(4)	2.047(6)	2.007(2)	2.042(4)	2.030(3)
B2–Br2	2.047(4)	2.079(6)	2.018(2)	2.029(5)	2.030(3)
$\alpha$	61.3/48.7	57.8/57.4	49.1/43.5	56.8/48.4	54.6
$\beta$	70.5	65.3	87.5	74.9	70.7
Radikalkation	<b>138</b> (IDip)	<b>139</b> (IDep)	<b>140</b> (SIDip)	<b>141</b> (SIDep)	<b>142</b> (IMes)
B1–B2	1.607(5)	1.605(7)	1.601(8)	1.603(9)	1.607(9)
B1–C1	1.596(5)	1.577(6)	1.592(7)	1.593(7)	1.587(6)
B2–C2	1.596(5)	1.584(6)	1.592(7)	1.598(7)	1.583(6)
B1–Br1	1.948(3)	1.968(5)	1.953(6)	1.958(7)	1.967(6)
B2–Br2	1.948(3)	1.976(5)	1.953(6)	1.954(7)	1.964(6)
$\alpha$	87.8	70.0/65.6	85.4	66.4/63.9	61.5/58.7
$\beta$	0.0	44.4	0.0	50.7	59.8

Zu beachten ist jedoch, dass geometrische Parameter ebenfalls eine wichtige Rolle für diese Befunde spielen könnten. Alle Boratome sind mit einer Winkelsumme von annähernd 360°

trigonal planar substituiert, was die fast ideale  $sp^2$ -Hybridisierung verdeutlicht, die für die Radikalkationen identisch zu den neutralen Diborenen ist. Interessanterweise wird wegen der Oxidation eine geringe Verkürzung der B–Br-Bindungen beobachtet (Tabelle 15). Eine Erklärung könnte durch die verringerte elektrostatische Abstoßung zwischen den Elektronen der B=B-Bindung und der Elektronenhülle der Halogene erfolgen. Im neutralen Diboren sorgt der Elektronenreichtum der zentralen B=B-Einheit so für eine stärkere Repulsion der Halogene. Die Oxidation führt jedoch zu einer Erniedrigung der zentralen B<sub>2</sub>-Elektronendichte, weswegen dieser Effekt bei den radikalischen Spezies weniger ausgeprägt ist. Entgegen der Erwartung wird bei den Radikalkationen der Diederwinkel ( $\alpha$ ) zwischen den NHC-Ebenen und der B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-Ebene stark vergrößert, währenddessen die Verdrehung ( $\beta$ ) der NHC-Ebenen zueinander minimiert wird (Abbildung 33).

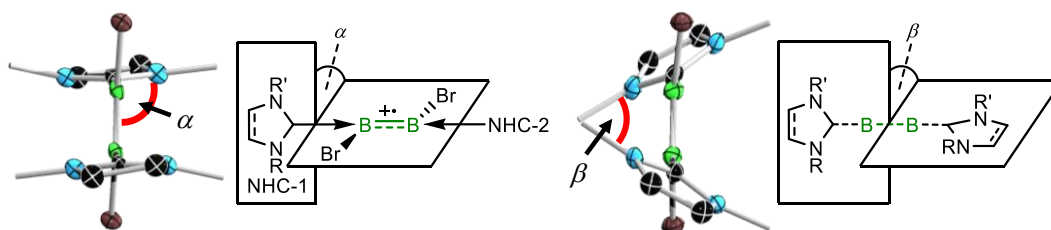
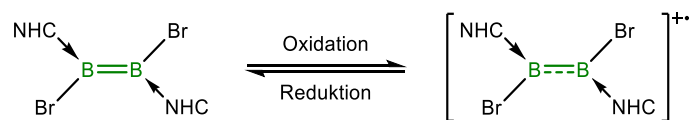


Abbildung 33: Darstellung des Diederwinkels  $\alpha$  (links) und der Verdrehung der NHC-Ringebenen  $\beta$  (rechts). R und R' sind die jeweiligen Arylreste der Lewis-Basen. Die Kristallstrukturausschnitte von **140** (links) und **142** (rechts) sind ohne NHC-Peripherie abgebildet.

Für **138** und **140** wird hierbei der Extremfall mit nahezu senkrechter Ausrichtung zwischen B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-Ebene und NHC-Ring ( $\alpha \sim 90^\circ$ ) und gleichzeitiger perfekter Coplanarität ( $\beta = 0^\circ$ ) der NHC-Ringe zueinander beobachtet. Die neutralen IDip- und SIDip-stabilisierten Diborene weisen demgegenüber eine Rotation von  $\alpha = 48.7^\circ$  (NHC-1),  $61.3^\circ$  (NHC-2);  $\beta = 70.5^\circ$  (**21**) bzw.  $\alpha = 49.1^\circ$  (NHC-1),  $43.5^\circ$  (NHC-2);  $\beta = 87.5^\circ$  (**124**) auf. Eine ähnliche Ausrichtung ( $\beta$ ) der NHC-Ebenen wie in **138** und **140** konnte bereits in der Festphasenstruktur des Radikals **54** nachgewiesen werden, jedoch zeigte hierbei bereits das neutrale Diboren **27** eine ausgeprägte Coplanarität ( $\beta = 0^\circ$ ).<sup>[133]</sup> Im Vergleich dazu wird für die anderen Radikalkationen **139**, **141** und **142** ebenfalls eine verminderte Verdrehung  $\beta$  im Vergleich zu den neutralen Diborenen beobachtet, aber diese fällt mit maximal  $20.9^\circ$  für **139** wesentlich geringer aus. Eine genaue Erklärung kann nicht erbracht werden, eventuell sind jedoch elektrostatische Wechselwirkungen oder Packungseffekte im Festkörper für die Beobachtung verantwortlich.

Die Redox Eigenschaften der Radikale wurden mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Bedingt durch die vollständige Reversibilität der Elektronenaufnahme und -abgabe wird für die stabilen

Radikalkationen naturgemäß ein nahezu identisches Cyclovoltammogramm wie das der neutralen Diborene erwartet, welches exemplarisch am Beispiel von **138** und **139** diskutiert wird (Schema 30).



Schema 30: Schematische Darstellung der reversiblen Redoxreaktion von Diboren zum Radikalkation.

Für **138** und **141–143** trifft diese Aussage zu, wobei die ermittelten Redoxpotentiale mit einer Genauigkeit von  $\pm 80$  mV denen der in Tabelle 8 (Kapitel 2.1.2) aufgeführten Werten entsprechen.<sup>[49,127,217]</sup> Verdeutlicht wird dies durch den Vergleich der Cyclovoltammogramme von **21** und **138**, die beide fast analoge Potentiale aufweisen (Abbildung 34, links).

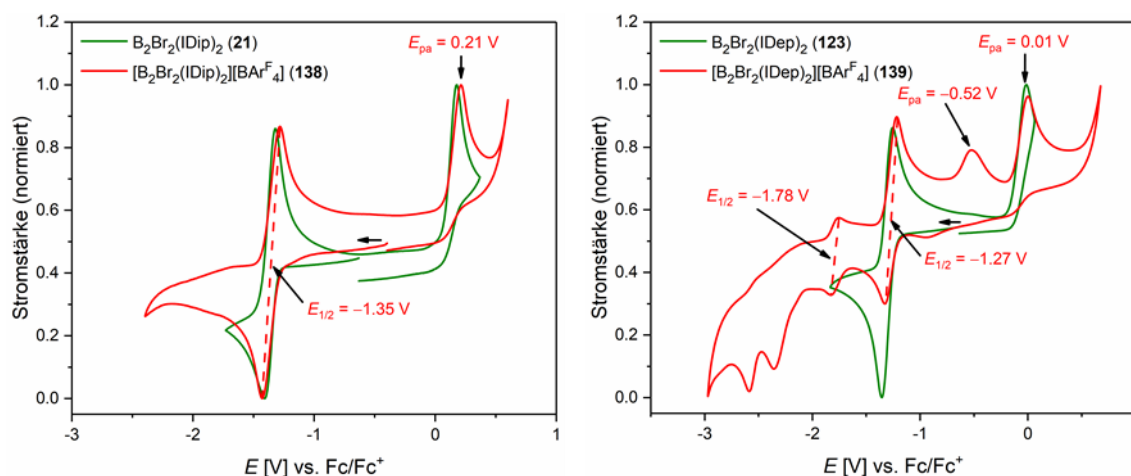


Abbildung 34: Normierte Cyclovoltammogramme von **21** und **138** (links) sowie **123** und **139** (rechts) in THF als Lösungsmittel,  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  als Leitsalz und mit einer Scangeschwindigkeit von 250 mV/s.

Unterschiede werden für **139** und **140** im Vergleich zu den neutralen Spezies **123** und **124** nachgewiesen. So zeigt exemplarisch die IDep-stabilisierte Verbindung **139** zwar das gleiche reversible Redoxereignis bei  $E_{1/2} = -1.27$  V sowie die irreversible Oxidation mit  $E_{pa} = 0.01$  V, wie das neutrale Diboren **123**,<sup>[49]</sup> jedoch wird ein weiterer reversibler Elektronentransfer bei einem Potential von  $E_{1/2} = -1.78$  V beobachtet (Abbildung 34, rechts). Dieses Halbstufenpotential konnte keinem bekannten Elektronentransfermechanismus zugeordnet werden. Unterdessen sind zusätzlich zwei irreversible Reduktionen bei  $E_{pk} = -2.35$  V bzw.  $-2.58$  V und eine irreversible Oxidation bei  $E_{pa} = -0.52$  V beobachtbar. Erstere beiden Reduktionsereignisse sind vermutlich der Reduktion zum Diborin  $\text{B}_2(\text{IDep})_2$  (**164**) zuzuordnen. Letztere Redoxreaktion ist ebenfalls im neutralen Diboren nachweisbar und stellt wömglich die ungerichtete oxidative Zersetzung der Verbindung dar.<sup>[136]</sup> Für **140** werden vergleichbare

Beobachtungen erhalten. Ob diese Redoxereignisse auf eine mögliche Instabilität von **139** und **140** während der CV-Messungen hindeuten oder eine inhärente Eigenschaft dieser Verbindungen darstellt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden.

Abseits der elektrochemischen Eigenschaften der Radikalkationen war deren genauere Charakterisierung mittels UV/Vis-Spektroskopie ebenfalls von Interesse. Hierfür wurden Absorptionsspektren der Verbindungen **138–143** in THF bei Raumtemperatur aufgezeichnet (Abbildung 35, links). Eine Zusammenfassung der Absorptionsmaxima der Radikale und der Vergleich mit den neutralen Diborenen ist in Tabelle 16 zu finden. Die intensiv rote Farbe wird für **138** ( $\lambda_{\max} = 477$  nm) bis **143** ( $\lambda_{\max} = 509$  nm) durch eine breite Hauptabsorption im hochenergetischen Bereich des sichtbaren elektromagnetischen Spektrums verursacht. Die bereits erwähnten anderen Vertreter dieser Verbindungsklasse zeigen hingegen Absorptionsmaxima im Bereich von **[52][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]** ( $\lambda = 340, 367$  und  $503$  nm), **[53][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]** ( $\lambda_{\max} = 419$  nm) bzw. **[54][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]** ( $\lambda_{\max} = 350$  nm) und werden deswegen als lila, grün bzw. gelb in Lösung wahrgenommen.<sup>[133,136]</sup> Der direkte Vergleich der neutralen Diborene **21** ( $\lambda_{\max} = 684$  nm) und **123** ( $\lambda_{\max} = 666$  nm) mit den Radikalkationen **138** ( $\lambda_{\max} = 477$  nm) und **139** ( $\lambda_{\max} = 497$  nm) verdeutlicht mit einer Differenz von  $207$  nm bzw.  $169$  nm des Weiteren die Blauverschiebung der Absorptionsmaxima (Abbildung 35, rechts).<sup>[49,127]</sup> Insgesamt wird für das Paar **21/138** die stärkste hypsochrome Verschiebung beobachtet und die geringste für **126** ( $\lambda_{\max} = 653$  nm)/**142** ( $\lambda_{\max} = 498$  nm).

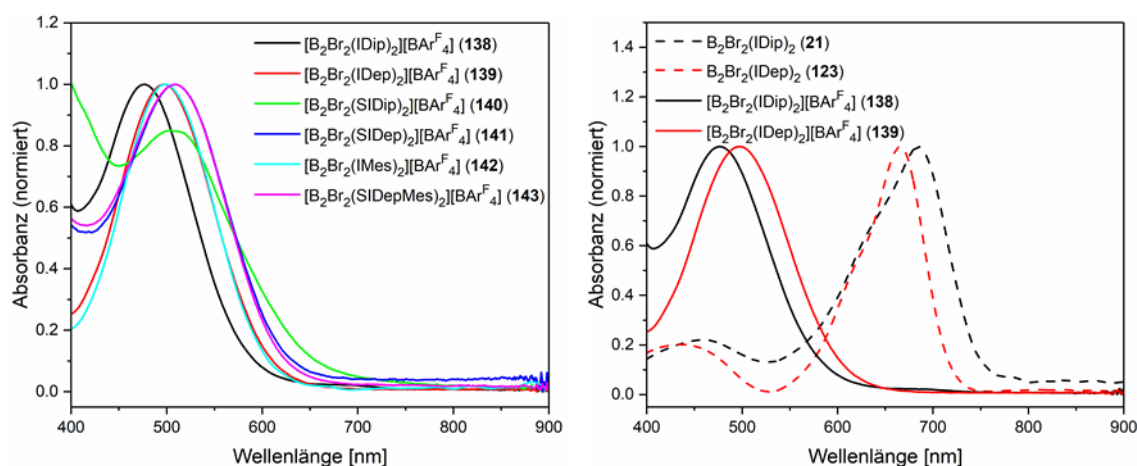


Abbildung 35: UV/Vis-Spektren der dargestellten Substanzen **138–143** (links). Exemplarisch sind **138** und **139** mit den Ausgangsverbindungen **21** und **123** verglichen (rechts).

Tabelle 16: Vergleich der Absorptionsmaxima der Diborene **21**, **123–126** und **128** mit **138–143**. Die Maxima wurden in THF bei Raumtemperatur ermittelt und sind in [nm] angegeben.

Diborene	<b>21</b> (IDip)	<b>123</b> (IDep)	<b>124</b> (SIDip)	<b>125</b> (SIDep)	<b>126</b> (IMes)	<b>128</b> (SIDepMes)
$\lambda_{\max}$	684	666	707	684	653	676
$\lambda^1$	400	434	399	400	432	397
Radikalkation	<b>138</b> (IDip)	<b>139</b> (IDep)	<b>140</b> (SIDip)	<b>141</b> (SIDep)	<b>142</b> (IMes)	<b>143</b> (SIDepMes)
$\lambda_{\max}$	477	497	502	510	498	509

Innerhalb der Reihe der Radikale wird erneut für die IDip-stabilisierte Verbindung **138** die stärkste und für **141** ( $\lambda_{\max} = 510$  nm) die schwächste Blauverschiebung beobachtet. Anhand dieser Messwerte lässt sich eine Korrelation zwischen dem beobachteten Absorptionsmaximum und der Art des stabilisierenden NHCs sowie der Struktur des Radikalkations im Festkörper ermitteln. Hierbei sind zwei Faktoren ausschlaggebend: der Sättigungsgrad des NHC-Rückgrates und der Diederwinkel  $\alpha$  zwischen der B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-Ebene und der NHC-Ebene. Primär lässt sich für alle Radikale mit gesättigtem Rückgrat eine teilweise ausgeprägte bathochrome Verschiebung im Vergleich zu ihren ungesättigten Analoga feststellen. Sekundär wird innerhalb einer Art (gesättigt oder ungesättigt) für diejenigen Radikale die stärkste Blauverschiebung beobachtet, die den größten Diederwinkel  $\alpha$  aufweisen (siehe Abbildung 32 und Abbildung 33). Verdeutlicht wird dieser Umstand durch den Vergleich von **138** ( $\alpha = 87.8^\circ$ ;  $\lambda_{\max} = 477$  nm) mit **139** ( $\alpha = 65.6^\circ$  (NHC-1) bzw.  $70.0^\circ$  (NHC-2);  $\lambda_{\max} = 497$  nm) und **142** ( $\alpha = 59.8^\circ$  (NHC-1) bzw.  $66.4^\circ$  (NHC-2);  $\lambda_{\max} = 498$  nm), wobei die letzten beiden Verbindungen annähernd identische Absorptionen aufweisen. Weil die Struktur im Festkörper naturgemäß nicht immer der Struktur in Lösung entsprechen muss, kann nur indirekt von den Winkeln  $\alpha$  und  $\beta$  auf die Größe der bathochromen Verschiebung geschlossen werden. Ein Erklärungsversuch der beobachteten Rotverschiebung kann mittels quantenmechanischer Rechnungen erfolgen. Anhand optimierter Strukturen in der Gasphase wurden (TD-)DFT Rechnungen auf UB3LYP/6-311G(d,p) Niveau für die Radikalkationen durchgeführt. Die Form und Lokalisation der Molekülorbitale zeigt erwartungsgemäß viele Gemeinsamkeiten zu den neutralen Diborenen.<sup>[127,136]</sup> So sind die SOMOs ausschließlich auf der B≡B-Bindung lokalisiert und die LUMOs liegen, ähnlich wie bei den Diborenen, größtenteils auf der NHC-Peripherie (vgl. Kapitel 2.1.2). Naturgemäß wird durch die Oxidation eine Stabilisierung der Grenzorbitale erreicht (Tabelle 17).

Tabelle 17: Berechnete SOMO- und LUMO-Energien [eV] von **138–143** auf UB3LYP/6-311G(d,p) Niveau.

Radikalkation	<b>138</b> (IDip)	<b>139</b> (IDep)	<b>140</b> (SIDip)	<b>141</b> (SIDep)	<b>142</b> (IMes)	<b>143</b> (SIDepMes)
LUMO	-3.657	-3.571	-3.931	-3.731	-3.994	-4.028
SOMO	-7.332	-7.316	-7.324	-7.286	-7.328	-7.361

Die generelle Rotverschiebung der Radikale im Vergleich zu ihren neutralen Vertretern wird vor allem durch die unterschiedlichen Übergänge und energetischen Lagen der Orbitale bedingt. So sind beispielsweise für das IDip-stabilisierte Radikal **138** maßgeblich  $\text{SOMO}(\alpha) \rightarrow \text{LUMO}(\alpha)+n$  ( $n = 3, 6, 10$ ) Übergänge verantwortlich, was viele Ähnlichkeiten zu bereits berechneten Spektren von anderen Radikalkationen zeigt (Abbildung 36).<sup>[136]</sup> Die Neutralverbindung **21** weist demgegenüber hauptsächlich  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+n$  ( $n = 0, 4, 5, 8, 9$ ) Übergänge auf (vgl. Kapitel 2.1.2).<sup>[127,245]</sup> Für die anderen Radikalkationen **139–143** lassen sich ähnliche Aussagen treffen, wobei die Übergänge deutlich komplexer sind und auch tiefliegendere Orbitale ( $\text{HOMO}-n$ ;  $n = 1,2$ ) beteiligt werden.

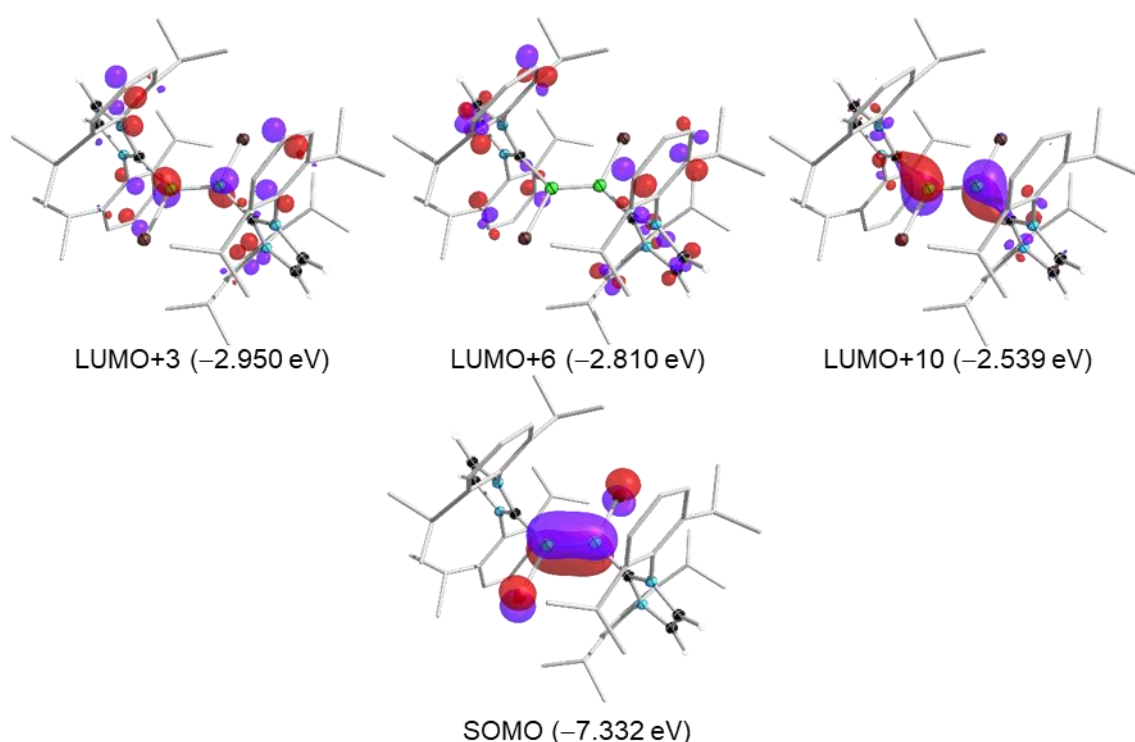


Abbildung 36: Für das UV/Vis-Spektrum von **138** maßgeblich beteiligten Molekülorbitale berechnet auf UB3LYP/6-311G(d,p) Niveau.

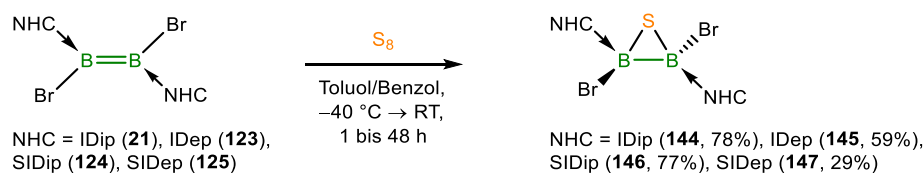
Weiterhin wurden Studien zur Folgechemie der Radikalkationen durchgeführt. So wurden **138** bis **141** und **143** mit  $\text{CO}_2$  versetzt, wobei kein Umsatz beobachtet werden konnte. Naturgemäß ist die Reduktionskraft der Radikalkationen wesentlich geringer, was die Befunde erklären könnte (vgl. Kapitel 2.2.2). Bei Koordinationsversuchen der neutralen Diborene mit Kupfer(I)-Chlorid wurde stets elementares Metall abgeschieden, was durch die stark reduzierende Wirkung der Diborene erklärt werden könnte. Das verminderte Reduktionspotential der Radikalkationen wurde aus diesem Grund als vorteilhaft angesehen und deswegen **138** mit Kupfer(I)-Chlorid umgesetzt. Für **138** konnte die gewünschte Koordination des Metalls an die



B $\equiv$ B-Bindung jedoch ebenfalls nicht beobachtet werden. Weiterführende Substitutionsreaktionen mit *n*BuLi oder TMSN<sub>3</sub> führten ebenfalls zu keinem Erfolg. Die Umsetzung von **138** mit Benzylkalium führte erneut zum neutralen Diboren **21**.

## 2.2.4 Reaktivität gegenüber elementarer Chalkogenen

Neben der Ein-Elektronen-Oxidation durch  $[C_7H_7][BAR^F_4]$  wird die Reduktionskraft der Diborene auch bei der Umsetzung mit elementaren Chalkogenen ersichtlich.<sup>[133-134,136]</sup> In ähnlicher Weise, wie die bereits in der Einleitung erwähnten B=B-Mehrfachbindungssysteme **26**, **33** und **36**,<sup>[139,148-150]</sup> reagieren die Diborene **21** und **123–125** mit 0.125 bis 0.25 Äquivalenten elementaren Schwefels ( $S_8$ ) als Zwei-Elektronen-Reduktionsmittel zu den 2,3-Dibrom-2,3-diborathiiranen **144–147** (Ausbeuten: 29–78%, Schema 31). In allen Fällen wurde im Reaktionsverlauf ein unterschiedlich schneller Farbumschlag der dunkelgrünen Suspension hin zu hellgelben und klaren Lösungen beobachtet. Der schnellste Farbumschlag erfolgte bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Sekunden für **123** und der langsamste über einen Zeitraum von 30 Minuten für das Diboren **124**.



Schema 31: Umsetzung der Diborene **21** und **123–125** mit elementarem Schwefel zu den Diborathiiranen **144–147**.

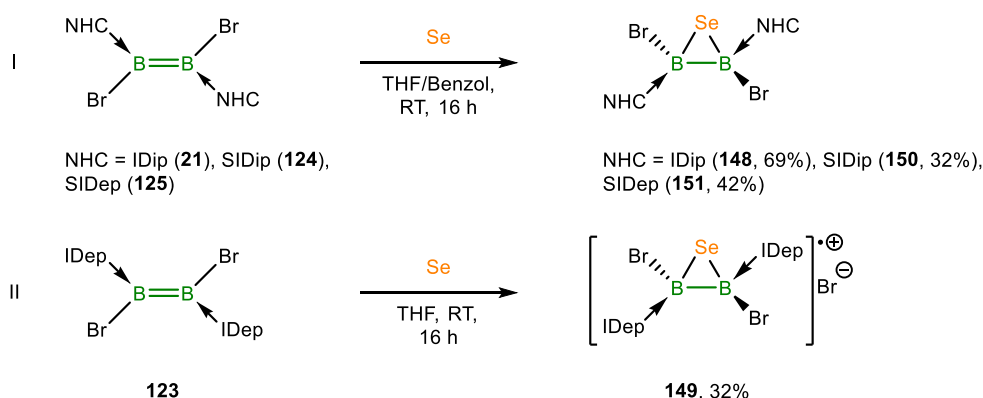
Hierbei zeigte sich jedoch, dass die Umsetzungen bei Raumtemperatur nur für **144** und **146** vollständig selektiv abliefen, **145** und **147** aber mit undefinierten Zersetzungsprodukten verunreinigt waren. Vermutlich kann dieser Befund durch die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der Ausgangsverbindungen **123** und **125** mit Schwefel erklärt werden, weswegen die zielgerichtete Darstellung der Diborathiirane **145** und **147** bei tiefen Temperaturen untersucht wurde. Die Startmaterialien wurden so bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  langsam mit Toluol versetzt und vorsichtig auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei die Redoxreaktion innerhalb von 1 Stunde selektiv ablief. Es liegt deswegen die Vermutung nahe, dass die Umsatzraten maßgeblich von zwei Faktoren beeinflusst werden: Einerseits zeigen die Diborene **21** ( $E_{1/2} = -1.36\text{ V}$ ) und **123** ( $E_{1/2} = -1.30\text{ V}$ ) mit ihrem, im Verhältnis zu **124** ( $E_{1/2} = -1.16\text{ V}$ ) und **125** ( $E_{1/2} = -1.19\text{ V}$ ), negativeren Oxidationspotential die schnellsten Umsetzungen,<sup>[49,127,217]</sup> andererseits wird für die Ausgangsverbindungen mit dem geringsten sterischen Anspruch der NHCs die schnellste Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Im Gegensatz zum Diboren **26** und Diborin **20**, die unter vollständiger B–B-Bindungsspaltung mit Schwefel reagieren und so das 1,2,4-Trithia-3,5-diborolan **57** bzw. ein Bicyclo[2.2.1]-1,2,4,5,7-Pentathiosystem ausbilden,<sup>[148]</sup> bleibt bei den erhaltenen Diborathiiranen **144–147** die B–B-Einfachbindung intakt. Selbst durch einen großen

Überschuss an Schwefel und höhere Temperaturen konnte für **21** keine selektive Umsetzung unter vollständiger B=B-Bindungsspaltung beobachtet werden (Schema 32). Es ließen sich  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch lediglich undefinierte Zersetzungsprodukte in Lösung nachweisen.



Schema 32: Verbindung **21** zeigt mit einem großen Überschuss an Schwefel und hohen Temperaturen nur undefinierte Zersetzung.

Vergleichbar zu den Schwefelumsetzungen wird für **21**, **124** und **125** das analoge Reaktionsverhalten mit dem höheren Homologen Selen beobachtet. So war es möglich, die 2,3-Dibrom-2,3-diboraselenirane **148**, **150** und **151** durch Umsetzung der Ausgangsverbindungen **21**, **124** und **125** mit 3.00 bis 3.40 Äquivalenten rotem Selen in moderaten bis guten Ausbeuten von 32% (**150**) bis 69% (**148**) zu isolieren (Schema 33-I). In Analogie zum leichteren Chalkogen wurde dabei ein gradueller Farbumschlag der anfangs dunkelgrünen Reaktionsmischung hin zu einer orangen und klaren Reaktionslösung beobachtet.



Schema 33: **I**: Die Umsetzung von **21**, **124** und **125** mit rotem Selen führt zu den Diboraseleniranen **148**, **150** und **151**. **II**: Das Diboren **123** reagiert unter ähnlichen Bedingungen zur radikalischen Spezies **149**.

Entscheidend ist hierbei die Verwendung von rotem Selen, da dieses Allotrop eine wesentlich bessere Löslichkeit als die anderen Modifikationen des Elements aufweist und somit eine deutlich schnellere Umsetzung ermöglicht.<sup>[1,300-301]</sup> Ein gänzlich anderes Verhalten zeigt sich jedoch bei der Reaktion von **123** mit 1.00 bis 3.00 Äquivalenten rotem Selen. Entgegen den Erwartungen wurde nach vollständiger Aufarbeitung kein neutrales Diboraseleniran erhalten, sondern die radikalische Spezies **149** mit einer Ausbeute von 32% isoliert (Schema 33-II). Die Untersuchung von **149** mittels ESR-Spektroskopie gelang jedoch nicht. Vermutlich wurde *in situ* zwar das analoge Diboraseleniran gebildet, jedoch kam es durch überschüssiges Selen

zu einer Folgeoxidation. Dieses Redoxverhalten stellt für selenhaltige Verbindungen keine Ausnahme dar,<sup>[302]</sup> wird aber bei den anderen Vertretern der Diboraseleniran-Substanzklasse nicht beobachtet.

Abseits von Schwefel und Selen wurden auch die anderen Homologen der Chalkogene mit den Diborenen **21**, **123–125** umgesetzt. Naturgemäß konnte bei der Reaktion mit elementarem Sauerstoff nur die sofortige Zersetzung der niedervalenten Borspezies beobachtet werden. Demgegenüber liefen die untersuchten Umsetzungen von **21** und **125** mit Tellur bei Raumtemperatur nur sehr langsam ab. Erst bei 60 °C konnte ein nennenswerter Stoffumsatz mit neuen <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebungen bei  $\delta = 30.9$  (**21**) und 27.5 ppm (**125**) beobachtet werden. Nach vollständiger Aufarbeitung wurde jedoch ein Metallspiegel an der Gefäßwand abgeschieden, bei dem es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um elementares Tellur handelt. Dieser Befund deutet auf die Zersetzung der isolierten Substanzen hin, weswegen keine weiteren Versuche auf diesem Gebiet unternommen wurden.

Die Bildung der Diborathiirane **144–147** und Diboraselenirane **148**, **150** und **151** wird von einer ausgeprägten Hochfeldverschiebung der <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzen begleitet. Für alle Verbindungen kann so jeweils ein breites Signal mit einer chemischen Verschiebung von ca.  $\delta = -10.0$  ppm im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum detektiert werden, das mäßig bis gut mit bereits bekannten Vertretern dieser Verbindungsklasse korreliert (<sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = -14.0$  ppm (**56a**),  $-17.7$  ppm (**58**),  $-17.8$  ppm (**59**)).<sup>[139,149-150,303]</sup> Für **149** kann keine <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz nachgewiesen werden, was vermutlich an der radikalischen Natur dieser Verbindung liegt. Innerhalb einer Substanzklasse (Diborathiirane oder Diboraselenirane) werden kaum <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopische Unterschiede zwischen den einzelnen Verbindungen festgestellt, wobei sich viele Analogien ebenfalls beim Vergleich zwischen den Substanzklassen ergeben. Diese Beobachtungen legen große strukturelle und elektronische Gemeinsamkeiten zwischen **144–148**, **150** und **151** nahe, wobei in der Literatur vergleichbare Erkenntnisse gewonnen werden konnten.<sup>[303]</sup> Die zugehörigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Diborathiirane und Diboraselenirane verdeutlichen diesen Trend weiter und zeigen generell wenig Unterschiede zu den Ausgangsverbindungen.<sup>[49,127,217]</sup> Bei identischem NHC können somit viele Gemeinsamkeiten zwischen Diborathiiran, Diboraseleniran und Diboren beobachtet werden, was sowohl die Signalmultiplizität, als auch den Verschiebungsbereich betrifft. So sind beispielsweise für **144** und **148**, im Rahmen der Messgenauigkeit, nahezu identische chemische Verschiebungen für die Rückgratprotonen der Lewis-Basen mit  $\delta = 6.26$  ppm nachweisbar. Diese werden im Vergleich zur Ausgangsverbindung **21** ( $\delta = 6.38$  ppm) um ca. 0.12 ppm zu

höherem Feld verschoben.<sup>[127]</sup> Im Gegensatz dazu zeigen die Rückgratprotonen der gesättigten Vertreter **146**, **147**, **150** und **151** beider Substanzklassen zwei getrennte Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, wohingegen die Ausgangsverbindungen **124** und **125** jeweils eine einzelne Resonanz für diese Gruppen aufweisen. Dieser Umstand weist auf eine unterschiedliche chemische Umgebung der NHCs hin, was mit einer eingeschränkte Rotation um die B–C-Bindung der Diborathiirane bzw. Diboraselenirane erklärt werden könnte. Besonders erwähnenswert ist außerdem, dass bei Raumtemperatur eine Dipp-Gruppe von **144**, **146**, **148** und **151** nicht im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nachgewiesen werden konnte. Daraufhin wurden <sup>1</sup>H-VT-NMR-Spektren angefertigt, die ein dynamisches Verhalten der Verbindungen in Lösung nahelegen. Exemplarisch weist so das <sup>1</sup>H-VT-NMR-Spektrum von **144** eine Koaleszenztemperatur ( $T_C$ ) von ca. 0 °C bei 500.1 MHz Messfrequenz auf (Abbildung 37). Als besonders gute Sonde erweisen sich hierbei die Rückgratprotonen des *N*-heterocyclischen Carbens, wobei der Signalabstand ( $\Delta\nu$ ) bei vollständig ausgefrorener Dynamik 18.3 Hz beträgt.

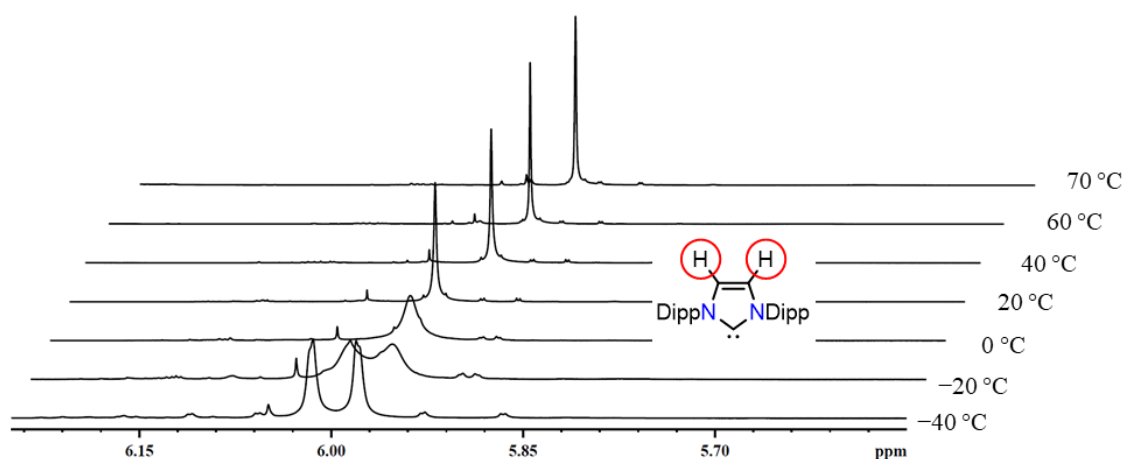


Abbildung 37: Ausschnitt des <sup>1</sup>H-VT-NMR-Spektrum von **144** in Toluol[D<sub>8</sub>] in einem Temperaturintervall von -40 °C bis 70 °C.

Auf Grundlage dieser Beobachtungen lässt sich über die *Eyring*-Gleichung eine Abschätzung über mögliche Rotationsbarrieren in Lösung treffen.<sup>[244]</sup> Hierbei kann die Geschwindigkeitskonstante ( $k_C$ ) über Gleichung 1 mit dem Signalabstand  $\Delta\nu$  berechnet werden.

$$k_C = \frac{\pi\Delta\nu}{\sqrt{2}} = 2.22\Delta\nu \quad (1)$$

Mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_C$  lässt sich wiederum durch Gleichung 2 die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G_C^\ddagger$  (entspricht der Rotationsbarriere) abschätzen.

$$\Delta G_C^\ddagger = 19.14T_C \left( 10.32 + \log \frac{T_C}{k_C} \right) \quad (2)$$

Die so errechnete Rotationsbarriere beträgt für **144**  $13.9 \pm 1$  kcal/mol, was vergleichbar mit der Barriere für die Drehung um die B–C-Bindung des Dicyanodiborens  $B_2(CN)_2(cAAC)_2$  (13.7 kcal/mol) ist.<sup>[304]</sup> Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass bei allen Dipp-substituierten Diborathirane und Diboraselenirane eine eingeschränkte Rotation um die B–C-Bindung besteht. Um dieser Problematik entgegenzuwirken, wurden alle NMR-Spektren von **144**, **146**, **148** und **151** bei 65–70 °C gemessen.

Analog zu den Protonenspektren werden auch für die  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren der Diborathirane und Diboraselenirane viele Gemeinsamkeiten untereinander, als auch gegenüber den Startmaterialien festgestellt. So können beispielsweise die Resonanzen der Carbenkohlenstoffatome der NHCs für alle Verbindungen in einem ähnlichen Bereich von  $\delta \approx 168$  ppm für die ungesättigten Vertreter und  $\delta \approx 185$  ppm für die gesättigten Analoga nachgewiesen werden.<sup>[49,127,217]</sup>

Neben den NMR-aktiven Kernen der organischen Peripherie konnten ebenfalls die  $^{77}Se$ -Verschiebungen der Diboraselenirane **148**, **150** und **151** bestimmt werden. Diese liegen mit chemischen Verschiebungen von  $\delta = -309.2$  (**148**),  $-258.5$  (**150**) und  $-257.2$  ppm (**151**) stark im negativen Bereich des  $^{77}Se$ -NMR-Spektrums. Die Einordnung der Verschiebungen gestaltet sich jedoch als schwierig, da für diese Verbindungsklasse nur wenige Beispiele in der Literatur existieren und die zugehörigen  $^{77}Se$ -NMR-Verschiebungen nicht immer detektiert werden konnten. Die beste Korrelation mit den Diboraselenirane wird für ein entfernt verwandtes Bis(cAAC)-stabilisiertes 1,3-Diselena-2,4-dicyano-2,4-diboretan ( $B_2Se_2(CN)_2(cAAC)_2$ ) beobachtet, das eine chemische Verschiebung im  $^{77}Se$ -NMR-Spektrum von  $\delta = -143.1$  ppm aufweist.<sup>[303]</sup> Des Weiteren legen die  $^{77}Se$ -NMR-Spektren von **148**, **150** und **151** eine starke Abschirmung der Selenkerne nahe, wobei vergleichbare Verschiebungen von Natriumselenolaten ( $^{77}Se$ -NMR: EtSeNa  $\delta = -150.0$  ppm; Ph<sub>3</sub>SnSeNa  $\delta = -320.0$  ppm; MeSeNa  $\delta = -330.0$  ppm) und einigen Isoselenocyanaten ( $^{77}Se$ -NMR:  $\delta = -357.0$  ppm) bekannt sind.<sup>[305-309]</sup>

Für **144–151** konnten geeignete Einkristalle erhalten und die Molekülstruktur im Festkörper mittels Röntgenbeugung ermittelt werden. Bei **144** bis **148** und **151** gelang dies durch langsames Abdampfen einer Hexanlösung bei Raumtemperatur und **145** bzw. **150** kristallisierten durch langsames Abdampfen aus einer Benzollösung. Bedingt durch die salzartige Natur von **149** wurden Einkristalle durch Diffusion von Hexan in eine DFB-Lösung bei Raumtemperatur erhalten. Die zugehörigen Molekülstrukturen in der festen Phase sind für die

Diborathiirane in Abbildung 38 und Abbildung 39; für die Diboraselenirane in Abbildung 40 dargestellt.

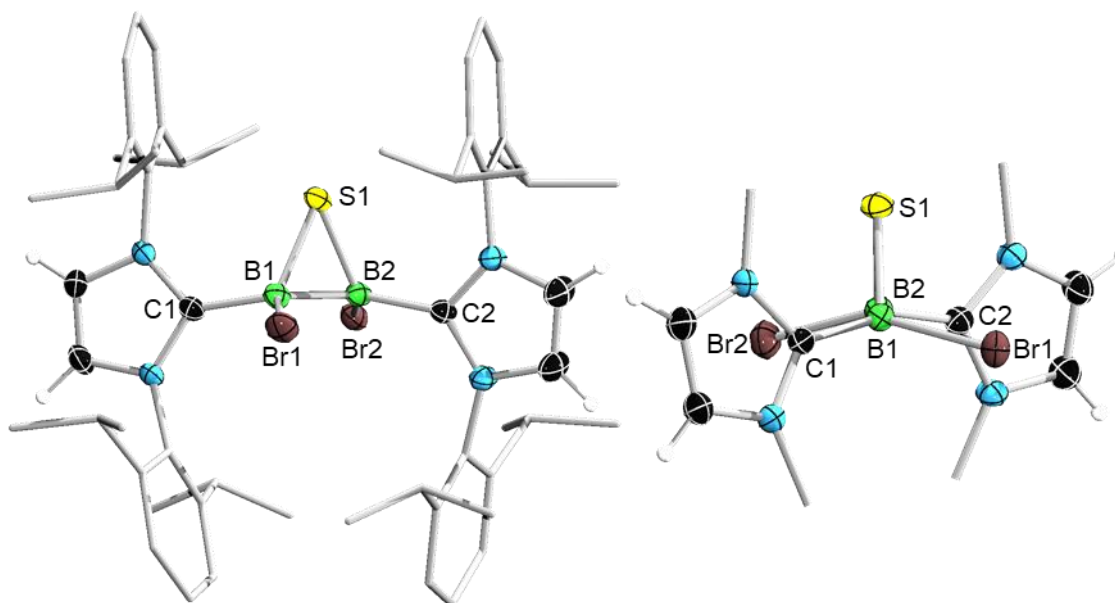


Abbildung 38: Molekülstruktur von  $B_2SBr_2(IDip)_2$  (**144**, links: Frontalansicht; rechts: Blick entlang der B–B-Bindung; die Dipp-Reste sind nicht dargestellt) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Lösungsmittel und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.603(4), B1–B2 1.683(4), B2–C2 1.605(3), B1–S1 1.873(3), B2–S1 1.879(3), B1–Br1 2.061(3), B2–Br2 2.072(3); S1–B1–B2 63.5(1), B2–S1–B1 53.3(1), B1–B2–S1 63.2(1), C1–B1–Br1 109.3(2), Br1–B1–B2 118.6(2), B2–B1–C1 127.4(2), C2–B2–Br2 108.8(2), Br2–B2–B1 119.1(2), B1–B2–C2 127.4(2). Die Verdrehung ( $\beta$ ) der NHC-Ebenen zueinander beträgt 13.5°.

Alle Diborathiirane und Diboraselenirane kristallisieren in einem ähnlichen Strukturmotiv bei dem das Chalkogenatom nahezu symmetrisch die  $B_2$ -Einheit überbrückt. Dieser Molekülaufbau zeigt viele Parallelen zu den bereits in Kapitel 2.1.1 erwähnten asymmetrischen Addukten **113b** und **116b**, und ist vergleichbar mit den aus der organischen Chemie bekannten Oxiranen sowie den literaturbekannten Analoga dieser Verbindungsklassen.<sup>[139,149-151,303]</sup> Der Molekülausschnitt von **144** (Abbildung 38, rechts) mit dem Blick entlang der B–B-Bindungsachse verdeutlicht, bezogen auf die zentrale  $B_2E$ -Ringebeine, die *trans*-Orientierung der Bromsubstituenten und Lewis-Basen zueinander. Neben der gleichen Konfiguration werden auch, im Rahmen der Messgenauigkeit, nahezu identische B–B-, B–C- und B–E-Abständen für **144–151** ermittelt. Die Art des NHCs und Chalkogens hat somit wenig Einfluss auf diese Strukturparameter.

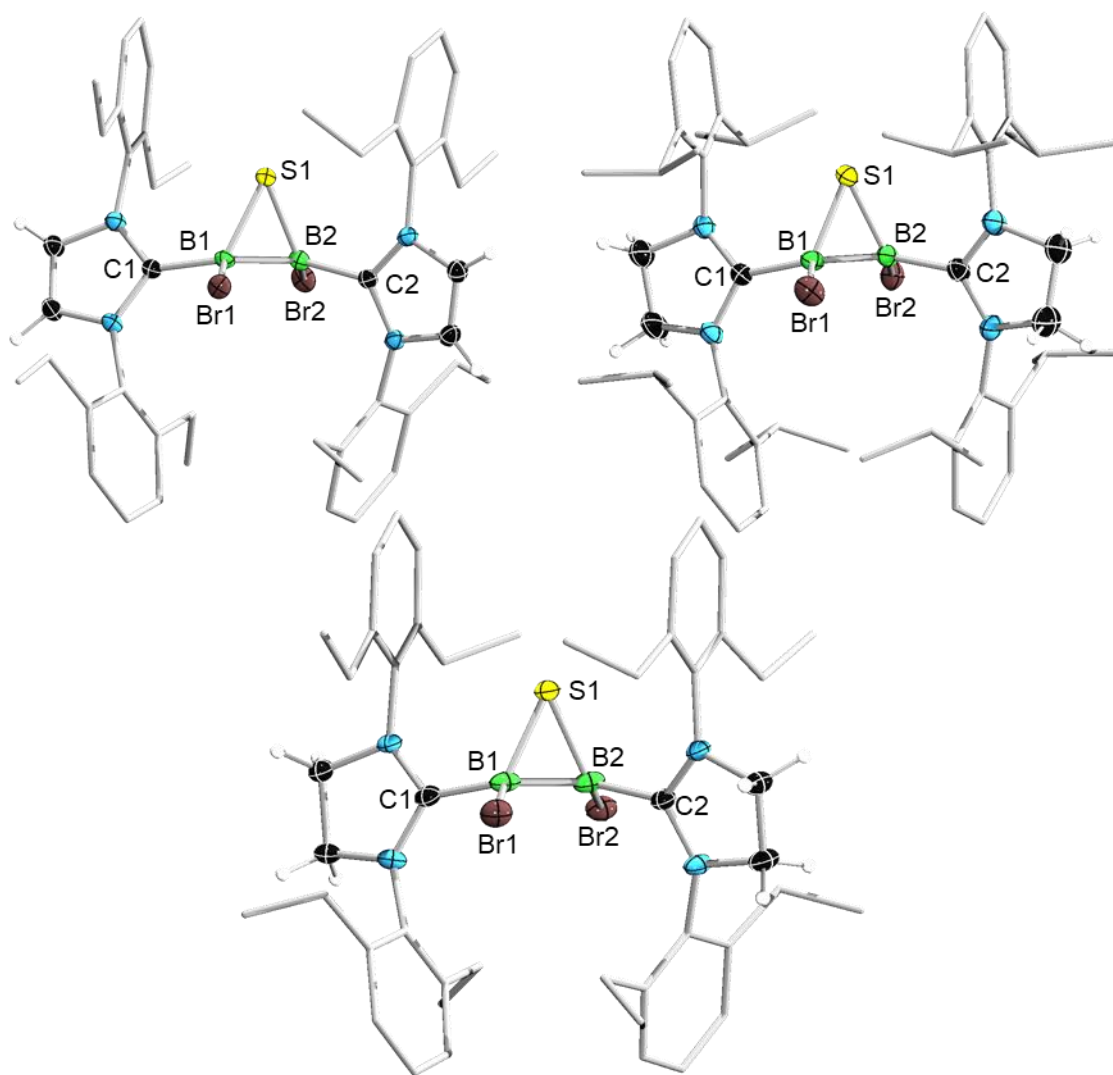


Abbildung 39: Molekülstrukturen von  $B_2SBr_2(IDep)_2$  (**145**, oben links),  $B_2SBr_2(SIDip)_2$  (**146**, oben rechts) und  $B_2SBr_2(SIDep)_2$  (**147**) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Lösungsmittel und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **145**: B1–C1 1.600(3), B1–B2 1.698(3), B2–C2 1.600(3), B1–S1 1.885(2), B2–S1 1.871(2), B1–Br1 2.089(2), B2–Br1 2.078(2); B1–B2–S1 63.6(1), S1–B1–B2 62.7(1), B2–S1–B1 53.7(1), C1–B1–Br1 107.0(1), Br1–B1–B2 118.9(1), B2–B1–C1 129.6(2); für **146**: B1–C1 1.617(3), B1–B2 1.699(3), B2–C2 1.618(3), B1–S1 1.874(2), B2–S1 1.876(2), B1–Br1 2.066(3), B2–Br2 2.054(2); B1–B2–S1 60.0(1), S1–B1–B2 63.1(1), B2–S1–B1 53.9(1), C1–B1–Br1 109.7(1), Br1–B1–B2 118.1(1), B2–B1–C1 126.4(2); für **147**: B1–C1 1.604(7), B1–B2 1.698(8), B2–C2 1.599(7), B1–S1 1.869(5), B2–S1 1.873(4), B1–Br1 2.072(6), B2–Br2 2.073(6); B1–B2–S1 62.9(3), S1–B1–B2 63.2(3), B2–S1–B1 54.0(2), C1–B1–Br1 109.2(3), Br1–B1–B2 118.9(3), B2–B1–C1 126.2(4). Die Verdrehung ( $\beta$ ) der NHC-Ebenen zueinander beträgt 26.3°, 15.3° und 24.5° (**145**, **146** und **147**).

Am stärksten wird die Verdrehung  $\beta$  der NHC-Ringebenen zueinander von der Peripherie des NHCs beeinflusst, wobei die ausgeprägteste Verdrehung für die Diboraselenirane **151** (SIDep) mit  $\beta = 35.1^\circ$  und geringste für **150** (SIDip) mit  $\beta = 12.7^\circ$  ermittelt wird. Tendenziell zeigen die Verbindungen mit Dipp-Gruppen eine ca.  $10^\circ$  geringere Verdrehung, als die mit Dep-Einheiten substituierten Vertreter, was vermutlich durch die geringere sterische Repulsion der Ethylgruppen im Vergleich zu den *iso*Propylresten erklärt werden kann. Die B–B-Bindungsabstände



der Diborathiiirane sind mit durchschnittlich 1.694 Å deutlich größer als die der Diborene.<sup>[49,127,217]</sup> Im Vergleich dazu weist das einzige strukturell charakterisierte Literaturbeispiel eines Bis(cAAC)-stabilisierten 2,3-Dicyano-2,3-diborathiiirans (**152**, B<sub>2</sub>S(CN)<sub>2</sub>(cAAC)<sub>2</sub>) einen B–B-Atomabstand von 1.778(7) Å auf und ist somit signifikant größer.<sup>[303]</sup> Der Unterschied wird vermutlich durch die Cyano- und cAAC-Substituenten hervorgerufen, die im Vergleich zu den Bromatomen und den *N*-heterocyclischen Carbenen von **144–147** deutlich andere elektronische Eigenschaften aufweisen. Hierdurch ergeben sich auch unterschiedliche B–C-Atomabstände (Diborathiiirane: Ø 1.605 Å; **152**: B1–C1 1.575(6) Å und B2–C31 1.580(6) Å).<sup>[303]</sup> Für die B–S-Bindungen können für **144–147** ähnliche Bindungslängen von durchschnittlich 1.875 Å ermittelt werden, die sich gut mit den literaturbekannten Bindungsabständen (**152**: B1–S1 1.860(5) Å und B2–S1 1.869(5) Å) vergleichen lassen.<sup>[303]</sup>

Die Diboraselenirane weisen durchschnittliche B–B-Atomabstände von 1.696 Å auf und reihen sich gut bis mäßig in das Intervall bereits bekannter Verbindungen ein (B–B-Bindungsabstand: 1.707(2) Å (**56a**); 1.755(4) Å (**58**); 1.749(3) Å (**59**); 1.75(1) Å (**153**, B<sub>2</sub>Se(CN)<sub>2</sub>(cAAC)<sub>2</sub>)).<sup>[139,149-150,303]</sup> Bei direkter Gegenüberstellung der B–B- und B–C-Bindungslängen der Diborathiiirane und Diboraselenirane können so nahezu identische Werte ermittelt werden. Ferner zeigen **148**, **150** und **151** B–Se-Atomabstände, die mit Ø 2.029 Å im literaturbekannten Intervall für diese Substanzklasse liegen (2.115(2) Å (**56a**); 2.054(3) Å (**58**); 2.063(2) bzw. 2.073(2) Å (**59**); 2.033(7) bzw. 2.017(8) Å (**153**)).<sup>[139,149-150,303]</sup> Die radikalische Spezies **149** weicht jedoch deutlich von diesem Trend ab, was sich in längeren B–Se-Bindungslängen von B1–Se1 2.190(5) Å und B2–Se1 2.202(6) Å äußert. Durch die Folgeoxydation wird vermutlich ein Elektron aus dem Orbital der B–Se-Bindung entfernt, was zu einer Bindungsschwächung und letztendlich längeren Atomabständen führt (Abbildung 40).<sup>[302]</sup>

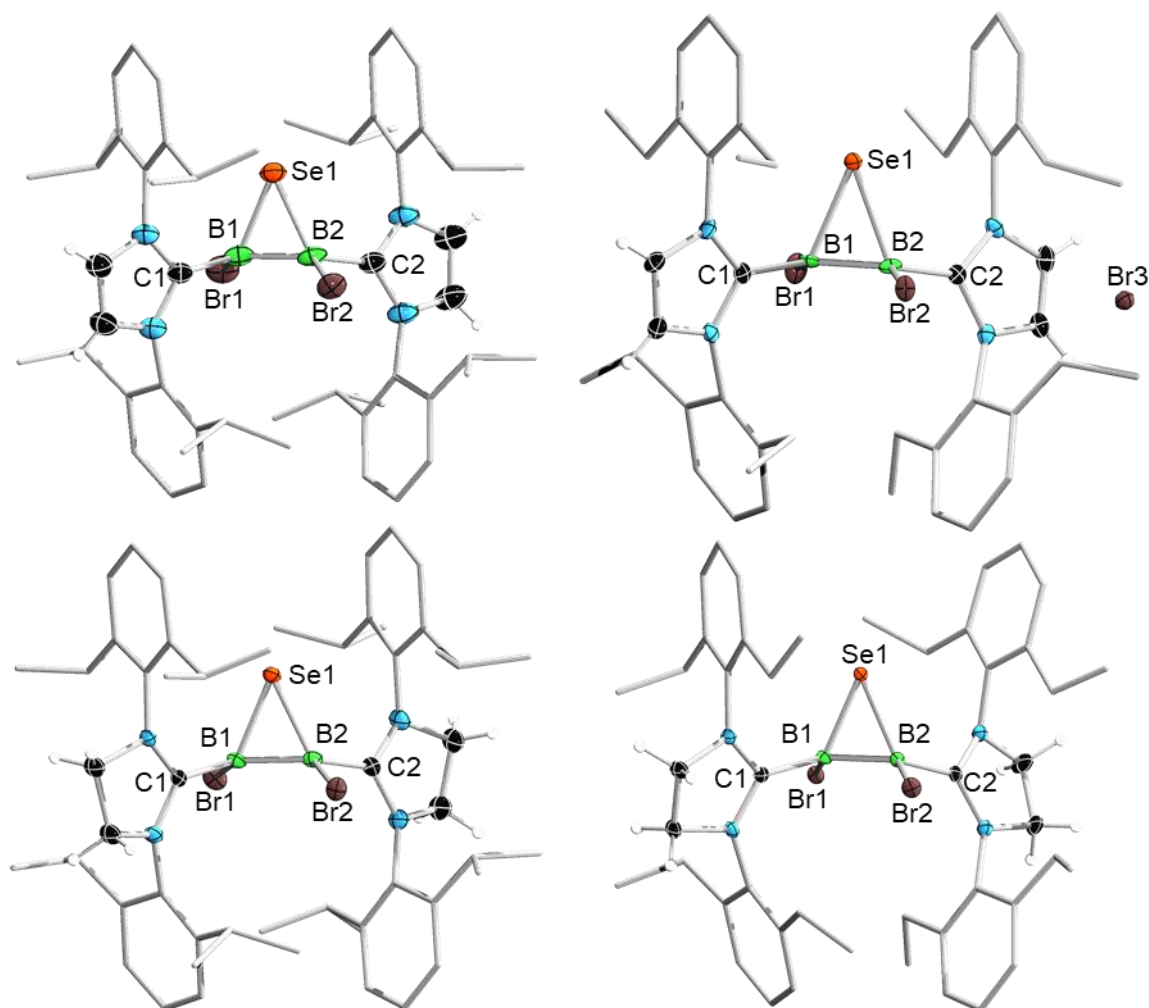


Abbildung 40: Molekülstrukturen von  $B_2SeBr_2(IDip)_2$  (**148**, oben links),  $[B_2SeBr_2(IDep)_2][Br]$  (**149**, oben rechts),  $B_2SeBr_2(SIDip)_2$  (**150**, unten links) und  $B_2SeBr_2(SIDep)_2$  (**151**, unten rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Lösungsmittel und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **148**: B1–C1 1.601(5), B1–B2 1.689(5), B2–C2 1.614(5), B1–Se1 2.035(3), B2–Se1 2.039(3), B1–Br1 2.054(3), B2–Br2 2.072(3); B1–Se1–B2 49.0(1), B1–B2–Se1 65.4(2), Se1–B1–B2 65.7(2), B2–B1–Br1 116.9(2), C1–B1–B2 128.3(3), Br1–B1–C1 109.8(2); für **149**: B1–C1 1.603(8), B1–B2 1.686(9), B2–C2 1.602(8), B1–Se1 2.190(5), B2–Se1 2.202(6), B1–Br1 1.997(6), B2–Br2 1.989(6); B1–Se1–B2 45.1(2), B1–B2–Se1 67.1(3), Se1–B1–B2 67.8(3), B2–B1–Br1 116.9(4), C1–B1–B2 126.6(5), Br1–B1–C1 113.9(4); für **150**: B1–C1 1.628(3), B1–B2 1.696(3), B2–C2 1.623(3), B1–Se1 2.024(2), B2–Se1 2.030(2), B1–Br1 2.059(2), B2–Br2 2.050(2); B1–Se1–B2 49.5(1), B1–B2–Se1 65.1(1), Se1–B1–B2 65.4(1), B2–B1–Br1 117.7(1), C1–B1–B2 125.6(2), Br1–B1–C1 110.0(1); für **151**: B1–C1 1.602(3), B1–B2 1.715(2), B2–C2 1.601(3), B1–Se1 2.020(2), B2–Se1 2.027(2), B1–Br1 2.067(2), B2–Br2 2.050(2); B1–Se1–B2 50.1(1), B1–B2–Se1 64.7(1), Se1–B1–B2 65.2(1), B2–B1–Br1 117.5(1), C1–B1–B2 126.6(1), Br1–B1–C1 109.3(1). Die Verdrehung ( $\beta$ ) der NHC-Ebenen zueinander beträgt 13.3°, 17.9°, 12.7° und 35.1° (**148**, **149**, **150** und **151**).

Die Redox Eigenschaften aller Diborathirane und Diboraselenirane wurden mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Exemplarisch kann so am Beispiel von **147** und **149** das elektrochemische Verhalten genauer erörtert werden, wobei die zugehörigen Cyclovoltammogramme in Abbildung 41 ersichtlich sind. Naturgemäß zeigt der direkte Vergleich von **147** mit der Ausgangsverbindung **125** deutliche Unterschiede (Abbildung 41, links). Bedingt durch die einfache Oxidation wird das redoxaktive B=B-Doppelbindungssystem von **125** hin zu einer

B–B-Einfachbindung in **147** verändert, wodurch kein reversibles Ereignis nachweisbar ist. Stattdessen werden drei separierte irreversible Reduktionen bei  $E_{pk} = -1.52$  V,  $-1.88$  V und  $-2.48$  V beobachtet, wobei die ersten beiden Ereignisse die sukzessive Abstraktion der gebundenen Bromatome darstellen könnten. Im positiven Potentialbereich können zwei getrennte irreversible Oxidationen mit  $E_{pa} = 0.05$  V und  $0.41$  V beobachtet werden, die vermutlich wie bei der Ausgangsverbindung ( $E_{pa} = 0.16$  V), nur die Zersetzung von **147** darstellen.<sup>[136]</sup> Diese Befunde lassen sich auch auf die anderen Diborathirane übertragen, wobei mehr oder weniger gut separierte Reduktionswellen detektiert werden können. Gänzlich anders verhält sich hingegen das Diboraseleniran-Radikalkation **149** (Abbildung 41, rechts). Die beobachtete Oxidation des vermutlich *in situ* dargestellten Diboraselenirans durch überschüssiges Selen, hin zu einem Radikalkation, kann durch das Cyclovoltammogramm gut nachvollzogen werden. So wird bei einem Potential von  $E_{1/2} = -1.19$  V ein reversibles Redoxereignis detektiert, das im Vergleich zur Ausgangsverbindung (**123**:  $E_{1/2} = -1.30$  V) um ca. 100 mV zu positiverem Potential verschoben ist. Eine derartige Redoxwelle lässt sich auch für **150** ( $E_{1/2} = -1.24$  V) und **151** ( $E_{1/2} = -1.22$  V) nachweisen, jedoch wurden nur die Neutralspezies präparativ isoliert. Die Redoxaktivität von Selenverbindungen ist in der Literatur bekannt, wobei als vergleichbares Beispiele für die Reduktionsbereitschaft ein Bicyclo[2.2.1]-1,2,4,5,7-Pentaselensystem genannt werden kann.<sup>[49,148,302]</sup> Ferner werden für **149** erneut bei deutlich positiverem Potential irreversible Oxidationen ( $E_{pa} = -0.04$  V und  $0.25$  V) nachgewiesen und mehr oder weniger gut aufgelöste irreversible Reduktionsereignisse bei  $E_{pk} = -1.98$  V und  $-2.71$  V. Die präparative Adressierung dieser Redoxwellen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

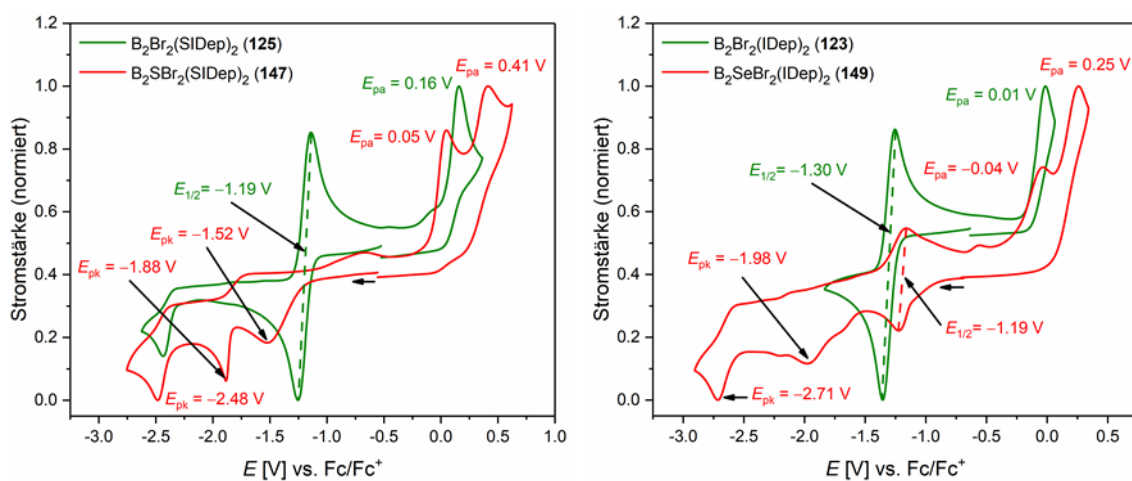


Abbildung 41: Normierte Cyclovoltammogramme von **125** bzw. **147** (links) und **123** bzw. **149** (rechts) in THF,  $[nBu_4N][PF_6]$  als Leitsalz und mit einer Scangeschwindigkeit von  $250$  mV/s; referenziert auf das Redoxpaar  $Fc/Fc^+$ .

Die Charakterisierung von **144–148**, **150** und **151** mittels UV/Vis-Spektroskopie erfolgte in THF bei Raumtemperatur. Die UV/Vis-Spektren sind in Abbildung 42 dargestellt und eine Zusammenfassung der Absorptionsmaxima ist in Tabelle 18 gegeben.

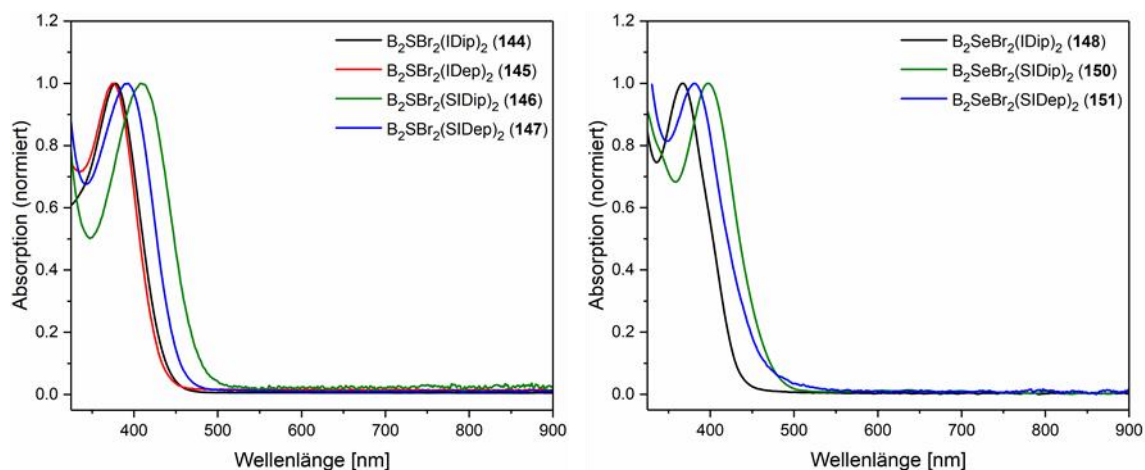


Abbildung 42: Normierte UV/Vis-Spektren von **144–147** (links) sowie **148**, **150** und **151** (rechts) in THF bei Raumtemperatur.

Tabelle 18: Zusammenfassung der Absorptionsmaxima in [nm] der Diborathiirane **144–147** und Diboraselenirane **148–151** in THF bei Raumtemperatur.

Diborathiiran	<b>144</b> (IDip)	<b>145</b> (IDep)	<b>146</b> (SIDip)	<b>147</b> (SIDep)
$\lambda_{\max}$	377	375	408	392
Diboraseleniran	<b>148</b> (IDip)	<b>149</b> (IDep)	<b>150</b> (SIDip)	<b>151</b> (SIDep)
$\lambda_{\max}$	367	-	397	381

Sowohl die hellgelbe, als auch die hellorange Farbe der Diborathiirane und Diboraselenirane wird durch eine einzelne Absorption im hochenergetischen Bereich des elektromagnetischen Spektrums verursacht, welche im Bereich von 367 nm (**148**) bis 408 nm (**146**) liegt (vgl. Abbildung 42). Alle Verbindungen weisen somit eine starke hypsochrome Verschiebung im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen auf (vgl. Kapitel 2.1.2).<sup>[49,127,217]</sup> Bei den Diborathiiranen werden für **144** ( $\lambda_{\max} = 377$ ) und **145** ( $\lambda_{\max} = 375$ ) nahezu identische Absorptionsmaxima nachgewiesen, die zu denen von **146** ( $\lambda_{\max} = 408$ ) und **147** ( $\lambda_{\max} = 392$ ) blauverschoben vorliegen. Dieser Trend spiegelt sich auch bei den Diboraseleniranen **148**, **150** und **151** wider, wobei für die Thiirane **144–147** generell eine Rotverschiebung nachgewiesen werden kann (vgl. Tabelle 18). Die einzigen literaturbekannten Verbindungen dieser Substanzklassen, die auch mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht wurden, weisen Absorptionsmaxima bei  $\lambda_{\max} = 442$  nm (**152**) und  $\lambda_{\max} = 427$  nm (**153**) auf.<sup>[303]</sup> Naturgemäß ist die Vergleichbarkeit mit den Literaturwerten jedoch eingeschränkt, da sowohl andere Bor-gebundene Substituenten, als auch elektronisch deutlich verschiedenartige Lewis-Basen Verwendung fanden. Für **144–148**, **150** und **151** wurden daraufhin quantenchemische Rechnungen auf CAM-B3LYP/Def2SVP

und  $\omega$ B97XD/Def2SVP Niveau durchgeführt, die eine nähere Untersuchung der beteiligten Übergänge zulassen. Bei allen Verbindungen (Thiirane und Selenirane) wird demnach die optisch nachweisbare Absorption durch HOMO $\rightarrow$ LUMO+n (n = 0, 1, 2, 7 und 8) Übergänge verursacht. Auffällig ist, dass für alle gesättigten Vertreter nur direkte Übergänge der Grenzorbitale in das dominante Absorptionssignal einbezogen werden, während für die ungesättigten Analoga zusätzliche Orbitalbeteiligungen der höheren LUMOs eine Rolle spielen.

Abseits der Messungen im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums wurden ebenfalls die IR-spektroskopischen Eigenschaften von **144–147** untersucht. Die B–S-Streckschwingungen konnten aber nicht beobachtet werden. Rechnungen legen zwar nahe, dass die zugehörigen Valenzschwingungen als IR-Absorptionsbanden sichtbar sein sollten, jedoch liegen diese laut Rechnung mit Wellenzahlen kleiner als 1000 cm<sup>-1</sup> im unübersichtlichen Fingerprintbereich der Verbindungen.

Parallel zu den Untersuchungen der optischen Übergänge, wurden ebenfalls die Grenzorbitale auf B3LYP/6-311G(d,p) bzw. UB3LYP/6-311G(d,p) Niveau für **144–151** berechnet. Eine Zusammenfassung aller Energien der Grenzorbitale ist in Tabelle 19 ersichtlich. Exemplarisch ist das HOMO und LUMO für **144** und **148** in Abbildung 43 dargestellt.

Tabelle 19: Übersicht der berechneten Energien in [eV] der Grenzorbitale von **144** bis **148**, **150** und **151** auf B3LYP/6-311G(d,p) Niveau. Für **149** erfolgten die Rechnungen auf UB3LYP/6-311G(d,p) Niveau. \*Wegen der Oxidation entspricht das HOMO einem SOMO.

Diborathiiran	<b>144</b> (IDip)	<b>145</b> (IDep)	<b>146</b> (SIDip)	<b>147</b> (SIDep)
LUMO	-0.856	-0.826	-1.237	-1.068
HOMO	-4.071	-4.637	-4.805	-4.722
Diboraseleniran	<b>148</b> (IDip)	<b>149</b> (IDep)	<b>150</b> (SIDip)	<b>151</b> (SIDep)
LUMO	-0.899	-4.206	-1.284	-1.107
HOMO	-4.458	-7.645*	-4.877	-4.362

Die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit des LUMOs ist auf den NHC-Ringen und der B–C-Bindung lokalisiert und ist für alle Verbindungen **144–151** identisch. Die Verteilung des HOMOs ist für alle Thiirane gleich, wobei der gesamte B<sub>2</sub>S-Heterocyclus beteiligt wird. Demgegenüber ist das HOMO von **148**, **150** und **151** nahezu vollständig auf dem Selenatomen lokalisiert. Ein möglicher Grund könnte der schlechtere Überlapp der Atomorbitale zwischen Selen und Bor sein, demnach das Selenatom als Se<sup>2-</sup> an die zentrale B<sub>2</sub>-Einheit gebunden ist. Diese Vermutung würde auch die beobachtete starke Abschirmung im <sup>77</sup>Se-NMR-Spektrum und die daraus abgeleiteten starken Hochfeldverschiebungen erklären.

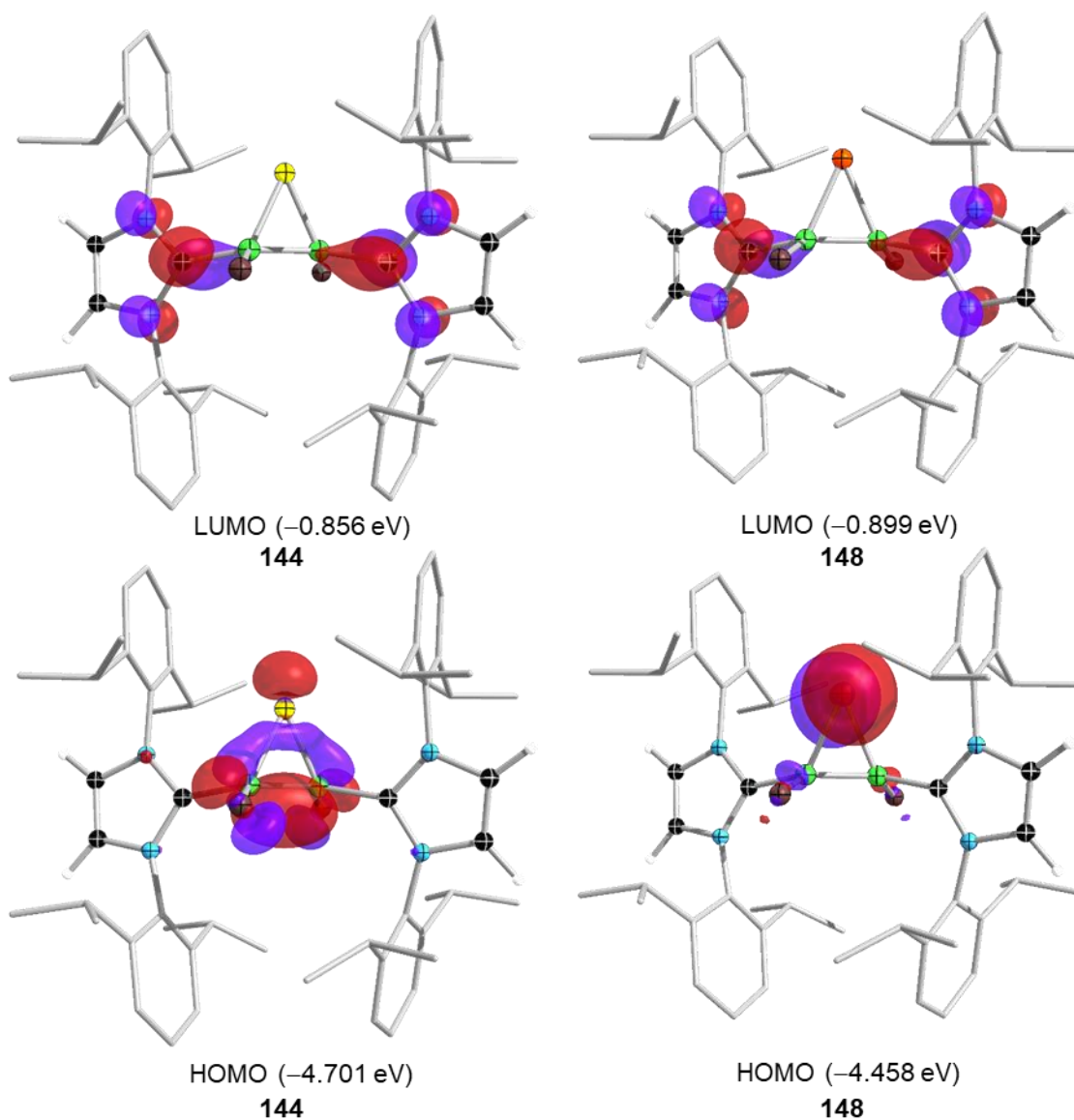


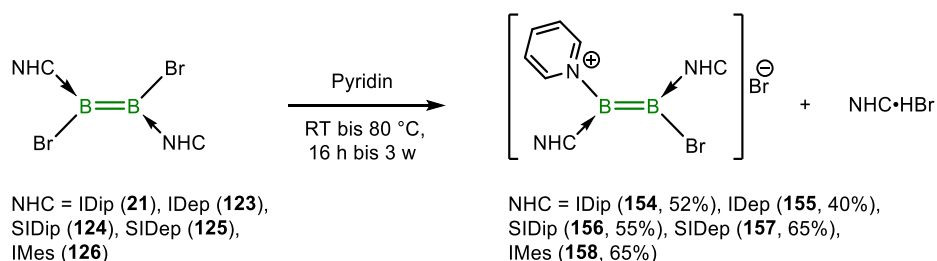
Abbildung 43: Grenzorbitale von **144** (links) und **148** (rechts) auf B3LYP/6-311G(d,p) Niveau.

Neben der Synthese und Charakterisierung von **144** wurde ebenfalls die weiterführende Folgereaktivität dieser Verbindung untersucht. Versuche der präparativen Reduktion mit  $\text{KC}_8$  scheiterten. Eine Adressierung des Schwefelatoms durch Oxidation mittels  $\text{OPPh}_3$ , 4-Methylmorpholin-*N*-oxid oder Trimethylamin-*N*-oxid war ebenso nicht möglich, wie Versuche der Methylierung durch MeOTf oder *p*-Toluolsulfonsäuremethylester (MeOTs) bzw. der Protonierung mit Trifluormethansulfonsäure (HOTf). Getestete Hydrierungsreaktionen mit elementarem Wasserstoff und Pd/C als Katalysator blieben erfolglos. Für **145** wurden ebenfalls Koordinationsversuche an  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  bzw.  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  durchgeführt, die alle keinen Umsatz nahelegten. Vermutlich lassen sich sämtliche Befunde auf eine gehemmte Reaktivität zurückführen, die maßgeblich von der sterischen Überfrachtung des zentralen  $\text{B}_2\text{S}$ -Ringsystems hervorgerufen wird.

### 2.2.5 Reaktivität gegenüber heteroaromatischen Stickstoffbasen

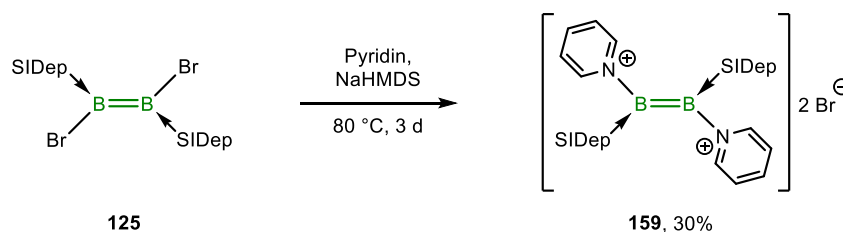
Das stetig wachsende Gebiet der B–B-Mehrfachbindungssysteme konnte in den letzten Jahren eine Vielzahl verschiedenartiger, niedervalenter Borverbindungen hervorbringen und deren Reaktionsverhalten gegenüber einer Fülle von Substraten demonstrieren.<sup>[48-49,126,148-149,187-188,200,231,241,304,310-315]</sup> Trotz zahlreicher Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Diborene, welche eine Unterkategorie des umfassenden Themengebietes darstellen, beschränken sich die untersuchten Reaktivitäten dieser Substanzklasse maßgeblich auf die Veränderung der B=B-Doppelbindung und weniger auf Substitutionsreaktionen der Bor-gebundenen Reste.<sup>[130,133-134,136,139,145,148,150,154-156,204,215]</sup> Einerseits liegt es nahe, die reaktivste Stelle des Diborens, in diesem Fall die B=B-Doppelbindung, zu adressieren, andererseits sind die Borsubstituenten oftmals über eine B–C-Bindung an das zentrale B<sub>2</sub>-Fragment gebunden, was deren Veränderung erschwert. In der Literatur sind einige wenige Beispiele bekannt, bei denen auch die B–R-Bindung in die beobachtete Reaktivität involviert ist, wobei hauptsächlich B–H- und B–X-Bindungen gespalten oder neu geknüpft werden.<sup>[140,166,188]</sup>

Gerade die in dieser Arbeit thematisierten 1,2-Dihalogendiborene sollten durch die bereits vorhandene B–X-Bindung eine leichte Modifikation ermöglichen, jedoch verliefen zahlreiche Substitutionsversuche erfolglos (siehe Kapitel 2.2.1). Als bekannte Beispiele für die Spaltung der B–X-Bindung im Reaktionsverlauf sind Bis(dimethylamino)-1,2-dihalogendiborane(4) zu nennen, wobei es möglich war, ein Halogenatom durch NHCs zu verdrängen und so Boraboreniumkationen erhalten wurden.<sup>[236]</sup> Die Ausbildung kationischer Borverbindungen durch Halogenidverdrängung konnte auch durch die Umsetzung von Tetrachlordiboran(4) mit Pyridin demonstriert werden.<sup>[316]</sup> Auf ähnliche Art und Weise reagieren die Diborene **21** und **123–126** mit Pyridin (py) zu den asymmetrischen Diborenkationen **154–158**, die in moderaten Ausbeuten von 40% (**155**) bis 65% (**158**) isoliert werden konnten (Schema 34).



Schema 34: Darstellung der Diborenkationen **154–158** durch Umsetzung der Diborene **21** und **123–126** mit Pyridin.

Begleitet wurden die Synthesen von einer graduellen Farbänderung der dunkelgrünen Diborenlösungen hin zu dunkelblauen Reaktionsmischungen, wobei die Synthesen nur in Pyridin als Lösungsmittel mit zufriedenstellender Ausbeute und Zeit abliefen. Problematisch gestalteten sich die unweigerlich gebildeten NHC-Salze, welche, wegen ähnlicher Löslichkeitseigenschaften und Kristallisationsneigung wie die Produkte **154–158**, nur schwer aus dem Gemisch extrahierbar waren. Als Quelle der Salze wird die langsame Zersetzung der niederwertigen Borspezies mit zunehmender Reaktionsdauer vermutet. Abhilfe konnte durch die *in situ* Deprotonierung der Salze mit NaHMDS erfolgen, wodurch die freien NHCs wegen ihrer deutlich anderen Löslichkeit einfach aus den Gemischen entfernbar waren. Besonders erwähnenswert sind die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Umsetzungen, welche vermutlich primär von der Sterik des jeweiligen NHCs beeinflusst werden. So konnte eine nahezu sofortiger Farbwechsel des IMes-stabilisierten Diborens **126** mit Pyridin bei Raumtemperatur beobachtet werden, wohingegen bei der Reaktion des SIDip-stabilisierten Analogons **124** erst bei 80 °C über 3 Wochen zufriedenstellende Mengen nachweisbar waren. Des Weiteren wurden bei der Umsetzung von **125** mit Pyridin, je nach Reaktionsbedingungen und -dauer, Gemische aus zwei verschiedenen Produkten mit wechselnden Anteilen erhalten. Wegen der unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften beider Substanzen konnten die Mischungen jedoch leicht aufgetrennt werden, wobei neben den Monokation **157** noch das Dikation **159** isoliert wurde. Die Beeinflussung der Produktbildung erfolgte durch die Reaktionstemperatur und -dauer. So wird bei 60 °C über einen Zeitraum von 16 Stunden maßgeblich die einfache Substitution beobachtet, was zum Diborenkation **157** führt (Schema 34). Bei längerer Reaktionsdauer über 3 Tage und erhöhten Temperaturen von 80 °C wird hingegen bevorzugt das Diborendikation **159** gebildet, das in Ausbeuten von 30% in Form eines dunkelvioletten Feststoffes isoliert wurde (Schema 35).



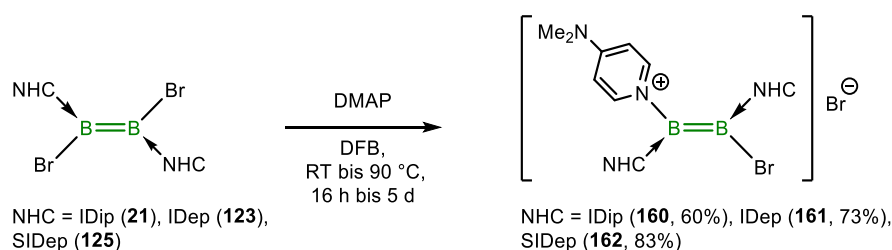
Schema 35: Darstellung des Diborendikations **159** durch Umsetzung von **125** mit Pyridin.

Die anderen Diborene **21**, **123**, **124** und **126** wurden ebenfalls auf die doppelte Substitution hin untersucht, zeigten aber nach der ersten Bromidverdrängung keine Neigung zur Zweitsubstitution. Besonders erwähnenswert ist an dieser Stelle die außergewöhnliche Luft- und



Wasserstabilität von **159** über mehrere Wochen. Vergleichbare Stabilitäten sind von 4-Picolin- bzw. Pyridin-substituierten Bor-Di- und Trikationen bekannt, die erstmals von der Arbeitsgruppe um *Ryschkewitsch* näher untersucht wurden.<sup>[317-321]</sup>

Neben Pyridin konnte auch 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) erfolgreich mit den Diborenen **21**, **123** und **125** zu den Kationen **160**–**162** in moderaten bis guten Ausbeuten von 60% (**160**) bis 83% (**162**) umgesetzt werden (Schema 36). Analog zu den Synthesen von **154**–**158** wurde eine langsame Farbänderung von grün nach dunkelblau während der Umsetzung beobachtet. Im Gegensatz zu den Pyridin-substituierten Vertretern verliefen die Reaktionen jedoch zielgerichteter ohne Entstehung der zuvor beobachteten NHC-Salze ab, was die Aufarbeitung wesentlich vereinfachte.



Schema 36: Umsetzung der Diborene **21**, **123** und **125** mit DMAP zu den Kationen **160**–**162**.

Entgegen den Erwartungen wurde für das SIDip-stabilisierte Diboren **124** jedoch keine gerichtete Umsetzung mit DMAP nachgewiesen. Entweder ließen sich kein Stoffumsatz feststellen, oder bei längerer Reaktionszeit und erhöhter Reaktionstemperatur nur undefinierte Zersetzungsprodukte nachweisen. Versuche in einer schnellen Reaktion mit einem großen Überschuss an DMAP und hohen Temperaturen, das gewünschte Kation darzustellen, scheiterten. Abseits von Pyridin und DMAP wurden auch andere heteroaromatische Stickstoffbasen getestet, wobei die untersuchten Umsetzungen mit Chinolin, 2,2'- und 4,4'-Bipyridin sowie 2- und 4-Picolin nur die ungerichtete Zersetzung der niedervalenten Borspezies nahelegten. Eine Erklärung für diese Befunde konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht erbracht werden.

Begleitet wurden die Umsetzungen von einer geringen bis mäßigen Tieffeldverschiebung der <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzen der Diborenkationen im Vergleich zu den Startmaterialien.<sup>[49,127,217]</sup> Für **154**–**159** und **162** lässt sich so eine breite Resonanz im Bereich von  $\delta = 27.0$ – $32.8$  ppm im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum nachweisen. Dieser Befund ist insoweit überraschend, da durch die Asymmetrie im Molekül und den stark unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Bor-gebundenen Substituenten zwei getrennte <sup>11</sup>B-NMR-Signale erwartet werden, wie es bei literaturbekannten asymmetrischen Diborenen der Fall ist.<sup>[24-26]</sup> Im Falle von **160** und **161**

können zwei getrennte Resonanzen mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 28.1$  und  $23.4$  ppm (**160**) bzw.  $\delta = 29.1$  und  $24.0$  ppm (**161**) detektiert werden. Ein möglicher Erklärungsansatz könnte für **154–159** und **162** über die doppelte Quadrupolverbreiterung beider Boratome erfolgen, die so stark ist, dass die Resonanzen wegen ihrer geringen Verschiebungsdifferenz nicht getrennt aufgelöst werden können und deswegen als ein breites Signal erscheinen. Ähnliche Erkenntnisse wurden bereits bei literaturbekannten Boraboreniumkationen erhalten,<sup>[236]</sup> die genaue Ursache konnte aber nicht abschließend geklärt werden. Insgesamt liegen die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale aller Diborenkationen im Bereich von vergleichbaren asymmetrischen Diborenen, aber geringfügig weiter bei tiefem Feld als symmetrische Analoga.<sup>[24,26,49,127,130,133-134,136,145,217]</sup> Bedingt durch das unterschiedliche Substitutionsmuster beider Boratome werden geringfügig komplexere  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren für alle Diborenkationen, im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen beobachtet. Die Signalmultiplizitäten entsprechen im Wesentlichen denen der neutralen Diborene, sind aber teilweise stark verschoben und zusätzlich aufgespalten.<sup>[49,127,217]</sup> Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Protonen der Lewis-Basen und werden zusätzlich durch die Aufspaltungen der Rückgratprotonen aller asymmetrisch substituierten Diborenkationen verdeutlicht. Im Gegensatz dazu wird für **159**, wegen des symmetrischen Molekülaufbaus, nur eine einzelne Resonanz für die  $\text{CH}_2$ -Rückgratprotonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei  $\delta = 3.88$  ppm nachgewiesen. Exemplarisch kann ein Extremfall für **154** beobachtet werden, wo eine starke Tieffeldverschiebung der Rückgratprotonenresonanzen mit  $\delta = 7.72$  und  $7.71$  ppm auftritt, die deutlich von den Startmaterial **21** ( $\delta = 6.38$  ppm) abweicht.<sup>[127]</sup> Tendenziell können für alle Diborenkationen mit ungesättigten NHCs stärkere Verschiebungen der Rückgratresonanzen zu tiefem Feld beobachtet werden, als für die Analoga mit gesättigten NHCs, wobei der generelle Verschiebungsunterschied zwischen ungesättigtem NHC und gesättigter Lewis-Base erhalten bleibt. Zwischen den Pyridin- und DMAP-substituierten Vertretern lassen sich ebenfalls Unterschiede in den chemischen Verschiebungen nachweisen, die aber wesentlich geringer ausfallen. Erneut wird bei diesem Vergleich für die IDip-stabilisierten Substanzen **154** ( $\delta = 7.72, 7.71$  ppm) und **160** ( $\delta = 7.01, 6.91$  ppm) die größte Differenz mit  $0.71$  ppm nachgewiesen. Eine Korrelation dieser Beobachtungen mit der Molekülstruktur im Festkörper kann über die jeweiligen Diederwinkel  $\beta$  ( $\beta =$  Diederwinkel zwischen den  $\text{CN}_2\text{C}_2^{\text{NHC}}$ -Ebenen, siehe Kapitel 2.1.1 Abbildung 10) und  $\gamma$  ( $\gamma =$  Diederwinkel zwischen der Pyridinebene und der  $\text{B}_2\text{BrC}^{\text{NHC}}$ -Ebene, siehe Abbildung 44) erfolgen (Tabelle 20). So wird für diejenigen Diborenkationen mit den kleinsten Winkeln die ausgeprägtesten Tieffeldverschiebungen beobachtet. Je kleiner diese Winkel ausfallen, desto

besser verläuft die elektronische Kommunikation zwischen den NHCs und den Bor-gebundenen Stickstoffbasen über die B=B-Doppelbindung, wodurch die Beobachtungen erklärt werden könnten. Die Befunde der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bezüglich der Signalmultiplizitäten und Verschiebungsbereiche können auch auf die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren übertragen werden, wobei hier die Asymmetrie vor allem durch unterschiedliche chemische Verschiebungen der Carbenkohlenstoffatome ersichtlich wird. Diese liegen in einem ähnlichen Verschiebungsbereich wie die der neutralen Diborene **21–124** und **125–128** (ungesättigte NHCs:  $\delta = \sim 165$  ppm; gesättigte NHCs:  $\delta = \sim 180$  ppm), werden jedoch ebenfalls in zwei getrennte Resonanzen aufgespalten.<sup>[49,127,217]</sup> Die analoge Beobachtung gilt auch für die Signale der Rückgratkohlenstoffatome von **154–162**, welche in ähnlichen Signalbereichen detektiert werden (ungesättigte NHCs:  $\delta = \sim 125$  ppm; gesättigte NHCs:  $\delta = \sim 52$  ppm) und in zwei äquivalente Resonanzen aufgespalten werden.

Für alle Kationen **154–162** wurden Einkristalle für die Strukturbestimmung im Festkörper mittels Einkristalldiffraktometrie erhalten. Im Falle von **154**, **156** und **158** konnte dies durch Diffusion von Pentan, Hexan oder Toluol in eine 1,2-Difluorbenzollösung bei Raumtemperatur, oder bei  $-30$  °C erreicht werden. Verbindung **155**, **161** und **162** kristallisierten durch Diffusion von Hexan oder Pentan in eine DCM-Lösung bei  $-30$  °C und für **157**, **159** bzw. **160** gelang die Kristallisation durch langsames Abdampfen einer DCM- bzw. einer 1,2-Difluorbenzollösung bei Raumtemperatur. Eine Zusammenfassung der Bindungsparameter und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen für **154–162** ist in Tabelle 20 gegeben.

Tabelle 20: Zusammenfassung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen [ppm], Bindungslängen [Å] und Diederwinkel [°] von **154–162**.

Pyridin	<b>154</b> (IDip)	<b>155</b> (IDep)	<b>156</b> (SIDip)	<b>157</b> (SIDep)	<b>158</b> (IMes)	<b>159</b> (SIDep)
$^{11}\text{B}$	27.0	30.4	28.0	30.7	29.5	32.8
B=B	1.582(7)	1.563(8)	1.578(4)	1.577(4)	1.566(4)	1.576(4)
B1–C1	1.564(6)	1.583(7)	1.564(4)	1.567(4)	1.566(4)	1.593(4)
B2–C2	1.593(7)	1.571(7)	1.593(4)	1.575(4)	1.564(4)	1.593(4)
B1–N1	1.541(5)	1.546(7)	1.548(4)	1.553(4)	1.569(4)	1.560(5)
$\beta$	55.5	76.4	85.5	88.6	86.1	63.8
$\gamma$	39.1	44.6	45.6	50.3	61.6	62.1
DMAP	<b>160</b> (IDip)	<b>161</b> (IDep)	<b>162</b> (SIDep)			
$^{11}\text{B}$	28.1/23.4	29.1/24.0	31.7			
B=B	1.565(6)	1.562(9)	1.580(10)			
B1–C1	1.575(5)	1.557(7)	1.560(10)			
B2–C2	1.591(5)	1.570(8)	1.580(10)			
B1–N1	1.550(5)	1.571(6)	1.570(9)			
$\beta$	67.9	89.6	88.6			
$\gamma$	50.1	72.0	49.7			

Die Festkörperstrukturen der Pyridin-Kationen **154–158** sind in Abbildung 45 dargestellt. Für **159** ist die Molekülstruktur in der Festphase in Abbildung 46 ersichtlich und die DMAP-substituierten Verbindungen **160–162** werden in Abbildung 47 dargestellt.

Das Strukturmotiv aller Verbindungen ähnelt stark dem der neutralen Diborene, wobei ein bzw. zwei Bromatome durch Pyridin oder DMAP ersetzt sind. Die zentrale B<sub>2</sub>BrN- bzw. B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ebene ist nahezu vollständig planar, was mit Winkelsummen von >359° die sp<sup>2</sup>-Hybridisierung der Boratome verdeutlicht (vgl. Abbildung 45, oben rechts; Abbildung 46, rechts). Auf Grundlage dieser geometrischen Anordnung lässt sich ein zusätzlicher Diederwinkel  $\gamma$  definieren, der zwischen der Pyridinebene und der B<sub>2</sub>BrC<sup>NHC</sup>-Ebene ermittelt werden kann (Abbildung 44).

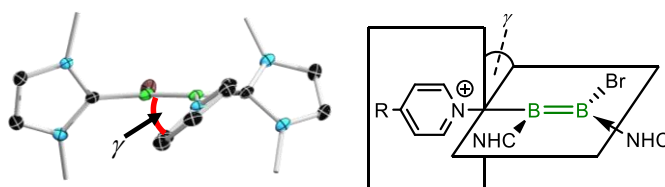


Abbildung 44: Darstellung des Diederwinkels  $\gamma$ . Der Kristallstrukturausschnitt von **154** ist ohne NHC-Peripherie abgebildet.

Trotz verschiedenartiger NHCs, oder den unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften zwischen Pyridin und DMAP, werden für alle Verbindungen ähnliche Bindungsparameter ermittelt. So sind beispielsweise die B=B-Bindungslängen aller Diborenkationen mit durchschnittlich 1.572 Å annähernd gleich lang (vgl. Tabelle 20). Die B=B-Atomabstände von **154–162** sind somit vergleichbar zu denen der Ausgangsverbindungen und einer Vielzahl bereits literaturbekannter B=B-Doppelbindungen mit anderen Substitutionsmustern.<sup>[49,127,130,133-134,136,145,217]</sup> Ähnlich viele Gemeinsamkeiten lassen sich auch beim Vergleich der B–C- oder B–Br-Bindungsabstände beobachten, die im Rahmen der Messgenauigkeit innerhalb der Substanzklassen gleich und fast unverändert zu den Ausgangsverbindungen, oder anderen NHC-stabilisierten Diborenen sind.<sup>[49,127,130,133-134,136,145,217]</sup> Die Einordnung der B–N-Atomabstände gestaltet sich jedoch als schwierig, da *bis dato* keine weiteren Vertreter dieser Substanzklasse in der Literatur strukturell charakterisiert sind.

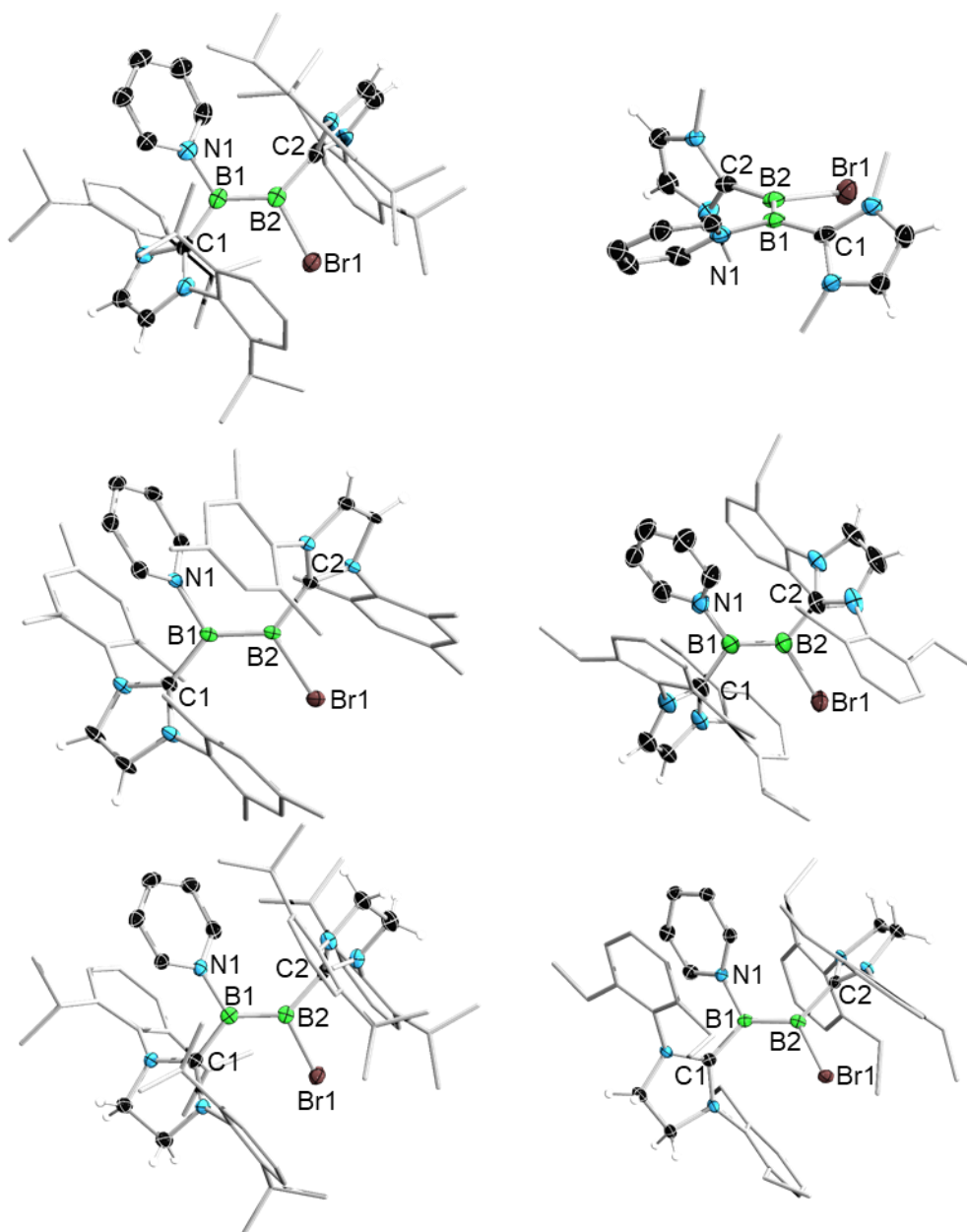


Abbildung 45: Molekülstrukturen von  $[B_2Br(py)(IDip)_2][Br]$  (**154**, oben links: Seitenansicht; rechts: Blick entlang der B=B-Bindungsachse),  $[B_2Br(py)(IDep)_2][Br]$  (**155**, Mitte, links),  $[B_2Br(py)(SIDip)_2][Br]$  (**156**, Mitte, rechts),  $[B_2Br(py)(SIDep)_2][Br]$  (**157**, unten links) und  $[B_2Br(py)(IMes)_2][Br]$  (**158**, unten rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Lösungsmittel und das Bromid-Anion sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **154**: B1–C1 1.564(6), B1–B2 1.582(7), B1–N1 1.541(5), B2–C2 1.593(7), B2–Br1 2.009(4); C1–B1–N1 112.5(4), N1–B1–B2 120.4(4), B2–B1–C1 126.7(4), Br1–B2–C2 110.1(3), C2–B2–B1 133.1(4), B1–B2–Br1 116.8(3); für **155**: B1–C1 1.583(7), B1–B2 1.563(8), B1–N1 1.546(7), B2–C2 1.571(7), B2–Br1 2.027(6); C1–B1–N1 110.9(4), N1–B1–B2 122.2(4), B2–B1–C1 125.7(4), Br1–B2–C2 109.6(3), C2–B2–B1 130.7(4), B1–B2–Br1 119.7(4); für **156**: B1–C1 1.564(4), B1–B2 1.578(4), B1–N1 1.548(4), B2–C2 1.593(4), B2–Br1 1.989(3); C1–B1–N1 111.9(2), N1–B1–B2 120.3(2), B2–B1–C1 126.6(2), Br1–B2–C2 110.8(2), C2–B2–B1 131.5(2), B1–B2–Br1 117.6(2); für **157**: B1–C1 1.567(4), B1–B2 1.577(4), B1–N1 1.553(4), B2–C2 1.575(4), B2–Br1 2.000(3); C1–B1–B2 126.1(2), B2–B1–N1 120.5(2), N1–B1–C1 112.0(2), Br1–B2–C2 110.5(2), C2–B2–B1 128.3(2), B1–B2–Br1 121.2(2); für **158**: B1–C1 1.566(4), B1–B2 1.566(4), B1–N1 1.569(4), B2–C2 1.564(4), B2–Br1 2.009(3); C1–B1–B2 129.6(2), B2–B1–N1 119.8(2), N1–B1–C1 110.0(2), B1–B2–Br1 121.6(2), Br1–B2–C2 110.8(2), C2–B2–B1 127.6(2). Die Verdrehung ( $\beta$ ) der NHC-Ebenen zueinander beträgt 55.5°, 76.4°, 85.5°, 88.6° bzw. 86.1° (**154**, **155**, **156**, **157**, **158**). Die Verdrehung ( $\gamma$ ) der Pyridin-Ebene zur B<sub>2</sub>Br-Bindungsebene beträgt 39.1°, 44.6°, 45.6°, 50.3° bzw. 61.6° (**154**, **155**, **156**, **157**, **158**). Die Festkörperstruktur von **158** wurde ebenfalls von Dr. Wei Lu ermittelt.<sup>[322]</sup>

Erneut lassen kaum Unterschiede zwischen den einzelnen Verbindungen feststellen, wobei die durchschnittliche B–N-Bindungslänge 1.552 Å beträgt und am ehesten mit den B–N-Bindungen von strukturell entfernt verwandten Diboran(5)-Verbindungen ( $\varnothing$  1.606 Å) Diboranen(6) ( $\varnothing$  1.650 Å), Diaminodiborenen ( $\varnothing$  1.491 Å) oder polycyclischen Borazinen ( $\varnothing$  1.433 Å) vergleichbar ist.<sup>[236,323-325]</sup> Innerhalb der Ringsysteme werden kaum Unterschiede zwischen den an die B=B-Doppelbindung gebundenen freiem Pyridin- bzw. DMAP-Substituenten und freien Pyridin bzw. DMAP beobachtet.<sup>[326-327]</sup> Es lässt sich also kein bedeutender Einfluss des Boratoms auf die Strukturparameter der Ringsysteme nachweisen.

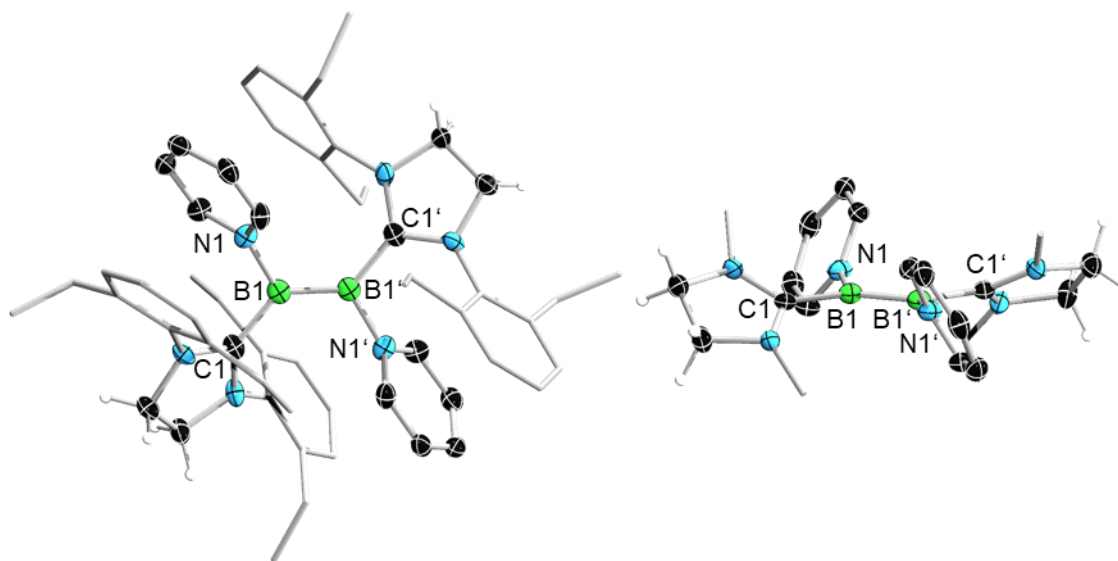


Abbildung 46: Molekülstruktur von  $[B_2(py)_2(SIDep)_2][2Br]$  (**159**, links: Seitenansicht; rechts: Blick seitlich auf die B=B-Bindungsachse; das Gerüst der Dep-Substituenten ist nicht abgebildet) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Lösungsmittel, die zwei Bromid-Anionen und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Senkrecht auf der zentralen B=B-Einheit liegt eine zweizählige Rotationsachse ( $-x, y, 0.5-z$ ), die beide Molekülhälften aufeinander abbildet. Symmetrie generierte Atome sind mit ' gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.593(4), B1–B1' 1.576(4), B1'–C1' 1.593(4), B1–N1 1.560(5), B1'–N1' 1.560(5); C1–B1–N1 110.6(2), N1–B1–B1' 120.2(3), B1'–B1–C1 129.0(3), B1–B1'–C1' 129.0(3), C1'–B1'–N1' 110.6(2), N1'–B1'–B1 120.2(3). Die Verdrehung ( $\beta$ ) der NHC-Ebenen zueinander beträgt 63.8°. Die Verdrehung ( $\gamma$ ) der Pyridin-Ebene zur  $B_2Br$ -Bindungsebene beträgt 62.1°.

Unter Berücksichtigung aller Bindungsparameter können **154–162** klar als Diborene klassifiziert werden, was Rückschlüsse auf die Ladungsverteilung innerhalb der Moleküle zulässt. Vermutlich liegt die positive Ladung maßgeblich auf den Pyridin- bzw. DMAP-Substituenten und nicht auf der zentralen B=B-Einheit, da wesentliche Bindungslängen nahezu identisch zu den neutralen Diborenen sind. Zwar kann durch den kleinen Diederwinkel  $\gamma$  prinzipiell ein gewisses Maß an Kommunikation zwischen den heteroaromatischen  $\pi$ -Systemen und dem der  $B_2$ -Einheit erfolgen, jedoch lässt sich keine signifikante B=B-Bindungselongation feststellen, die für das Abfließen von Elektronendichte aus dem HOMO der

B=B-Bindung sprechen würde. Das Dikation **159** ist somit ein seltenes Beispiel für Verbindungen, die auf Grundlage ihrer Eigenschaften als Diborene zu klassifizieren sind und eine ausgeprägte Widerstandsfähigkeit gegenüber von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff besitzen.<sup>[328]</sup>

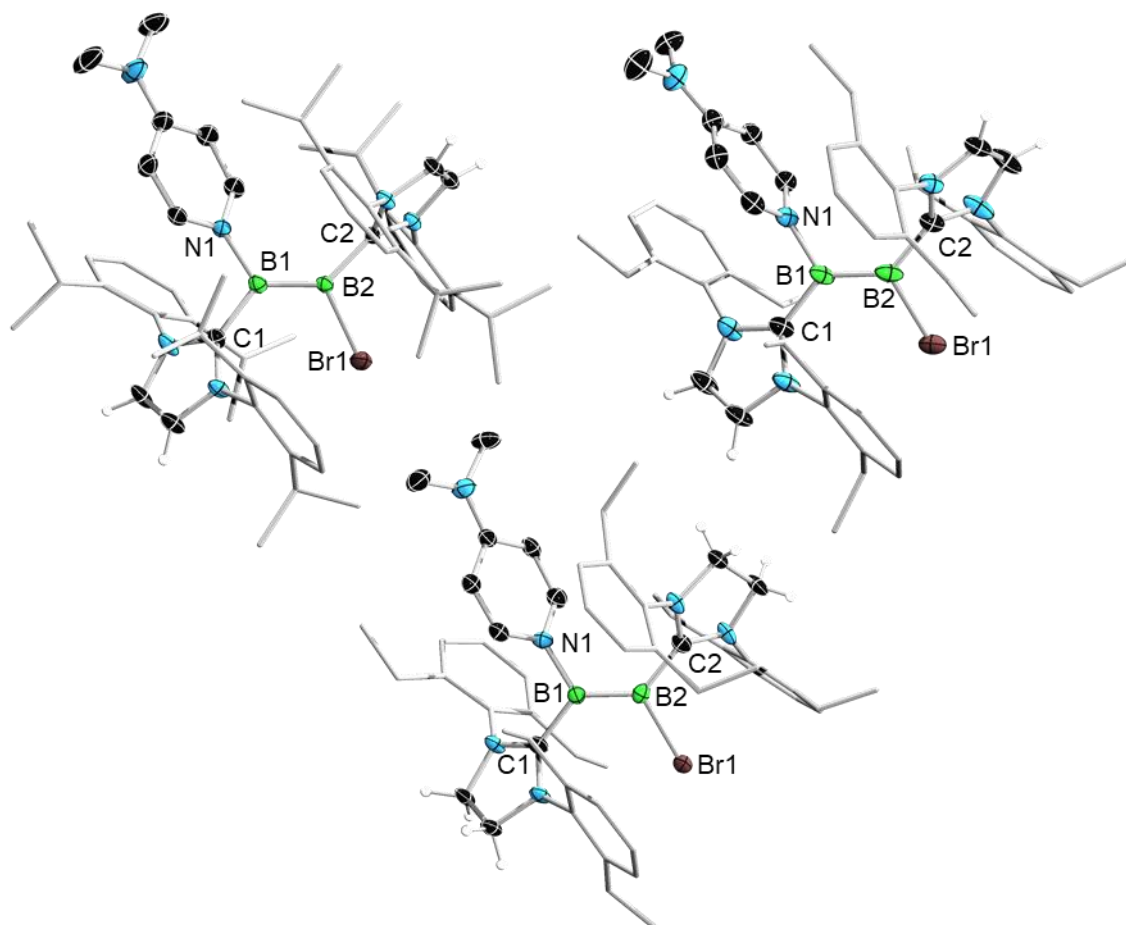


Abbildung 47: Molekülstrukturen von  $[B_2Br(DMAP)(IDip)_2][Br]$  (**160**, oben links),  $[B_2Br(DMAP)(IDep)_2][Br]$  (**161**, oben rechts) und  $[B_2Br(DMAP)(SIDep)_2][Br]$  (**162**, unten, Mitte) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Lösungsmittel das Bromid-Anion sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **160**: B1–C1 1.575(5), B1–B2 1.565(6), B1–N1 1.550(5), B2–C2 1.591(5), B2–Br1 2.010(4); C1–B1–B2 126.7(3), B2–B1–N1 121.9(3), N1–B1–C1 110.2(3), B1–B2–Br1 116.2(3), Br1–B2–C2 110.0(2), C2–B2–B1 133.7(3); für **161**: B1–C1 1.557(7), B1–N1 1.571(6), B1–B2 1.562(9), B2–Br1 2.028(5), B2–C2 1.570(8); C1–B1–N1 111.0(4), N1–B1–B2 120.0(4), B2–B1–C1 128.0(4), Br1–B2–B1 120.1(3), B1–B2–C2 129.8(4), C2–B2–Br1 110.1(3); für **162**: B1–C1 1.56(1), B1–B2 1.58(1), B1–N1 1.570(9), B2–C2 1.58(1), B2–Br1 2.035(5); C1–B1–B2 127.7(5), B2–B1–N1 120.4(5), N1–B1–C1 110.9(5), B1–B2–Br1 118.9(4), Br1–B2–C2 111.5(4), C2–B2–B1 129.5(5). Die Verdrehung ( $\beta$ ) der NHC-Ebenen zueinander beträgt 67.9°, 89.6° bzw. 88.6° (**160**, **161** und **162**). Die Verdrehung ( $\gamma$ ) der DMAP-Ebene zur  $B_2Br$ -Bindungsebene beträgt 50.1°, 72.0° bzw. 49.7° (**160**, **161** und **162**).

Die weiterführende Charakterisierung von **154–162** durch UV/Vis-Spektroskopie erfolgte in DCM bei Raumtemperatur. Eine Auswahl verschiedener UV/Vis-Spektren ist in Abbildung 48 dargestellt. Die Zusammenfassung der ermittelten Absorptionsmaxima ist in Tabelle 21 aufgeführt. Ein ausgeprägtes Charakteristikum aller Verbindungen ist die intensive, Blau- bis

Violettfrabung. Diese Farbgebung wird durch eine dominante Hauptabsorption ( $\lambda_{\max}$ ) im grün-gelben Bereich des sichtbaren Spektrums verursacht, wobei, je nach verwendetem NHC und heterocyclischen Aromaten, bis zu 2 weitere Nebenabsorptionen ( $\lambda^1$  und  $\lambda^2$ ) nachweisbar sind (vgl. Tabelle 21). Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **21**–**124** und **125**–**128** wird somit eine starke Blauverschiebung der Hauptabsorptionsbanden beobachtet.<sup>[49,127,217]</sup> Besonders deutlich ist dies beim Vergleich von **123** ( $\lambda_{\max} = 666$  nm) mit **155** ( $\lambda_{\max} = 591$  nm) (Abbildung 48, oben links) und **125** ( $\lambda_{\max} = 684$  nm) mit **159** ( $\lambda_{\max} = 530$  nm) (Abbildung 48, oben rechts) ersichtlich. Die einzigen literaturbekannten Vertreter der asymmetrischen Diborene, die mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht wurden, weisen demgegenüber Absorptionsbanden bei 545 nm und 406 nm (**46**) sowie 411 nm und 330 nm (**49a**) bzw. 423 nm (**49b**) auf, sind also als dunkelviolette bzw. dunkelrote Verbindungen zu charakterisieren.<sup>[24,26]</sup>

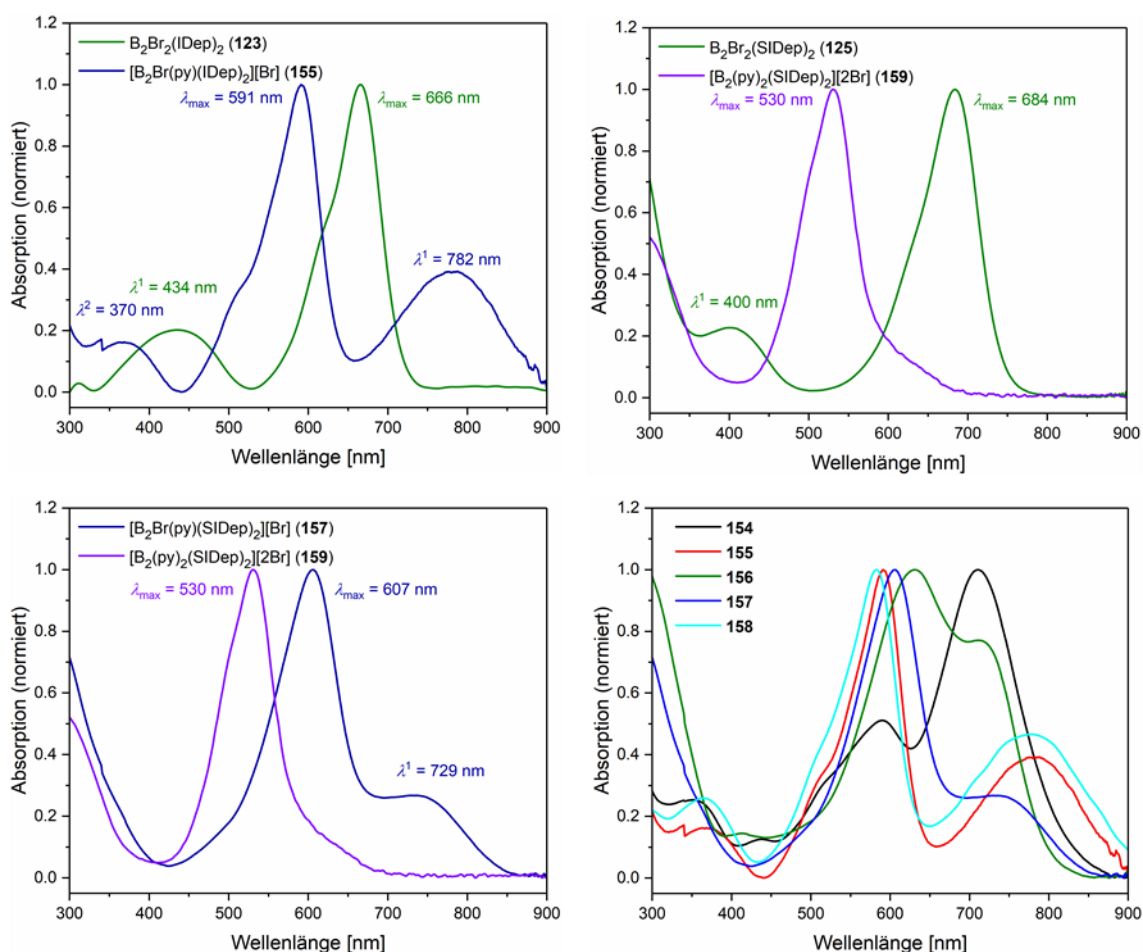


Abbildung 48: Normierte UV/Vis-Spektren von **123**, **155** (oben links); **125**, **159** (oben rechts); **157**, **159** (unten links) und **154**–**158** (unten rechts) in DCM bei Raumtemperatur.



Tabelle 21: Ermittelte Absorptionsmaxima in [nm] von **154–162** in DCM bei Raumtemperatur.

Substanz	<b>154</b> (IDip)	<b>155</b> (IDep)	<b>156</b> (SIDip)	<b>157</b> (SIDep)	<b>158</b> (IMes)	<b>159</b> (SIDep)	<b>160</b> (IDip)	<b>161</b> (IDep)	<b>162</b> (SIDep)
$\lambda_{\max}$	710	591	631	607	582	530	629	614	626
$\lambda^1$	589	782	711	729	778	-	-	387	-
$\lambda^2$	352	370	-	-	365	-	-	-	-

Generell lassen sich viele spektroskopische Gemeinsamkeiten innerhalb der jeweiligen Substanzklasse (Pyridin- bzw. DMAP-Substitution) nachweisen. So wird beispielsweise für **155** und **158** ein ähnliches Absorptionsspektrum beobachtet, wobei sich vergleichbare Parallelen zwischen **160** und **162** nachweisen lassen. Auffällig ist, dass alle Diborenkationen mit ungesättigtem NHC als stabilisierende Lewis-Base insgesamt 3 dominante und breite Absorptionen besitzen, während die gesättigten Analoga nur 2 Banden aufweisen. Starke Unterschiede zeigen sich beim Vergleich zwischen den Substanzen mit unterschiedlicher Anzahl oder Art der heteroaromatischen Stickstoffbase. So weist **159**, das als dunkelviolette Substanz wahrgenommen wird, von allen Verbindungen nur eine einzelne Absorption auf, die zugleich die stärkste Blauverschiebung besitzt (Abbildung 48, unten links). Die DMAP-substituierten Vertreter zeigen im Vergleich zu den Pyridinanaloga tendenziell bathochrom verschobene Absorptionsmaxima und wirken deshalb dunkelblau. Maßgeblich für diese Effekte verantwortlich ist vermutlich die Art der heteroaromatischen Stickstoffbase, wobei elektronenreichere Vertreter eine stärkere Rotverschiebung verursachen. Im Umkehrschluss wird durch elektronenarme Basen eher eine Blauverschiebung induziert, die umso ausgeprägter ist, je mehr dieser Substituenten an die zentrale B<sub>2</sub>-Einheit gebunden sind. Analog zu den bereits diskutierten Radikalkationen **138** bis **143** (siehe Kapitel 2.2.3), zeichnet sich zudem ein vergleichbarer Trend für die Pyridin-substituierten Diborenkationen **154–158** ab, demnach korreliert die Hauptabsorption in Lösung zu einem gewissen Teil mit den Strukturparametern im Festkörper (vgl. Tabelle 20). So weist Verbindung **154** von allen Pyridin-substituierten Vertretern die Hauptabsorption auf, die am weitesten im niederfrequenten Bereich des Spektrums liegt (Abbildung 48, unten rechts). Des Weiteren wird eine sukzessive Verschiebung des Absorptionsmaximums von **154** über **157** zu **158** beobachtet. Es liegt deswegen die Vermutung nahe, dass zwei Faktoren maßgeblich für die Befunde verantwortlich sind: primär die Winkel  $\beta$  und  $\gamma$  und sekundär der sterische Anspruch der N-heterocyclischen Carbene. Von allen Vertretern dieser Substanzklasse weist **154** die kleinsten Diederwinkel  $\beta$  und  $\gamma$  und den größten sterischen Anspruch auf, wobei die Verhältnisse für **158** genau gegensätzlich sind.

Im Rahmen weiterführender Untersuchungen wurden ebenfalls quantenchemische Rechnungen auf B3LYP/6-311G(d,p) sowie (TD)-DFT-Rechnungen auf CAM-B3LYP/6-311G(d,p) und

$\omega$ B97XD/6-311G(d,p) Niveau durchgeführt. Bei allen Pyridin-substituierten Vertretern **154–158** wird die Absorption im niederenergetischen Bereich des Spektrums maßgeblich durch einen HOMO→LUMO-Übergang verursacht, wobei das HOMO hauptsächlich auf der B=B-Doppelbindung lokalisiert ist und das LUMO die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf den Pyridinsubstituenten besitzt. Dieser Umstand ist exemplarisch an **157** ersichtlich und in Abbildung 49 links dargestellt. Die höherenergetische Absorption ist im Gegensatz dazu nur durch einen HOMO→LUMO+1-Übergang charakterisiert, mit der größten Aufenthaltswahrscheinlichkeit des LUMO+1 auf der B–C-Bindung. Aufgrund der unterschiedlichen energetischen Lage der Grenzorbitale lässt sich so die unterschiedliche Absorption von **154–158** leicht erklären. Für **159** wird eine ähnliche Situation nachgewiesen (Abbildung 49, rechts), wobei das dominante Absorptionsmaximum durch HOMO→LUMO+n ( $n = 0,1$ ) Übergänge verursacht wird und die Lokalisation und Ausdehnung der Grenzorbitale vergleichbar zu den einfach Pyridin-substituierten Vertretern ist. Deutlich anders fällt hingegen die Form des LUMO im Falle der DMAP-substituierten Analoga aus, wie es exemplarisch am Beispiel **162** in Abbildung 49 Mitte dargestellt ist.

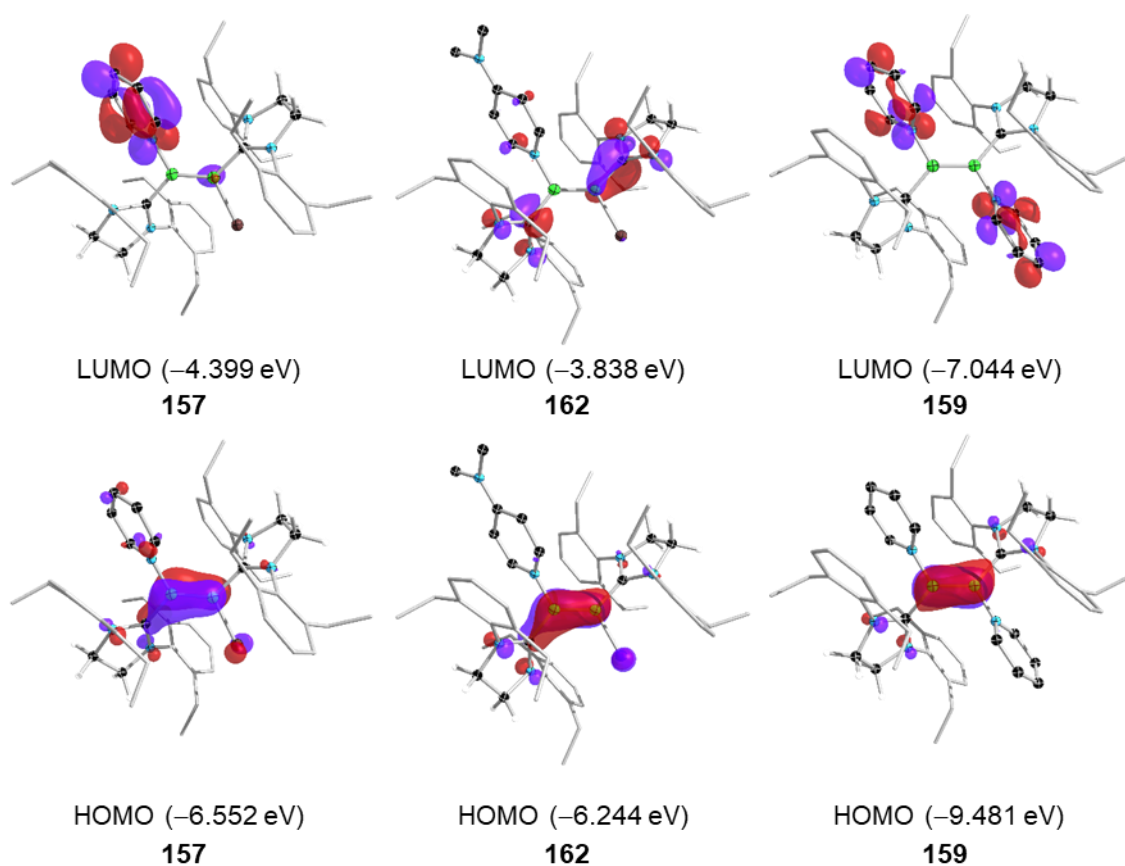


Abbildung 49: Berechnete Grenzorbitale von **157** (links), **162** (Mitte) und **159** (rechts) auf B3LYP/6-311G(d,p) Niveau.

Bedingt durch die geringe Anzahl an literaturbekannten asymmetrischen Diborenen ist die genauere Charakterisierung der UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften dieser Substanzklasse *bis dato* wenig ausgeprägt. Das einzige Beispiel ist hier aus der Arbeitsgruppe um *Kinjo* zu nennen, wobei vergleichbare quantenchemische Rechnungen für **46** ebenfalls HOMO→LUMO+n ( $n = 0,2$ ) Übergänge nahelegen.<sup>[26]</sup> Wegen des ionischen Aufbaus und der möglichen Delokalisation der positiven Ladung innerhalb der Moleküle wurden ebenfalls UV/Vis-Spektren in Lösungsmitteln mit unterschiedlicher relativer Dielektrizitätskonstante aufgenommen. Vor allem die breite Absorption im niederenergetischen Bereich des sichtbaren Spektrums könnte auf eine mögliche Charge-Transfer-Bande hindeuten,<sup>[329]</sup> bei der sich das Dipolmoment stark ändert und deswegen eine deutliche Abhängigkeit vom umgebenden Medium vorhanden ist. Bedingt durch die geringe Löslichkeit der Kationen in apolaren Solventien wurden THF ( $\epsilon_r = 7.39$ ) und DCM ( $\epsilon_r = 8.47$ ) als geeignete Lösungsmittel ausgewählt.<sup>[330-331]</sup> Für alle untersuchten Diborenkationen **154–157** wurde ein entsprechender Effekt nachgewiesen (Abbildung 50). Im Falle von **155** wird die niederenergetische Absorption stark beeinflusst, wobei ein Unterschied von 54 nm zwischen THF und DCM nachweisbar ist. Demgegenüber wird der Rest des Spektrums vom Lösungsmittel nahezu nicht beeinflusst (Abbildung 50, rechts). Wesentlich geringer fällt hingegen der Einfluss bei **154** aus, wobei nur ein geringer Unterschied von 14 nm nachweisbar ist (Abbildung 50, links). Unter Berücksichtigung der theoretischen Untersuchungen liegt die Vermutung nahe, dass ein Ladungstransfer von der B=B-Bindung auf einen Pyridin bzw. DMAP-Substituenten für die Absorption im roten Bereich des Spektrums verantwortlich ist, wobei der genaue Grund für die beobachteten Befunde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurde.

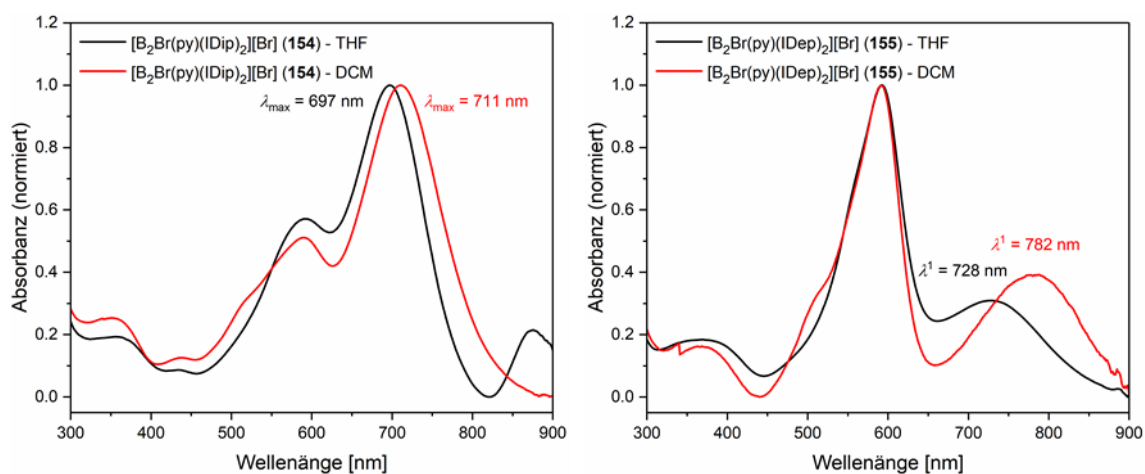


Abbildung 50: Normierte UV/Vis-Spektren von **154** (links) und **155** (rechts) jeweils in THF und DCM bei Raumtemperatur.

Neben der Charakterisierung der Diborenkationen durch UV/Vis-Spektroskopie war die Untersuchung des Redoxverhaltens dieser Substanzklassen ebenfalls von Interesse. Die Zusammenfassung aller ermittelten Redoxpotentiale von **154** bis **162** ist in Tabelle 22 gegeben.

Tabelle 22: Zusammenfassung der ermittelten Redoxpotentiale in [V] von **154** bis **162** referenziert auf das Redoxpaar Fc/Fc<sup>+</sup>.

Substanz	<b>154</b> (IDip)	<b>155</b> (IDep)	<b>156</b> (SIDip)	<b>157</b> (SIDep)	<b>158</b> (IMes)	<b>159</b> (SIDep)	<b>160</b> (IDip)	<b>161</b> (IDep)	<b>162</b> (SIDep)
$E_{1/2}$	-1.30	-2.30	-0.62	-2.20	-	-1.74 -2.01	-0.48	-0.85	-0.75
$E_{pa}$	-0.62	-0.67	0.19	-0.54	0.27	0.17	0.60	0.53	0.30
$E_{pk}^1$	-2.10	-2.10	-2.10	-2.50	-2.40	-	-1.22	-	-
$E_{pk}^2$	-2.30	-2.60	-2.60	-	-	-	-	-	-

Für alle Verbindungen wird ein teilweise komplexes Cyclovoltammogramm ermittelt, das mehrere reversible und irreversible Redoxereignisse aufweisen kann, welche an dieser Stelle jedoch nicht in aller Breite diskutiert werden sollen. Auffällig ist, dass für die Pyridin- und DMAP-substituierten Diborene vergleichbare Cyclovoltammogramme ermittelt werden, wobei die Potentiale der DMAP-Vertreter tendenziell bei höheren Spannungen zu finden sind. Deutliche Unterschiede werden exemplarisch beim Vergleich von **155** oder **159** mit den Ausgangsverbindungen **123** bzw. **125**, beobachtet (Abbildung 51). So weist **155** ein reversibles Redoxereignis bei einem Potential von  $E_{1/2} = -2.30$  V auf, das somit um 1 V bei niedrigeren Spannungen liegt als die vergleichbare Welle des Startmaterials ( $E_{1/2} = -1.30$  V) und womöglich die reversible Redoxreaktion der B=B-Doppelbindung oder den reversiblen Elektronentransfer auf den positiv geladenen Pyridinsubstituenten darstellen könnte (Abbildung 51, links).

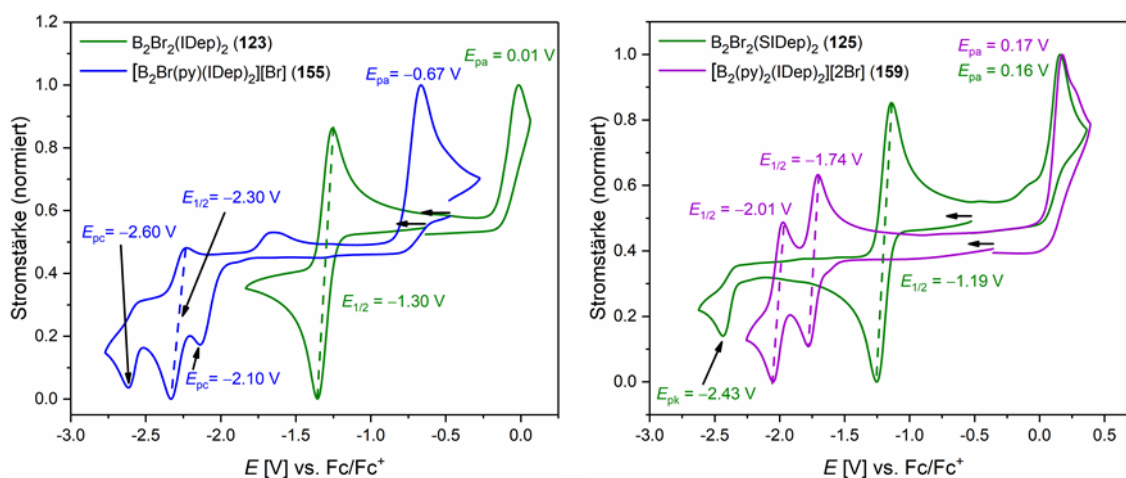


Abbildung 51: Normierte Cyclovoltammogramme der Diborene **123**, **155** (links); **125**, **159** (rechts) in THF oder DCM als Lösungsmittel, [nBu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] als Leitsalz und mit einer Scangeschwindigkeit von 250 mV/s; referenziert auf das Redoxpaar Fc/Fc<sup>+</sup>.

Diese reversible Redoxwelle ist bei **154–157** nachweisbar, wobei sich die Potentiale für die Ereignisse teilweise deutlich voneinander unterscheiden (vgl. Tabelle 22). Des Weiteren lassen sich für **154–158** ebenfalls ein oder zwei ausgeprägte irreversible Reduktionen im stark negativen Potentialbereich bzw. stets eine dominante irreversible Oxidation bei positiveren Spannungen beobachten. Im Falle von **155** sind diese Redoxwellen bei  $E_{pk} = -2.60$  V und  $E_{pk} = -2.60$  V sowie bei  $E_{pa} = -0.67$  V nachweisbar. Die beiden erstgenannten Reduktionen könnten womöglich die reduktive Abstraktion eines Bromid-Anions bzw. des Pyridins darstellen. Die irreversible Oxidation hingegen stellt vermutlich erneut nur die ungerichtete Zersetzung der Spezies dar, welche durch die kationische Natur der Verbindung bei negativerem Potential, als die gleiche Redoxwelle der Ausgangsverbindung ( $E_{pa} = 0.01$  V) nachgewiesen wird.<sup>[136]</sup> Deutlich anders gestaltet sich das Cyclovoltammogramm des Diborendikations **159** (Abbildung 51, rechts). Bei negativem Potential werden hier nur zwei vollständig reversible Redoxwellen mit  $E_{1/2} = -2.01$  V und  $E_{1/2} = -1.74$  V beobachtet, die im Vergleich zum Startmaterial **125** bei negativeren Spannungen detektiert werden. Beide Wellen könnten die reversible Elektronenaufnahme bzw. -abgabe der kationischen Pyridinsubstituenten, oder eine doppelte Redoxaktivität der B=B-Doppelbindung darstellen. Eine genaue Zuordnung dieser reversiblen Ereignisse zu einer definierten Redoxreaktion konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen. Interessanterweise ist die irreversible Oxidation von **159** ( $E_{pa} = 0.17$  V) bei identischem Potential wie für **125** ( $E_{pa} = 0.16$  V) nachweisbar. Trotz der stark positiven Ladung im Molekül wird das Potential der ungerichteten oxidativen Zersetzung augenscheinlich nicht beeinflusst.

Genauere Einblicke in die Bindungssituation von **159** konnten durch Schwingungsspektroskopie und Berechnung der B=B-Kraftkonstante erhalten werden. Das zugehörige IR- und Raman-Spektrum ist in Abbildung 52 dargestellt.

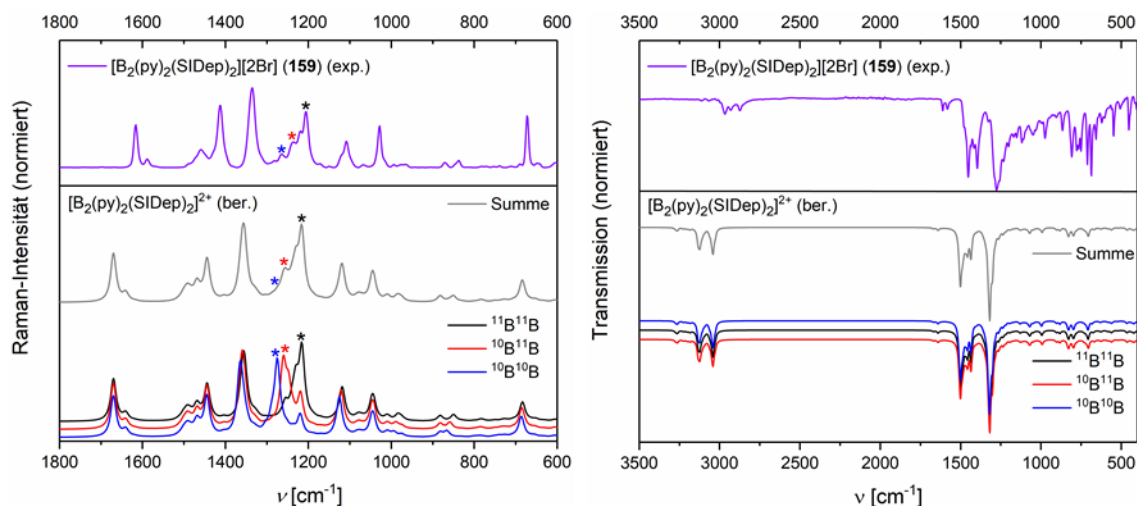


Abbildung 52: Vergleich der experimentell ermittelten Raman- (links) und IR-Spektren (rechts) von **159** mit den errechneten Werten auf B3LYP/Def2SVP Niveau.

Die Abschätzung der Bindungssituation über die Bindungsstärke wurde bereits mehrfach in der Literatur angewendet, um homoatomare Bindungen zwischen Hauptgruppenelementen näher zu charakterisieren und erlaubt die Einordnung der Bindungsverhältnisse von **159** in diesen Kontext.<sup>[332-339]</sup> Bedingt durch die natürliche Isotopenverteilung zwischen  $^{11}\text{B}$  (~80%) und  $^{10}\text{B}$  (~20%) wird eine Wahrscheinlichkeit von 64% für zwei benachbarte  $^{11}\text{B}$ -Kerne in der  $\text{B}_2$ -Einheit, 32% für einen  $^{11}\text{B}$ - und  $^{10}\text{B}$ -Atom und 4% für zwei  $^{10}\text{B}$ -Atome erhalten.<sup>[216]</sup> Diese charakteristische Verteilung kann in den Schwingungsspektren nachgewiesen werden, wobei der relevante Ausschnitt des Raman-Spektrums in Abbildung 52, links dargestellt ist. So wird die dominante  $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Streckschwingung bei  $1205\text{ cm}^{-1}$  beobachtet und die zugehörigen isotopologen Schwingungen bei  $1235\text{ cm}^{-1}$  ( $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ ) bzw.  $1264\text{ cm}^{-1}$  ( $^{10}\text{B}/^{10}\text{B}$ ). Der Vergleich mit den errechneten Resonanzen auf B3LYP/Def2SVP Niveau ( $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ :  $1216\text{ cm}^{-1}$ ;  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ :  $1259\text{ cm}^{-1}$ ;  $^{10}\text{B}/^{10}\text{B}$ :  $1275\text{ cm}^{-1}$ ) zeigt gute Übereinstimmung. Die zugehörigen B–N-Streckschwingungen konnten jedoch nicht im IR-Spektrum nachgewiesen werden, da sie als schwache Signale mit den erwarteten  $1123\text{ cm}^{-1}$  im Fingerprintbereich liegen und von zahlreichen anderen Valenz- und Deformationsschwingungen überlagert werden. Über Gleichung 3 ist es möglich, durch Approximation der B=B-Streckschwingung als einfachen harmonischen Oszillator, die experimentell bestimmten Schwingungsfrequenzen ( $\bar{\nu}$ ) mit der Kraftkonstanten ( $k$ ) der B=B-Bindung, der Lichtgeschwindigkeit  $c$  und den Atommassen ( $m_A$  bzw.  $m_B$ ) zu verbinden.<sup>[329]</sup>

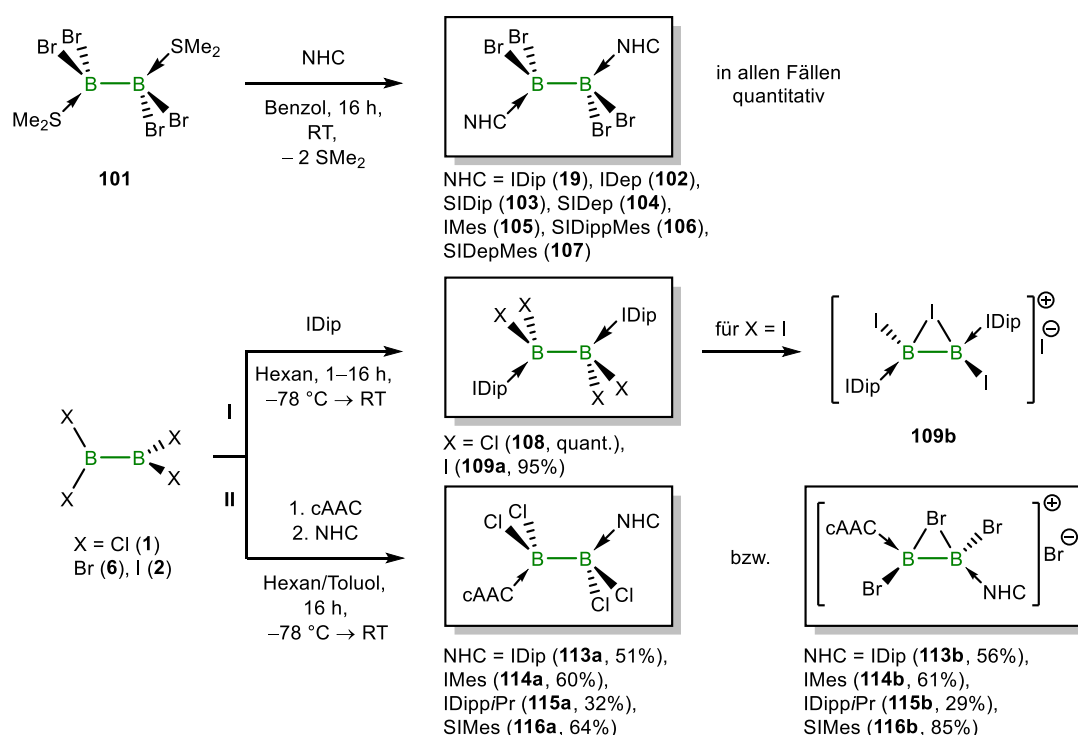
$$k = (\bar{\nu}2\pi c)^2 \times \left( \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \right) \quad (3)$$

Auf diese Weise kann die Kraftkonstante für **159** mit  $\sim 470$  N/m bestimmt werden, die gute Übereinstimmung zur berechneten Bindungsstärke (496 N/m) zeigt. Beim direkten Vergleich mit dem neutralen Diboren **125** werden nahezu identische Werte erhalten (experimentell: 465 N/m; berechnet: 494 N/m), weswegen erneut davon ausgegangen werden muss, dass die positiven Ladungen auf den Pyridinsubstituenten lokalisiert sind und nicht auf der B=B-Doppelbindung. Naturgemäß fällt die Bindungsstärke in **125** bzw. **159** deutlich geringer aus als die des Diborins **20** (850 N/m), jedoch stärker als die von anderen E–E-Mehrfachbindungen der schwereren Hauptgruppenelemente.<sup>[216]</sup> Exemplarisch weisen die literaturbekannten 1,2-Dihydrodisilene (263 bzw. 272 N/m), *trans*-Dimethyldisilene (183 bzw. 195 N/m), Diphosphene (339 N/m) oder ein *trans-bent* Digermin (342 N/m) wesentlich geringere Bindungsstärken auf.<sup>[332-333,338,340-341]</sup>

In weiterführenden Studien wurde ebenfalls die Folgereaktivität dieser neuen Substanzklasse untersucht. Exemplarisch bildete sich so bei der Reaktion von **155** mit S<sub>8</sub> vermutlich das bereits bekannte Diborathiiran **145**, wohingegen bei der Umsetzung mit H<sub>2</sub> neue <sup>11</sup>B-NMR-Signale mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 8.3$  und 1.2 ppm nachgewiesen wurden. Im Gegensatz dazu konnte mit CO<sub>2</sub>, MeLi oder KC<sub>8</sub> nur die ungerichtete Zersetzung von **155** beobachtet werden. Komplexierungsversuche von **154**, **156** und **159** mit CuCl scheiterten ebenso, wie Versuche für **156** oder **157**, das Bromidanion gegen BAr<sup>Cl</sup> (BAr<sup>Cl</sup> = Tetrakis(3,5-dichlorphenyl)borat) auszutauschen. Ferner konnte bei der Umsetzung des doppelten Kations **159** mit CO<sub>2</sub>, CO oder *t*BuNC keine Reaktion nachgewiesen oder nur die ungerichtete Zersetzung beobachtet werden.

### III. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte eine Reihe symmetrischer und asymmetrischer Tetrahalogendiboran(4)-Addukte realisiert werden (Schema 37). Die symmetrischen Bromsubstituierten Vertreter **19** und **102–107** waren durch quantitativen Ligandenaustausch der schwach gebundenen Lewis-Base  $\text{SMe}_2$  von **101** zugänglich (Schema 37, oben). Im Falle der IDip-stabilisierten Addukte **108** bzw. **109a/b** gelang die Darstellung in sehr guten Ausbeuten durch direkte Umsetzung von freiem Carben mit den Tetrahalogendiboran(4)-Vorstufen **1** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) bzw. **2** ( $\text{X} = \text{I}$ ) (Schema 37-I). Die asymmetrischen Vertreter **113a–116b** konnten durch sukzessive Adduktbildung ausgehend von **1** bzw. **6** mit cAAC und dem jeweiligen NHC bei tiefen Temperaturen ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) in moderaten bis guten Ausbeuten dargestellt werden (Schema 37-II).

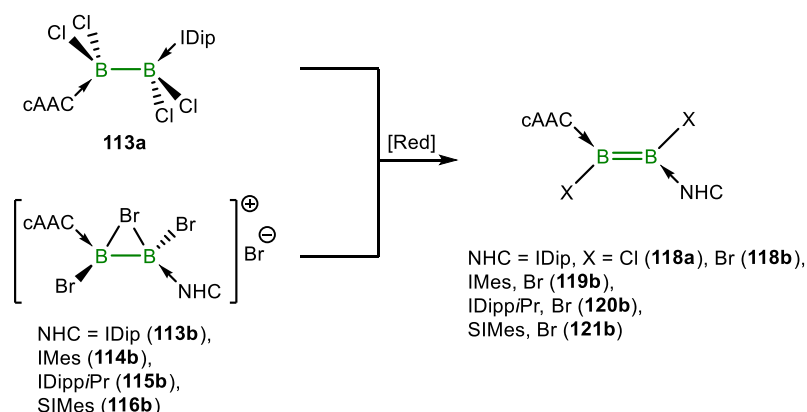


Schema 37: Synthese der symmetrischen und asymmetrischen Tetrahalogendiboran(4)-Bis(Addukte) **19**, **102–109a/b** und **113a–116b**.

Nachfolgende Reduktionsversuche der asymmetrischen Addukte **113a/b** und **114b–116b** waren von mäßigem Erfolg geprägt (Schema 38). Als Reduktionsmittel wurden Alkali- bzw. Erdalkalimetalle, Interkallationsverbindungen und Übergangsmetallkomplexe eingesetzt. Zwar war in allen Fällen eine deutliche Farbänderung beobachtbar, die, zusammen mit den beobachteten Resonanzen in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren, die Synthese von asymmetrischen

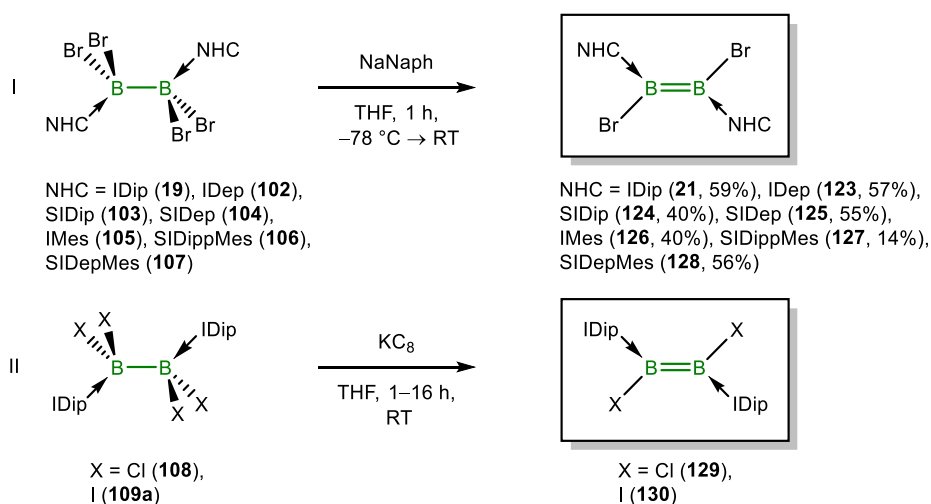


Diborenen nahelegten, jedoch gelang die Isolierung der Diborene nicht. Hierbei gestaltete sich die Abtrennung der gebildeten Nebenprodukte als problematisch.



Schema 38: Reduktionsversuche der asymmetrischen Addukte **113a/b** und **114b–116b** zu den asymmetrischen Diborenen **118a/b** und **119b–121b**.

Deutlich selektiver verliefen hingegen die Reduktionen der symmetrischen Tetrahalogen-diboran(4)-Bis(Addukte) mit NaNaph bei tiefen Temperaturen ( $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (Schema 39-I). Hierbei gelang es, das Portfolio der bereits bekannten Vertreter dieser Substanzklasse zu erweitern. So konnten die Brom-substituierten Diborene **126–128** erstmals vollständig charakterisiert werden. Der Einfluss der Halogenatome auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Diborene wurde ferner an zwei Beispielen der IDip-stabilisierten Diborene **129** und **130** untersucht (Schema 39-II).



Schema 39: Darstellung der NHC-stabilisierten 1,2-Dihalogenodiborene **21**, **123–128** (I) sowie **129** und **130** (II).

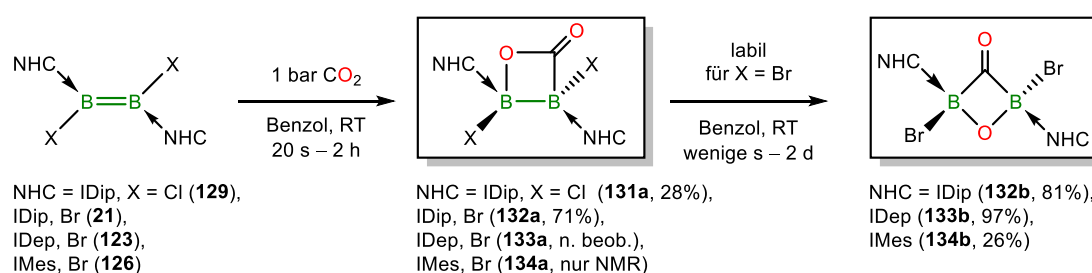
Bei identischem NHC, aber unterschiedlichen Halogenen, konnten die Eigenschaften der Diborene **21**, **129** und **130** näher untersucht und miteinander verglichen werden. Besonders deutlich werden die Redox Eigenschaften der Diborene von der Art des gebundenen Halogens

beeinflusst, wie cyclovoltammetrische Untersuchungen belegen. Alle NHC-stabilisierten 1,2-Dihalogenidiborene konnten ferner anhand ihrer physikalischen Eigenschaften eingeordnet und miteinander verglichen werden (Tabelle 23).

Tabelle 23: Zusammenfassung der NMR-Verschiebungen [ppm], Bindungslängen [Å] und Diederwinkel  $\beta$  [°] der  $\text{CN}_2\text{C}_2$ -NHC-Ebenen zueinander, Absorptionsmaxima [nm], HOMO-LUMO Abstände [eV] und Redoxpotentiale [V] der Diborene **21** und **123–130**.

Diboren	$\delta(^{11}\text{B})$	B–B	B1–C1	B2–C2	$\beta$	$\lambda_{\text{max}}$	$\Delta E_{\text{HOMO/LUMO}}$	$E_{1/2}$
<b>21</b>	20.0	1.546(6)	1.569(6)	1.586(7)	70.5	684	2.26	–1.36
<b>123</b>	22.0	1.516(9)	1.575(8)	1.568(7)	65.3	666	2.30	–1.30
<b>124</b>	26.0	1.574(4)	1.558(3)	1.562(3)	87.5	707	2.07	–1.16
<b>129</b>	26.8	1.568(4)	1.542(3)	1.555(3)	73.4	603	2.19	–1.50
<b>130</b>	6.0	1.550(10)	1.584(8)	1.563(8)	68.1	672	2.32	–1.18
<b>125</b>	24.7	1.554(6)	1.576(7)	1.550(6)	74.9	684	2.24	–1.19
<b>126</b>	21.6	1.550(5)	1.554(3)	1.554(3)	70.7	653	2.33	–1.36
<b>127</b>	25.3	1.553(7)	1.563(6)	1.563(6)	76.2	686	2.13	–1.19
<b>128</b>	24.6	1.563(9)	1.558(8)	1.544(8)	84.7	676	2.22	–1.29

Neben der Synthese und Charakterisierung neuartiger Diborene wurden auch verschiedene Reaktivitätsstudien durchgeführt. So konnten die Diborene **21**, **123**, **126** und **129** mit  $\text{CO}_2$  unter milden Bedingungen umgesetzt werden, wobei verschiedene Reaktionsprodukte nachgewiesen wurden (Schema 40). Der initiale Schritt umfasste in allen Fällen eine [2+2]-Cycloaddition die zu den Dibora- $\beta$ -Lactonen **131a–134a** führte, von denen **131a** und **132a** vollständig charakterisiert werden konnten (Festkörperstruktur von **132a** Abbildung 53, links). Im weiteren Reaktionsverlauf wurden jedoch Isomerisierungsreaktionen von **132a–134a** bei Raumtemperatur beobachtet, wobei die 2,4-Diboraoxetan-3-one **132b–134b** isoliert wurden (Festkörperstruktur von **132b** Abbildung 53, rechts).



Schema 40: Umsetzung von **21**, **123**, **126** und **129** mit  $\text{CO}_2$  zu den Dibora- $\beta$ -Lactonen **131a–134a**. Verbindungen **132a–134a** lagern bei Raumtemperatur zu **132b–134b** um.

Bedingt durch die verhältnismäßig langsame Umsetzung von **21** zu **132a** konnte die [2+2]-Cycloaddition mittels  $^1\text{H}$ -VT-NMR-Spektroskopie verfolgt werden, wobei die Rückgratprotonen der NHCs als selektive Sonde dienten. Eine bemerkenswert hohe Stabilität konnte für **131a** bei Raumtemperatur beobachtet werden, bei der keine Anzeichen einer Umlagerung

nachweisbar waren. Die angefertigten quantenchemischen Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus legen eine höhere Energiebarriere des Schlüsselschrittes der Umlagerungsreaktion für **131a** als für **132a** nahe, womit die Stabilität von **131a** erklärbar ist. Ferner konnten beim Erhitzen von **131a** für 16 Stunden auf 60 °C kurzlebige Intermediate in Form eines Oxoborans und Borylens, die im Laufe der Isomerisierungsreaktion der Dibora- $\beta$ -Lactonen zu den 2,4-Diboraoxetan-3-onen auftreten,  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Hierdurch wurde ein weiteres Indiz gewonnen, dass die Richtigkeit des postulierten Reaktionsmechanismus verdeutlicht.

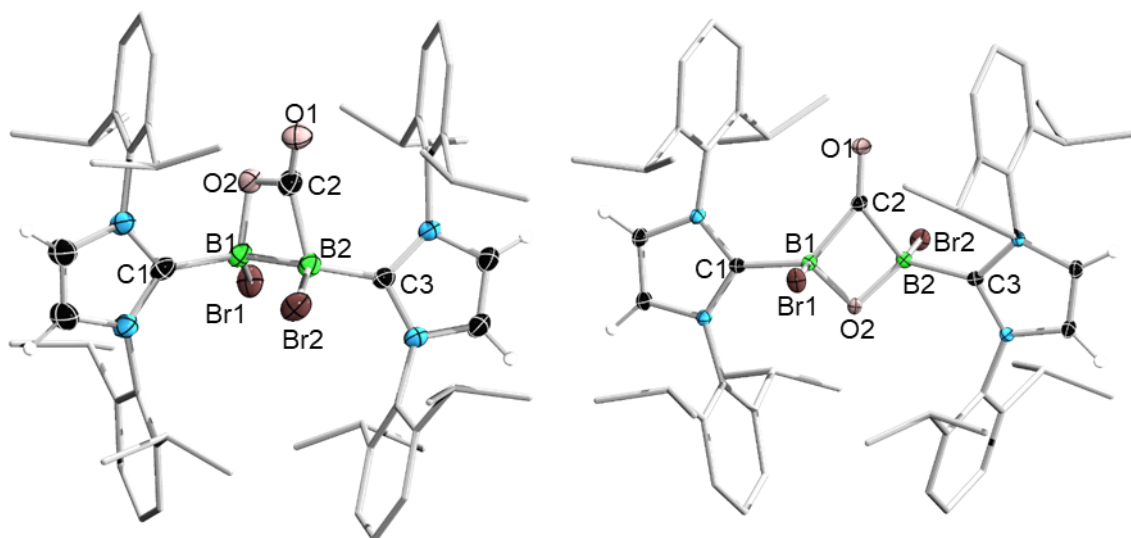
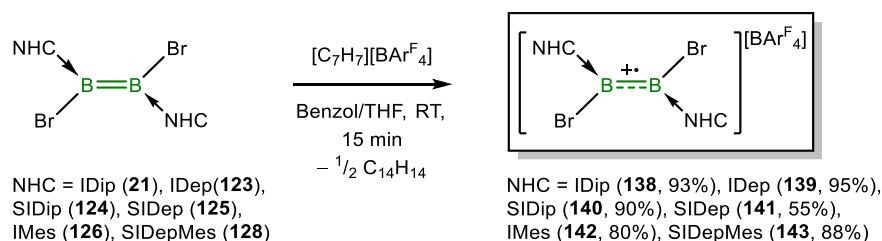


Abbildung 53: Molekülstruktur von **132a** (links) und **132b** (rechts) im Festkörper.

Die reduzierende Wirkung der Diborene konnte mit der Darstellung von Radikalkationen demonstriert werden. Hierbei erfolgte die Umsetzung der Diborene **21**, **123–126** und **128** mit  $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  zu **138–143** in guten bis sehr guten Ausbeuten (Schema 41). Die gebildeten Radikale konnten vollständig charakterisiert werden und sind wegen ihrer Eigenschaften gut mit bereits literaturbekannten Vertretern dieser Substanzklasse vergleichbar.

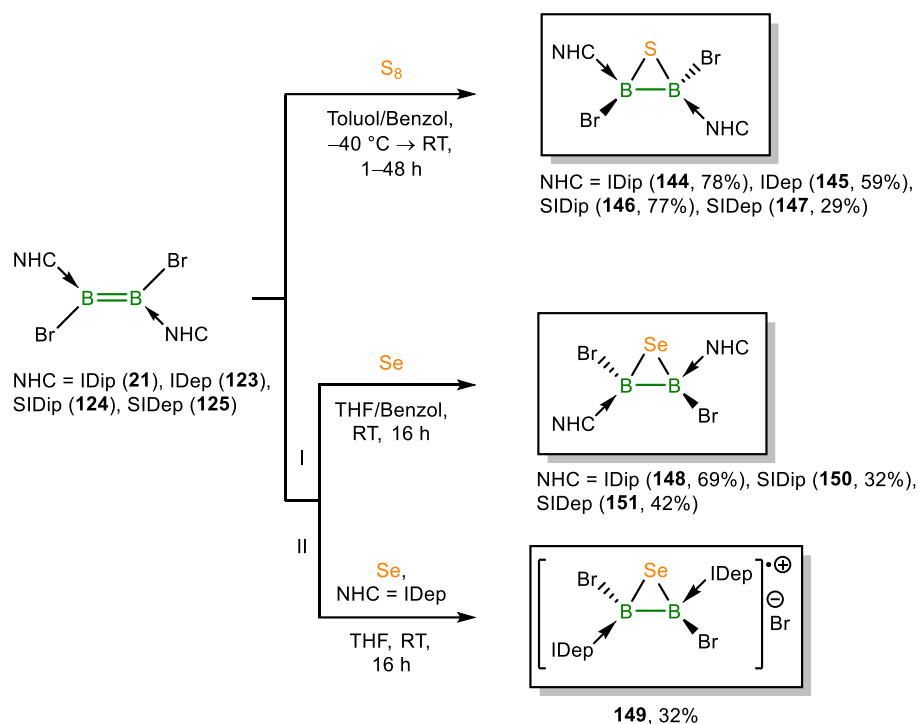


Schema 41: Oxidation der Diborene **21**, **123–126** und **128** mit  $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  zu **138–143**.

Versuche die Radikalkationen durch Umsetzung der Diborene mit  $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BF}_4]$  darzustellen scheiterten an der Zersetzung während der Aufarbeitung, wodurch die Wichtigkeit des schwach

koordinierenden Anions verdeutlicht wird. Entgegen der Erwartungen wurden beim Vergleich der ESR-Spektren der dargestellten Radikalkationen mit bekannten Analoga deutlich unterschiedliche  $g_{\text{iso}}$ -Werte ermittelt, die auf den starken Einfluss der Bromatome zurückzuführen sind. Des Weiteren war es möglich, eine Korrelation zwischen den Strukturparametern in der Festphase und den UV/Vis-Absorptionsmaxima in Lösung nachzuweisen, wonach für diejenigen Radikale die stärkste Blauverschiebung beobachtet wurde, die den größten Diederwinkel  $\alpha$ , zwischen den  $\text{B}_2\text{Br}_2$ -Ebenen und den  $\text{CN}_2\text{C}_2$ -Carbenebenen, aufwiesen.

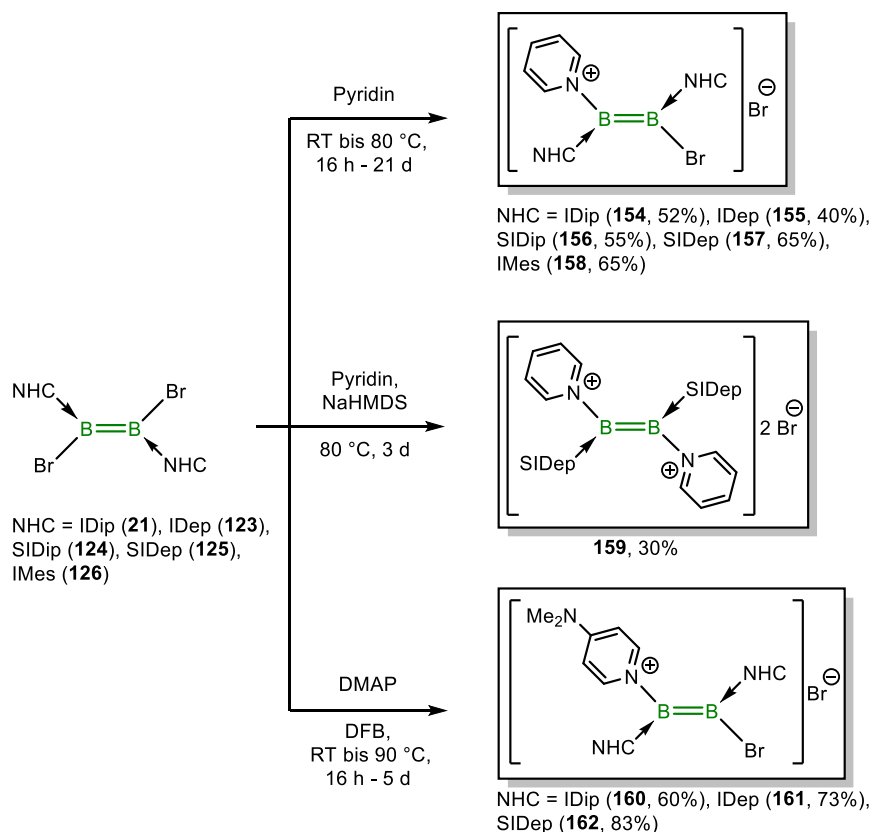
In weiteren Studien wurden die Redoxeigenschaften der Diborene durch Umsetzung von **21** und **123–125** mit elementaren Chalkogenen unter milden Reaktionsbedingungen untersucht. So konnten durch Umsetzung der Diborene mit elementarem Schwefel die Diborathiirane **144–147** in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 42, oben). Trotz eines großen Überschusses an Schwefel wurde aber keine vollständige B–B-Bindungsspaltung beobachtet. Auf analoge Weise wurden die Diboraselenirane **148**, **150** und **151** durch Umsetzung mit rotem Selen in moderaten bis guten Ausbeuten synthetisiert (Schema 42, unten-I). Deutliche Unterschiede zeigten sich aber beim IDep-stabilisierten Diboren **123**, das ein radikalisches Seleniran ausbildete (Schema 42, unten-II). Überschüssiges Selen begünstigt vermutlich eine Folgeoxidation des *in situ* gebildeten Diboraselenirans, die jedoch für die anderen Verbindungen dieser Substanzklasse nicht beobachtbar war. Interessanterweise wurde bei allen Dipp-substituierten Verbindungen (Diborathiirane **144** und **146** sowie Diboraselenirane **148** und **151**) das Fehlen einer Dipp-Gruppe der stabilisierten NHC-Basen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen. Dieser Umstand konnte durch eine eingeschränkte Rotation um die B–C-Bindungsachse mittels  $^1\text{H}$ -VT-NMR-Spektrum aufgeklärt werden, wobei die Rotationsbarriere exemplarisch für **144**  $13.9 \pm 1$  kcal/mol beträgt.



Schema 42: Umsetzung der Diborene **21** und **123–125** mit elementaren Chalkogenen zu den Diborathianen **144–147** (oben), zu den Diboraseleniranen **148, 150** und **151** (unten-I) und zur radikalischen Spezies **149** (unten-II).

Eine bemerkenswerte Reaktivität der 1,2-Dibromdiborene **21** und **123–126** wurde gegenüber heteroaromatischer Stickstoffbasen beobachtet. Mit einem großen Überschuss an Pyridin konnte ein Bromidanion aus den Diborenen verdrängt werden, wodurch die Diborenkationen **154–158** in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten wurden (Schema 43, oben; Festkörperstruktur von **154** in Abbildung 54, links). Die Abtrennung der dabei unvermeidlich gebildeten NHC-Salze gestaltete sich als schwierig, allerdings gelang es, nach einer *in situ* Deprotonierung mit NaHMDS die freien NHCs zu entfernen. Versuche der Derivatisierung mit anderen aromatischen Basen wie 2- bzw. 4-Picolin, Chinolin oder 2,2'-und 4,4'-Bipyridin scheiterten. Erfolgreich konnte DMAP eingesetzt werden, wodurch es möglich war, die Diborenkationen **160–162** in guten bis sehr guten Ausbeuten zu erhalten (Schema 43, unten). Interessanterweise zeigen **154–158** teils deutliche solvatochrome Absorptionseigenschaften in den UV/Vis-Spektren. Im Laufe der Umsetzung von **125** mit Pyridin konnte durch angepasste Reaktionsbedingungen das Dikation **159** in moderaten Ausbeuten isoliert werden (Schema 43, Mitte). Dessen bemerkenswerte Stabilität zeigte sich durch eine ausgeprägte Widerstandsfähigkeit gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit über mehrere Wochen. Weiterführende Untersuchungen der Festkörperstruktur von **159** (Abbildung 54, rechts) zeigen Bindungsparameter, die trotz der ionischen Natur der Verbindung, nur geringfügig von denen des neutralen Diborens **125** abweichen. Mittels Raman-Spektroskopie konnten des Weiteren die B=B-Bindungsstärke

in **159** näher bestimmt werden, die mit einer Kraftkonstante von 470 N/m nahezu identisch zu der des neutralen Dibores (465 N/m) ist, was Rückschlüsse auf die Lokalisierung der positiven Ladungen auf den Pyridinringen zulässt. Aus diesem Grund kann Verbindung **159** als *bis dato* einziges Beispiel eines luft- und feuchtigkeitsstabilen Diborens bezeichnet werden.



Schema 43: Darstellung der Diborenkationen **154–158** (oben), des Diborendikations **159** (mitte) und der Diborenkationen **160–162** (unten) durch Umsetzung der Diborene **21** und **123–126** mit Pyridin bzw. DMAP.

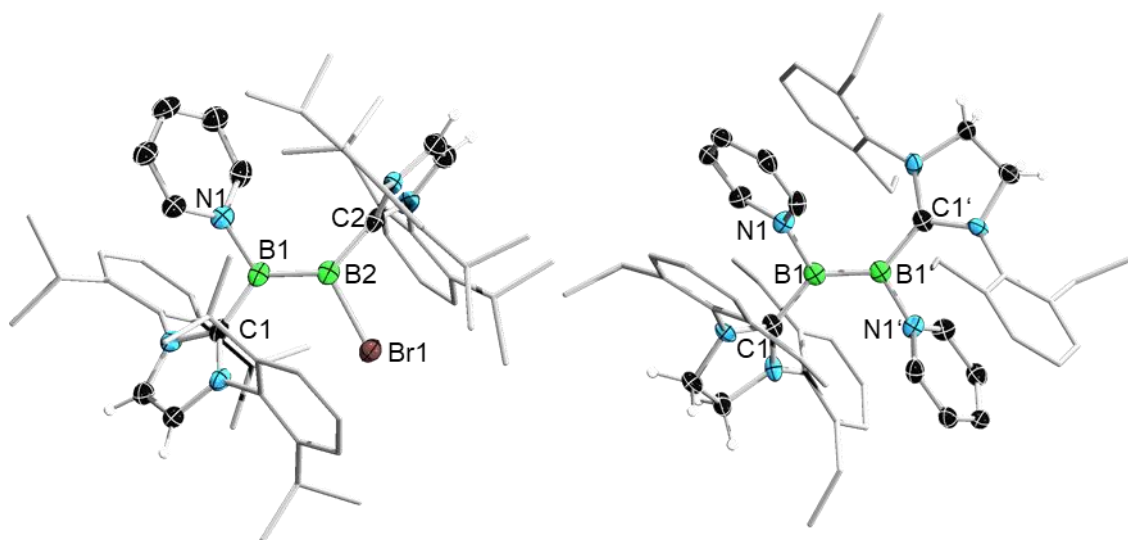
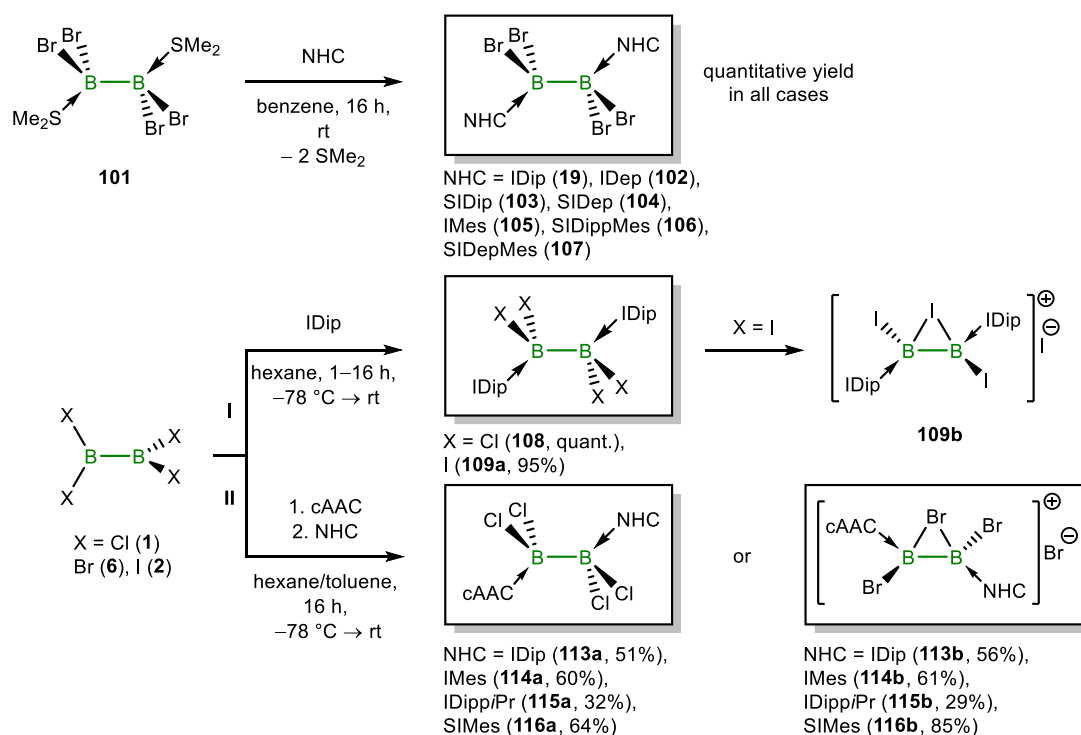


Abbildung 54: Molekülstruktur von **154** (links) und **159** (rechts) im Festkörper.

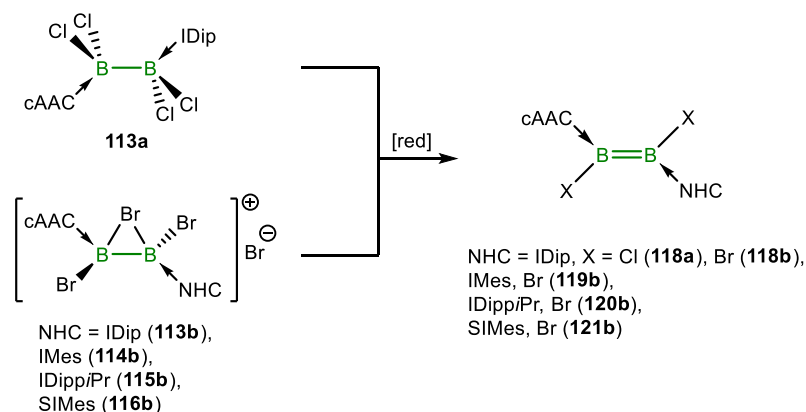
## IV. Summary

Within the scope of this work, a series of symmetrical and unsymmetrical tetrahalodiborane(4) adducts were synthesized (Scheme 1). The symmetrical, bromine-substituted compounds **19** and **102–107** were accessible by quantitative ligand exchange of the weakly-bound Lewis base  $\text{SMe}_2$  in **101** (Scheme 1, top). The IDip-stabilized adducts **108** and **109a/b**, were prepared in excellent yields by direct addition of free carbene to the tetrahalodiborane(4) precursors **1** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ), and **2** ( $\text{X} = \text{I}$ ) (Scheme 1-I), and respectively, the unsymmetrical adducts **113a–116b** could be prepared in moderate to good yields by stepwise addition of cAAC and the corresponding NHC to **1** or **6** at low temperatures ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) (Scheme 1-II).



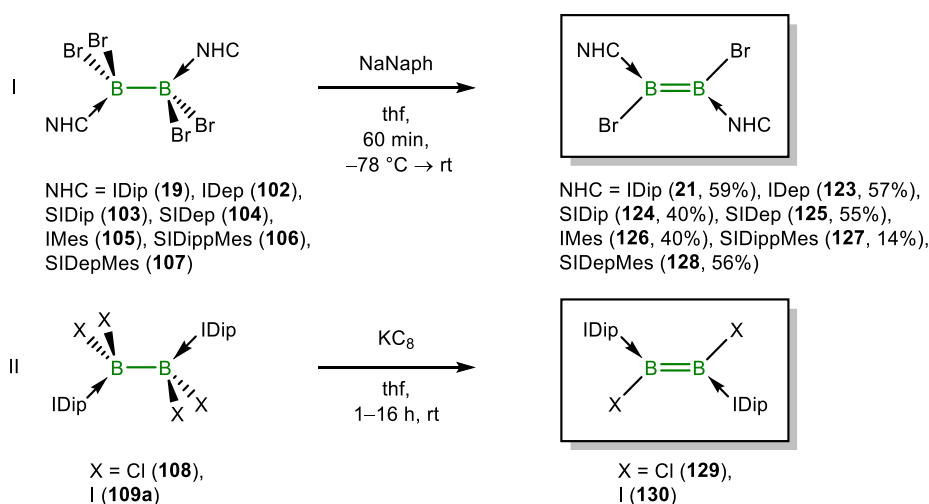
Scheme 1: Synthesis of the symmetrical and unsymmetrical tetrahalodiborane(4) bis(adducts) **19**, **102–109a/b** and **113a–116b**.

Subsequent attempts to reduce the asymmetric adducts **113a/b** and **114b–116b** with reagents such as alkali, or alkaline earth metals, intercalation compounds, and transition metal complexes were moderately successful (Scheme 2). Although a change in colour was observed in all cases, which, together with the observed resonances in the  $^{11}\text{B}$ -NMR spectra, suggested the synthesis of unsymmetrical diborenes, their isolation was unsuccessful. Here, the separation of the byproducts proved to be problematic.



Scheme 2: Reduction attempts of the unsymmetrical adducts **113a/b** and **114b–116b** to give the unsymmetrical diborenes **118a/b** and **119b–121b**.

In contrast, the reductions of the symmetrical tetrahalodiborene(4) bis(adducts) with NaNaph at low temperatures ( $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) were much more selective (Scheme 3-I). Here, we succeeded in expanding the scope of known representatives of this substance class. Thus, the bromine-substituted diborenes **126–128** could be fully characterized for the first time. The influence of the halides on the chemical and physical properties of the diborenes were further investigated using two examples of IDip-stabilized diborenes **129** and **130** (Scheme 3-II).



Scheme 3: Preparation of the NHC-stabilized 1,2-dihalodiborenes **21**, **123–128** (I), **129** and **130** (II).

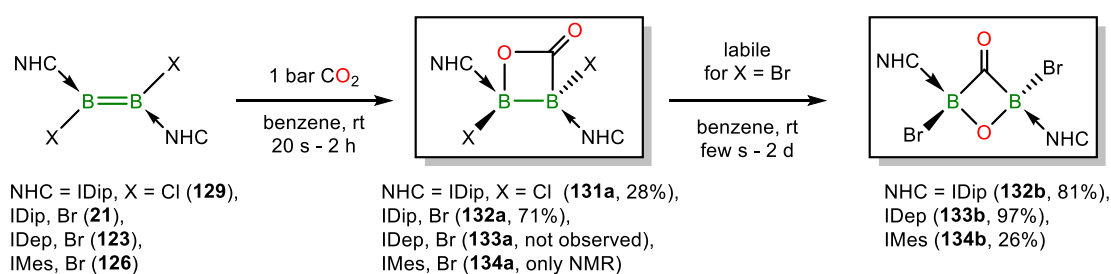
The properties of **21**, **129** and **130**, which represent diborenes with identical NHCs but different halides, were studied in more detail and compared with each other. The redox properties of the diborenes are particularly influenced by the nature of the halide, as emphasized by cyclic voltammetric studies. All NHC-stabilized 1,2-dihalodiborenes were also classified and compared with each other based on their physical properties (Table 1).



Table 1: Summary of NMR shifts [ppm], bond lengths [Å] and dihedral angle  $\beta$  [°] between the CN<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-NHC planes, absorption maxima [nm], HOMO-LUMO gaps [eV] and redox potentials [V] of diborenes **21** and **123–130**.

Diborene	$\delta(^{11}\text{B})$	B–B	B1–C1	B2–C2	$\beta$	$\lambda_{\text{max}}$	$\Delta E_{\text{HOMO/LUMO}}$	$E_{1/2}$
<b>21</b>	20.0	1.546(6)	1.569(6)	1.586(7)	70.5	684	2.26	–1.36
<b>123</b>	22.0	1.516(9)	1.575(8)	1.568(7)	65.3	666	2.30	–1.30
<b>124</b>	26.0	1.574(4)	1.558(3)	1.562(3)	87.5	707	2.07	–1.16
<b>129</b>	26.8	1.568(4)	1.542(3)	1.555(3)	73.4	603	2.19	–1.50
<b>130</b>	6.0	1.550(10)	1.584(8)	1.563(8)	68.1	672	2.32	–1.18
<b>125</b>	24.7	1.554(6)	1.576(7)	1.550(6)	74.9	684	2.24	–1.19
<b>126</b>	21.6	1.550(5)	1.554(3)	1.554(3)	70.7	653	2.33	–1.36
<b>127</b>	25.3	1.553(7)	1.563(6)	1.563(6)	76.2	686	2.13	–1.19
<b>128</b>	24.6	1.563(9)	1.558(8)	1.544(8)	84.7	676	2.22	–1.29

In addition to the synthesis and characterization of novel diborenes, a range of reactivity studies were also performed. For example, when diborenes **21**, **123**, **126**, and **129** were reacted with CO<sub>2</sub> under mild conditions, a variety of products were obtained (Scheme 4). In all cases the initial step involved a [2+2] cycloaddition leading to the dibora- $\beta$ -lactones **131a–134a**, of which **131a** and **132a** were fully characterized (solid-state structure of **132a** Figure 1, left). However, in the further course of the reaction, isomerization of **132a–134a** took place, leading to the formation of the 2,4-diboraoxetane-3-ones **132b–134b** (solid-state structure of **132b** Figure 1, right).

Scheme 4: Reaction of **21**, **123**, **126**, and **129** with CO<sub>2</sub> to give the dibora- $\beta$ -lactones **131a–134a**, of which **132a–134a** rearrange at room temperature to the 2,4-diboraoxetane-3-ones **132b–134b**.

Thanks to the relatively slow conversion of **21** to **132a**, the [2+2] cycloaddition could be monitored by variable-temperature <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy, with the backbone protons of the NHCs serving as viable probes. A remarkably high stability at room temperature was observed for **131a** with no evidence of rearrangement. Quantum chemical studies of the reaction mechanism suggested a higher energy barrier for the key step of the rearrangement reaction for **131a** relative to that of **132a**. Furthermore, heating of **131a** to 60 °C for 16 h led to the formation of short-lived intermediates in the form of an oxoborane and borylene, which occur in the course of the isomerization reaction of the dibora- $\beta$ -lactones to the 2,4-diboraoxetane-3-one, and were detected by <sup>11</sup>B-NMR spectroscopy. This provided a further indication that the postulated reaction mechanism is correct.

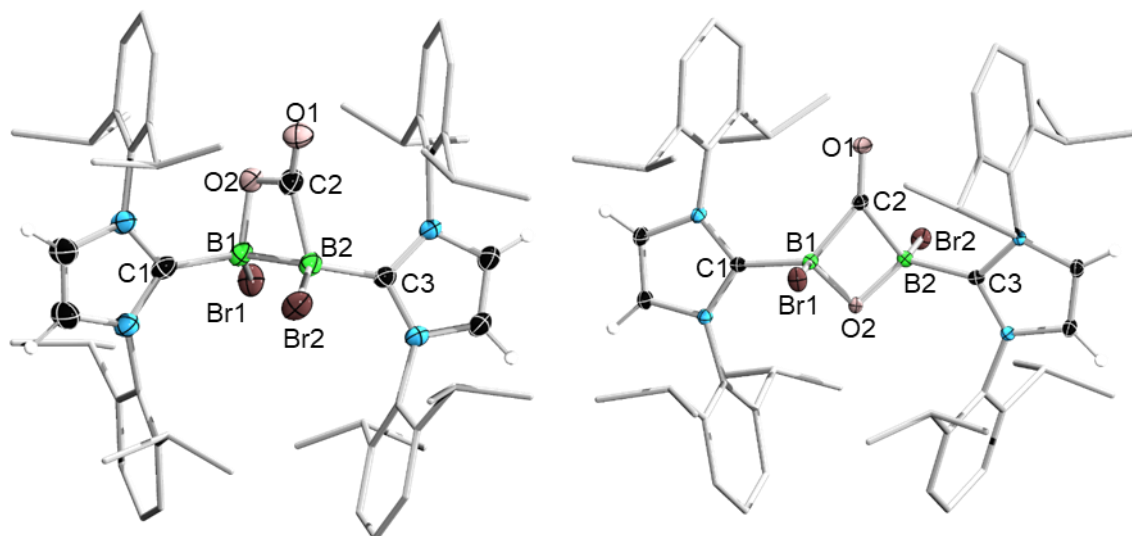
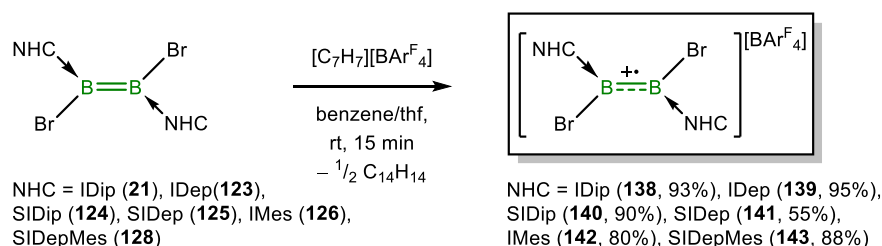


Figure 1: Molecular structures of **132a** (left) and **132b** (right) in the solid state.

The reducing properties of the diborenes were demonstrated by the preparation of the radical cations. Here, diborenes **21**, **123–126**, and **128** reacted with  $[C_7H_7][BAr^F_4]$  to form **138–143** in good to excellent yields (Scheme 5). The isolated radicals were fully characterized, and their properties are readily comparable with previously-reported representatives of this substance class.

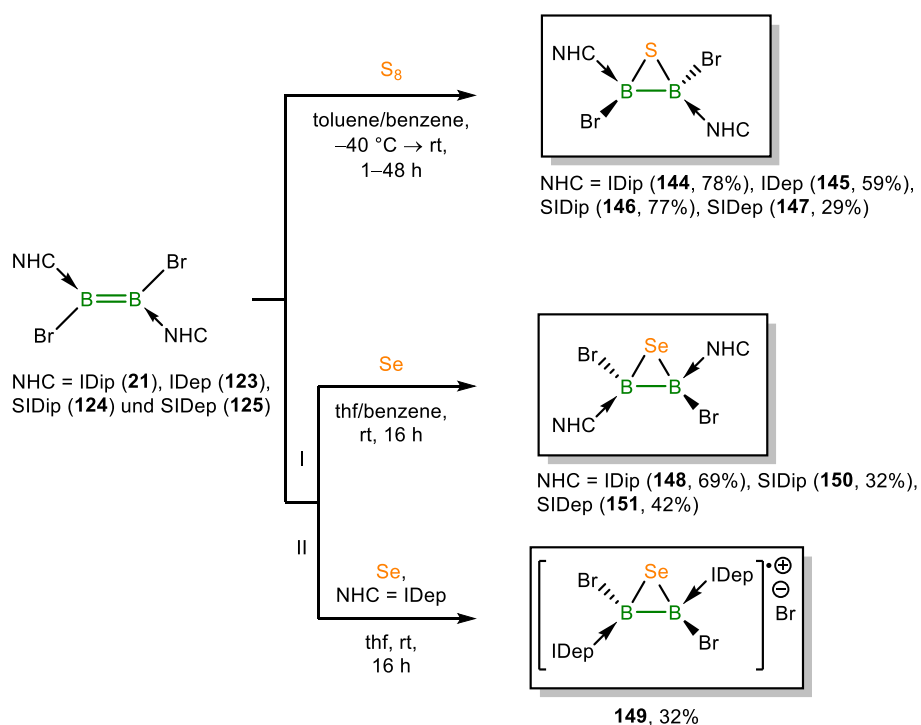


Scheme 5: Oxidation of diborenes **21**, **123–126**, and **128** with  $[C_7H_7][BAr^F_4]$  to give **138–143**.

Attempts to prepare the radical cations by reacting diborenes with  $[C_7H_7][BF_4]$  were accompanied by decomposition during workup, thus highlighting the importance of the weakly coordinating anion. Contrary to expectations, significantly different  $g_{iso}$  values were obtained when comparing the EPR spectra of the presented radical cations with known analogues, which could be attributed to the strong influence of the bromide atoms. Furthermore, it was possible to find a correlation between the structural parameters in the solid state and the UV/Vis absorption maxima in solution. The strongest blue shift was observed for those radicals that exhibited the largest dihedral angle  $\alpha$  between the  $B_2Br_2$  plane and the  $CN_2C_2$ -carbene planes.

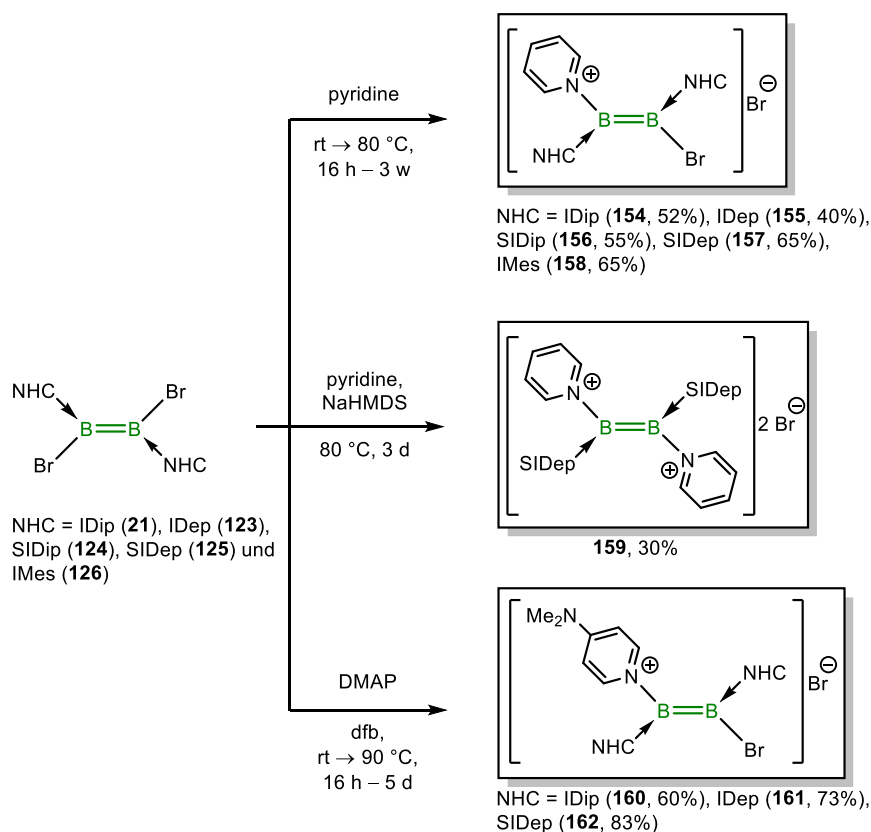
In further studies, the redox properties of diborenes were investigated by reacting **21** and **123–125** with elemental chalcogens under mild reaction conditions. This way, reaction of

diborenes with elemental sulphur led to the formation of diborathiiranes **144–147** in moderate to good yields (Scheme 6, top). Despite a large excess of sulphur, complete B–B bond cleavage was not observed for any of these products. Analogously, diboraseleniranes **148, 150, and 151** were synthesized by reaction with red selenium in moderate to good yields (Scheme 6, bottom I). However, apparent differences were seen for the IDep-stabilized diborene **123**, which in contrast to **21, 124** and **125** formed a radical diboraselenirane (Scheme 6, bottom II). Excess selenium presumably favors a subsequent oxidation of the *in-situ*-formed diboraselenirane, which however, was not observed for the other compounds of this substance class. Interestingly, one Dipp-group of the stabilizing NHC bases was not detected in the proton NMR spectrum for all Dipp-substituted compounds (diborathiiranes **144** and **146**, and also diboraseleniranes **148** and **151**). This circumstance could be explained by an inhibited rotation around the B–C axis as verified by means of variable-temperature  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy, the rotation barrier exemplified by that of **144**, which was found to be  $13.9 \pm 1$  kcal/mol.



Scheme 6: Reaction of diborenes **21** and **123–125** with elemental chalcogens to give diborathiiranes **144–147** (top), diboraseleniranes **148, 150** and **151** (bottom-I), and to give the radical species **149** (bottom-II).

A remarkable reactivity of 1,2-dibromodiborenes **21** and **123–126** was observed towards hetero-aromatic nitrogen bases. With a large excess of pyridine, a bromide anion could be displaced, giving the diborene cations **154–158** in moderate to good yields (Scheme 7, top; solid-state structure of **154** in Figure 2, left).



Scheme 7: Preparation of diborene cations **154–158** (top), diborene dication **159** (middle), and diborene cations **160–162** (bottom) by reaction of diborenes **21** and **123–126** with pyridine and DMAP, respectively.

Separation of the NHC salts inevitably formed during this process proved to be difficult, but after *in situ* deprotonation with NaHMDS, it was possible to remove the free NHCs due to their substantially different solubilities. Attempts at derivatization with other aromatic bases such as 2- or 4-picoline, quinolone, or 2,2'-and 4,4'-bipyridine failed. However, addition of DMAP led to a successful halide substitution, making it possible to obtain the diborene cations **160–162** in good to excellent yields (Scheme 7, bottom). Interestingly, **154–158** furthermore show partly distinct solvatochromic absorption properties in their UV/Vis spectra. In the course of the reaction of **125** with pyridine, the dication **159** was isolated in moderate yields by employing adjusted reaction conditions (Scheme 7, middle). Its remarkable stability was demonstrated by a pronounced resistance to oxygen and atmospheric humidity over a period of several weeks. Further studies of the solid-state structure of **159** (Figure 2, right) show binding parameters that deviate only slightly from those of the neutral diborene **125**, despite the ionic nature of the compound. Furthermore, by use of Raman spectroscopy, it was possible to determine the B=B bond strength in **159** in more detail, which, with a force constant of 470 N/m, is almost identical to that of the neutral diborene (465 N/m). This result allows us to draw conclusions about the

localization of the positive charges on the pyridine rings. For this reason, compound **159** represents a rare example of an air- and moisture-stable diborene.

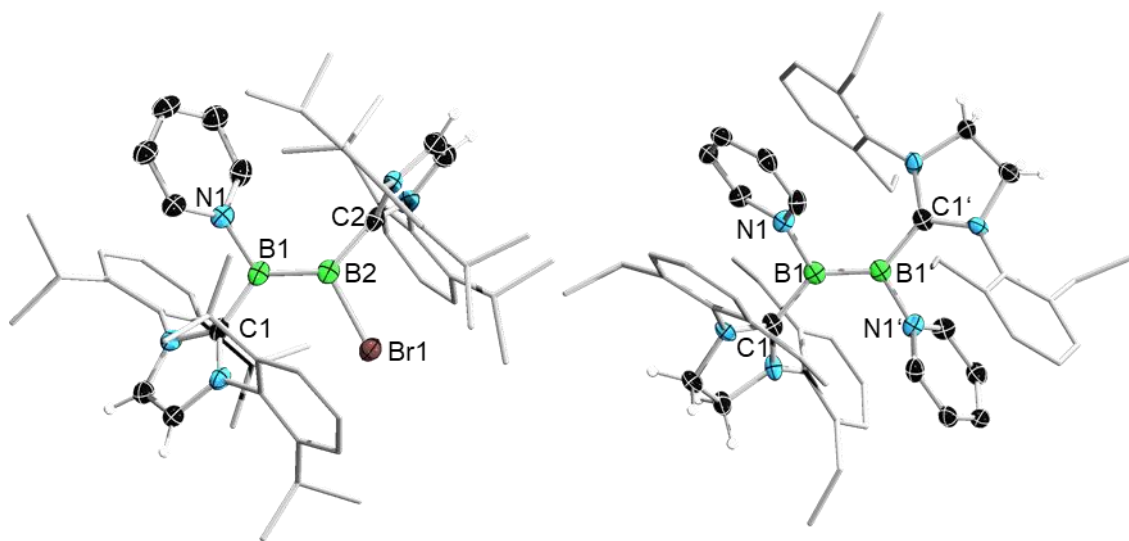


Figure 2: Molecular structures of **154** (left) and **159** (right) in the solid state.

## V. Experimenteller Teil

### 5.1 Arbeitsmethoden

Alle synthetischen Arbeiten wurden aufgrund der Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanzen unter trockener Argonatmosphäre (Argon 5.0) mittels gängiger Schlenktechniken durchgeführt. Luftempfindliche Substanzen wurden in einer Glovebox des Herstellers *Inert* abgewogen und aufbewahrt. Die verwendeten Lösungsmittel (LM) wurden mit den entsprechenden Trocknungsmitteln absolutiert (THF und Et<sub>2</sub>O über Na/Benzophenon bzw. K/Benzophenon, Benzol und Toluol über Natrium, Pentan und Hexan über NaK<sub>2.8</sub>-Legierung und Dichlormethan und Chloroform über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) und unter trockener Argonatmosphäre über aktiviertem Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) gelagert. Das verwendete 1,2-Difluorbenzol (DFB) und Aceton wurden dynamisch über aktiviertem Molekularsieb mittels Flash-Chromatographie getrocknet. Größere Lösungsmittelmengen wurden durch dynamische Trocknung in einem Trocknungssystem *SPS-800* des Herstellers *M-Braun* absolutiert und über aktiviertem Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) aufbewahrt. Deuterierte Lösungsmittel wurden durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und über aktiviertem Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) aufbewahrt.

### 5.2 Analytik

Alle <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B-, <sup>13</sup>C- und <sup>77</sup>Se-NMR-Messungen wurden an einem *AVANCE 400* FT-NMR-Spektrometer (<sup>1</sup>H: 400.1 MHz, <sup>11</sup>B: 128.4 MHz, <sup>13</sup>C: 100.6 MHz, <sup>77</sup>Se: 76.3 MHz) bzw. einem *AVANCE 500* FT-NMR-Spektrometer (<sup>1</sup>H: 500.1 MHz, <sup>11</sup>B: 160.5 MHz, <sup>13</sup>C: 125.8 MHz, <sup>77</sup>Se: 95.4 MHz) der Firma *Bruker* durchgeführt. Die Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, im Bereich von 293–296 K aufgenommen. Alle <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden relativ zum externen Standard TMS (Tetramethylsilan) *via* des Restprotonensignals im Solvens (<sup>1</sup>H) bzw. des Lösungsmittels selbst (<sup>13</sup>C) kalibriert. Die chemische Verschiebung  $\delta$  wird in ppm angegeben und bezieht sich auf TMS (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (<sup>11</sup>B) und Me<sub>2</sub>Se (<sup>77</sup>Se) als externen Standard.

Die **Röntgendiffraktometrie** an Einkristallen wurde an einem *Bruker κ-Apex<sup>2</sup>* Diffraktometer mit einem *APEX2-CCD* Detektor und *HELIOS* Mehrschichtspiegelmonochromator unter Verwendung von MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda_{Mo} = 71.073$  pm, rotierende Anode mit Mo-Target [FR-591]) bzw. einem *D8-Quest* Diffraktometer mit einem *Photon2-CMOS* Detektor und Mehrschichtspiegelmonochromator unter Verwendung von MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda_{Mo} = 71.073$  pm, I $\mu$ S Microfocus Quelle mit Mo-Target) durchgeführt. Ebenfalls wurde ein *XtaLAB-Synergy*

Diffraktometer mit einem *HyPix6000HE-Hybrid-Pixel-Array* Detektor und Mehrschichtspiegelmonochromator des Herstellers *Rigaku* verwendet. Die genutzte CuK $\alpha$ - bzw. MoK $\alpha$ -Röntgenstrahlung ( $\lambda_{Cu} = 154.06$  pm bzw.  $\lambda_{Mo} = 71.073$  pm) wurde durch eine Doppelquelle mit jeweils einer *PhotonJet-Microfocus* Röntgenröhre mit Cu- bzw. Mo-Target erzeugt. Die Struktur im Festkörper wurde durch Verwendung „dual-space“ Methoden gelöst (*ShelXT*),<sup>[342]</sup> durch die „full-matrix-least squares on  $F^2$ “-Methode verfeinert (*ShelXL-Softwareumgebung*) und mit Fourier-Techniken entwickelt.<sup>[343]</sup> Alle Atome, außer Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen und idealisierten Positionen im Molekül zugewiesen, sofern nicht anders erwähnt. Die veröffentlichten kristallographischen Datensätze wurde beim *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt.

Die **Elementaranalysen** wurden mit einem *vario MICRO cube* der Firma *elementar Analysensysteme GmbH* bzw. einem *Euro EA Elemental Analyzer* der Firma *EuroVector* durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte in einer Glovebox der Firma *Inert*. Die Messergebnisse sind in Gewichtsprozent angegeben.

Die Aufnahme der **ESR-Spektren** erfolgte bei Raumtemperatur an einem *ELEXSYS E580 CW/FT* ESR-Spektrometer der Firma *Bruker* im Frequenzbereich des X-Bandes (9.85 und 9.38 GHz). Die Probenpräparation wurde in einer Glovebox der Firma *Inert* durchgeführt.

**Cyclovoltammogramme** wurden an einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentiostaten aufgenommen. Der Aufbau der Apparatur erfolgte hierbei in einer klassischen Dreielektroden-Messstrecke mit einer Platin-Arbeits Elektrode, einem Platindraht als Gegenelektrode und einer Silber/Silberoxid Referenzelektrode. Die Messungen wurden in THF bzw. DCM mit  $[nBu_4N][PF_6]$  als Leitsalz durchgeführt. Als interne Referenz wurde hierbei Decamethylferrocen (dmFc) bzw. Ferrocen (Fc) eingesetzt. Die Referenzierung erfolgte auf das Ferrocen-Redoxpaar (Fc/Fc<sup>+</sup>), wobei das Decamethylferrocen-Redoxpaar um  $-427$  mV (THF) bzw.  $-532$  mV (DCM) verschoben liegt.<sup>[344]</sup> Die Präparation der Proben erfolgte in einer Glovebox *PureLab HE-4GB* der Firma *Innovative Technology*.

Die **hochauflösenden Massen** wurde an einem „*Exactive Plus*“ HRMS-Gerät mit *Orbitrap*-Detektor von *Thermo-Scientific* bestimmt. Als Ionenquelle fungierte eine *LIFDI 700* Einheit der Firma *Linden CMS*. Die Emitterspannung betrug 10 kV, die Beschleunigungsspannung 5 V, wobei ein Heizstrom als lineare Rampe von 30 mA bis 100 mA angelegt wurde.

**UV/Vis-Spektren** wurden an einem *V-660* UV/Vis-Spektrometer der Firma *Jasco* bzw. einem *UV5* Spektrometer des Herstellers *Mettler Toledo* mit Quarzglasküvetten ( $d = 10$  mm)

aufgenommen. Hierbei erfolgte die Präparation der Proben sowie der Verdünnungsreihe in einer Glovebox *PureLab HE-4GB* der Firma *Innovative Technology*.

Die **IR-Spektren** wurden an einem *Alpha-II* FT-IR-Spektrometer des Herstellers *Bruker* aufgezeichnet. Die Präparation der Proben erfolgte in einer Glovebox *PureLab HE-4GB* der Firma *Innovative Technology*.

Das **Raman-Spektrum** wurden an einem *Bruker IRFS27 MultiRAM* FT-Spektrometer mit 100 Watt Laser und flüssigem Stickstoff gekühltem Detektor mit 2000 Scans aufgenommen.

### 5.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Substanzen wurden nach Literaturvorschrift bzw. in Anlehnung daran hergestellt:

$B_2Cl_4$  (**1**),<sup>[18]</sup>  $B_2Br_4$  (**6**),<sup>[14]</sup>  $B_2I_4$  (**2**),<sup>[18]</sup> IDip,<sup>[345]</sup> IDep,<sup>[345]</sup> SIDip,<sup>[345]</sup> SIDep,<sup>[345]</sup> cAAC,<sup>[65]</sup>  $B_2Br_4(SMe_2)_2$  (**101**),<sup>[18]</sup> rotes Selen<sup>[300]</sup>.

Die Darstellung der symmetrischen  $B_2Br_2(NHC)_2$  Diborene erfolgte analog zu den bereits veröffentlichten Synthesen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch das  $B_2Br_4(SMe_2)_2$ -Addukt (**101**) verwendet, die schwache Lewis-Base  $SMe_2$  durch 2.25-2.50 Äquivalente des jeweiligen NHCs verdrängt und direkt ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Die gebildeten  $B_2Br_4(NHC)_2$ -Addukte sind identisch zu denen aus der Umsetzung der NHCs mit reinem  $B_2Br_4$  und wurden nach literaturbekannten Synthesen weiter zu den entsprechenden Diborenen umgesetzt:

$B_2Br_2(IDip)_2$  (**21**),<sup>[127]</sup>  $B_2Br_2(SIDip)_2$  (**124**),<sup>[49]</sup>  $B_2Br_2(IDep)_2$  (**123**).<sup>[49]</sup>

Die Addukte  $B_2Br_4(SIDep)_2$  (**104**),  $B_2Br_4(IMes)_2$  (**105**) und  $B_2Br_4(SIDippMes)_2$  (**106**) wurden ebenfalls ausgehend von  $B_2Br_4(SMe_2)_2$  (**101**) mit SIDep, IMes bzw. SIDippMes hergestellt. Die chemischen Eigenschaften entsprechen denen der literaturbekannten Addukte aus der Synthese von SIDep, IMes bzw. SIDippMes mit reinem  $B_2Br_4$ .<sup>[106,126,217]</sup>

Die nachfolgenden Verbindungen wurden aus den Beständen des Arbeitskreises verwendet oder von dessen Mitarbeitern zur Verfügung gestellt:

Wasserstoff, Lithium, Lithium-Sand, Natrium, Natrium-Sand, Kalium, Magnesium, Calcium, Kupfer, Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur,  $CO_2$ ,  $KC_8$ , NaNaph, MeOTf,  $Na[BAr^F_4]$ ,  $[C_7H_7][BF_4]$ ,  $[C_7H_7][BAr^F_4]$ , Pyridin, DMAP,  $BBr_3$ ,  $BBr_3 \cdot SMe_2$ ,  $GaCl_3$ ,  $B_2(NMe_2)_4$ , Glyoxal, Dipp-Anilin, Dep-Anilin, NaHMDS, IMes, IDippiPr, SIDippMes, SIDepMes, Naphthalin,  $[Co(Cp)_2]$ ,  $[nBu_4N][PF_6]$ , Ferrocen (Fc), Decamethylferrocen (dmFc), *t*BuNCO, NaOCP,  $[(Cp)Fe(CpC_2H)]$ , 1,2-Butadien,  $H_2PPh$ ,  $HPPh_2$ ,  $HSiEt_3$ ,  $HMe_2N \cdot BH_3$ ,  $[Ni(COD)_2]$ ,



[Pd(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], ZnBr<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>Et<sub>4</sub>, P<sub>3</sub>Mes<sub>3</sub>, weißer Phosphor, B<sub>2</sub>SCat<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>Cat<sub>2</sub>, HBCat, PhSH, MesNH<sub>2</sub>, PhNH<sub>2</sub>, TMSN<sub>3</sub>, TMSC<sub>2</sub>H, MeLi, *n*BuLi, *t*BuLi, MeMgBr, Acetylen, HCCPh, *i*PrNCN*i*Pr, Mg(I),<sup>[120]</sup> Tebbe-Reagenz, Lawessons-Reagenz, Mn-Borylen,<sup>[294]</sup> MeOTf, Cu(I)Cl, Benzylkalium, OPPh<sub>3</sub>, 4-Methylmorpholin-*N*-Oxid, Trimethylamin-*N*-Oxid, MeOTs, HOTf, Pd/C, [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2-Picolin, 4-Picolin, Chinolin, 2,2'-Bipyridin, 4,4'-Bipyridin, *t*BuNC, Na[BAr<sup>Cl</sup>], IMes, SIDippMes, SIDepMes.

Die Übergangsmetallkomplexe [Cp<sub>2</sub>Zr(η<sup>2</sup>-btmsa)·py],<sup>[233]</sup> [Cp<sub>2</sub>Ti(η<sup>2</sup>-btmsa)],<sup>[232]</sup> [(EBTHI)Zr(η<sup>2</sup>-btmsa)],<sup>[234]</sup> [Cp\*<sub>2</sub>Zr(η<sup>2</sup>-btmsa)]<sup>[59]</sup> wurden dem Arbeitskreis *Braunschweig* von der Arbeitsgruppe um *Rosenthal* im Rahmen einer Kooperation zur Verfügung gestellt.

Die anderen verwendeten Chemikalien wurden von üblichen Chemikalienhändlern (*Sigma-Aldrich*, *Merck*, *Acros*, *Chempur*, usw.) bezogen und direkt zur Synthese eingesetzt.

## 5.3 Präparative Synthesen

### 5.3.1 Darstellung der B<sub>2</sub>X<sub>4</sub>-Basenaddukte

#### Darstellung von B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(IDip)<sub>2</sub> (**108**)

Freies IDip (3.38 g, 9.03 mmol) wurde in Hexan (10 mL) suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Zu der Suspension wurde eine Hexanlösung von B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (**1**) (10 mL, M = 0.361 mol/L, 3.61 mmol) langsam in zwei Portionen innerhalb von 5 min zugetropft. Die Suspension wurde graduell während des Durchmischens über einen Zeitraum von 16 h auf RT erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum (HV) entfernt und das Rohprodukt direkt für die weitere Diborensynthese eingesetzt.

Rohausbeute: 3.98 g eines fast farblosen Pulvers.

<sup>1</sup>H-NMR\* (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.26–7.22 (m, 4H, *p*-CH<sup>Dipp</sup>), 7.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 8H, *m*-CH<sup>Dipp</sup>), 6.29 (s, 4H, NCH<sup>NHC</sup>), 3.19 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 8H, CH<sup>*i*Pr</sup>), 1.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 24H, CH<sub>3</sub><sup>*i*Pr</sup>), 0.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 24H, CH<sub>3</sub><sup>*i*Pr</sup>). <sup>11</sup>B-NMR (128.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.2(s).

\*Die Probe war noch mit großen Mengen an freiem IDip versetzt, jedoch alle Signale voneinander getrennt auswertbar.

**Elementaranalyse** ber. für C<sub>54</sub>H<sub>72</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub> [940.62 g/mol]: C 68.9, H 7.72, N 5.96; gef.: C 62.08, H 7.35, N 5.15.

Darstellung von B<sub>2</sub>I<sub>4</sub>(IDip)<sub>2</sub> (**109**)

B<sub>2</sub>I<sub>4</sub> (**2**) (550 mg, 1.04 mmol) und freies IDip (970 mg, 2.50 mmol) wurden vorgelegt und bei –196 °C Argon einkondensiert. Zu dieser Suspension wurde vorsichtig Hexan (10 mL) zugegeben, die Mischung langsam auf –78 °C erwärmt, 1 h bei dieser Temperatur gerührt und im Anschluss langsam auf RT erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt und das Rohprodukt direkt für die weitere Diborensynthese eingesetzt.

Rohausbeute: 1.51 g eines fast farblosen Pulvers.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.56–7.47 (m, 4H, *p*-CH<sup>Dipp</sup>), 7.34–7.20 (m, 8H, *m*-CH<sup>Dipp</sup>), 7.20–7.05 (m, 4H, NCH<sup>NHC</sup>), 3.01–2.59 (m, 8H, CH<sup>iPr</sup>), 1.44–1.19 (m, 16H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 1.10–0.89 (m, 32H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>). **<sup>11</sup>B-NMR** (128.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = –6.9 (s, br). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (106.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 146.0 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 132.1 (*p*-CH<sup>Dipp</sup>), 127.6 (*m*-CH<sup>Dipp</sup>), 125.7 (NCH<sup>NHC</sup>), 125.4 (*m*-CH<sup>Dipp</sup>), 125.2 (*m*-CH<sup>Dipp</sup>), 29.1 (CH<sup>iPr</sup>), 26.0 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 23.0 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>).

**Elementaranalyse** ber. für C<sub>54</sub>H<sub>72</sub>B<sub>2</sub>I<sub>4</sub>N<sub>4</sub> [1306.44 g/mol]: C 49.6, H 5.56, N 4.29; gef.: C 54.4, H 6.03, N 5.88.

Darstellung von B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(SIDepMes)<sub>2</sub> (**107**)

Eine Mischung aus B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(SMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**19**) (2.55 g, 5.50 mmol) und freiem SIDepMes (3.95 g, 12.3 mmol) wurde in Benzol (20 mL) gelöst und für 16 h bei RT gerührt. Die anfangs klare Lösung bildete hierbei graduell eine hellbeige Suspension. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt und das Rohprodukt direkt für die weitere Diborensynthese eingesetzt.

Rohausbeute: 6.30 g eines hellbeigen Pulvers.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.34 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 2H, *p*-CH<sup>Dep</sup>), 7.13–7.10 (m, 4H, *m*-CH<sup>Dep</sup>), 6.86 (s, 4H, *m*-CH<sup>Mes</sup>), 4.02–3.93 (m, 8H, NCH<sup>NHC</sup>), 2.62–2.51 (m, 8H, CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 2.38 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub><sup>Mes</sup>), 2.10 (s, 16H, *o*-CH<sub>3</sub><sup>Mes</sup>), 1.18 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>). **<sup>11</sup>B-NMR** (128.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.4 (s). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (106.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 174.2 (C<sub>q</sub><sup>Carben</sup>), 141.1 (C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 139.4 (C<sub>q</sub><sup>Mes</sup>), 135.9 (C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 133.9 (C<sub>q</sub><sup>Mes</sup>), 130.8 (*m*-CH<sup>Mes</sup>), 129.9 (*m*-CH<sup>Dep</sup>), 127.0 (*p*-CH<sup>Dep</sup>), 54.3 (NCH<sub>2</sub><sup>NHC</sup>)\*, 52.9 (NCH<sub>2</sub><sup>NHC</sup>)\*, 24.2 (CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 21.1 (*p*-CH<sub>3</sub><sup>Mes</sup>), 19.0 (*m*-CH<sub>3</sub><sup>Mes</sup>), 14.1 (CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>).

\*Die <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Resonanzen des NHC-Rückgrates überlagern mit dem LM sind jedoch durch 2D-NMR-Spektren zweifelsfrei zuordenbar.

**Elementaranalyse** ber. für C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>4</sub> [978.14 g/mol]: C 53.8, H 5.75, N 5.70; gef.: C 54.4, H 6.03, N 5.88.

**LIFDI-HRMS** (THF): ber. für C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [M–Br]<sup>+</sup>: m/z = 901.2215; gef.: 901.2194.

### Versuche zur Darstellung asymmetrischer Addukte

Im Rahmen dieser sowie einer unter Anleitung erstellten Arbeit<sup>[346]</sup> wurde eine Reihe von asymmetrischen  $B_2X_4(cAAC)(NHC)$ -Addukten ( $X = Cl, Br$ ;  $NHC = IDip, IMes, IDippiPr, SIMes$ ) dargestellt. Das Syntheseprotokoll ist für alle Umsetzungen identisch, wobei nur die entsprechenden *N*-heterocyclischen Carbene ausgetauscht wurden.

Eine Hexanlösung des entsprechenden  $B_2X_4$ , eine stöchiometrische Hexanlösung des cAAC und eine stöchiometrische Toluol-Suspension des entsprechenden NHC wurden auf  $-78\text{ °C}$  gekühlt. Zu der kalten  $B_2X_4$ -Lösung wurde innerhalb von 30 min die kalte Lösung des cAAC portionsweise zugegeben, woraufhin die farblose Suspension für 60 min bei  $-78\text{ °C}$  durchmischt wurde. Im Anschluss daran wurde die kalte Suspension des NHCs innerhalb von 30 min portionsweise zugefügt. Die erhaltene hellbeige bis farblose Suspension wurde langsam innerhalb von 16 h auf RT erwärmt, das LM im HV entfernt und der Rückstand mit Hexan ( $2 \times 4\text{ mL}$ ) gewaschen. Nach Trocknung im HV konnte ein fast farbloser bis hellbeiger Feststoff isoliert werden.

#### $B_2Cl_4(cAAC)(IDip)$ (**113a**):

$B_2Cl_4$ : 191 mg (1.17 mmol)

cAAC: 333 mg (1.17 mmol)

IDip: 454 mg (1.17 mmol)

Ausbeute: 501 mg (51%, 590  $\mu\text{mol}$ ) eines fast farblosen Pulvers.

Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsames Abdampfen einer Hexanlösung bei RT erhalten.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.6 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 3.3$  (s, cAAC· $BCl_3$ ),<sup>[222]</sup> 2.7 (br).

**Elementaranalyse** ber. für  $C_{47}H_{67}B_2Cl_4N_3$  [837.49 g/mol]: C 67.4, H 8.06, N 5.02; gef.: C 67.0, H 8.63, N 4.76.

**LIFDI-HRMS** (Toluol): ber. für  $C_{47}H_{67}B_2Cl_3N_3 [M-Cl]^+$ :  $m/z = 800.4581$ ; gef.: 800.4565.

#### $B_2Cl_4(cAAC)(IMes)$ (**114a**):

$B_2Cl_4$ : 29.0 mg (170  $\mu\text{mol}$ )

cAAC: 50.0 mg (170  $\mu\text{mol}$ )

IMes: 53.0 mg (170  $\mu\text{mol}$ )

Ausbeute: 69.0 mg (60%, 91.5  $\mu\text{mol}$ ) eines fast farblosen Pulvers.

Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsames Abdampfen einer Hexan/Benzol-Mischung bei RT erhalten.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 3.3$  (s, cAAC·BCl<sub>3</sub>),<sup>[222]</sup> 2.6 (br).

B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(cAAC)(IDippiPr) (**115a**):

B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>: 205 mg (1.26 mmol)

cAAC: 358 mg (1.26 mmol)

IDippiPr: 340 mg (1.26 mmol)

Ausbeute: 298 mg (32%, 410  $\mu$ mol) eines fast farblosen Pulvers.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 3.3$  (s, cAAC·BCl<sub>3</sub>).<sup>[222]</sup>

**Elementaranalyse** ber. für C<sub>38</sub>H<sub>57</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>3</sub> [719.32 g/mol]: C 63.4, H 7.99, N 5.84; gef.: C 63.1, H 8.44, N 5.67.

**LIFDI-HRMS** (Toluol): ber. für C<sub>38</sub>H<sub>57</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub> [M-Cl]<sup>+</sup>: m/z = 682.3799; gef.: 682.3791.

B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(cAAC)(SIMes) (**116a**):

B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>: 286 mg (1.75 mmol)

cAAC: 500 mg (1.75 mmol)

SIMes: 537 mg (1.75 mmol)

Ausbeute: 841 mg (64%, 1.11 mmol) eines fast farblosen Pulvers.

B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(cAAC)(IDip) (**113b**):

B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>: 757 mg (2.22 mmol)

cAAC: 634 mg (2.22 mmol)

IDip: 864 mg (2.22 mmol)

Ausbeute: 1.28 g (56%, 1.24 mmol) eines fast farblosen Pulvers.

Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsames Abdampfen einer Benzollösung von **113b** bei RT erhalten.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -2.5$  (s).

**Elementaranalyse** ber. für C<sub>47</sub>H<sub>67</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>3</sub> [1015.31 g/mol]: C 55.6, H 6.65, N 4.14; gef.: C 57.0, H 7.17, N 4.19.

**LIFDI-HRMS** (Toluol): ber. für C<sub>47</sub>H<sub>67</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>3</sub> [M-Br]<sup>+</sup>: m/z = 934.3045; gef.: 934.3040.

B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(cAAC)(IMes) (**114b**):

B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>: 481 mg (1.41 mmol)

cAAC: 401 mg (1.41 mmol)

IMes: 428 mg (1.41 mmol)

Ausbeute: 802 mg (61%, 860  $\mu$ mol) eines beigen Pulvers.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -3.5$  (s).

**Elementaranalyse** ber. für  $C_{41}H_{55}B_2Br_4N_3$  [931.15 g/mol]: C 52.9, H 5.95, N 4.62; gef.: C 55.3, H 6.53, N 5.11.

**LIFDI-HRMS** (Toluol): ber. für  $C_{41}H_{55}B_2Br_3N_3$   $[M-Br]^+$ :  $m/z = 850.2106$ ; gef.: 850.2099.

$B_2Br_4(cAAC)(IDippiPr)$  (**115b**):

$B_2Br_4$ : 453 mg (1.33 mmol)

cAAC: 380 mg (1.33 mmol)

IDippiPr: 360 mg (1.33 mmol)

Ausbeute: 352 mg (29%, 380  $\mu$ mol) eines beigen Pulvers.

$^{11}B$ -NMR (128.6 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -0.5$  (s).

**Elementaranalyse** ber. für  $C_{38}H_{57}B_2Br_4N_3$  [897.15 g/mol]: C 50.9, H 6.40, N 4.68; gef.: C 54.0, H 6.64, N 5.55.

**LIFDI-HRMS** (Toluol): ber. für  $C_{38}H_{57}B_2Br_3N_3$   $[M-Br]^+$ :  $m/z = 816.2263$ ; gef.: 816.2254.

$B_2Br_4(cAAC)(SIMes)$  (**116b**):

$B_2Br_4$ : 385 mg (1.13 mmol)

cAAC: 323 mg (1.13 mmol)

SIMes: 346 mg (1.13 mmol)

Ausbeute: 899 mg (85%, 960  $\mu$ mol) eines farblosen Pulvers.

Einkristalle für die Bestimmung der grundlegenden Konstitution im Festkörper wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine Toluollösung von **116b** bei RT erhalten.

$^{11}B$ -NMR (128.6 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -3.9$  (s).

**Elementaranalyse** ber. für  $C_{41}H_{57}B_2Br_4N_3$  [933.16 g/mol]: C 52.8, H 6.16, N 4.50; gef.: C 54.6, H 6.64, N 4.82.

**LIFDI-HRMS** (Toluol): ber. für  $C_{41}H_{57}B_2Br_3N_3$   $[M-Br]^+$ :  $m/z = 852.2263$ ; gef.: 852.2262.

### 5.3.2 Reduktionsversuche der B<sub>2</sub>X<sub>4</sub>-Basenaddukte

#### Versuche zur Reduktion asymmetrischer Addukte

Im Rahmen dieser sowie einer unter Anleitung erstellten Arbeit<sup>[346]</sup> wurden einige der dargestellten asymmetrischen Addukte mit verschiedenen Alkali- und Erdalkalimetallen, Interkalationsverbindungen sowie Übergangsmetallkomplexen reduziert. Eine Tabelle mit den getesteten Kombinationen aus B<sub>2</sub>X<sub>4</sub>-Addukt und Reduktionsmittel ist im Hauptteil aufgeführt (siehe Tabelle 4, Kapitel 2.1.2). Bei allen Reduktionsversuchen konnte ein Farbumschlag der farblosen Addukt-Suspension hin zu einer violetten Reaktionslösung beobachtet werden. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es jedoch nicht ein asymmetrisches Diboren analysenrein zu isolieren. Im Folgenden sind die Umsetzungen aufgelistet, bei denen es möglich war, gesicherte NMR-spektroskopische Hinweise auf die Darstellung eines asymmetrischen Diborens zu erhalten.

#### Reduktion von **113a** mit KC<sub>8</sub>:

Eine Mischung von **113a** (50.0 mg, 60.0 μmol) und KC<sub>8</sub> (24.3 mg, 180 μmol) wurde in THF (4 mL) suspendiert und 30 min bei RT gerührt. Das LM wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und alle unlöslichen Bestandteile abgetrennt. Ausbeute: 35.0 mg eines dunkelvioletten Pulvers.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 42.4 (s, br), 28.8 (s, br), 3.3 (s, br).

#### Reduktion von **113b** mit KC<sub>8</sub>:

Eine Mischung von **113b** (150 mg, 148 μmol) und KC<sub>8</sub> (50.0 mg, 370 μmol) wurde in THF (6 mL) bei RT suspendiert und 1 h gerührt. Das LM wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und alle unlöslichen Bestandteile abgetrennt.

Ausbeute: 50.0 mg eines dunkelvioletten Pulvers.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 39.2 (s, br), 27.3 (s, br).

#### Reduktion von **113b** mit [Cp\*<sub>2</sub>Zr(η<sup>2</sup>-btmsa)]:

Das Addukt **113b** (100 mg, 98.0 μmol) und [Cp\*<sub>2</sub>Zr(η<sup>2</sup>-btmsa)] (55.0 mg, 103 μmol) wurden vorgelegt und in Benzol (10 mL) gelöst. Das Gemisch wurde 16 h bei RT gerührt, das LM unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Toluol gelöst. Die Lösung wurde bei -30 °C zum Kristallisieren 3 Wochen gelagert. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 39.1 (s, br), 27.9 (s, br).

Reduktion von **113b** mit [(EBTHI)Zr( $\eta^2$ -btmsa)]:

Das Addukt **113b** (100 mg, 98.0  $\mu$ mol) und [(EBTHI)Zr( $\eta^2$ -btmsa)] (62.0 mg, 103  $\mu$ mol) wurden vorgelegt und in Benzol (10 mL) gelöst. Das Gemisch wurde 24 h bei RT gerührt, das LM unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit  $-30$  °C kaltem Pentan (2 $\times$ 2 mL) extrahiert.

Ausbeute: 35.0 mg eines violetten Pulvers.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 39.1$  (s, br), 27.9 (s, br), -10.0 (s).

Reduktion von **116b** mit  $\text{KC}_8$ :

Das Addukt **116b** (150 mg, 161  $\mu$ mol) und  $\text{KC}_8$  (55.0 mg, 401  $\mu$ mol) wurden bei RT in THF (4 mL) suspendiert und für 15 min durchmischt. Alle unlöslichen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden abgetrennt, das LM der violetten Reaktionsmischung im HV entfernt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und erneut filtriert. Anschließend wurde das LM im HV entfernt.

Ausbeute: 88.0 mg eines dunkelvioletten Feststoffs.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.9$  (s, br), 25.1 (s, br),  $-2.2$ (s, br),  $-10.3$ (s).

Darstellung von  $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{IDip})_2$  (**129**)

Eine Suspension von  $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{IDip})_2$  (**108**) (820 mg, 900  $\mu$ mol) und freiem IDip (175 mg, 470  $\mu$ mol) wurde bei RT in THF (10 mL) mit  $\text{KC}_8$  (566 mg, 4.20 mmol) versetzt. Die hellbeige Suspension verfärbte sich bei Zugabe des Reduktionsmittels sofort hin zu einer dunkelgrünen Lösung. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei RT gerührt und im Anschluss das LM im HV entfernt. Der Rückstand wurde mit Benzol extrahiert, alle flüchtigen Bestandteile im HV abgetrennt und das Rohprodukt mit Pentan (3 $\times$ 30 mL) gewaschen. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsames Abdampfen einer Benzollösung bei RT erhalten.

Ausbeute: 277 mg (330  $\mu$ mol, 35%) eines dunkelgrünen Pulvers.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.24$  (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 4H,  $p\text{-CH}^{\text{Dipp}}$ ), 7.11 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 8H,  $m\text{-CH}^{\text{Dipp}}$ ), 6.26 (s, 4H,  $\text{NCH}^{\text{NHC}}$ ), 3.14 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 8H,  $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 1.23 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 24H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 1.05 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 24H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ).  $^{11}\text{B-NMR}$  (160.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 26.8$  (s, br).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 168.9$  ( $\text{C}_q^{\text{Carben}}$ ), 146.8 ( $\text{C}_q^{\text{Dipp}}$ ), 137.1 ( $\text{C}_q^{\text{Dipp}}$ ), 129.1 ( $p\text{-CH}^{\text{Dipp}}$ ), 123.9 ( $m\text{-CH}^{\text{Dipp}}$ ), 122.3 ( $\text{NCH}^{\text{NHC}}$ ), 28.7 ( $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 25.7 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 23.5 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ).

**Elementaranalyse** ber. für  $C_{54}H_{72}B_2Cl_2N_4$  [869.27 g/mol]: C 74.6, H 8.34, N 6.44; gef.: C 73.6, H 8.38, N 6.20.

**LIFDI-HRMS** (Toluol): ber. für  $C_{54}H_{73}B_2Cl_2N_4$   $[M+H]^+$ :  $m/z = 869.5393$ ; gef.: 869.5383.

Darstellung von  $B_2I_2(\text{IDip})_2$  (**130**)

Eine Suspension von  $B_2I_4(\text{IDip})_2$  (**109**) (179 mg, 137  $\mu\text{mol}$ ) und freiem IDip (21.0 mg, 54.0  $\mu\text{mol}$ ) wurde bei RT in THF (10 mL) mit  $KC_8$  (41.0 mg, 303 mmol) versetzt. Die hellbeige Suspension verfärbte sich bei Zugabe des Reduktionsmittels sofort hin zu einer dunkelgrünen Lösung. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin für 1 h bei RT gerührt, alle unlöslichen Bestandteile abgetrennt und das LM im HV entfernt. Das Rohprodukt wurde daraufhin mit Pentan (2×20 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Während des Trocknungsvorganges verfärbte sich das grüne Produkt innerhalb von 5 min hin zu einem graubraunen Pulver. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsames Abdampfen einer Benzollösung bei RT erhalten.

Ausbeute: 95.0 mg (90.0  $\mu\text{mol}$ , 65%) eines graubraunen Pulvers.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.26$  (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 4H,  $p\text{-CH}^{\text{Dipp}}$ ), 7.14 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 8H,  $m\text{-CH}^{\text{Dipp}}$ ), 6.44 (s, 4H,  $\text{NCH}^{\text{NHC}}$ ), 3.34 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 8H,  $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 1.26 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 24H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 0.99 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 24H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ).  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.4 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 6.0$  (s, br).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.7 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 169.6$  ( $C_q^{\text{Carben}}$ ), 146.4 ( $C_q^{\text{Dipp}}$ ), 136.4 ( $C_q^{\text{Dipp}}$ ), 129.5 ( $p\text{-CH}^{\text{Dipp}}$ ), 124.5 ( $m\text{-CH}^{\text{Dipp}}$ ), 123.2 ( $\text{NCH}^{\text{NHC}}$ ), 28.9 ( $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 26.2 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 24.2 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ).

**Elementaranalyse** ber. für  $C_{54}H_{72}B_2I_2N_4$  [1052.63 g/mol]: C 61.6, H 6.89, N 5.32; gef.: C 62.9, H 7.11, N 5.12.

**LIFDI-HRMS** (THF): ber. für  $C_{54}H_{72}B_2I_2N_4$   $[M]^+$ :  $m/z = 1052.4027$ ; gef.: 1052.4011.

Darstellung von  $B_2Br_2(\text{SIDep})_2$  (**125**)

Die erfolgreiche Synthese und Charakterisierung von **125** wurde bereits in einer vorausgegangenen Arbeit durchgeführt.<sup>[217]</sup> Das Syntheseprotokoll wurde jedoch abgeändert und um fehlende Daten ergänzt.

Eine Mischung von  $B_2Br_4(\text{SIDep})_2$  (**104**) (15.3 g, 14.8 mmol) und freiem SIDep (1.28 g, 3.83 mmol) wurde bei  $-78$  °C in THF (150 mL) suspendiert. Über einem Zeitraum von 60 min wurde eine NaNaph-Lösung (43.3 mL, 29.7 mmol,  $M = 0.686$  mol/L) langsam zugetropft. Die hellbeige Suspension verfärbte sich hierbei rasch zu einer dunkelgrünen Lösung. Die Reaktionsmischung wurde anschließend langsam auf RT erwärmt und 60 min bei RT gerührt.



Das LM wurde im HV entfernt und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV abgetrennt und das Rohprodukt mit Pentan gewaschen (5×60 mL). Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine Toluollösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.

Ausbeute: 6.90 g (8.11 mmol, 55%) eines dunkelgrünen Pulvers.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.24$  (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 4H,  $p\text{-CH}^{\text{Dep}}$ ), 7.11 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 8H,  $m\text{-CH}^{\text{Dep}}$ ), 3.22 (s, 4H,  $\text{NCH}_2^{\text{NHC}}$ ), 2.74 (dq,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 8H,  $\text{CH}_2^{\text{Et}}$ ), 2.54 (dq,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 8H,  $\text{CH}_2^{\text{Et}}$ ), 1.19 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 24H,  $\text{CH}_3^{\text{Et}}$ ).  $^{11}\text{B-NMR}$  (160.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 24.7$  (s, br).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 187.0$  ( $\text{C}_q^{\text{Carben}}$ ), 141.9 ( $\text{C}_q^{\text{Dep}}$ ), 138.9 ( $\text{C}_q^{\text{Dep}}$ ), 127.1 ( $p\text{-CH}^{\text{Dep}}$ ), 126.0 ( $m\text{-CH}^{\text{Dep}}$ ), 51.4 ( $\text{NCH}_2^{\text{NHC}}$ ), 25.3 ( $\text{CH}_2^{\text{Et}}$ ), 14.4 ( $\text{CH}_3^{\text{Et}}$ ).

**Elementaranalyse** ber. für  $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_4$  [850.44 g/mol]: C 65.0, H 7.11, N 6.59; gef.: C 65.8, H 7.38, N 6.75.

**LIFDI-HRMS** (Toluol): ber. für  $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_4$   $[\text{M}]^+$ :  $m/z = 850.3345$ ; gef.: 850.3320.

Darstellung von  $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IMes})_2$  (**126**)

Die Synthese von **126** wurde bereits in einer vorausgegangenen Arbeit versucht. Das Syntheseprotokoll wurde verbessert und um fehlende Daten ergänzt.<sup>[49]</sup>

Zu einer farblosen Suspension von  $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{IMes})_2$  (**105**) (1.97 g, 2.07 mmol) und freiem IMes (430 mg, 1.42 mmol) in THF (30 mL) wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine  $\text{NaNaph}$ -Lösung (13.6 mL, 4.66 mmol,  $M = 0.343$  mol/L) über einen Zeitraum von 60 min langsam zugetropft. Die hellbeige Suspension verfärbte sich bei Zugabe des Reduktionsmittels sofort hin zu einer dunkelgrünen Lösung. Die Mischung wurde daraufhin langsam auf RT erwärmt und weitere 60 min gerührt. Alle unlöslichen Bestandteile wurden abgetrennt, das LM im HV entfernt und der Rückstand mit Benzol (2×20 mL) und Pentan (2×20 mL) gewaschen.

Ausbeute: 656 mg (830  $\mu\text{mol}$ , 40%) eines dunkelgrünen Pulvers.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{THF}[\text{D}_8]$ ):  $\delta = 6.96$  (s, 4H,  $\text{NCH}^{\text{NHC}}$ ), 6.83 (s, 8H,  $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$ ), 2.33 (s, 12H,  $p\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$ ), 1.92 (s, 24H,  $o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$ ).  $^{11}\text{B-NMR}$  (160.4 MHz,  $\text{THF}[\text{D}_8]$ ):  $\delta = 21.6$  (s, br).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{THF}[\text{D}_8]$ ):  $\delta = 137.3$  ( $ipso\text{-C}_q^{\text{Mes}}$ ), 136.4 ( $\text{C}_q^{\text{Mes}}$ ), 136.2 ( $\text{C}_q^{\text{Mes}}$ ), 129.5 ( $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$ ), 121.7 ( $\text{NCH}^{\text{NHC}}$ ), 21.2 ( $p\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$ ), 19.9 ( $o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$ ).

Die quartären Carbenkohlenstoffatome der NHC-Substituenten konnten weder im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektrum noch im  $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ -Spektrum detektiert werden.

**Elementaranalyse** ber. für  $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_4$  [790.30 g/mol]: C 63.8, H 6.10, N 7.09; gef.: C 64.2, H 6.40, N 6.87.

**LIFDI-HRMS** (Toluol): ber. für  $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_4$   $[\text{M}]^+$ :  $m/z = 790.2406$ ; gef.: 790.2387.

Darstellung von  $B_2Br_2(SiDippMes)_2$  (**127**)

Die erfolglose Synthese von **127** wurde bereits in einer vorausgegangenen Arbeit versucht. Das Syntheseprotokoll wurde abgeändert und um fehlende Daten ergänzt.<sup>[217]</sup>

Zu einer Suspension  $B_2Br_4(SiDippMes)_2$  (**106**) (1.09 g, 1.05 mmol) und freiem  $SiDippMes$  (90.0 mg, 258  $\mu$ mol) in THF (20 mL) wurde bei  $-78$  °C über einem Zeitraum von 60 min eine  $NaNaph$ -Lösung (6.1 mL, 2.10 mmol,  $M = 0.343$  mol/L) langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die nun dunkelgrüne Lösung 30 min bei  $-78$  °C durchmischt, anschließend langsam auf RT erwärmt und weitere 60 min bei RT gerührt. Hierbei konnte ein zweiter Farbumschlag der grünen Lösung zu dunkelblau beobachtet werden. Das LM wurde im HV entfernt und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt und die Rohsubstanz mit Pentan gewaschen ( $3 \times 15$  mL). Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine Benzollösung bei RT erhalten.

Ausbeute: 128 mg (145  $\mu$ mol, 14%) eines dunkeltürkis-grünen Pulvers.

$^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.21$  (t,  $^3J_{H,H} = 7.6$  Hz, 2H,  $p-CH^{Dipp}$ ), 7.13 (d,  $^3J_{H,H} = 7.6$  Hz, 4H,  $m-CH^{Dipp}$ ), 6.83 (s, 4H,  $m-CH^{Mes}$ ), 3.38–3.32 (m, 4H,  $NCH_2^{NHC}$  und 4H,  $CH^{iPr}$ )\*, 3.16–3.13 (m, 4H,  $NCH_2^{NHC}$ ), 2.30 (s, 6H,  $p-CH_3^{Mes}$ ), 2.18 (s, 12H,  $o-CH_3^{Mes}$ ), 1.24 (d,  $^3J_{H,H} = 6.4$  Hz, 12H,  $CH_3^{iPr}$ ), 1.08 (t,  $^3J_{H,H} = 6.7$  Hz, 12H,  $CH_3^{iPr}$ ).  $^{11}B$ -NMR (160.4 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 25.3$  (s, br).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 187.5$  ( $C_q^{Carben}$ ), 147.5 ( $C_q^{Dipp}$ ), 138.2 ( $C_q^{Dipp}$ ), 137.9 ( $C_q^{Mes}$ ), 135.5 ( $C_q^{Mes}$ ), 135.0 ( $C_q^{Mes}$ ), 129.9 ( $m-CH^{Mes}$ ), 128.0 ( $p-CH^{Dipp}$ )\*\*, 124.3 ( $m-CH^{Dipp}$ ), 53.3 ( $NCH_2^{NHC}$ ), 50.6 ( $NCH_2^{NHC}$ ), 28.8 ( $CH^{iPr}$ ), 26.6 ( $CH_3^{iPr}$ ), 23.7 ( $CH_3^{iPr}$ ), 21.2 ( $p-CH_3^{Mes}$ ), 20.5 ( $m-CH_3^{Mes}$ ).

\*Die Methinprotonen der *iso*Propylgruppen überlagern mit den  $CH_2$ -Gruppen des NHC-Rückgrates.

\*\*Die *para*-CH-Gruppen der Dipp-Reste überlagern mit dem LM konnten jedoch zweifelsfrei durch 2D-NMR-Spektren zugeordnet werden.

**Elementaranalyse** ber. für  $C_{48}H_{64}B_2Br_2N_4$  [878.50 g/mol]: C 65.6, H 7.34, N 6.38; gef.: C 64.6, H 7.51, N 5.91.

**LIFDI-HRMS** (Toluol): ber. für  $C_{48}H_{64}B_2Br_2N_4$   $[M]^+$ :  $m/z = 878.3658$ ; gef.: 878.3642.

Darstellung von  $B_2Br_2(SiDepMes)_2$  (**128**)

Eine Suspension von  $B_2Br_4(SiDepMes)_2$  (**107**) (2.08 g, 1.88 mmol) und freiem  $SiDepMes$  (150 mg, 470  $\mu$ mol) wurde bei  $-78$  °C in THF (40 mL) suspendiert. Über einem Zeitraum von 60 min wurde eine  $NaNaph$ -Lösung (11.0 mL, 3.76 mmol,  $M = 0.343$  mol/L) langsam

zugetropft. Die hellbeige Suspension verfärbte sich bei Zugabe des Reduktionsmittels sofort hin zu einer dunkelgrünen Lösung. Die Reaktionsmischung wurde anschließend langsam auf RT erwärmt und 10 min bei RT gerührt. Das LM wurde im HV entfernt, der Rückstand in Benzol suspendiert und 2 d bei RT gerührt. Die unlöslichen Salze wurden abgetrennt, das LM im HV entfernt sowie das Rohprodukt mit Pentan gewaschen (4×20 mL). Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsame Gasphasendiffusion von Pentan in eine Benzollösung bei RT erhalten.

Ausbeute: 870 mg (1.06 mmol, 56%) eines türkis-grünen Pulvers.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.26 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 2H, *p*-CH<sup>Dep</sup>), 7.15 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4H, *m*-CH<sup>Dep</sup>)\*, 6.83 (s, 4H, *m*-CH<sup>Mes</sup>), 3.19–3.02 (m, 8H, NCH<sub>2</sub><sup>NHC</sup>), 2.80 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 2.52 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 2.29 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub><sup>Mes</sup>), 2.17 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub><sup>Mes</sup>), 1.21 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>). **<sup>11</sup>B-NMR** (160.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 24.6 (s, br). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 186.8 (C<sub>q</sub><sup>Carben</sup>), 142.1 (C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 138.9 (C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 137.5 (C<sub>q</sub><sup>Mes</sup>), 136.1 (C<sub>q</sub><sup>Mes</sup>), 135.5 (C<sub>q</sub><sup>Mes</sup>), 129.6 (*m*-CH<sup>Mes</sup>), 127.2 (*m*-CH<sup>Dep</sup>), 125.8 (*p*-CH<sup>Dep</sup>), 51.5 (NCH<sub>2</sub><sup>NHC</sup>), 50.3 (NCH<sub>2</sub><sup>NHC</sup>), 25.1 (CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 21.2 (*p*-CH<sub>3</sub><sup>Mes</sup>), 20.2 (*m*-CH<sub>3</sub><sup>Mes</sup>), 14.3 (CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>).

\*Die *meta*-Protonen des Dep-Restes überlagern mit dem LM sind jedoch zweifelsfrei zuordenbar.

**Elementaranalyse** ber. für C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub> [822.39 g/mol]: C 64.2, H 6.86, N 6.81; gef.: C 64.6, H 7.21, N 6.47.

**LIFDI-HRMS** (Toluol): ber. für C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub> [M]<sup>+</sup>: m/z = 822.3032; gef.: 822.3010.

### 5.3.3 Reaktivität gegenüber CO<sub>2</sub>

#### Darstellung von B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> (**131a**)

Eine Lösung von B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub> (**129**) (100 mg, 118  $\mu$ mol) in Benzol (4 mL) wurde bei –30 °C eingefroren und die überstehende Schutzgasatmosphäre durch CO<sub>2</sub> (1 bar) ausgetauscht. Die Reaktion wurde langsam auf RT erwärmt, wobei innerhalb von 20 s bei RT ein Farbumschlag von grün nach orange beobachtet wurde. Die Mischung wurde daraufhin für weitere 16 h bei RT gerührt und im Anschluss alle unlöslichen Bestandteile abgetrennt. Das LM wurde im HV entfernt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und erneut alle unlöslichen Bestandteile entfernt. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsames Abdampfen einer Hexan/Benzollösung (1:1) bei RT erhalten.

Ausbeute: 30.0 mg (34.0  $\mu$ mol, 28%) eines fast farblosen Pulvers.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.14–7.10 (m, 4H, CH<sup>Dipp</sup>), 7.09–7.03 (m, 4H, CH<sup>Dipp</sup>), 6.98–6.95 (m, 4H, CH<sup>Dipp</sup>), 6.23 (s, 2H, NCH<sup>NHC</sup>), 6.14 (s, 2H, NCH<sup>NHC</sup>), 3.35 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 2H, CH<sup>iPr</sup>), 3.10 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 2H, CH<sup>iPr</sup>)\*, 3.03 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 2H, CH<sup>iPr</sup>)\*, 2.90 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 2H, CH<sup>iPr</sup>), 1.60 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 1.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 1.47–1.38 (m, 6H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 1.18–1.08 (m, 6H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 1.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 0.98–0.96 (m, 6H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 0.93 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 0.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>). **<sup>11</sup>B-NMR** (160.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.8 (s, br), –6.5 (s, br). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 186.9 (CO <sup>$\beta$</sup> -Lacton), 169.2 (C<sub>q</sub><sup>Carben</sup>), 168.2 (C<sub>q</sub><sup>Carben</sup>), 146.8 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 146.6 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 146.4 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 145.8 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 145.7 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 145.5 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 138.1 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 137.1 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 135.7 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 132.7 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 130.7 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 130.0 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 124.9 (NCH<sup>NHC</sup>), 124.6 (NCH<sup>NHC</sup>), 124.4 (CH<sup>Dipp</sup>), 124.3 (CH<sup>Dipp</sup>), 124.1 (CH<sup>Dipp</sup>), 123.8 (CH<sup>Dipp</sup>), 123.6 (CH<sup>Dipp</sup>), 123.3 (CH<sup>Dipp</sup>), 29.2 (CH<sup>iPr</sup>)\*\* , 29.2 (CH<sup>iPr</sup>)\*\* , 28.8 (CH<sup>iPr</sup>), 28.7 (CH<sup>iPr</sup>), 26.5 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 26.4 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 26.3 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 25.9 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 23.6 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 23.4 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 23.1 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 23.0 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>).

\*Die Resonanzen der Methinprotonen der *iso*Propylgruppen überlagern teilweise miteinander, sind jedoch eindeutig zuordenbar.

\*\*Die Resonanzen der Methinkohlenstoffatome der *iso*Propylgruppen überlagern teilweise miteinander, sind jedoch eindeutig zuordenbar.

**Elementaranalyse** ber. für C<sub>55</sub>H<sub>72</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> [913.73 g/mol]: C 72.3, H 7.94, N 6.13; gef.: C 70.8, H 8.05, N 5.65.

**FT-IR** (Feststoff als Reinsubstanz):  $\nu$  = 1705 cm<sup>-1</sup> (CO-Streckschwingung).

**LIFDI-HRMS** (Toluol): ber. für C<sub>54</sub>H<sub>72</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O [M–CO]<sup>+</sup>: m/z = 884.5300, C<sub>51</sub>H<sub>65</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O [M–CO–CH<sub>3</sub>–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: m/z = 841.4700; gef.: 884.5249; 841.4701.

Darstellung von B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> (**132a**)

Eine Lösung von B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub> (**21**) (75.0 mg, 78.0  $\mu$ mol) in Benzol (4 mL) wurde bei –78 °C eingefroren und die Schutzgasatmosphäre durch CO<sub>2</sub> (1 bar) ausgetauscht. Die Reaktion wurde langsam auf RT erwärmt, wobei nach 10 min bei RT ein Farbumschlag von grün nach orange beobachtet wurde. Daraufhin wurde die Reaktion sofort erneut bei –78 °C eingefroren, die CO<sub>2</sub>-Atmosphäre durch Schutzgas ersetzt und im HV langsam durch Gefriertrocknung vom LM befreit. Der Rückstand wurde mit Hexan extrahiert und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch schnelles Abdampfen einer Hexanlösung bei RT erhalten. Das gebildete Produkt weist eine hohe Instabilität in Lösung bei RT auf und isomerisiert hierbei quantitativ innerhalb von 16 h zum entsprechenden Diboraketon **132b**.

Ausbeute: 56.0 mg (55.0  $\mu\text{mol}$ , 71%) eines fast farblosen, hellbeigen Pulvers.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz, Toluol[ $\text{D}_8$ ]):  $\delta = 7.07\text{--}7.02$  (m, 6H,  $\text{CH}^{\text{Dipp}}$ ), 6.99–6.97 (m, 2H,  $\text{CH}^{\text{Dipp}}$ ), 6.94–6.91 (m, 4H,  $\text{CH}^{\text{Dipp}}$ ), 6.19 (s, 2H,  $\text{NCH}^{\text{NHC}}$ ), 6.12 (s, 2H,  $\text{NCH}^{\text{NHC}}$ ), 3.29 (s, br, 4H,  $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 3.09 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 4H,  $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 1.54 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 8H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 1.50 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 8H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 0.97 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 8H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 0.94 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 8H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 0.89 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 16H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ).  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.4 MHz, Toluol[ $\text{D}_8$ ]):  $\delta = -0.5$  (s, br),  $-10.5$  (s, br).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.7 MHz, 233 K, Toluol[ $\text{D}_8$ ]):  $\delta = 185.0$  ( $\text{CO}^{\beta\text{-Lacton}}$ ), 166.9 ( $\text{C}_q^{\text{Carben}}$ ), 165.4 ( $\text{C}_q^{\text{Carben}}$ ), 147.3 ( $\text{C}_q^{\text{Dipp}}$ ), 146.7 ( $\text{C}_q^{\text{Dipp}}$ ), 146.6 ( $\text{C}_q^{\text{Dipp}}$ ), 146.3 ( $\text{C}_q^{\text{Dipp}}$ ), 144.7 ( $\text{C}_q^{\text{Dipp}}$ ), 144.5 ( $\text{C}_q^{\text{Dipp}}$ ), 143.5 ( $\text{C}_q^{\text{Dipp}}$ ), 136.3 ( $\text{C}_q^{\text{Dipp}}$ ), 135.9 ( $\text{C}_q^{\text{Dipp}}$ ), 134.8 ( $\text{C}_q^{\text{Dipp}}$ ), 130.7 ( $\text{CH}^{\text{Dipp}}$ ), 125.9 ( $\text{CH}^{\text{Dipp}}$ ), 125.5 ( $\text{CH}^{\text{NHC}}$ )\*, 124.4 ( $\text{CH}^{\text{Dipp}}$ )\*, 124.3 ( $\text{CH}^{\text{Dipp}}$ )\*, 124.1 ( $\text{CH}^{\text{Dipp}}$ )\*, 123.8 ( $\text{CH}^{\text{Dipp}}$ )\*, 123.7 ( $\text{CH}^{\text{Dipp}}$ )\*, 123.5 ( $\text{CH}^{\text{Dipp}}$ )\*, 123.4 ( $\text{CH}^{\text{Dipp}}$ )\*, 123.2 ( $\text{CH}^{\text{NHC}}$ )\*, 122.0 ( $\text{CH}^{\text{Dipp}}$ ), 29.9 ( $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 29.7 ( $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 29.2 ( $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 29.1 ( $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 28.6 ( $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 28.5 ( $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 28.2 ( $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 28.1 ( $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 26.9 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 26.7 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 26.4 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 26.2 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 26.0 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 25.5 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 24.4 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 24.3 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 23.7 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 23.6 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 23.0 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 22.9 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 22.8 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 22.7 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 14.5 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ).

\*Die Resonanzen der CH-Kohlenstoffatome überlagern teilweise mit dem LM.

**Elementaranalyse** ber. für  $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$  [1002.64 g/mol]: C 65.9, H 7.24, N 5.59; gef.: C 65.3, H 7.38, N 5.64.

**FT-IR** (Feststoff als Reinsubstanz):  $\nu = 1711$   $\text{cm}^{-1}$  (CO-Streckschwingung).

**LIFDI-HRMS** (THF): ber. für  $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$  [ $\text{M-Br}$ ] $^+$ :  $m/z = 921.5019$ ; gef.: 921.5004.

Darstellung von  $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDip})_2\text{CO}_2$  (**132b**)

Eine Lösung von  $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDip})_2$  (**21**) (126 mg, 131  $\mu\text{mol}$ ) in Benzol (4 mL) wurde bei  $-50$   $^\circ\text{C}$  eingefroren und die überstehende Schutzgasatmosphäre durch  $\text{CO}_2$  (1 bar) ausgetauscht. Die Reaktion wurde langsam auf RT erwärmt, wobei nach 10 min bei RT ein Farbumschlag von grün nach orange beobachtet wurde. Die Mischung wurde daraufhin für weitere 16 h bei RT gerührt und im Anschluss alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine Benzollösung bei RT erhalten.

Ausbeute: 107 mg (106  $\mu\text{mol}$ , 81%) eines hellorangen Pulvers.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.23\text{--}7.20$  (m, 4H,  $p\text{-CH}^{\text{Dipp}}$ ), 7.14–7.12 (m, 4H,  $m\text{-CH}^{\text{Dipp}}$ ), 7.02–7.00 (m, 4H,  $m\text{-CH}^{\text{Dipp}}$ ), 6.21 (s, 4H,  $\text{NCH}^{\text{NHC}}$ ), 3.17 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 4H,  $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 2.89 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 4H,  $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 1.53 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 1.19 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 0.98 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 0.93 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 12H,

$CH_3^{iPr}$ .  $^{11}B$ -NMR (160.4 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.0$  (s, br).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 278.7$  ( $CO^{Carbonyl}$ ), 161.9 ( $C_q^{Carben}$ ), 146.2 ( $C_q^{Dipp}$ ), 145.8 ( $C_q^{Dipp}$ ), 134.6 ( $C_q^{Dipp}$ ), 130.5 ( $p-CH^{Dipp}$ ), 124.4 ( $m-CH^{Dipp}$ ), 124.2 ( $m-CH^{Dipp}$ ), 123.8 ( $NCH^{NHC}$ ), 28.9 ( $CH^{iPr}$ ), 28.7 ( $CH^{iPr}$ ), 26.2 ( $CH_3^{iPr}$ ), 25.8 ( $CH_3^{iPr}$ ), 23.8 ( $CH_3^{iPr}$ ), 23.6 ( $CH_3^{iPr}$ ).

**Elementaranalyse** ber. für  $C_{55}H_{72}B_2Br_2N_4O_2$  [1002.64 g/mol]: C 65.9, H 7.24, N 5.59; gef.: C 65.4, H 7.41, N 5.60.

**FT-IR** (Feststoff als Reinsubstanz):  $\nu = 1706\text{ cm}^{-1}$  (CO-Streckschwingung).

**LIFDI-HRMS** (Toluol): ber. für  $C_{54}H_{72}B_2Br_2N_4O$   $[M-CO]^+$ :  $m/z = 974.4233$ ; gef.: 974.4240.

Darstellung von  $B_2Br_2(IDEp)_2CO_2$  (**133b**)

Eine Lösung von  $B_2Br_2(IDEp)_2$  (**123**) (100 mg, 115  $\mu\text{mol}$ ) in Benzol (5 mL) wurde bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  eingefroren und die überstehende Schutzgasatmosphäre durch  $CO_2$  (1 bar) ausgetauscht. Die Reaktion wurde langsam auf RT erwärmt, wobei nach 2 h bei RT ein Farbumschlag von grün nach orange beobachtet wurde. Die Mischung wurde daraufhin für weitere 16 h bei RT gerührt und im Anschluss alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsames Abdampfen einer Hexanlösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.

Ausbeute: 100 mg (112  $\mu\text{mol}$ , 97%) eines helloranen Pulvers.

$^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.21$  (t,  $^3J_{H,H} = 7.6\text{ Hz}$ , 4H,  $p-CH^{Dep}$ ), 6.98 (d,  $^3J_{H,H} = 7.6\text{ Hz}$ , 4H,  $m-CH^{Dep}$ ), 6.92 (d,  $^3J_{H,H} = 7.5\text{ Hz}$ , 4H,  $m-CH^{Dep}$ ), 5.84 (s, 4H,  $NCH^{NHC}$ ), 2.96–2.82 (m, 8H,  $CH_2^{Et}$ ), 2.40–2.22 (m, 8H,  $CH_2^{Et}$ ), 1.08–1.03 (m, 24H,  $CH_3^{Et}$ ).  $^{11}B$ -NMR (160.4 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 6.9$  (s, br).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 276.8$  ( $CO^{Carbonyl}$ ), 160.9 ( $C_q^{Carben}$ ), 141.0 ( $C_q^{Dep}$ ), 140.8 ( $C_q^{Dep}$ ), 135.4 ( $C_q^{Dep}$ ), 129.9 ( $p-CH^{Dep}$ ), 126.3 ( $m-CH^{Dep}$ ), 126.0 ( $m-CH^{Dep}$ ), 122.7 ( $NCH^{NHC}$ ), 24.8 ( $CH_2^{Et}$ ), 24.7 ( $CH_2^{Et}$ ), 14.2 ( $CH_3^{Et}$ ), 13.8 ( $CH_3^{Et}$ ).

**Elementaranalyse** ber. für  $C_{47}H_{56}B_2Br_2N_4O_2$  (890.42 g/mol): C 63.4, H 6.34, N 6.29; gef.: C 63.0, H 7.09, N 5.76.

**FT-IR** (Feststoff als Reinsubstanz):  $\nu = 1697\text{ cm}^{-1}$  (CO-Streckschwingung).

**LIFDI-HRMS** (Toluol): ber. für  $C_{46}H_{56}B_2Br_2N_4O$   $[M-CO]^+$ :  $m/z = 862.2981$ ; gef.: 862.2982.

Darstellung von  $B_2Br_2(IMes)_2CO_2$  (**134b**)

Eine Suspension von  $B_2Br_2(IMes)_2$  (**126**) (100 mg, 126  $\mu\text{mol}$ ) in Benzol (5 mL) wurde bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  eingefroren und die überstehende Schutzgasatmosphäre durch  $CO_2$  (1 bar) ausgetauscht. Die Reaktion wurde langsam auf RT erwärmt, für weitere 16 h bei RT durchmischt, im Anschluss alle unlöslichen Bestandteile abgetrennt und das LM im HV

entfernt. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine Toluollösung bei RT erhalten.

Ausbeute: 26.0 mg (31.0  $\mu\text{mol}$ , 26%) eines hellbeigen Pulvers.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.69 (s, 4H,  $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$ ), 6.66 (s, 4H,  $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$ ), 5.69 (s, 4H,  $\text{NCH}^{\text{NHC}}$ ), 2.24 (s, 12H,  $p\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$ ), 2.16 (s, 12H,  $o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$ ), 2.13 (s, 12H,  $o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$ ).  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.3 (s, br).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 278.1 ( $\text{CO}^{\text{Carbonyl}}$ ), 160.5 ( $\text{C}_q^{\text{Carben}}$ ), 138.0 ( $p\text{-C}_q^{\text{Mes}}$ ), 135.6 ( $m\text{-C}_q^{\text{Mes}}$ ), 135.5 ( $m\text{-C}_q^{\text{Mes}}$ ), 134.4 ( $ipso\text{-C}_q^{\text{Mes}}$ ), 129.6 ( $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$ ), 129.3 ( $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$ ), 122.3 ( $\text{NCH}^{\text{NHC}}$ ), 21.3 ( $p\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$ ), 19.1 ( $o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$ ), 19.0 ( $o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$ ).

**Elementaranalyse** ber. für  $\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$  [834.31 g/mol]: C 61.9, H 5.80, N 6.72; gef.: C 61.9, H 6.03, N 6.10.

**FT-IR** (Feststoff als Reinsubstanz):  $\nu$  = 1693  $\text{cm}^{-1}$  (CO-Streckschwingung).

**LIFDI-HRMS** (THF): ber. für  $\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$   $[\text{M}-\text{Br}]^+$ :  $m/z$  = 753.3141; gef.: 753.3160.

Darstellung von  $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDip})_2\text{CO}_2\text{Me}$  (**137**)

$\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDip})_2\text{CO}_2$  (**131b**) (100 mg, 99.0  $\mu\text{mol}$ ) wurde in DFB (1 mL) gelöst und eine Maßlösung von MeOTf (19.6 mg, 119  $\mu\text{mol}$ ,  $M = 0.105 \text{ mol/L}$ ) in DFB langsam bei RT zugetropft. Direkt bei Zugabe konnte ein Farbumschlag der hellorangen Suspension hin zu einer fast farblosen, klaren Lösung beobachtet werden. Die Mischung wurde 5 min bei RT gerührt, alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt, der Rückstand mit Hexan ( $2 \times 10 \text{ mL}$ ) gewaschen und das Produkt im HV getrocknet. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine DFB-Lösung bei RT erhalten. Ausbeute: wenige farblose Kristalle.

**Elementaranalyse** ber. für  $\text{C}_{57}\text{H}_{75}\text{B}_2\text{Br}_2\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$  [1164.40 g/mol]: C 58.7, H 6.48, N 4.80, S 2.75; gef.: C 59.9, H 6.81, N 4.61, S 3.24.

### 5.3.4 Oxidationsreaktionen zu Radikalkationen

Darstellung von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDip})_2][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$  (**138**)

Die erfolgreiche Synthese von **138** wurde bereits in einer vorausgegangenen Arbeit durchgeführt.<sup>[49]</sup> Das Syntheseprotokoll wurde jedoch abgeändert und um fehlende Daten ergänzt.

Eine Lösung von  $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDip})_2$  (**21**) (100 mg, 104  $\mu\text{mol}$ ) in Benzol (5 mL) wurde bei RT mit  $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$  (99.5 mg, 104  $\mu\text{mol}$ ) versetzt. Nach 15 min konnte ein Farbumschlag von grün

nach dunkelrot beobachtet werden. Die Mischung wurde insgesamt 30 min gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der ölige Rückstand wurde bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingefroren und aus festem Argon lyophilisiert. Das erhaltene Pulver wurde mit Hexan ( $3\times 20\text{ mL}$ ) gewaschen und über einen Zeitraum von 16 h im HV getrocknet. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine DFB-Lösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.

Ausbeute: 170 mg ( $93.0\text{ }\mu\text{mol}$ , 89%) eines hellgelben Pulvers.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.4 MHz, THF[ $\text{D}_8$ ]):  $\delta = -6.5$  (s,  $\text{BAr}^{\text{F}_4}$ ). Für die zentrale B=B-Einheit konnte keine Resonanz beobachtet werden.

**Elementaranalyse** ber. für  $\text{C}_{86}\text{H}_{84}\text{B}_3\text{Br}_2\text{F}_{24}\text{N}_4$  [1821.85 g/mol]: C 56.7, H 4.65, N 3.08; gef.: C 57.6, H 4.93, N 3.25.

**LIFDI-HRMS** (THF): ber. für  $\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_4$  [ $\text{M}$ ] $^+$ :  $m/z = 958.4284$ ; gef.: 958.4263.

**ESR** (THF, 293 K):  $g_{\text{iso}} = 2.023$  (Peak-zu-Peak-Linienbreite: 16 G).

Darstellung von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDep})_2][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$  (**139**)

Die erfolgreiche Synthese von **139** wurde bereits in einer vorausgegangenen Arbeit durchgeführt.<sup>[49]</sup> Das Syntheseprotokoll wurde jedoch abgeändert und um fehlende Daten ergänzt.

Eine Mischung von  $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDep})_2$  (**123**) (100 mg,  $118\text{ }\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$  (115 mg,  $120\text{ }\mu\text{mol}$ ) wurde bei RT in THF (5 mL) gelöst. Sofort bei Zugabe des LM konnte ein Farbumschlag von grün nach dunkelrot beobachtet werden. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin 15 min bei RT gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der ölige Rückstand wurde mit Hexan ( $3\times 30\text{ mL}$ ) gewaschen, im Anschluss bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingefroren, aus festem Argon lyophilisiert und 16 h im HV getrocknet. Geeignete Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine DFB-Lösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.

Ausbeute: 193 mg ( $112\text{ }\mu\text{mol}$ , 95%) eines dunkelroten Pulvers.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.4 MHz, THF[ $\text{D}_8$ ]):  $\delta = -6.5$  (s,  $\text{BAr}^{\text{F}_4}$ ). Für die zentrale B=B-Einheit konnte keine Resonanz beobachtet werden.

**Elementaranalyse** ber. für  $\text{C}_{78}\text{H}_{68}\text{B}_3\text{Br}_2\text{F}_{24}\text{N}_4$  [1709.63 g/mol]: C 54.8, H 4.01, N 3.28; gef.: C 55.0, H 4.36, N 3.23.

**LIFDI-HRMS** (THF): ber. für  $\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_4$  [ $\text{M}$ ] $^+$ :  $m/z = 846.3032$ ; gef.: 846.3020.

**ESR** (THF, 293 K):  $g_{\text{iso}} = 2.022$  (Peak-zu-Peak-Linienbreite: 13 G).



Darstellung von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{SIDip})_2][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$  (**140**)

Eine Mischung von  $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{SIDip})_2$  (**124**) (100 mg, 103  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$  (99.0 mg, 103  $\mu\text{mol}$ ) wurde bei RT in THF (5 mL) gelöst. Sofort bei Zugabe des LM konnte ein Farbumschlag von grün nach dunkelrot beobachtet werden. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin 30 min bei RT gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der ölige Rückstand wurde mit Hexan (3×30 mL) gewaschen, im Anschluss bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  eingefroren, aus festem Argon lyophilisiert und 16 h im HV getrocknet. Geeignete Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine THF-Lösung bei RT erhalten.

Ausbeute: 172 mg (94.0  $\mu\text{mol}$ , 90%) eines dunkelroten Pulvers.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.8$  (s,  $\text{BAr}^{\text{F}_4}$ ). Für die zentrale B=B-Einheit konnte keine Resonanz beobachtet werden.

**Elementaranalyse** ber. für  $\text{C}_{86}\text{H}_{88}\text{B}_3\text{Br}_2\text{F}_{24}\text{N}_4$  [1802.88 g/mol]: C 56.6, H 4.86, N 3.07; gef.: C 55.5, H 5.13, N 2.86.

**LIFDI-HRMS** (THF): ber. für  $\text{C}_{54}\text{H}_{76}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_4$   $[\text{M}]^+$ :  $m/z = 962.4597$ ; gef.: 962.4584.

**ESR** (THF, 293 K):  $g_{\text{iso}} = 2.022$  (Peak-zu-Peak-Linienbreite: 15 G).

Darstellung von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{SIDep})_2][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$  (**141**)

Eine Mischung von  $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{SIDep})_2$  (**125**) (89.0 mg, 104  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$  (100 mg, 104  $\mu\text{mol}$ ) wurde bei RT in THF (5 mL) gelöst. Sofort bei Zugabe des LM konnte ein Farbumschlag von grün nach dunkelrot beobachtet werden. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin 16 h über Nacht bei RT gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (3×30 mL) gewaschen und 16 h im HV getrocknet. Geeignete Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsame Diffusion von Pentan in eine DFB-Lösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.

Ausbeute: 100 mg (58.0  $\mu\text{mol}$ , 55%) dunkelroter Kristalle.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.8$  (s,  $\text{BAr}^{\text{F}_4}$ ). Für die zentrale B=B-Einheit konnte keine Resonanz beobachtet werden.

**Elementaranalyse** ber. für  $\text{C}_{78}\text{H}_{72}\text{B}_3\text{Br}_2\text{F}_{24}\text{N}_4$  [1713.66 g/mol]: C 54.6, H 4.01, N 3.28; gef.: C 54.9, H 4.36, N 3.23.

**LIFDI-HRMS** (THF): ber. für  $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_4$   $[\text{M}]^+$ :  $m/z = 850.3345$ ; gef.: 850.3328.

**ESR** (THF, 293 K):  $g_{\text{iso}} = 2.021$  (Peak-zu-Peak-Linienbreite: 13 G).

Darstellung von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IMes})_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (**142**)

Eine Mischung von  $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IMes})_2$  (**126**) (50.0 mg, 63.3  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (60.0 mg, 63.3  $\mu\text{mol}$ ) wurde bei RT in THF (5 mL) gelöst. Bei Zugabe des LM konnte unmittelbar ein Farbumschlag von grün nach dunkelrot beobachtet werden. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin 15 min bei RT gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (3×30 mL) gewaschen und 2 h im HV getrocknet. Geeignete Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine DFB-Lösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.

Ausbeute: 84.0 mg (50.8  $\mu\text{mol}$ , 80%) eines dunkelroten Pulvers.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.9$  (s,  $\text{BAr}^{\text{F}}_4$ ). Für die zentrale B=B-Einheit konnte keine Resonanz beobachtet werden.

**Elementaranalyse** ber. für  $\text{C}_{74}\text{H}_{60}\text{B}_3\text{Br}_2\text{F}_{24}\text{N}_4$  [1653.52 g/mol]: C 53.8, H 3.66, N 3.39; gef.: C 54.3, H 4.25, N 3.45.

**LIFDI-HRMS** (THF): ber. für  $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_4$   $[\text{M}]^+$ :  $m/z = 790.2406$ ; gef.: 790.2393.

**ESR** (THF, 293 K):  $g_{\text{iso}} = 2.022$  (Peak-zu-Peak-Linienbreite: 13 G).

Darstellung von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{SIDepMes})_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (**143**)

Eine Mischung von  $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{SIDepMes})_2$  (**128**) (102 mg, 124  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (118 mg, 124  $\mu\text{mol}$ ) wurde bei RT in THF (5 mL) gelöst. Sofort bei Zugabe des LM konnte ein Farbumschlag von grün nach dunkelrot beobachtet werden. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin 15 min bei RT gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der ölige Rückstand wurde mit Hexan (3×30 mL) gewaschen, im Anschluss bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  eingefroren, aus festem Argon lyophilisiert und 16 h im HV getrocknet. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es nicht geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

Ausbeute: 188 mg (109  $\mu\text{mol}$ , 88%) eines dunkelroten Pulvers.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.8$  (s,  $\text{BAr}^{\text{F}}_4$ ). Für die zentrale B=B-Einheit konnte keine Resonanz beobachtet werden.

**Elementaranalyse** ber. für  $\text{C}_{76}\text{H}_{68}\text{B}_3\text{Br}_2\text{F}_{24}\text{N}_4$  [1685.61 g/mol]: C 54.2, H 4.07, N 3.32; gef.: C 55.1, H 4.39, N 3.29.

**LIFDI-HRMS** (THF): ber. für  $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_4$   $[\text{M}]^+$ :  $m/z = 822.3032$ ; gef.: 822.3014.

**ESR** (THF, 293 K):  $g_{\text{iso}} = 2.021$  (Peak-zu-Peak-Linienbreite: 13 G).

### 5.3.5 Reaktivität gegenüber elementarer Chalkogenen

#### Darstellung von $B_2SBr_2(IDip)_2$ (**144**)

$B_2Br_2(IDip)_2$  (**21**) (100 mg, 104  $\mu\text{mol}$ ) und  $S_8$  (3.34 mg, 13.0  $\mu\text{mol}$ ) wurden bei RT mit Benzol (3 mL) versetzt. Direkt nach Zugabe des LM konnte ein Farbumschlag von grün zu hellgelben beobachtet werden. Das Gemisch wurde 16 h bei RT gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsames Abdampfen einer Hexanlösung bei RT erhalten.

Ausbeute: 80.0 mg (80.7  $\mu\text{mol}$ , 78%) eines hellgelben Pulvers.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz, 343 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.13$  (d, 4H,  $p\text{-CH}^{Dipp}$ ), 7.10 (dd,  $^3J_{H,H} = 7.6$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.4$  Hz, 4H,  $m\text{-CH}^{Dipp}$ ), 7.02 (dd,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.6$  Hz, 4H,  $m\text{-CH}^{Dipp}$ ), 6.26 (s, 4H,  $NCH^{NHC}$ ), 3.42 (sept,  $^3J_{H,H} = 6.7$  Hz, 4H,  $CH^{iPr}$ ), 3.08 (sept,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz, 4H,  $CH^{iPr}$ ), 1.51 (d,  $^3J_{H,H} = 6.7$  Hz, 12H,  $CH_3^{iPr}$ ), 1.10–1.00 (s, br, 12H,  $CH_3^{iPr}$ )\*, 1.04 (d,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz, 12H,  $CH_3^{iPr}$ )\*, 0.92 (d,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 12H,  $CH_3^{iPr}$ ).  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.4 MHz, 343 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -9.9$  (s, br).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.7 MHz, 343 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 166.4$  ( $C_q^{\text{Carben}}$ ), 146.4 ( $C_q^{Dipp}$ ), 146.2 ( $C_q^{Dipp}$ ), 137.4 ( $C_q^{Dipp}$ ), 129.9 ( $p\text{-CH}^{Dipp}$ ), 124.4 ( $m\text{-CH}^{Dipp}$ ), 124.1 ( $NCH^{NHC}$ ), 123.9 ( $m\text{-CH}^{Aryl}$ ), 29.2 ( $CH^{iPr}$ ), 28.5 ( $CH^{iPr}$ ), 25.9 ( $CH_3^{iPr}$ ), 25.7 ( $CH_3^{iPr}$ ), 24.0 ( $CH_3^{iPr}$ ), 23.9 ( $CH_3^{iPr}$ ).

\*Die Signale der Methylprotonen der *iso*Propylgruppen überlagern miteinander.

**Elementaranalyse** ber. für  $C_{54}H_{72}B_2Br_2N_4S$  [990.69 g/mol]: C 65.5, H 7.33, N 5.66, S 3.24; gef.: C 65.3, H 7.48, N 5.70, S 3.43.

**LIFDI-HRMS** (Toluol): ber. für  $C_{54}H_{72}B_2Br_2N_4S$   $[M]^+$ :  $m/z = 990.4005$ ; gef.: 990.4000.

#### Darstellung von $B_2SBr_2(IDep)_2$ (**145**)

$B_2Br_2(IDep)_2$  (**123**) (300 mg, 354  $\mu\text{mol}$ ) und  $S_8$  (22.7 mg, 88.6  $\mu\text{mol}$ ) wurden bei  $-196$  °C mit Toluol (10 mL) versetzt. Die Mischung wurde daraufhin langsam auf RT erwärmt, wobei eine schnelle Farbänderung von grün nach hellgelb bei ca.  $-30$  °C beobachtet wurde. Das LM wurde entfernt, der Rückstand mit Hexan (2 $\times$ 20 mL) gewaschen, mit Benzol extrahiert und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsames Abdampfen einer Benzollösung bei RT erhalten.

Ausbeute: 183 mg (208  $\mu\text{mol}$ , 59%) eines hellgelben Pulvers.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.17$  (t,  $^3J_{H,H} = 7.6$  Hz, 2H,  $p\text{-CH}^{Dep}$ )\*, 7.00 (d,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Hz, 4H,  $m\text{-CH}^{Dep}$ ), 6.95 (d,  $^3J_{H,H} = 7.4$  Hz, 4H,  $m\text{-CH}^{Dep}$ ), 5.90 (s, 4H,  $NCH^{NHC}$ ), 3.07–3.00 (m, 4H,  $CH_2^{Et}$ ), 2.78–2.70 (m, 4H,  $CH_2^{Et}$ ), 2.49–2.33 (m, 8H,  $CH_2^{Et}$ ), 1.14 (t,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Hz, 12H,  $CH_3^{Et}$ ), 0.96 (t,  $^3J_{H,H} = 7.6$  Hz, 12H,  $CH_3^{Et}$ ).  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.4 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -10.0$  (s, br).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.7 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 165.5$  ( $C_q^{\text{Carben}}$ ), 141.4 ( $C_q^{Dep}$ ), 141.1 ( $C_q^{Dep}$ ), 138.0

( $C_q^{\text{Dep}}$ ), 128.9 ( $p\text{-CH}^{\text{Dep}}$ ), 126.8 ( $m\text{-CH}^{\text{Dep}}$ ), 125.9 ( $m\text{-CH}^{\text{Dep}}$ ), 122.9 ( $\text{NCH}^{\text{NHC}}$ ), 25.2 ( $\text{CH}_2^{\text{Et}}$ ), 25.0 ( $\text{CH}_2^{\text{Et}}$ ), 14.5 ( $\text{CH}_3^{\text{Et}}$ ), 13.9 ( $\text{CH}_3^{\text{Et}}$ ).

\*Die Resonanzen der *para*-Wasserstoffatome der Dep-Reste überlagert teilweise mit dem LM, ist jedoch durch 2D-NMR-Spektren zweifelsfrei zuordenbar.

**Elementaranalyse** ber. für  $\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_4\text{S}$  [878.47 g/mol]: C 62.9, H 6.43, N 6.38, S 3.65; gef.: C 63.7, H 6.46, N 5.57, S 3.75.

**LIFDI-HRMS** (Toluol): ber. für  $\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_4\text{S}$   $[\text{M}]^+$ :  $m/z = 878.2753$ ; gef.: 878.2736.

Darstellung von  $\text{B}_2\text{SBr}_2(\text{SIDip})_2$  (**146**)

$\text{B}_2\text{Br}_2(\text{SIDip})_2$  (**124**) (300 mg, 321  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{S}_8$  (20.6 mg, 80.4  $\mu\text{mol}$ ) wurden bei RT mit Benzol (10 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 d bei RT gerührt, wobei ein gradueller Farbumschlag von grün nach hellgelb beobachtet wurde. Daraufhin wurden alle unlöslichen Bestandteile abgetrennt, das LM im HV entfernt und das Rohprodukt mit wenig Hexan (2×2 mL) gewaschen. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsames Abdampfen einer Hexanlösung bei RT erhalten.

Ausbeute: 240 mg (248  $\mu\text{mol}$ , 77%) eines hellgelben Pulvers.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz, 338 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.50$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 1H,  $\text{CH}^{\text{Dipp}}$ )\*, 7.08–7.00 (m, 10H,  $\text{CH}^{\text{Dipp}}$ )\*, 6.96–6.89 (m, 1H,  $\text{CH}^{\text{Dipp}}$ )\*, 3.79–3.74 (m, 4H,  $\text{NCH}_2^{\text{NHC}}$ \*\*), 3.75–3.67 (m, 2H,  $\text{CH}^{\text{iPr}}$ \*\*), 3.58–3.49 (m, 4H,  $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 3.42–3.30 (m, 1H,  $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 3.20–3.12 (m, 4H,  $\text{NCH}_2^{\text{NHC}}$ ), 3.10–2.97 (m, 1H,  $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 1.57 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 1.45 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 1.45 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 1.17–1.06 (m, 12H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ \*\*\*), 1.14 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ \*\*\*), 1.08 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ \*\*\*).  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.4 MHz, 338 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -11.2$  (s, br).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.7 MHz, 338 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 148.1$  ( $C_q^{\text{Dipp}}$ ), 147.1 ( $C_q^{\text{Dipp}}$ ), 146.9 ( $C_q^{\text{Dipp}}$ ), 146.2 ( $C_q^{\text{Dipp}}$ ), 138.7 ( $C_q^{\text{Dipp}}$ ), 129.0 ( $\text{CH}^{\text{Dipp}}$ )\*, 124.8 ( $\text{CH}^{\text{Dipp}}$ )\*, 124.5 ( $\text{CH}^{\text{Dipp}}$ )\*, 124.4 ( $\text{CH}^{\text{Dipp}}$ )\*, 54.7 ( $\text{NCH}_2^{\text{NHC}}$ ), 29.2 ( $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 28.5 ( $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 26.4 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 26.3 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 24.9 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 24.7 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 24.7 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 24.6 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ).

Die Resonanzen der quartären Carbenkohlenstoffatome der NHC-Substituenten konnten weder im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektrum noch im  $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ -Spektrum detektiert werden.

\* Aufgrund der starken Signalüberlagerung gelang im Rahmen dieser Arbeit keine genaue Zuordnung der beobachteten Resonanzen zu den entsprechenden Molekülgruppen (*meta* bzw. *para*).

\*\* Die Rückgratprotonen des NHC-Rings überlagern mit den Methinprotonen der *iso*Propylgruppen der Dipp-Reste.

\*\*\*Zwei starke Resonanzen mit jeweils 12 Protonen werden von einem breiten Signal mit ebenfalls 12 Protonen überlagert. Die Zuordnung zu den Methylgruppen der *iso*Propylgruppen der Dipp-Reste gelang durch 2D-NMR-spektren.

**LIFDI-HRMS** (THF): ber. für  $C_{54}H_{76}B_2Br_2N_4S$   $[M]^+$ :  $m/z = 994.4318$ ; gef.: 994.4307.

Darstellung von  $B_2SBr_2(SIDep)_2$  (**147**)

$B_2Br_2(SIDep)_2$  (**125**) (150 mg, 176  $\mu$ mol) und  $S_8$  (11.3 mg, 44.1  $\mu$ mol) wurden in flüssigem Argon bei  $-196$  °C suspendiert und langsam mit Toluol (10 mL) versetzt. Die dunkelgrüne Suspension wurde daraufhin zunächst auf  $-40$  °C und über einen Zeitraum von 1 h langsam auf  $-10$  °C erwärmt. Hierbei verfärbte sich die dunkelgrüne Lösung graduell zu einer hellgelben Lösung, wobei sich ein roter FS absetzte. Alle unlöslichen Bestandteile wurden abgetrennt, das LM im HV entfernt und der Rückstand mit Hexan ( $2 \times 10$  mL) gewaschen. Das erhaltene hellgelbe Pulver wurde im HV getrocknet. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsames Abdampfen einer Hexanlösung bei RT erhalten.

Ausbeute: 45.0 mg (51.0  $\mu$ mol, 29%) eines hellgelben Pulvers.

**$^1H$ -NMR** (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.14$ – $7.11$  (m, 4H,  $p$ - $CH^{Dep}$ ),  $7.01$ – $6.97$  (m, 8H,  $m$ - $CH^{Dep}$ ),  $3.37$ – $3.24$  (m, 4H,  $CH_2^{Et}$ )\*,  $3.29$  (s, 4H,  $NCH_2^{NHC}$ )\*,  $2.90$  (s, 4H,  $NCH_2^{NHC}$ ),  $2.86$ – $2.74$  (m, 4H,  $CH_2^{Et}$ ),  $2.62$ – $2.53$  (m, 8H,  $CH_2^{Et}$ ),  $1.28$  (t,  $^3J_{H,H} = 7.6$  Hz, 12H,  $CH_3^{Et}$ ),  $1.14$  (t,  $^3J_{H,H} = 7.6$  Hz, 12H,  $CH_3^{Et}$ ).  **$^{11}B$ -NMR** (160.4 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -10.2$  (s, br).  **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.7 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 186.8$  ( $C_q^{Carben}$ ),  $141.6$  ( $o$ - $C_q^{Dep}$ ),  $141.1$  ( $o$ - $C_q^{Dep}$ ),  $138.9$  (*ipso*- $C_q^{Dep}$ ),  $127.7$  ( $p$ - $CH^{Dep}$ )\*,  $126.7$  ( $m$ - $CH^{Dep}$ ),  $125.8$  ( $m$ - $CH^{Dep}$ ),  $52.3$  ( $NCH_2^{NHC}$ ),  $24.8$  ( $CH_2^{Et}$ ),  $24.6$  ( $CH_2^{Et}$ ),  $14.6$  ( $CH_3^{Et}$ ),  $14.1$  ( $CH_3^{Et}$ ).

\*Die Resonanzen der  $CH_2$ -Gruppen der Dep-Reste überlagern teilweise mit dem Signal der NHC-Rückgratprotonen, können jedoch durch 2D-NMR Spektren eindeutig zugeordnet werden.

\*\*Die Resonanzen der *para*-Kohlenstoffatome der Dep-Substituenten konnten nur im  $^{13}C$ - $^1H$ -HSQC beobachtet werden, da sie im  $^{13}C\{^1H\}$ -Spektrum vom LM überlagert werden.

**Elementaranalyse** ber. für  $C_{46}H_{60}B_2Br_2N_4S$  [882.50 g/mol]: C 62.6, H 6.85, N 6.35, S 3.63; gef.: C 60.5, H 6.91, N 6.07, S 5.96.

**LIFDI-HRMS** (THF): ber. für  $C_{46}H_{60}B_2Br_2N_4S$   $[M]^+$ :  $m/z = 882.3066$ ; gef.: 882.3054.

Darstellung von  $B_2SeBr_2(IDip)_2$  (**148**)

$B_2Br_2(IDip)_2$  (**21**) (200 mg, 208  $\mu$ mol) und rotes Selen (56.0 mg, 709  $\mu$ mol) wurden bei RT mit Benzol (3 mL) suspendiert und 16 h bei RT durchmischt. Hierbei wurde ein gradueller

Farbumschlag der dunkelgrünen Suspension hin zu einer klaren, orangen Lösung beobachtet. Alle unlöslichen Bestandteile wurden abgetrennt, der Rückstand mit Benzol (2×5 mL) extrahiert und die vereinten Filtrate im HV vom LM befreit. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsames Abdampfen einer Hexanlösung bei RT erhalten.

Ausbeute: 150 mg (144 µmol, 69%) eines hellorangenen Pulvers.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, 343 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.13 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 4H, *p*-CH<sup>Dipp</sup>), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 4H, *m*-CH<sup>Dipp</sup>), 6.99 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 4H, *m*-CH<sup>Dipp</sup>), 6.26 (s, 4H, NCH<sup>NHC</sup>), 3.39 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, CH<sup>iPr</sup>), 3.07 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, CH<sup>iPr</sup>), 1.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 1.10–1.05 (m, 12H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 1.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 0.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>). **<sup>11</sup>B-NMR** (160.4 MHz, 343 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -9.5. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.7 MHz, 343 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 165.0 (C<sub>q</sub><sup>Carben</sup>), 146.3 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 146.0 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 137.7 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 129.9 (*p*-CH<sup>Dipp</sup>), 128.6 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 124.4 (*m*-CH<sup>Dipp</sup>), 124.2 (NCH<sup>NHC</sup>), 123.9 (*m*-CH<sup>Dipp</sup>), 29.3 (CH<sup>iPr</sup>), 28.6 (CH<sup>iPr</sup>), 25.8 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 25.7 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 23.9 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 23.8 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>). **<sup>77</sup>Se-NMR** (76.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -309.2 (s).

**Elementaranalyse** ber. für C<sub>54</sub>H<sub>72</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Se [1037.59 g/mol]: C 62.5, H 6.99, N 5.40; gef.: C 61.3, H 7.10, N 5.00.

**LIFDI-HRMS** (Toluol): ber. für C<sub>54</sub>H<sub>72</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Se [M]<sup>+</sup>: m/z = 1038.3449; gef.: 1038.3450.

Darstellung von [B<sub>2</sub>SeBr<sub>2</sub>(IDep)<sub>2</sub>][Br] (**149**)

B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDep)<sub>2</sub> (**123**) (500 mg, 590 µmol) und rotes Selen (140 mg, 1.77 mmol) wurden in THF (15 mL) suspendiert und 2 d bei RT durchmischt. Die dunkelgrüne Suspension verfärbte sich hierbei zu einer hellorangenen Lösung. Das LM wurde im HV entfernt, der Rückstand mit Hexan (2×10 mL) gewaschen, mit Benzol (2×20 mL) extrahiert und die Lösung im HV getrocknet. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine DFB-Lösung bei RT erhalten.

Ausbeute: 192 mg (190 µmol, 32%) eines hellbeigen Pulvers.

**Elementaranalyse** ber. für C<sub>46</sub>H<sub>56</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Se [1005.29 g/mol]: C 55.0, H 5.62, N 5.57; gef.: C 53.4, H 5.84, N 4.96.

Darstellung von B<sub>2</sub>SeBr<sub>2</sub>(SIDip)<sub>2</sub> (**150**)

B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(SIDip)<sub>2</sub> (**124**) (500 mg, 519 µmol) und rotes Selen (123 mg, 1.56 mmol) wurden in THF (15 mL) suspendiert und für 16 h bei RT durchmischt. Die dunkelgrüne Suspension verfärbte sich hierbei zu einer hellorangenen Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt

und der Rückstand mit Hexan (2×20 mL) extrahiert, die organischen Phasen vereint und im HV getrocknet. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsames Abdampfen einer Benzollösung bei RT erhalten.

Ausbeute: 175 mg (168  $\mu$ mol, 32%) eines hellgelben Pulvers.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, 338 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.10–7.07 (m, 4H, *p*-CH<sup>Dipp</sup>), 7.04–7.01 (m, 8H, *m*-CH<sup>Dipp</sup>), 3.71 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, CH<sup>iPr</sup>), 3.66–3.62 (m, 4H, NCH<sub>2</sub><sup>NHC</sup>), 3.51 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, CH<sup>iPr</sup>), 3.30–3.26 (m, 4H, NCH<sub>2</sub><sup>NHC</sup>), 1.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 1.25–1.16 (m, 12H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 1.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>)\*, 1.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>)\*. **<sup>11</sup>B-NMR** (160.4 MHz, 338 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = –10.2. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.7 MHz, 338 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 187.5 (C<sub>q</sub><sup>Carben</sup>), 146.7 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 146.1 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 139.1 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 130.3 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 128.9 (*p*-CH<sup>Dipp</sup>), 124.7 (*m*-CH<sup>Dipp</sup>), 124.6 (*m*-CH<sup>Dipp</sup>), 54.9 (NCH<sub>2</sub><sup>NHC</sup>), 29.2 (CH<sup>iPr</sup>), 28.6 (CH<sup>iPr</sup>), 26.3 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 26.2 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 24.7 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 24.6 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>). **<sup>77</sup>Se-NMR** (76.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = –258.5 (s).

\*Zwei Resonanzen der Methylprotonen der *iso*Propylreste überlagern teilweise miteinander.

**Elementaranalyse** ber. für C<sub>54</sub>H<sub>76</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Se [1041.62 g/mol]: C 62.3, H 7.35, N 5.38; gef.: C 62.1, H 7.51, N 5.11.

**LIFDI-HRMS** (THF): ber. für C<sub>54</sub>H<sub>76</sub>B<sub>2</sub>BrN<sub>4</sub>Se [M–Br]<sup>+</sup>: m/z = 961.4599; gef.: 961.4593.

Darstellung von B<sub>2</sub>SeBr<sub>2</sub>(SIDep)<sub>2</sub> (**151**)

B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(SIDep)<sub>2</sub> (**125**) (500 mg, 587  $\mu$ mol) und rotes Selen (139 mg, 1.76 mmol) wurden in THF (15 mL) suspendiert und für 16 h bei RT durchmischt. Die dunkelgrüne Suspension verfärbte sich hierbei zu einer hellorangen Lösung. Das LM wurde im HV entfernt, der Rückstand mit Hexan (2×20 mL) gewaschen und mit Benzol (2×20 mL) extrahiert. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsames Abdampfen einer Hexanlösung bei RT erhalten.

Ausbeute: 229 mg (246  $\mu$ mol, 42%) eines hellgelben Pulvers.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.12 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 4H, *p*-CH<sup>Dep</sup>), 7.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 4H, *m*-CH<sup>Dep</sup>), 6.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 4H, *m*-CH<sup>Dep</sup>), 3.36–3.29 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 3.28–3.24 (m, 4H, NCH<sub>2</sub><sup>NHC</sup>), 2.92–2.88 (m, 4H, NCH<sub>2</sub><sup>NHC</sup>), 2.84–2.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 2.60–2.53 (m, 8H, CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 1.27 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>), 1.15 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>). **<sup>11</sup>B-NMR** (160.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = –9.7. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 185.5 (C<sub>q</sub><sup>Carben</sup>), 141.6 (C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 141.0 (C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 139.3 (C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 127.5 (*p*-CH<sup>Dep</sup>), 126.8 (*m*-CH<sup>Dep</sup>), 125.8 (*m*-CH<sup>Dep</sup>), 52.4 (NCH<sub>2</sub><sup>NHC</sup>), 24.9 (CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 24.6 (CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 14.5 (CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>), 14.0 (CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>). **<sup>77</sup>Se-NMR** (76.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = –257.2 (s).

**Elementaranalyse** ber. für C<sub>46</sub>H<sub>60</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Se [929.40 g/mol]: C 59.4, H 6.51, N 6.03; gef.: C 59.0, H 6.62, N 5.53.

**LIFDI-HRMS** (THF): ber. für C<sub>46</sub>H<sub>60</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Se [M]<sup>+</sup>: m/z = 929.2546; gef.: 929.2523.

### 5.3.6 Reaktivität gegenüber heteroaromatischen Stickstoffbasen

Darstellung von [B<sub>2</sub>Br(py)(IDip)<sub>2</sub>][Br] (**154**)

B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub> (**21**) (150 mg, 156 μmol) wurde in Pyridin (5 mL) gelöst und für 24 h auf 80 °C erhitzt. Die anfangs dunkelgrüne Reaktionsmischung verfärbte sich hierbei graduell zu einer dunkelblauen Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt und der Rückstand mit Benzol (3×20 mL) und Pentan (2×20 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde daraufhin mit NaHMDS (70 mg) versetzt, in DFB (5 mL) gelöst und 2 h bei RT durchmischt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt und das Rohprodukt erneut mit Benzol (3×20 mL) und Pentan (2×20 mL) gewaschen. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsame Gasphasendiffusion von Pentan in eine DFB-Lösung bei RT erhalten.

Ausbeute: 85.0 mg (82.0 μmol, 52%) eines dunkelblauen Pulvers.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, Aceton[D<sub>6</sub>]): δ = 7.72 (s, 2H, NCH<sup>NHC</sup>), 7.71 (s, 2H, NCH<sup>NHC</sup>), 7.68 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, *o*-CH<sup>py</sup>), 7.48 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 2H, *p*-CH<sup>Dipp</sup>), 7.35 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 2H, *p*-CH<sup>Dipp</sup>), 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 4H, *m*-CH<sup>Dipp</sup>), 7.19 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 1H, *p*-CH<sup>py</sup>), 7.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 4H, *m*-CH<sup>Dipp</sup>), 7.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 2H, *m*-CH<sup>py</sup>), 2.80–2.73 (m, 4H, CH<sup>iPr</sup>), 2.61 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, CH<sup>iPr</sup>), 1.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 0.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 0.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 0.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>). **<sup>11</sup>B-NMR** (160.4 MHz, Aceton[D<sub>6</sub>]): δ = 27.0 (br, s). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.7 MHz, Aceton[D<sub>6</sub>]): δ = 168.5 (C<sub>q</sub><sup>Carben</sup>), 164.2 (C<sub>q</sub><sup>Carben</sup>), 154.2 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 152.6 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 146.8 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 146.3 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 138.3 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 138.2 (*o*-CH<sup>py</sup>), 135.3 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 134.9 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 131.4 (*p*-CH<sup>Dipp</sup>), 130.7 (*p*-CH<sup>Dipp</sup>), 128.9 (*p*-CH<sup>py</sup>), 127.2 (*m*-CH<sup>py</sup>), 127.1 (NCH<sup>NHC</sup>), 126.5 (NCH<sup>NHC</sup>), 125.3 (*m*-CH<sup>Dipp</sup>), 124.9 (*m*-CH<sup>Dipp</sup>), 29.7 (CH<sup>iPr</sup>)\*, 29.1 (CH<sup>iPr</sup>)\*, 26.6 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 26.4 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 23.4 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 23.1 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>).

\*Die Resonanzen der Methinprotonen der *iso*Propylgruppen überlagern teilweise mit dem LM, können jedoch auf Grundlage von DEPT-135, DEPT-90 und 2D-NMR-Spektren eindeutig zugeordnet werden.

**LIFDI-HRMS** (DFB): ber. für C<sub>59</sub>H<sub>77</sub>B<sub>2</sub>BrN<sub>5</sub> [M]<sup>+</sup>: m/z = 958.5552; gef.: 958.5504.



Darstellung von [B<sub>2</sub>Br(py)(IDep)<sub>2</sub>][Br] (**155**)

B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDep)<sub>2</sub> (**123**) (211 mg, 249 μmol) wurde in Pyridin (10 mL) mit NaHMDS (42.0 mg, 229 μmol) gelöst und für 2 d bei 80 °C erhitzt. Die dunkelblaue Reaktionsmischung wurde im HV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und der Rückstand mit Benzol (3×30 mL) und Pentan (2×30 mL) gewaschen. Das so erhaltene dunkelblaue Pulver wurde mit DFB extrahiert und im Anschluss das LM in HV entfernt. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine DCM-Lösung bei –30 °C erhalten.

Ausbeute: 93.0 mg (100 μmol, 40%) eines dunkelblauen Pulvers.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, Pyridin[D<sub>5</sub>]): δ = 7.94 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 1H, *p*-CH<sup>Py</sup>), 7.70 (s, 2H, NCH<sup>NHC</sup>), 7.66 (s, 2H, NCH<sup>NHC</sup>), 7.64 (s, 1H, *o*-CH<sup>Py</sup>), 7.63 (s, 1H, *o*-CH<sup>Py</sup>), 7.49 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 2H, *p*-CH<sup>Dep</sup>), 7.39 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 2H, *p*-CH<sup>Dep</sup>), 7.30 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 2H, *m*-CH<sup>Py</sup>), 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 4H, *m*-CH<sup>Dep</sup>), 7.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 4H, *m*-CH<sup>Dep</sup>), 2.40 (s, br, 8H, CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 2.30–2.16 (m, 8H, CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 1.05 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 24H, CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>). <sup>11</sup>B-NMR (160.4 MHz, Pyridin[D<sub>5</sub>]): δ = 30.4 (s, br). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, Pyridin[D<sub>5</sub>]): δ = 166.5 (C<sub>q</sub><sup>Carben</sup>), 164.1 (C<sub>q</sub><sup>Carben</sup>), 144.2 (*o*-CH<sup>Py</sup>), 141.3 (*o*-C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 136.6 (*o*-C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 136.4 (*o*-C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 136.3 (*ipso*-C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 135.9 (*p*-CH<sup>Py</sup>), 130.2 (*p*-CH<sup>Dep</sup>), 130.1 (*p*-CH<sup>Dep</sup>), 129.2 (*ipso*-C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 127.4 (*m*-CH<sup>Dep</sup>), 127.3 (*m*-CH<sup>Dep</sup>), 127.0 (*m*-CH<sup>Py</sup>), 125.1 (NCH<sup>NHC</sup>), 124.8 (NCH<sup>NHC</sup>), 26.3 (CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 25.7 (CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 14.9 (CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>), 14.6 (CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>).

**Elementaranalyse** ber. für C<sub>51</sub>H<sub>61</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>5</sub> [925.51 g/mol]: C 66.2, H 6.64, N 7.57; gef.: C 63.0, H 6.67, N 6.41.

**LIFDI-HRMS** (THF): ber. für C<sub>51</sub>H<sub>61</sub>B<sub>2</sub>BrN<sub>5</sub> [M]<sup>+</sup>: m/z = 844.4291; gef.: 844.4285.

Darstellung von [B<sub>2</sub>Br(py)(SIDip)<sub>2</sub>][Br] (**156**)

B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(SIDip)<sub>2</sub> (**124**) (588 mg, 610 μmol) wurde in Pyridin (15 mL) 3 Wochen auf 70 °C erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt, der Rückstand mit NaHMDS (115 mg, 610 μmol) versetzt, in DFB (10 mL) aufgenommen und 16 h bei RT durchmischt. Das LM wurde im HV entfernt, das Rohprodukt mit Benzol (3×30 mL) und Pentan (2×30 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsame Diffusion von Hexan/Toluol (1:1) in eine DFB-Lösung bei –30 °C erhalten.

Ausbeute: 353 mg (338 μmol, 55%) eines blauen Pulvers.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, Aceton[D<sub>6</sub>]): δ = 7.75 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 1H, *p*-CH<sup>Py</sup>), 7.53 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 4H, *p*-CH<sup>Diipp</sup>), 7.41 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.1 Hz, 8H, *m*-CH<sup>Diipp</sup>),

7.35–7.33 (m, 4H, *o/m*-CH<sup>Py</sup>), 4.85 (s, 4H, NCH<sup>NHC</sup>), 4.84 (s, 4H, NCH<sup>NHC</sup>), 3.36 (d sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 8H, CH<sup>iPr</sup>), 1.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 24H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 1.30 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 24H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>). **<sup>11</sup>B-NMR** (160.4 MHz, Aceton[D<sub>6</sub>]): δ = 28.0 (br, s). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.7 MHz, Aceton[D<sub>6</sub>]): δ = 160.7 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 160.4 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 147.5 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 136.6 (*p*-CH<sup>Py</sup>), 132.0 (*p*-CH<sup>Dipp</sup>), 131.9 (*p*-CH<sup>Dipp</sup>), 131.1 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 131.0 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 125.7 (*m*-CH<sup>Dipp</sup>), 125.6 (*m*-CH<sup>Dipp</sup>), 125.4 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 125.0 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 124.6 (*o/m*-CH<sup>Py</sup>), 55.2 (NCH<sub>2</sub><sup>NHC</sup>), 29.6 (CH<sup>iPr</sup>)\*, 25.6 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 24.0 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>).

Die quartären Carbenkohlenstoffatome der NHC-Substituenten konnten weder im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum noch im <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-HMBC-Spektrum detektiert werden.

\*Die Resonanzen der Methinprotonen der *iso*Propylgruppen überlagern teilweise mit dem LM, können jedoch auf Grundlage von DEPT-135, DEPT-90 und 2D-NMR-Spektren eindeutig zugeordnet werden.

**Elementaranalyse** ber. für C<sub>59</sub>H<sub>81</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>5</sub> [1041.76 g/mol]: C 68.0, H 7.84, N 6.72; gef.: C 67.8, H 7.93, N 6.76.

**LIFDI-HRMS** (DFB): ber. für C<sub>59</sub>H<sub>81</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>5</sub> [M]<sup>+</sup>: m/z = 960.5856; gef.: 960.5840.

Darstellung von [B<sub>2</sub>Br(py)(SIDep)<sub>2</sub>][Br] (**157**)

B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(SIDep)<sub>2</sub> (**125**) (159 mg, 186 μmol) wurde in Pyridin (5 mL) gelöst und für 16 h auf 60 °C erhitzt. Die anfangs dunkelgrüne Reaktionsmischung verfärbte sich hierbei graduell zu einer dunkelviolett/blauen Lösung. Die Reaktionsmischung wurde im HV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit, der Rückstand in DFB aufgenommen und mit NaHMDS (34.0 mg, 186 μmol) versetzt. Die Mischung wurde 16 h bei RT gerührt, im Anschluss das LM im HV entfernt und der Rückstand mit Benzol (3×20 mL) und Pentan (2×20 mL) gewaschen. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsames Abdampfen einer DFB-Lösung bei RT erhalten.

Ausbeute: 103 mg (121 μmol, 65%) eines dunkelvioletten Pulvers.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, Aceton[D<sub>6</sub>]): δ = 7.96 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.2 Hz, 1H, *p*-CH<sup>Py</sup>), 7.72–7.70 (m, 2H, *o*-CH<sup>Py</sup>), 7.36–7.33 (m, 2H, *m*-CH<sup>Py</sup>), 7.31 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 2H, *p*-CH<sup>Dep</sup>), 7.21 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 2H, *p*-CH<sup>Dep</sup>), 7.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 4H, *m*-CH<sup>Dep</sup>), 4.00 (s, 4H, NCH<sup>NHC</sup>), 3.97 (s, 4H, NCH<sup>NHC</sup>), 2.49 (s, br, 4H, CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 2.39–2.30 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 2.18–2.09 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>)\*, 1.37–1.21 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 1.10 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 24H, CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>). **<sup>11</sup>B-NMR** (160.4 MHz, Aceton[D<sub>6</sub>]): δ = 30.7 (s, br). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.7 MHz, Aceton[D<sub>6</sub>]): δ = 145.8 (*o*-CH<sup>Py</sup>), 141.8 (C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 138.4 (C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 138.1 (C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 138.0 (*p*-CH<sup>Py</sup>),

128.9 (*p*-CH<sup>Dep</sup>), 128.5 (*p*-CH<sup>Dep</sup>), 127.0 (*m*-CH<sup>Py</sup>), 126.9 (*m*-CH<sup>Dep</sup>), 126.8 (*m*-CH<sup>Dep</sup>), 53.3 (NCH<sup>NHC</sup>), 53.1 (NCH<sup>NHC</sup>), 26.0 (CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 25.0 (CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 14.9 (CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 14.9 (CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>).

Die quartären Carbenkohlenstoffatome der NHC-Substituenten konnten weder im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum noch im <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-HMBC-Spektrum detektiert werden.

\*Die Resonanzen der CH<sub>2</sub>-Gruppen der Ethylreste des Dep-Substituenten überlagern teilweise mit dem LM, sind jedoch eindeutig zuordenbar.

**Elementaranalyse** ber. für C<sub>51</sub>H<sub>65</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>5</sub> [929.54 g/mol]: C 65.9, H 7.05, N 7.53; gef.: C 65.3, H 7.52, N 7.21.

**LIFDI-HRMS** (THF): ber. für C<sub>51</sub>H<sub>65</sub>B<sub>2</sub>BrN<sub>5</sub> [M]<sup>+</sup>: m/z = 848.4604; gef.: 848.4599.

Darstellung von [B<sub>2</sub>Br(py)(IMes)<sub>2</sub>][Br] (**158**)

B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IMes)<sub>2</sub> (**126**) (115 mg, 145 μmol) wurde mit Pyridin (20 mL) bei RT versetzt. Direkt bei Zugabe des LM konnte ein Farbumschlag des grünen Feststoffes hin zu einer dunkelblauen Lösung beobachtet werden. Die Mischung wurde daraufhin 16 h bei RT gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Rückstand wurde mit NaHMDS (26.0 mg, 145 μmol) versetzt und in DFB gelöst. Die Mischung wurde 16 h bei RT gerührt und im Anschluss das LM im HV entfernt. Das Rohprodukt wurde daraufhin mit Benzol (3×20 mL) und Pentan (2×20 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsame Diffusion von Toluol in eine DFB-Lösung bei RT erhalten. Auf ähnliche Weise wurden bereits zuvor Einkristalle von Dr. *Wei Lu* erhalten und vermessen.<sup>[322]</sup>

Ausbeute: 107 mg (123 μmol, 84%) eines dunkelvioletten Pulvers.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, Aceton[D<sub>6</sub>]): δ = 8.57–8.56 (m, 2H, *o*-CH<sup>Py</sup>), 7.76 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 1H, *p*-CH<sup>Py</sup>), 7.66–7.64 (m, 2H, NCH<sup>NHC</sup>), 7.36–7.33 (m, 2H, *m*-CH<sup>Py</sup>), 7.17–7.15 (m, 2H, NCH<sup>NHC</sup>), 6.92 (s, 4H, *m*-CH<sup>Mes</sup>), 6.89 (s, 4H, *m*-CH<sup>Mes</sup>), 2.32 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub><sup>Mes</sup>), 2.28 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub><sup>Mes</sup>), 1.97 (s, br, 12H, *o*-CH<sub>3</sub><sup>Mes</sup>), 1.83 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub><sup>Mes</sup>). **<sup>11</sup>B-NMR** (160.4 MHz, Aceton[D<sub>6</sub>]): δ = 29.5 (s, br). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.7 MHz, Aceton[D<sub>6</sub>]): δ = 154.1 (C<sub>q</sub><sup>Mes</sup>), 150.4 (*o*-CH<sup>Py</sup>), 143.9 (NCH<sup>NHC</sup>), 139.1 (C<sub>q</sub><sup>Mes</sup>), 139.0 (C<sub>q</sub><sup>Mes</sup>), 136.5 (*p*-CH<sup>Py</sup>), 130.1 (*m*-CH<sup>Mes</sup>), 129.9 (*m*-CH<sup>Mes</sup>), 126.7 (NCH<sup>NHC</sup>), 124.6 (*m*-CH<sup>Py</sup>), 21.0 (*p*-CH<sub>3</sub><sup>Mes</sup>), 20.9 (*p*-CH<sub>3</sub><sup>Mes</sup>), 20.1 (*o*-CH<sub>3</sub><sup>Mes</sup>), 19.6 (*o*-CH<sub>3</sub><sup>Mes</sup>).

Die quartären Carbenkohlenstoffatome der NHC-Substituenten konnten weder im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum noch im <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-HMBC-Spektrum detektiert werden.

**LIFDI-HRMS** (THF): ber. für C<sub>47</sub>H<sub>53</sub>B<sub>2</sub>BrN<sub>5</sub> [M]<sup>+</sup>: m/z = 790.3645; gef.: 790.3636.

Darstellung von  $[B_2(py)_2(SIDep)_2][2Br]$  (**159**)

Eine Mischung von  $B_2Br_2(SIDep)_2$  (**125**) (500 mg, 588  $\mu$ mol) und NaHMDS (108 mg, 588  $\mu$ mol) wurde in Pyridin (15 mL) gelöst und für 3 d auf 80 °C erhitzt. Die anfangs dunkelgrüne Reaktionsmischung verfärbte sich hierbei graduell zu einer dunkelbraunen Lösung. Die Reaktionsmischung wurde im HV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und der Rückstand mit Benzol (3×20 mL), Pentan (2×20 mL), DFB (2×20 mL) und erneut Pentan (1×20 mL) gewaschen. Nach Trocknung im HV konnte das Produkt in Form eines dunkelvioletten Pulvers isoliert werden. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsames Abdampfen einer DCM-Lösung bei RT erhalten.

Ausbeute: 180 mg (178  $\mu$ mol, 30%) eines dunkelvioletten Pulvers.

**$^1H$ -NMR** (500.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 8.18 (t,  $^3J_{H,H}$  = 7.6 Hz, 2H,  $p$ - $CH^{Py}$ ), 7.47–7.46 (m, 4H,  $o$ - $CH^{Py}$ ), 7.37–7.35 (m, 4H,  $m$ - $CH^{Py}$ ), 7.30 (t,  $^3J_{H,H}$  = 7.6 Hz, 4H,  $p$ - $CH^{Dep}$ ), 7.02 (d,  $^3J_{H,H}$  = 7.6 Hz, 8H,  $m$ - $CH^{Dep}$ ), 3.88 (s, 8H,  $NCH_2^{NHC}$ ), 2.33–2.23 (m, 8H,  $CH_2^{Et}$ ), 2.22–2.09 (m, 8H,  $CH_2^{Et}$ ), 1.18 (t,  $^3J_{H,H}$  = 7.6 Hz, 24H,  $CH_3^{Et}$ ).  **$^{11}B$ -NMR** (160.4 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 32.8 (s. br).  **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.7 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 182.9 ( $C_q^{Carben}$ ), 145.7 ( $o$ - $CH^{Py}$ ), 141.9 ( $p$ - $CH^{Py}$ ), 140.8 ( $C_q^{Dep}$ ), 135.7 ( $C_q^{Dep}$ ), 129.9 ( $p$ - $CH^{Dep}$ ), 128.1 ( $p$ - $CH^{Dep}$ ), 127.7 ( $m$ - $CH^{Py}$ ), 53.7 ( $NCH_2^{NHC}$ )\*, 26.0 ( $CH_2^{Et}$ ), 15.4 ( $CH_3^{Et}$ ).

\*Die Resonanzen der  $CH_2$ -Gruppen des NHC-Rückgrates überlagert teilweise mit dem LM, ist jedoch durch 2D-NMR-Spektren eindeutig zuordenbar.

**Elementaranalyse** ber. für  $C_{56}H_{70}B_2Br_2N_6$  [1008.65 g/mol]: C 66.7, H 7.00, N 8.33; gef.: C 66.1, H 7.09, N 7.80.

**LIFDI-HRMS** (DCM): ber. für  $C_{56}H_{70}B_2N_6 [M]^{2+}$ :  $m/z$  = 429.2919; gef.: 424.2919.

Darstellung von  $[B_2Br(DMAP)(IDip)_2][Br]$  (**160**)

$B_2Br_2(IDip)_2$  (**21**) (400 mg, 417  $\mu$ mol) und DMAP (300 mg, 2,46 mmol) wurden in DFB (15 mL) gelöst und 5 d auf 90 °C erhitzt. Die anfangs dunkelgrüne Reaktionsmischung verfärbte sich hierbei graduell zu einer dunkelblauen Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt und der Rückstand mit Benzol (3×30 mL) und Pentan (2×30 mL) gewaschen. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsames Abdampfen einer DCM-Lösung bei RT erhalten.

Ausbeute: 272 mg (251  $\mu$ mol, 60%) eines dunkelblauen Pulvers.

**$^1H$ -NMR** (500.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 7.84–7.81 (m, 2H,  $o$ - $CH^{DMAP}$ ), 7.62 (t,  $^3J_{H,H}$  = 7.6 Hz, 2H,  $p$ - $CH^{Dipp}$ ), 7.40–7.37 (m, 4H,  $m$ - $CH^{Dipp}$ ), 7.30 (t,  $^3J_{H,H}$  = 7.7 Hz, 2H,  $p$ - $CH^{Dipp}$ ), 7.14 (d,  $^3J_{H,H}$  = 7.8 Hz, 2H,  $m$ - $CH^{Dipp}$ ), 7.08 (d,  $^3J_{H,H}$  = 7.7 Hz, 2H,  $m$ - $CH^{Dipp}$ ), 7.01 (s, 2H,  $NCH^{NHC}$ ),

6.91 (s, 2H, NCH<sup>NHC</sup>), 6.08–6.06 (m, 2H, *m*-CH<sup>DMAP</sup>), 3.08 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>DMAP</sup>), 2.63 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 4H, CH<sup>iPr</sup>), 2.50–2.40 (m, 4H, CH<sup>iPr</sup>), 1.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 9H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>)\*, 1.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>)\*, 0.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 0.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 0.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 0.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>). **<sup>11</sup>B-NMR** (160.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 28.1 (s, br), 23.4 (s, br). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.7 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 171.5 (C<sub>q</sub><sup>Carben</sup>)\*\*, 167.1 (C<sub>q</sub><sup>Carben</sup>)\*\*, 146.1 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 145.5 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 135.6 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 135.4 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 132.4 (*p*-CH<sup>Dipp</sup>), 130.6 (*m*-CH<sup>Dipp</sup>), 130.3 (C<sub>q</sub><sup>Dipp</sup>), 130.2 (*p*-CH<sup>Dipp</sup>), 126.1 (*o*-CH<sup>DMAP</sup>), 125.1 (NCH<sup>NHC</sup>\*\*\*), 125.1 (*m*-CH<sup>Dipp</sup>\*\*\*), 124.7 (*m*-CH<sup>Dipp</sup>\*\*\*), 124.7 (*m*-CH<sup>Dipp</sup>\*\*\*), 124.5 (NCH<sup>NHC</sup>), 107.1 (*m*-CH<sup>DMAP</sup>), 39.9 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>DMAP</sup>), 29.6 (CH<sup>iPr</sup>), 29.2 (CH<sup>iPr</sup>), 28.9 (CH<sup>iPr</sup>), 26.5 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 26.2 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 24.9 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 23.8 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 23.1 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>), 22.9 (CH<sub>3</sub><sup>iPr</sup>).

\*Zwei Resonanzen der Methylgruppen der *iso*Propylreste der Dipp-Gruppen überlagern teilweise miteinander, sind jedoch durch 2D-NMR-Spektren deutlich voneinander unterscheidbar.

\*\*Die Signale der quartären Carbenkohlenstoffatome konnten nur im <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-HMBC-Korrelationsspektrum detektiert werden.

\*\*\*Einige der Signale der CH-Kohlenstoffatome der Imidazolyliiden-Ringe und der Dipp-Reste werden im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-Spektrum als ein gemeinsames Signal detektiert. Eine Trennung der einzelnen Resonanzen gelang durch Verwendung von DEPT-135- und DEPT-90-Spektren. Die zweifelsfreie Zuweisung war trotz 2D-NMR-Spektren nicht möglich.

**LIFDI-HRMS** (THF): ber. für C<sub>61</sub>H<sub>82</sub>B<sub>2</sub>BrN<sub>6</sub> [M]<sup>+</sup>: m/z = 1000.5999; gef.: 1000.5981.

Darstellung von [B<sub>2</sub>Br(DMAP)(IDep)<sub>2</sub>][Br] (**161**)

B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDep)<sub>2</sub> (**123**) (500 mg, 590 μmol) und DMAP (515 mg, 4.2 mmol) wurden in DFB (10 mL) gelöst und 16 h bei RT durchmischt. Die anfangs dunkelgrüne Reaktionsmischung verfärbte sich hierbei graduell zu einer dunkelblauen Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt und der Rückstand mit Benzol (2×15 mL) und Hexan (2×15 mL) gewaschen. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine DCM-Lösung bei –30 °C erhalten.

Ausbeute: 420 mg (433 μmol, 73%) eines dunkelblauen Pulvers.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, Aceton[D<sub>6</sub>]): δ = 7.38 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 2H, *p*-CH<sup>Dep</sup>), 7.34 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 2H, *p*-CH<sup>Dep</sup>), 7.31 (s, 2H, NCH<sup>NHC</sup>), 7.30 (s, 2H, NCH<sup>NHC</sup>), 7.19 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 8H, *m*-CH<sup>Dep</sup>)\*, 6.98–6.96 (m, 2H, *o*-CH<sup>DMAP</sup>), 6.36–6.34 (m, 2H, *m*-CH<sup>DMAP</sup>), 3.21 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>DMAP</sup>), 2.40–2.27 (m, 8H, CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 2.23–2.16 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 2.13–2.06 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>)\*\*, 1.03 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>), 1.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>). **<sup>11</sup>B-**

**NMR** (160.4 MHz, Aceton[D<sub>6</sub>]):  $\delta = 29.1$  (s, br), 24.0 (s, br). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (128.7 MHz, Aceton[D<sub>6</sub>]):  $\delta = 167.9$  (C<sub>q</sub><sup>Carben</sup>), 165.4 (C<sub>q</sub><sup>Carben</sup>), 154.7 (*p*-C<sub>q</sub><sup>DMAP</sup>), 146.4 (*o*-CH<sup>DMAP</sup>), 141.5 (C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 137.3 (C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 137.0 (C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 129.9 (*p*-CH<sup>Dep</sup>), 129.7 (*p*-CH<sup>Dep</sup>), 129.1 (C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 128.2 (C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 127.2 (*m*-CH<sup>Dep</sup>), 127.1 (*m*-CH<sup>Dep</sup>), 124.4 (NCH<sup>NHC</sup>), 124.3 (NCH<sup>NHC</sup>), 107.5 (*m*-CH<sup>DMAP</sup>), 39.9 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>DMAP</sup>), 26.1 (CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 25.4 (CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 14.3 (CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>), 14.3 (CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>).

\*Die Resonanzen der *m*-CH-Einheiten der Dep-Reste überlagern teilweise miteinander und bilden so ein Triplett. Bei der Messung an einem 400 MHz Spektrometer spalten die Signale jedoch in zwei getrennte Dubletts mit einer Kopplungskonstanten von  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz auf.

\*\*Dieses Signal der CH<sub>2</sub>-Gruppe der Dep-Reste überlagert teilweise mit dem LM, kann jedoch zweifelsfrei zugeordnet werden.

**Elementaranalyse** ber. für C<sub>53</sub>H<sub>66</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>6</sub> (968.58 g/mol): C 65.7, H 6.87, N 8.68; gef.: C 65.9, H 7.26, N 8.03.

**LIFDI-HRMS** (THF): ber. für C<sub>53</sub>H<sub>66</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>6</sub> [M]<sup>+</sup>: m/z = 887.4713; gef.: 887.4708.

Darstellung von [B<sub>2</sub>Br(DMAP)(SIDep)<sub>2</sub>][Br] (**162**)

B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(SIDep)<sub>2</sub> (**125**) (400 mg, 470  $\mu$ mol) und DMAP (115 mg, 940  $\mu$ mol) wurden in DFB (10 mL) gelöst und 2 d bei RT durchmischt. Die anfangs dunkelgrüne Reaktionsmischung verfärbte sich hierbei graduell zu einer dunkelblauen Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt und der Rückstand mit Benzol (3 $\times$ 15 mL) und Pentan (2 $\times$ 15 mL) gewaschen. Einkristalle für die Bestimmung der Konstitution im Festkörper wurden durch langsame Diffusion von Pentan in eine DFB-Lösung bei  $-30$  °C erhalten.

Ausbeute: 380 mg (390  $\mu$ mol, 83%) eines dunkelblauen Pulvers.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, Aceton[D<sub>6</sub>]):  $\delta = 7.30$  (t,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 2H, *p*-CH<sup>Dep</sup>), 7.22 (t,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 2H, *p*-CH<sup>Dep</sup>), 7.11 (d,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 4H, *m*-CH<sup>Dep</sup>), 7.07 (d,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 4H, *m*-CH<sup>Dep</sup>)\*, 7.06–7.05 (m, 2H, *o*-CH<sup>DMAP</sup>)\*, 6.41–6.40 (m, 2H, *m*-CH<sup>DMAP</sup>), 3.93 (s, 4H, NCH<sub>2</sub><sup>NHC</sup>), 3.87 (s, 4H, NCH<sub>2</sub><sup>NHC</sup>), 3.23 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>DMAP</sup>), 2.52–2.32 (m, 12H, CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>)\*, 2.16 (sept,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 1.10 (td,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz,  ${}^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 24H, CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>). **<sup>11</sup>B-NMR** (160.4 MHz, Aceton[D<sub>6</sub>]):  $\delta = 31.7$  (s, br). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.7 MHz, Aceton[D<sub>6</sub>]):  $\delta = 186.9$  (C<sub>q</sub><sup>Carben</sup>), 185.1 (C<sub>q</sub><sup>Carben</sup>), 154.9 (*p*-C<sub>q</sub><sup>DMAP</sup>), 154.2 (*ipso*-C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 146.3 (*o*-CH<sup>DMAP</sup>), 141.7 (*o*-C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 139.0 (*o*-C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 138.8 (*o*-C<sub>q</sub><sup>Dep</sup>), 128.5 (*p*-CH<sup>Dep</sup>), 128.3 (*p*-CH<sup>Dep</sup>), 126.8 (*m*-CH<sup>Dep</sup>), 126.5 (*m*-CH<sup>Dep</sup>), 107.5 (*m*-CH<sup>DMAP</sup>), 53.1 (NCH<sub>2</sub><sup>NHC</sup>), 53.0 (NCH<sub>2</sub><sup>NHC</sup>), 39.8 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>DMAP</sup>), 25.9 (CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 24.8 (CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 14.7 (CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>), 14.5 (CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>).

\*Die Resonanzen der *m*-CH-Gruppen der Dep-Reste überlagern teilweise mit den Signalen der *o*-CH-Gruppen des DMAP-Substituenten. Eine eindeutige Zuordnung erfolgte durch 2D-NMR-Spektren.

\*\*Drei der vier Resonanzen der CH<sub>2</sub>-Gruppen der Dep-Reste verschmelzen zu einem großem Multipllett.

**LIFDI-HRMS** (THF): ber. für C<sub>53</sub>H<sub>70</sub>B<sub>2</sub>BrN<sub>6</sub> [M]<sup>+</sup>: m/z = 891.5026; gef.: 891.5018.

## VI. Literaturverzeichnis

- [1] N. Wiberg, A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie, Vol. 102*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**, pp. 1042-1126.
- [2] S. Liu, M.-A. Légaré, J. Seufert, D. Prieschl, A. Rempel, L. Englert, T. Dellermann, V. Paprocki, A. Stoy, H. Braunschweig, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10866-10873.
- [3] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Elsevier, Oxford, U.K., **1997**, pp. 139-215.
- [4] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 643-657.
- [5] T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3265-3266.
- [6] W. C. Schumb, E. L. Gamble, M. D. Banus, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3225-3229.
- [7] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629-1632.
- [8] P. L. Timms, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 830-832.
- [9] E. Wiberg, W. Ruschmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. (A and B Series)* **1937**, *70*, 1393-1402.
- [10] A. Wurtz, *Liebigs Ann. Chem.* **1855**, *96*, 364-375.
- [11] B. Tollens, R. Fittig, *Liebigs Ann. Chem.* **1864**, *131*, 303-323.
- [12] H. Nöth, W. Meister, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 509-514.
- [13] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242-6245.
- [14] H. Nöth, H. Pommerening, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 398-399.
- [15] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6245-6248.
- [16] A. Finch, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3573-3574.
- [17] W. Haubold, P. Jacob, *Z. anorg. allg. Chem.* **1983**, *507*, 231-234.
- [18] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, Dei, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, C. Hörl, J. Mies, J. H. Müssig, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8265-8267.
- [19] J. H. Muessig, P. Lisinetskaya, R. D. Dewhurst, R. Bertermann, M. Thaler, R. Mitrić, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5531-5535.
- [20] J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3402-3409.
- [21] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96-115.
- [22] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2014**, *33*, 6271-6277.
- [23] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574-3583.
- [24] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5047-5050.
- [25] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9829-9832.
- [26] T. E. Stennett, J. D. Mattock, I. Vollert, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4098-4102.
- [27] T. E. Stennett, J. D. Mattock, L. Pentecost, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15276-15281.
- [28] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940-6952.
- [29] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.
- [30] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458-6461.
- [31] J. B. P. Dumas, *Ann. Chim. Phys.* **1835**, *58*, 5-74.
- [32] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, *Chem. unserer Zeit* **1998**, *32*, 6-14.
- [33] E. S. H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494.
- [34] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 541-544.
- [35] M. K. Denk, A. Hezarkhani, F.-L. Zheng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 3527-3534.
- [36] R. W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5896-5911.
- [37] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42-43.
- [38] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141-142.
- [39] A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 621-622.
- [40] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [41] V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9678-9842.



- [42] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705-5709.
- [43] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.
- [44] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, C71-79.
- [45] J. H. Nelson, K. S. Wheelock, L. C. Cusachs, H. B. Jonassen, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7005-7008.
- [46] S. Solé, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2001**, *292*, 1901.
- [47] T. W. Brückner, *Doktorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2020**.
- [48] J. Böhnke, *Doktorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2018**.
- [49] T. Dellermann, *Doktorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2017**.
- [50] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [51] 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.
- [52] G. Ciancaleoni, N. Scafuri, G. Bistoni, A. Macchioni, F. Tarantelli, D. Zuccaccia, L. Belpassi, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9907-9916.
- [53] S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1487-1492.
- [54] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 2416-2425.
- [55] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939-2943.
- [56] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841-861.
- [57] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407-5413.
- [58] S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874-883.
- [59] J. Hiller, U. Thewalt, M. Polášek, L. Petrusová, V. Varga, P. Sedmera, K. Mach, *Organometallics* **1996**, *15*, 3752-3759.
- [60] R. H. Grubbs, The Nobel Prize in Chemistry 2005, Nobel Media AB 2021, NobelPrize.org, **2005**, aufgerufen am 05.02.2021.
- [61] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039-2041.
- [62] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100-110.
- [63] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [64] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, K. Radacki, J. K. Schuster, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 890-894.
- [65] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705-5709.
- [66] M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046-10068.
- [67] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488-3491.
- [68] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439-441.
- [69] T. Matsumoto, F. P. Gabbai, *Organometallics* **2009**, *28*, 4252-4253.
- [70] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610-613.
- [71] C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3206-3209.
- [72] S. F. Yang, N. E. Hoffman, *Annu. Rev. Plant Physiol.* **1984**, *35*, 155-189.
- [73] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie, Vol. 3.*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2000**, pp. 547-595.
- [74] C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Science* **2005**, *309*, 1200.
- [75] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen - Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden*, 3. ed., Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, **2004**, pp. 105-156, 485-509, 589-678.
- [76] H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie: Bedeutende Vor-und Zwischenprodukte, Vol. 6. Aufl.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, pp. 99-107. 237-259.

- [77] N. Wiberg, A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie, Vol. 102*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**, pp. 497-540.
- [78] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188-5240.
- [79] K. Hunger, P. Mischke, W. Rieper, R. Raue, K. Kunde, A. Engle, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2000**, pp. 1-93.
- [80] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. D* **1976**, 261-262.
- [81] P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2939-2951.
- [82] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343.
- [83] M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *J. Chem. Soc. D* **1983**, 1010-1011.
- [84] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. D* **1984**, 480-482.
- [85] J. T. Snow, S. Murakami, S. Masamune, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4191-4194.
- [86] K. W. Klinkhammer, T. F. Fässler, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 124-126.
- [87] M. Stürmann, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 187-189.
- [88] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524-3525.
- [89] A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5930-5931.
- [90] M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1785-1787.
- [91] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*, 1755.
- [92] N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2842-2844.
- [93] R. J. Wright, A. D. Phillips, N. J. Hardman, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8538-8539.
- [94] R. J. Wright, A. D. Phillips, S. Hino, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4794-4799.
- [95] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069.
- [96] C. Jones, A. Sidiropoulos, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9855-9857.
- [97] Y. Li, K. C. Mondal, P. P. Samuel, H. Zhu, C. M. Orben, S. Panneerselvam, B. Dittrich, B. Schwederski, W. Kaim, T. Mondal, D. Koley, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4168-4172.
- [98] K. Chandra Mondal, S. Roy, B. Dittrich, B. Maity, S. Dutta, D. Koley, S. K. Vasa, R. Linser, S. Dechert, H. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5230-5234.
- [99] P. Bag, A. Porzelt, P. J. Altmann, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14384-14387.
- [100] C. Weetman, A. Porzelt, P. Bag, F. Hanusch, S. Inoue, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4817-4827.
- [101] S. Alvarez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4520-4521.
- [102] B. M. Gimarc, *Molecular Structure and Bonding. The Qualitative Molecular Orbital approach*, Academic Press, INC., New York, San Francisco, London, **1979**, pp. 127-152.
- [103] K. Hari Krishna Reddy, E. D. Jemmis, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10633-10639.
- [104] J. H. Müssig, *Doktorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2019**.
- [105] A. Hermann, *Doktorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2020**.
- [106] J. Mies, *Doktorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2013**.
- [107] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 870-871.
- [108] W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235-2236.
- [109] W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368-375.
- [110] E. Kaufmann, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987-3992.
- [111] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1082-1083.
- [112] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715-2717.
- [113] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikvar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1931-1937.
- [114] Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8258-8260.
- [115] B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 266-275.
- [116] T. J. Tague, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4970-4976.
- [117] L. B. Knight, K. Kerr, P. K. Miller, C. A. Arrington, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16842-16848.

- [118] D. Schleier, A. Humeniuk, E. Reusch, F. Holzmeier, D. Nunez-Reyes, C. Alcaraz, G. A. Garcia, J.-C. Loison, I. Fischer, R. Mitric, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 5921-5925.
- [119] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 115-121.
- [120] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754-1757.
- [121] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412-12413.
- [122] J. F. Garst, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 400-406.
- [123] T. C. Cheng, L. Headley, A. F. Halasa, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1502-1503.
- [124] J. G. Smith, I. Ho, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4260-4264.
- [125] V. Malatesta, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 609-614.
- [126] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, K. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17169-17172.
- [127] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420-1422.
- [128] M. Zhou, N. Tsumori, Z. Li, K. Fan, L. Andrews, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12936-12937.
- [129] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931-9934.
- [130] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241-3244.
- [131] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, P. Bissinger, H. Braunschweig, T. Dellermann, T. Kupfer, C. Lenczyk, D. K. Roy, M. Schäfer, C. Schneider, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 266-273.
- [132] T. E. Stennett, P. Bissinger, S. Griesbeck, S. Ullrich, I. Krummenacher, M. Auth, A. Sperlich, M. Stolte, K. Radacki, C.-J. Yao, F. Würthner, A. Steffen, T. B. Marder, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6449-6454.
- [133] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359-362.
- [134] A. Hermann, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, T. Zorn, I. Krummenacher, B. Ritschel, K. Radacki, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15717-15725.
- [135] A. Hermann, M. Arrowsmith, D. E. Trujillo-Gonzalez, J. O. C. Jiménez-Halla, A. Vargas, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5562-5567.
- [136] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689-5693.
- [137] P. Bissinger, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, R. D. Dewhurst, S. Endres, H. Kelch, T. Kramer, I. Krummenacher, C. Schneider, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15917-15920.
- [138] C. Claes, *Doktorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2016**.
- [139] S. R. Wang, M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, H. Kelch, I. Krummenacher, J. D. Mattock, J. H. Müssig, T. Thiess, A. Vargas, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8009-8013.
- [140] J. H. Müssig, M. Thaler, R. D. Dewhurst, V. Paprocki, J. Seufert, J. D. Mattock, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4405-4409.
- [141] M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, P. Pyykkö, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 118-126.
- [142] M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1304-1313.
- [143] J. Vícha, S. Komorovsky, M. Repisky, R. Marek, M. Straka, *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 3025-3039.
- [144] J. Vícha, P. Švec, Z. Růžicková, M. A. Samsonov, K. Bártová, A. Růžicka, M. Straka, M. Dračinský, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 8698-8702.
- [145] H. Braunschweig, I. Krummenacher, C. Lichtenberg, J. D. Mattock, M. Schäfer, U. Schmidt, C. Schneider, T. Steffenhagen, S. Ullrich, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 889-892.
- [146] H. Braunschweig, F. Seeler, R. Sigriz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2354-2356.
- [147] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4423-4426.
- [148] H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10271-10275.

- [149] H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, M. Hess, F. R. Knight, A. Rempel, C. Schneider, S. Ullrich, A. Vargas, J. D. Woollins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5606-5609.
- [150] L. Englert, *Masterarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2016**.
- [151] P. Luger, C. Zaki, J. Buschmann, R. Rudert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 276-277.
- [152] H. C. Brown, *Tetrahedron* **1961**, *12*, 117-138.
- [153] H. C. Brown, The Nobel Prize in Chemistry 1979, Nobel Media AB 2020, NobelPrize.org, **1979**, aufgerufen am 05.02.2021.
- [154] H. Braunschweig, C. Hörl, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10983-10985.
- [155] U. Schmidt, L. Werner, M. Arrowsmith, A. Deissenberger, A. Hermann, A. Hofmann, S. Ullrich, J. D. Mattock, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 325-329.
- [156] K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792-793.
- [157] T. E. Stennett, A. Jayaraman, T. Brückner, L. Schneider, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1335-1341.
- [158] S. J. Geier, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 336-344.
- [159] A. Lik, D. Kargin, S. Isenberg, Z. Kelemen, R. Pietschnig, H. Helten, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2471-2474.
- [160] M. Kaaz, C. Bäucker, M. Deimling, S. König, S. H. Schlindwein, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 4525-4532.
- [161] T. Chen, E. N. Duesler, R. T. Paine, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4993-4999.
- [162] D. Dou, G. W. Linti, T. Chen, E. N. Duesler, R. T. Paine, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3626-3634.
- [163] J.-B. Bourg, A. Rodriguez, D. Scheschkewitz, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5741-5745.
- [164] A. Rodriguez, F. S. Tham, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4876-4880.
- [165] A. Rodriguez, G. Fuks, J.-B. Bourg, D. Bourissou, F. S. Tham, G. Bertrand, *Dalton Trans.* **2008**, 4482-4487.
- [166] T. E. Stennett, R. Bertermann, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15896-15901.
- [167] W. Lu, R. Kinjo, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8842-8844.
- [168] W. Lu, K. Xu, Y. Li, H. Hirao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15691-15695.
- [169] R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 289-327.
- [170] L. L. Böhm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5010-5030.
- [171] D. B. Malpass, C. E. Capshew, T. E. Nowlin, R. I. Mink, Y. V. Kissin, *Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts, Vol. 1. Vol.*, John Wiley & Sons, INC., Hoboken, New Jersey, **2010**, pp. 1-28.
- [172] C. E. Capshew, T. E. Nowlin, R. I. Mink, Y. V. Kissin, *Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts, Vol. 1. Vol.*, John Wiley & Sons, INC., Hoboken, New Jersey, **2010**, pp. 113-129.
- [173] A. G. Fisch, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* **2019**, 1-22.
- [174] K. Ziegler, The Nobel Prize in Chemistry 1963, Nobel Media AB 2020, NobelPrize.org, **1963**, aufgerufen am 05.02.2021.
- [175] P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas, R. D. Dewhurst, A. Damme, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4362-4366.
- [176] S. Rixin Wang, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. Paprocki, L. Winner, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11945-11947.
- [177] S. R. Wang, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, M. Dömling, J. D. Mattock, C. Prankevicius, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10661-10664.
- [178] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2454-2455.
- [179] Z. Wu, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5867-5868.
- [180] W. J. Evans, J. M. Perotti, J. C. Brady, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5204-5212.
- [181] H. Schumann, S. Schutte, H.-J. Kroth, D. Lentz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6208-6211.
- [182] C. Elschenbroich, *Organometallchemie, Vol. 6., überarbeitete Auflage*, Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2008**, pp. 308-324, 371-377.

- [183] D. Barr, A. J. Edwards, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, K. L. Verhorevoort, D. S. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 175-179.
- [184] S. Dietrich, N. Mansilla, A. Hildebrandt, N. Wetzold, G. Rheinwald, T. Rüffer, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2491-2498.
- [185] D. Bentz, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Organometallics* **2006**, *25*, 3175-3178.
- [186] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3838-3839.
- [187] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025-1028.
- [188] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14287-14292.
- [189] L. Kong, W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8623-8629.
- [190] R. Dinda, O. Ciobanu, H. Wadepohl, O. Hübner, R. Acharyya, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9110-9113.
- [191] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1668-1698.
- [192] D. A. Evans, J. S. Johnson, *Comprehensive Asymmetric Catalysis I – III* (Eds.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**, pp. 1177–1235.
- [193] W. Notz, F. Tanaka, C. F. Barbas, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 580-591.
- [194] C. R. Becer, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4900-4908.
- [195] H.-U. Reissig, M. Breugst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 12293-12307.
- [196] J. D. Winkler, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 167-176.
- [197] B. L. Oliveira, Z. Guo, G. J. L. Bernardes, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4895-4950.
- [198] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98-122.
- [199] K. A. Otto P. H. Diels, The Nobel Prize in Chemistry 1950, Nobel Media AB 2020, NobelPrize.org, **1950**, aufgerufen am 05.02.2021.
- [200] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11271-11275.
- [201] T. Agou, K. Nagata, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10818-10821.
- [202] J. Fleischhauer, A. N. Asaad, W. Schleker, H.-D. Scharf, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, *1981*, 306-311.
- [203] J. Sauer, H. Wiest, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 269-269.
- [204] W. Lu, Y. Li, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5164-5168.
- [205] W. Clegg, C. Dai, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, N. L. Pickett, W. P. Power, A. J. Scott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 839-846.
- [206] D. Prieschl, *Doktorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2020**.
- [207] P. Pollak, *Fine Chemicals: the Industry and the Business, Vol. 2.*, Wiley & Sons, INC., Hoboken, New Jersey, **2011**, pp. 26-66.
- [208] S. Nishimura, *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*, Wiley & Sons, INC., Hoboken, New Jersey, **2001**.
- [209] J. G. d. Vries, C. J. Elsevier, *Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, pp. 2-109.
- [210] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082-9085.
- [211] H. Meerwein, R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1925**, *444*, 221-238.
- [212] D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621-6686.
- [213] B. Štefane, F. Požgan, *Top. Curr. Chem.* **2016**, *374*, 18.
- [214] M. Wills, *Topics Curr. Chem.* **2016**, *374*, 1-36.
- [215] M. Dömling, M. Arrowsmith, U. Schmidt, L. Werner, A. C. Castro, J. O. C. Jiménez-Halla, R. Bertermann, J. Müssig, D. Prieschl, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9782-9786.
- [216] J. Böhnke, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, K. Hammond, F. Hupp, J. Mies, H.-C. Schmitt, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1766-1769.
- [217] A. Stoy, *Masterarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2017**.

- [218] L. Englert, A. Stoy, M. Arrowsmith, J. H. Müssig, 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.
- [219] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832-2838.
- [220] A. G. Garrett, G. Urry, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 400-405.
- [221] B. d. Darwent, *NSRDS* **1970**, *31*, 12-13.
- [222] M. Arrowsmith, J. D. Mattock, J. Böhnke, I. Krummenacher, A. Vargas, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4669-4672.
- [223] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6267-6271.
- [224] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2774-2776.
- [225] I. Roberts, G. E. Kimball, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 947-948.
- [226] R. S. Brown, R. W. Nagorski, A. J. Bennet, R. E. D. McClung, G. H. M. Aarts, M. Klobukowski, R. McDonald, B. D. Santarsiero, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2448-2456.
- [227] R. Eisenschitz, F. London, *Z. Angew. Phys.* **1930**, *60*, 491-527.
- [228] J. P. Wagner, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12274-12296.
- [229] D. J. Liptrot, P. P. Power, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 1-12.
- [230] P. P. Power, *Organometallics* **2020**, *39*, 4127-4138.
- [231] R. Bertermann, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, D. Dewhurst Rian, C. Ewing William, I. Fischer, T. Kramer, J. Mies, K. Phukan Ashwini, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13090-13094.
- [232] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884-900.
- [233] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 77-83.
- [234] C. Lefeber, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, H. Görls, U. Rosenthal, *Organometallics* **1996**, *15*, 3486-3490.
- [235] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, H. Gao, M.-A. Légaré, V. Paprocki, J. Seufert, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12210-12217.
- [236] N. Arnold, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, K. Radacki, A. Trumpp, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13927-13934.
- [237] D. P. Curran, A. Boussonnière, S. J. Geib, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1602-1605.
- [238] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044-19047.
- [239] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326-12337.
- [240] M.-A. Légaré, C. Pranckevicius, H. Braunschweig, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8231-8261.
- [241] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, J. Mies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13801-13805.
- [242] R. Kaiser, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2435-2442.
- [243] A. Kumar, R. R. Ernst, K. Wüthrich, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1980**, *95*, 1-6.
- [244] H. Friebolin, *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie : Eine Einführung*, John Wiley & Sons, Inc., Weinheim, Germany, **2013**, pp. 321-349.
- [245] P. Bissinger, *Doktorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2015**.
- [246] J. Conradie, *J. Phys. Conf. Ser.* **2015**, *633*, 12045-12049.
- [247] P. Peljo, H. H. Girault, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 2306-2309.
- [248] D. D. Méndez-Hernández, P. Tarakeshwar, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, V. Mujica, *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 2845-2848.
- [249] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- [250] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96-115.
- [251] A. Stoy, J. Böhnke, J. O. C. Jiménez-Halla, D. Dewhurst Rian, T. Thiess, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5947-5951.

- [252] A. M. Appel, J. E. Bercaw, A. B. Bocarsly, H. Dobbek, D. L. DuBois, M. Dupuis, J. G. Ferry, E. Fujita, R. Hille, P. J. A. Kenis, C. A. Kerfeld, R. H. Morris, C. H. F. Peden, A. R. Portis, S. W. Ragsdale, T. B. Rauchfuss, J. N. H. Reek, L. C. Seefeldt, R. K. Thauer, G. L. Waldrop, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6621-6658.
- [253] J. Klankermayer, S. Wesselbaum, K. Beydoun, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7296-7343.
- [254] F. Palacios, C. Alonso, D. Aparicio, G. Rubiales, J. M. de los Santos, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 523-575.
- [255] B. Mairychová, L. Dostál, A. Růžička, L. Beneš, R. Jambor, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *699*, 1-4.
- [256] L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 361-365.
- [257] L. Xie, J. Zhang, H. Hu, C. Cui, *Organometallics* **2013**, *32*, 6875-6878.
- [258] K. Junold, M. Nutz, J. A. Baus, C. Burschka, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9319-9329.
- [259] A. Rosas-Sánchez, I. Alvarado-Beltran, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, S. Massou, V. Branchadell, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10549-10554.
- [260] F. M. Mück, J. A. Baus, A. Ulmer, C. Burschka, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1660-1670.
- [261] F. Dahcheh, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 199-204.
- [262] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46-76.
- [263] D. W. Stephan, G. Erker, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2625-2641.
- [264] D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 306-316.
- [265] D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018-10032.
- [266] F.-G. Fontaine, M.-A. Courtemanche, M.-A. Légaré, É. Rochette, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 124-135.
- [267] C. Weetman, P. Bag, T. Szilvási, C. Jandl, S. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10961-10965.
- [268] D. Wendel, T. Szilvási, D. Henschel, P. J. Altmann, C. Jandl, S. Inoue, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14575-14579.
- [269] N. Wiberg, W. Niedermayer, K. Polborn, P. Mayer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2730-2739.
- [270] Y. Wang, M. Chen, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8396-8399.
- [271] J. Fan, J.-Q. Mah, M.-C. Yang, M.-D. Su, C.-W. So, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**.
- [272] B. Wang, Y. Li, R. Ganguly, H. Hirao, R. Kinjo, *Nat. Commun.* **2016**, *7*.
- [273] E. von Grotthuss, S. E. Prey, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16491-16495.
- [274] D. Wu, L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7340-7346.
- [275] E. Hanecker, H. Nöth, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1904-1910.
- [276] H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5993-5996.
- [277] H. Borrmann, A. Simon, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 180-181.
- [278] Q. Cui, H. Guo, M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 5617-5631.
- [279] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215-241.
- [280] J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 1173-1213.
- [281] S. Schenker, C. Schneider, S. B. Tsogoeva, T. Clark, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3586-3595.
- [282] T. Vreven, K. S. Byun, I. Komáromi, S. Dapprich, J. A. Montgomery, K. Morokuma, M. J. Frisch, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 815-826.
- [283] M. L. Meyerson, *SAA Mol. Spec.* **1985**, *41*, 1263-1267.
- [284] K. O. Jeon, J. H. Jun, J. S. Yu, C. K. Lee, *J. Heterocycl. Chem.* **2003**, *40*, 763-771.
- [285] M. L. Josien, N. Fuson, J. M. Lebas, T. M. Gregory, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 331-340.
- [286] G. M. Barrow, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 2008-2011.
- [287] N. Fuson, M.-L. Josien, E. M. Shelton, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2526-2533.
- [288] R. N. Jones, C. L. Angell, T. Ito, R. J. D. Smith, *Can. J. Chem.* **1959**, *37*, 2007-2022.
- [289] K. Bowden, N. B. Chapman, J. Shorter, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 2154-2159.

- [290] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611-3613.
- [291] R. Thompson, E. Nakamaru-Ogiso, C.-H. Chen, M. Pink, D. J. Mindiola, *Organometallics* **2014**, *33*, 429-432.
- [292] K. C. I. Thomsen, S. Scheibye, S.-O. Lawesson, *Org. Synth.* **1984**, *62*, 158-163.
- [293] H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Whitehouse, T. H. Chao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5018-5022.
- [294] M. Burzler, *Doktorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2007**.
- [295] H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785-7787.
- [296] H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2600-2604.
- [297] B. Odom, D. Hanneke, B. D'Urso, G. Gabrielse, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 030801-030804.
- [298] D. Hanneke, S. Fogwell, G. Gabrielse, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 120801.
- [299] D. Hanneke, S. Fogwell Hoogerheide, G. Gabrielse, *Phys. Rev. Appl.* **2011**, *83*, 052122.
- [300] J. Ebels, S. Spirk, R. Pietschnig, *A Facile Lab Scale Synthesis of Red Selenium*, **2006**.
- [301] I. Krossing, Y. Steudel, R. Steudel, *Chemie der Nichtmetalle*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2008**, pp. 431-484.
- [302] J. D. woollins, R. S. Laitinen, *Selenium and Tellurium Chemistry*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, **2011**, pp. 57-77.
- [303] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, J. Böhnke, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2252-2260.
- [304] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469-4473.
- [305] T. Wirth, *Organoselenium Chemistry*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, **2012**, pp. 397-434.
- [306] W. McFarlane, R. J. Wood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1397-1402.
- [307] J. D. Kennedy, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2134-2139.
- [308] J. D. Odom, W. H. Dawson, P. D. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5815-5822.
- [309] G. Chennakrishnareddy, G. Nagendra, H. P. Hemantha, U. Das, T. N. Guru Row, V. V. Sureshbabu, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 6718-6724.
- [310] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, B. Hupp, T. Kramer, J. D. Mattock, J. Mies, A. K. Phukan, A. Steffen, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4887-4893.
- [311] J. Böhnke, H. Braunschweig, A. Deibenberger, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, S. Kachel, H. Kelch, D. Prieschl, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12132-12135.
- [312] J. Böhnke, T. Dellermann, M. A. Celik, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, S. Demeshko, W. C. Ewing, K. Hammond, M. Heß, E. Bill, E. Welz, M. I. S. Röhr, R. Mitrić, B. Engels, F. Meyer, H. Braunschweig, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1197-1204.
- [313] J. Böhnke, T. Brückner, A. Hermann, O. F. González-Belman, M. Arrowsmith, J. O. C. Jiménez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5354-5359.
- [314] J. Böhnke, H. Braunschweig, J. O. C. Jiménez-Halla, I. Krummenacher, T. E. Stennett, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 848-853.
- [315] J. Böhnke, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10368-10373.
- [316] A. K. Holliday, F. J. Marsden, A. G. Massey, *J. Chem. Soc. A* **1961**, 3348-3352.
- [317] I. Vargas-Baca, M. Findlater, A. Powell, K. V. Vasudevan, A. H. Cowley, *Dalton Trans.* **2008**, 6421-6426.
- [318] C. W. Makosky, G. L. Galloway, G. E. Ryschkewitsch, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1972-1974.
- [319] G. E. Ryschkewitsch, M. A. Mathur, T. E. Sullivan, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 117b-118.
- [320] M. A. Mathur, G. E. Ryschkewitsch, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 887-891.
- [321] M. A. Mathur, G. E. Ryschkewitsch, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3054-3057.
- [322] W. Lu, Unveröffentlichte Ergebnisse, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2020**.
- [323] N. Arnold, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, L. Pentecost, K. Radacki, S. Stellwag-Konertz, T. Thiess, A. Trumpp, A. Vargas, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4898-4901.
- [324] C. Pranckevicius, C. Herok, F. Fantuzzi, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12893-12897.



- [325] X. Xie, M. F. Haddow, S. M. Mansell, N. C. Norman, C. A. Russell, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3748-3750.
- [326] H. G. U. Ohms, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **1983**, 162, 174.
- [327] D. Mootz, H. G. Wussow, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 1517-1522.
- [328] T. Brückner, R. D. Dewhurst, T. Dellermann, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 7375-7378.
- [329] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Vol. 7.*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**, pp. 1-72.
- [330] C. Carvajal, K. J. Tölle, J. Smid, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 5548-5553.
- [331] J. Hunger, A. Stoppa, A. Thoman, M. Walther, R. Buchner, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 471, 85-91.
- [332] T. Agou, Y. Sugiyama, T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Takagi, J.-D. Guo, S. Nagase, D. Hashizume, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4120-4123.
- [333] D. V. Partyka, M. P. Washington, T. G. Gray, J. B. Updegraff Iii, J. F. Turner, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10041-10048.
- [334] S. Brownridge, T. S. Cameron, H. Du, C. Knapp, R. Köppe, J. Passmore, J. M. Rautiainen, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1660-1671.
- [335] H.-J. Himmel, B. Gaertner, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5936-5941.
- [336] N. Nagahora, T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 6146-6151.
- [337] L. A. Leites, S. S. Bukalov, J. E. Mangette, T. A. Schmedake, R. West, *Spectrochim. Acta, Part A* **2003**, 59, 1975-1988.
- [338] T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, 16, 450-462.
- [339] N. Tokitoh, Y. Arai, T. Sasamori, R. Okazaki, S. Nagase, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 433-434.
- [340] B. T. Colegrove, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1557-1561.
- [341] Y. Sugiyama, T. Sasamori, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Takagi, S. Nagase, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1023-1031.
- [342] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2015**, 71, 3-8.
- [343] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, 64, 112-122.
- [344] I. Noviadri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters, L. Phillips, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 6713-6722.
- [345] L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, 3, 1-5.
- [346] J. Günther, *Bachelorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2018**.
- [347] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [348] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. C. X. Li, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. L. F. Ding, J. G. F. Egidi, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, J. E. P. Jr., F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.

- [349] T. Onak, H. Landesman, R. Williams, I. Shapiro, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1533-1535.  
[350] S. Grimme, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 211-228.  
[351] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465.

## VII. Anhang

## 7.1 Daten zur Festkörperstrukturbestimmung mittels Röntgenbeugung

Verbindung	B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (IDip) <sub>2</sub> (108)	B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (IDep) <sub>2</sub> (102)	B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (cAAC)(IDip) (113a)
Empirische Formel	C <sub>54</sub> H <sub>72</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>4</sub> , 2 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> )	C <sub>46</sub> H <sub>56</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>53</sub> H <sub>81</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>3</sub>
Molekulargewicht [g•mol <sup>-1</sup> ]	1168.76	1006.20	923.62
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	Pca2 <sub>1</sub>
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
a [Å]	21.062(4)	10.974(5)	25.371(6)
b [Å]	16.637(3)	25.843(10)	15.900(7)
c [Å]	17.942(4)	15.930(6)	13.126(7)
α [°]	90	90	90
β [°]	93.006(12)	96.629(8)	90
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	6279(2)	4488(3)	5295(4)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g•cm <sup>-3</sup> ]	1.236	1.489	1.159
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.243	3.624	0.260
F(000)	2472	2040	1992
Beugungsbereich	2.273 to 26.022°	2.028 to 26.020°	2.054 ≤ Θ ≤ 26.021°
Gemessene Reflexe	93042	37191	62128
Unabhängige Reflexe	12347	8826	10314
Transmission (Min. / Max.)	0.3043/0.4311	0.3315/0.4475	0.5777/0.7457
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least- squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least- squares on F <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	12347 / 810 / 240	8826 / 513 / 0	10314 / 577 / 1
GOF von F <sup>2</sup>	1.047	1.032	1.026
R-Werte [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0522, wR <sup>2</sup> = 0.1380	R <sub>1</sub> = 0.0375, wR <sup>2</sup> = 0.0749	R <sub>1</sub> = 0.0397, wR <sup>2</sup> = 0.0902
R-Werte (gesamter Datensatz)	R <sub>1</sub> = 0.0637, wR <sup>2</sup> = 0.1468	R <sub>1</sub> = 0.0604, wR <sup>2</sup> = 0.0811	R <sub>1</sub> = 0.0508, wR <sup>2</sup> = 0.0962
Restelektronendichte [e•Å <sup>-3</sup> ] (Max. / Min.)	1.069 / -0.569	0.813 / -0.679	0.339 / -0.367
CCDC-Nummer	-	-	-

Verbindung	B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (cAAC)(IMes) (114a)	B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (cAAC)(IDip) (113b)	B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (cAAC)(SIMes) (116b)
Empirische Formel	C <sub>41</sub> H <sub>55</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	2 (C <sub>56</sub> H <sub>76</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>3</sub> )	C <sub>34</sub> H <sub>49</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , 2 (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )
Molekulargewicht [g•mol <sup>-1</sup> ]	753.30	2264.91	1025.29
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	31.100(6)	10.039(4)	18.056(6)
<i>b</i> [Å]	10.5750(18)	34.722(11)	12.155(10)
<i>c</i> [Å]	25.128(10)	15.938(7)	21.932(8)
α [°]	90	90	90
β [°]	92.96(3)	90.855(14)	90
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	8253(4)	5555(4)	4813(4)
<i>Z</i>	8	2	4
Berechnete Dichte [g•cm <sup>-3</sup> ]	1.212	1.354	1.415
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.319	2.935	3.379
<i>F</i> (000)	3200	2332	2096
Beugungsbereich	2.090 ≤ Θ ≤ 26.021°	1.278 ≤ Θ ≤ 26.020°	2.020 to 26.020°
Gemessene Reflexe	92758	145229	86476
Unabhängige Reflexe	16235	19634	9326
Transmission (Min. / Max.)	0.6697/0.7455	0.6010/0.7455	0.4537/0.6284
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	16235 / 929 / 0	19634 / 1196 / 34	9326 / 517 / 76
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.061	0.773	1.020
R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0505, wR <sup>2</sup> = 0.0966	R <sub>1</sub> = 0.0382, wR <sup>2</sup> = 0.0892	R <sub>1</sub> = 0.0726, wR <sup>2</sup> = 0.1672
R-Werte (gesamter Datensatz)	R <sub>1</sub> = 0.0941, wR <sup>2</sup> = 0.1118	R <sub>1</sub> = 0.0425, wR <sup>2</sup> = 0.0919	R <sub>1</sub> = 0.1132, wR <sup>2</sup> = 0.1951
Restelektronendichte [e•Å <sup>-3</sup> ] (Max. / Min.)	0.622 / -0.396	1.406 / -1.227	1.113 / -1.489
CCDC-Nummer	-	-	<b>Struktur dient lediglich als Konnektivitätsbeweis. Die Qualität der Daten ist für eine Publikation ungenügend.</b>

Verbindung	B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (cAAC)(IDip) (122)	B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (SIDippMes) <sub>2</sub> (127)	B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (SIDepMes) <sub>2</sub> (128)
Empirische Formel	C <sub>47</sub> H <sub>64</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	2 (C <sub>48</sub> H <sub>64</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> )	C <sub>44</sub> H <sub>56</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
Molekulargewicht [g•mol <sup>-1</sup> ]	852.45	1756.94	822.36
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>Ibca</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	16.090(3)	17.781(7)	10.914(7)
<i>b</i> [Å]	14.616(3)	18.061(6)	14.385(9)
<i>c</i> [Å]	22.608(4)	57.93(2)	13.354(8)
α [°]	90	90	90
β [°]	104.363(5)	90	103.38(2)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5150.6(18)	18603(12)	2040(2)
<i>Z</i>	4	8	2
Berechnete Dichte [g•cm <sup>-3</sup> ]	1.099	1.255	1.339
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.604	1.779	2.023
<i>F</i> (000)	1788	7360	856
Beugungsbereich	1.860 ≤ Θ ≤ 26.092°	2.291 ≤ Θ ≤ 26.021°	1.918 ≤ Θ ≤ 26.013°
Gemessene Reflexe	27329	81409	16831
Unabhängige Reflexe	16916	9157	7995
Transmission (Min. / Max.)	0.6498/0.7453	0.2989/0.3790	0.4044/0.4920
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	16916 / 820 / 109	9157 / 651 / 774	7995 / 479 / 1
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.254	1.159	1.011
R-Werte [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.1462, wR <sup>2</sup> = 0.3567	R <sub>1</sub> = 0.0608, wR <sup>2</sup> = 0.1142	R <sub>1</sub> = 0.0330, wR <sup>2</sup> = 0.0756
R-Werte (gesamter Datensatz)	R <sub>1</sub> = 0.2117, wR <sup>2</sup> = 0.4013	R <sub>1</sub> = 0.0714, wR <sup>2</sup> = 0.1185	R <sub>1</sub> = 0.0415, wR <sup>2</sup> = 0.0786
Restelektronendichte [e•Å <sup>-3</sup> ] (Max. / Min.)	9.161 / -1.195	2.307 / -1.747	0.709 / -0.355
CCDC-Nummer	<b>Struktur dient lediglich als Konnektivitätsbeweis. Die Qualität der Daten ist für eine Publikation ungenügend.</b>	-	-

Verbindung	<b>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub> (129)</b>	<b>B<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub> (130)</b>	<b>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> (131a)</b>
Empirische Formel	C <sub>54</sub> H <sub>72</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	2 (C <sub>54</sub> H <sub>72</sub> B <sub>2</sub> I <sub>2</sub> N <sub>4</sub> )	C <sub>55</sub> H <sub>72</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g•mol <sup>-1</sup> ]	869.67	2105.14	913.68
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> <sub>2</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> <sub>2</sub>	<i>C</i> <sub>2</sub> / <i>c</i>
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	20.448(4)	20.479(7)	20.574(7)
<i>b</i> [Å]	12.169(3)	12.364(6)	14.559(6)
<i>c</i> [Å]	20.732(6)	21.003(7)	34.851(18)
α [°]	90	90	90
β [°]	98.949(17)	101.874(10)	91.67(3)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5096(2)	5204(3)	10435(8)
<i>Z</i>	4	2	8
Berechnete Dichte [g•cm <sup>-3</sup> ]	1.134	1.343	1.163
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.166	1.246	0.168
<i>F</i> (000)	1872	2160	3920
Beugungsbereich	2.262 ≤ Θ ≤ 26.022°	2.268 ≤ Θ ≤ 24.713°	1.169 ≤ Θ ≤ 26.021°
Gemessene Reflexe	60110	57044	42547
Unabhängige Reflexe	10035	17717	10279
Transmission (Min. / Max.)	0.3300/0.3790	0.3608/0.4030	0.4229/0.4920
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	10035 / 605 / 69	17717 / 1150 / 1	10279 / 1082 / 1637
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.151	1.029	0.904
R-Werte [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0654, wR <sup>2</sup> = 0.1426	R <sub>1</sub> = 0.0281, wR <sup>2</sup> = 0.0502	R <sub>1</sub> = 0.0568, wR <sup>2</sup> = 0.1291
R-Werte (gesamter Datensatz)	R <sub>1</sub> = 0.0813, wR <sup>2</sup> = 0.1501	R <sub>1</sub> = 0.0333, wR <sup>2</sup> = 0.0525	R <sub>1</sub> = 0.0771, wR <sup>2</sup> = 0.1428
Restelektronendichte [e•Å <sup>-3</sup> ] (Max. / Min.)	0.884 / -0.410	0.297 / -0.439	0.394 / -0.287
CCDC-Nummer	-	-	-

Anhang

Verbindung	<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> (132a)</b>	<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> (132b)</b>	<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDep)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> (133b)</b>
Empirische Formel	C <sub>55</sub> H <sub>72</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>55</sub> H <sub>72</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> , 2 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	C <sub>47</sub> H <sub>56</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g•mol <sup>-1</sup> ]	1002.60	1158.82	890.39
Temperatur [K]	103(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /n
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
a [Å]	20.712(5)	16.681(7)	16.227(4)
b [Å]	14.694(4)	14.405(6)	17.207(3)
c [Å]	34.984(9)	26.621(10)	16.491(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	92.945(17)	102.753(14)	108.01(3)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	10633(5)	6239(5)	4378.7(16)
Z	8	4	4
Berechnete Dichte [g•cm <sup>-3</sup> ]	1.253	1.234	1.351
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.568	1.345	1.894
F(000)	4208	2440	1848
Beugungsbereich	1.166 ≤ Θ ≤ 26.022°	2.272 ≤ Θ ≤ 26.022°	1.539 ≤ Θ ≤ 26.420°
Gemessene Reflexe	134874	158065	38747
Unabhängige Reflexe	10477	12285	8966
Transmission (Min. / Max.)	0.5677/0.6559	0.6473/0.7457	0.5292/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	10477 / 654 / 195	12285 / 710 / 0	8966 / 522 / 0
GOF von F <sup>2</sup>	1.080	1.054	1.028
R-Werte [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0571, wR <sup>2</sup> = 0.1395	R <sub>1</sub> = 0.0298, wR <sup>2</sup> = 0.0613	R <sub>1</sub> = 0.0341, wR <sup>2</sup> = 0.0870
R-Werte (gesamter Datensatz)	R <sub>1</sub> = 0.0641, wR <sup>2</sup> = 0.1442	R <sub>1</sub> = 0.0414, wR <sup>2</sup> = 0.0649	R <sub>1</sub> = 0.0429, wR <sup>2</sup> = 0.0914
Restelektronendichte [e•Å <sup>-3</sup> ] (Max. / Min.)	3.133 / -1.402	0.332 / -0.357	1.090 / -0.778
CCDC-Nummer		1586035	-

Verbindung	<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IMes)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> (134b)</b>	<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>Me (137)</b>	<b>[B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDep)<sub>2</sub>] [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] (139)</b>
Empirische Formel	C <sub>43</sub> H <sub>48</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>75</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> , CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>56</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> , C <sub>32</sub> H <sub>12</sub> BF <sub>24</sub>
Molekulargewicht [g•mol <sup>-1</sup> ]	834.29	1280.80	1709.61
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Cu <sub>Kα</sub> 1.54184
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	16.473(4)	10.079(4)	14.7049(2)
<i>b</i> [Å]	21.029(8)	15.328(3)	15.8058(2)
<i>c</i> [Å]	23.239(10)	21.508(4)	16.88789(17)
α [°]	90	97.019(8)	101.0602(11)
β [°]	90	100.119(7)	92.7144(10)
γ [°]	90	100.048(18)	98.0755(13)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	8050(5)	3180.6(16)	3802.85(9)
<i>Z</i>	8	2	2
Berechnete Dichte [g•cm <sup>-3</sup> ]	1.377	1.337	1.493
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.055	1.372	2.284
<i>F</i> (000)	3440	1332	1730
Beugungsbereich	2.126 ≤ Θ ≤ 26.022°	0.974 ≤ Θ ≤ 26.021°	2.675 ≤ Θ ≤ 77.144°
Gemessene Reflexe	44736	51758	78650
Unabhängige Reflexe	7922	12520	15899
Transmission (Min. / Max.)	0.3436/0.4920	0.2238/0.3330	0.798/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	7922 / 490 / 6	12520 / 932 / 568	15899 / 987 / 648
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.024	1.012	1.076
R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0565, wR <sup>2</sup> = 0.1446	R <sub>1</sub> = 0.0614, wR <sup>2</sup> = 0.1744	R <sub>1</sub> = 0.0756, wR <sup>2</sup> = 0.2066
R-Werte (gesamter Datensatz)	R <sub>1</sub> = 0.0822, wR <sup>2</sup> = 0.1611	R <sub>1</sub> = 0.0785, wR <sup>2</sup> = 0.1858	R <sub>1</sub> = 0.0827, wR <sup>2</sup> = 0.2135
Restelektronendichte [e•Å <sup>-3</sup> ] (Max. / Min.)	2.476 / -0.841	1.387 / -1.291	1.747 / -1.521
CCDC-Nummer	-	-	-



Anhang

Verbindung	[B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (SIDip) <sub>2</sub> ] [BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ] (140)	[B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (SIDep) <sub>2</sub> ] [BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ] (141)	[B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (IMes) <sub>2</sub> ] [BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ] (142)
Empirische Formel	C <sub>54</sub> H <sub>76</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> , C <sub>32</sub> H <sub>12</sub> BF <sub>24</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>60</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> , C <sub>32</sub> H <sub>12</sub> BF <sub>24</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>39</sub> H <sub>41</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> , C <sub>32</sub> H <sub>12</sub> BF <sub>24</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
Molekulargewicht [g•mol <sup>-1</sup> ]	1825.85	1785.79	1696.59
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073	CuK <sub>α</sub> 1.54184
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1	<i>P</i> 12 <sub>1</sub> / <i>c</i> 1
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	12.561(9)	14.842(7)	19.5576(2)
<i>b</i> [Å]	14.582(11)	16.131(5)	21.9348(2)
<i>c</i> [Å]	25.270(18)	18.697(5)	18.92739(19)
α [°]	100.31(2)	110.489(10)	107.6467(12)
β [°]	99.92(2)	92.827(15)	90.0
γ [°]	105.58(2)	101.617(15)	90.0
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4266(5)	4072(2)	7737.65(14)
<i>Z</i>	2	2	4
Berechnete Dichte [g•cm <sup>-3</sup> ]	1.421	1.456	1.456
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.049	1.097	2.240
<i>F</i> (000)	1866	1822	3432
Beugungsbereich	1.492 ≤ Θ ≤ 26.022°	1.173 ≤ Θ ≤ 26.022°	3.135 ≤ Θ ≤ 76.419°
Gemessene Reflexe	53782	33520	83254
Unabhängige Reflexe	16499	16025	16156
Transmission (Min. / Max.)	0.1572/0.2612	0.1998/0.4426	0.407/0.841
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	16499 / 1236 / 810	16025 / 1055 / 0	16156 / 1014 / 36
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.060	0.993	1.036
R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0725, wR <sup>2</sup> = 0.1920	R <sub>1</sub> = 0.0661, wR <sup>2</sup> = 0.1428	R <sub>1</sub> = 0.0801
R-Werte (gesamter Datensatz)	R <sub>1</sub> = 0.1297, wR <sup>2</sup> = 0.2239	R <sub>1</sub> = 0.1173, wR <sup>2</sup> = 0.1654	R <sub>1</sub> = 0.0974
Restelektronendichte [e•Å <sup>-3</sup> ] (Max. / Min.)	2.275 / -1.094	1.132 / -1.405	2.489 / -1.028
CCDC-Nummer	-	-	-

Verbindung	<b>B<sub>2</sub>SBr<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub> (144)</b>	<b>B<sub>2</sub>SBr<sub>2</sub>(IDep)<sub>2</sub> (145)</b>	<b>B<sub>2</sub>SBr<sub>2</sub>(SIDip)<sub>2</sub> (146)</b>
Empirische Formel	C <sub>54</sub> H <sub>72</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S	C <sub>46</sub> H <sub>56</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S, 0.5 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	C <sub>54</sub> H <sub>76</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S
Molekulargewicht [g•mol <sup>-1</sup> ]	990.65	917.50	994.68
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	MoKα 0.71073	CuKα 1.54184	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	P <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> /n1	C2/c
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
a [Å]	20.641(8)	10.85596(9)	20.714(6)
b [Å]	14.779(5)	24.8332(2)	14.831(5)
c [Å]	34.581(13)	16.75065(16)	34.379(11)
α [°]	90	90.0	90
β [°]	93.045(9)	92.6814(8)	91.429(9)
γ [°]	90	90.0	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	10534(7)	4510.83(7)	10558(6)
Z	8	4	8
Berechnete Dichte [g•cm <sup>-3</sup> ]	1.249	1.351	1.251
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.617	2.997	1.613
F(000)	4160	1908.000	4192
Beugungsbereich	2.247 ≤ Θ ≤ 26.022°	3.2170 ≤ Θ ≤ 77.1360	2.271 ≤ Θ ≤ 26.021°
Gemessene Reflexe	148401	32054	111973
Unabhängige Reflexe	10393	9252	10418
Transmission (Min. / Max.)	0.3021/0.3779	0.537/1.000	0.6639/0.7457
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	10393 / 584 / 0	9252 / 523 / 0	10418 / 584 / 0
GOF von F <sup>2</sup>	1.148	1.05528	1.042
R-Werte [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0364, wR <sup>2</sup> = 0.0853	R <sub>1</sub> = 0.034491	R <sub>1</sub> = 0.0325, wR <sup>2</sup> = 0.0720
R-Werte (gesamter Datensatz)	R <sub>1</sub> = 0.0412, wR <sup>2</sup> = 0.0871	R <sub>1</sub> = 0.039001	R <sub>1</sub> = 0.0408, wR <sup>2</sup> = 0.0751
Restelektronendichte [e•Å <sup>-3</sup> ] (Max. / Min.)	0.466 / -0.666	0.981 / -0.516	0.522 / -0.367
CCDC-Nummer	-	-	-

Verbindung	<b>B<sub>2</sub>SBr<sub>2</sub>(SIDep)<sub>2</sub> (147)</b>	<b>B<sub>2</sub>SeBr<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub> (148)</b>	<b>[B<sub>2</sub>SeBr<sub>2</sub>(IDep)<sub>2</sub>][Br] (149)</b>
Empirische Formel	C <sub>46</sub> H <sub>60</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S	C <sub>54</sub> H <sub>72</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Se	C <sub>46</sub> H <sub>56</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Se, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g•mol <sup>-1</sup> ]	882.48	1037.55	1119.35
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Cu <sub>Kα</sub> 1.54184	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	C <sub>1</sub> 2/c1	<i>P</i> 1
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	10.784(3)	20.6819(4)	15.166(7)
<i>b</i> [Å]	12.151(4)	14.8324(2)	18.163(8)
<i>c</i> [Å]	18.816(6)	34.6089(5)	19.833(8)
α [°]	95.913(8)	90.0	66.701(16)
β [°]	90.724(11)	92.6482(16)	87.021(11)
γ [°]	114.343(9)	90.0	88.761(11)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2230.3(13)	10605.4(3)	5011(4)
<i>Z</i>	2	8	4
Berechnete Dichte [g•cm <sup>-3</sup> ]	1.314	1.300	1.484
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.900	2.995	3.188
<i>F</i> (000)	920	4304	2268
Beugungsbereich	2.259 ≤ Θ ≤ 26.022°	3.624 ≤ Θ ≤ 77.203°	1.221 ≤ Θ ≤ 26.021°
Gemessene Reflexe	34022	63177	102726
Unabhängige Reflexe	8756	10851	19733
Transmission (Min. / Max.)	0.6183/0.7457	0.722/1.000	0.3330/0.4014
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	8756 / 524 / 40	10851 / 584 / 0	19733 / 1375 / 699
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.166	1.05448	1.050
R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0511, wR <sup>2</sup> = 0.1231	R <sub>1</sub> = 0.050355	R <sub>1</sub> = 0.0731, wR <sup>2</sup> = 0.1822
R-Werte (gesamter Datensatz)	R <sub>1</sub> = 0.0612, wR <sup>2</sup> = 0.1273	R <sub>1</sub> = 0.055996	R <sub>1</sub> = 0.0878, wR <sup>2</sup> = 0.1901
Restelektronendichte [e•Å <sup>-3</sup> ] (Max. / Min.)	1.003 / -0.789	1.401 / -0.913	1.047 / -0.956
CCDC-Nummer	-	-	-

Verbindung	<b>B<sub>2</sub>SeBr<sub>2</sub>(SIDip)<sub>2</sub> (150)</b>	<b>B<sub>2</sub>SeBr<sub>2</sub>(SIDep)<sub>2</sub> (151)</b>	<b>[B<sub>2</sub>Brpy(IDip)<sub>2</sub>][Br] (154)</b>
Empirische Formel	C <sub>54</sub> H <sub>76</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Se	C <sub>46</sub> H <sub>60</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Se	C <sub>56</sub> H <sub>74</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g•mol <sup>-1</sup> ]	1041.58	929.38	1190.84
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	C2/c	P 1	P 1
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
a [Å]	20.604(6)	11.033(3)	13.076(6)
b [Å]	14.922(4)	11.666(4)	13.191(6)
c [Å]	34.458(9)	18.808(5)	19.525(10)
α [°]	90	86.809(10)	83.313(13)
β [°]	90.828(7)	88.790(8)	88.786(14)
γ [°]	90	65.340(11)	67.355(11)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	10593(5)	2196.4(11)	3086(2)
Z	8	2	2
Berechnete Dichte [g•cm <sup>-3</sup> ]	1.306	1.405	1.282
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.256	2.711	1.364
F(000)	4336	956	1250
Beugungsbereich	2.289 ≤ Θ ≤ 26.022°	2.256 ≤ Θ ≤ 26.021°	2.219 ≤ Θ ≤ 26.021°
Gemessene Reflexe	58431	37939	53998
Unabhängige Reflexe	10453	8661	12139
Transmission (Min. / Max.)	0.3777/0.4311	0.4164/0.4920	0.2456/0.3330
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	10453 / 584 / 0	8661 / 504 / 0	12139 / 744 / 108
GOF von F <sup>2</sup>	1.029	1.003	1.045
R-Werte [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0266, wR <sup>2</sup> = 0.0656	R <sub>1</sub> = 0.0201, wR <sup>2</sup> = 0.0515	R <sub>1</sub> = 0.0560, wR <sup>2</sup> = 0.1405
R-Werte (gesamter Datensatz)	R <sub>1</sub> = 0.0324, wR <sup>2</sup> = 0.0678	R <sub>1</sub> = 0.0225, wR <sup>2</sup> = 0.0526	R <sub>1</sub> = 0.0916, wR <sup>2</sup> = 0.1602
Restelektronendichte [e•Å <sup>-3</sup> ] (Max. / Min.)	0.797 / -0.341	0.516 / -0.244	1.213 / -0.753
CCDC-Nummer	-	-	-

Verbindung	[B <sub>2</sub> Brpy(IDep) <sub>2</sub> ][Br] (155)	[B <sub>2</sub> Brpy(SIDip) <sub>2</sub> ][Br] (156)	[B <sub>2</sub> Brpy(SIDep) <sub>2</sub> ][Br] (157)
Empirische Formel	C <sub>51</sub> H <sub>61</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>5</sub> , 4 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	C <sub>59</sub> H <sub>81</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	C <sub>51</sub> H <sub>65</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>5</sub>
Molekulargewicht [g•mol <sup>-1</sup> ]	1265.19	1041.72	929.52
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
a [Å]	12.740(4)	14.166(5)	11.063(3)
b [Å]	31.552(14)	12.720(5)	19.975(7)
c [Å]	14.736(6)	36.599(11)	21.225(7)
α [°]	90	90	90
β [°]	94.459(14)	97.142(11)	99.087(13)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5905(4)	6544(4)	4632(3)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g•cm <sup>-3</sup> ]	1.423	1.057	1.333
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.775	1.274	1.791
F(000)	2600	2200	1944
Beugungsbereich	2.292 ≤ Θ ≤ 26.022°	2.243 ≤ Θ ≤ 26.022°	2.195 ≤ Θ ≤ 26.019°
Gemessene Reflexe	77107	63282	77515
Unabhängige Reflexe	11610	12889	9114
Transmission (Min. / Max.)	0.2255/0.2958	0.2670/0.3779	0.6391/0.7457
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	11610 / 809 / 602	12889 / 630 / 0	9114 / 569 / 37
GOF von F <sup>2</sup>	1.017	1.019	1.050
R-Werte [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0697, wR <sup>2</sup> = 0.1833	R <sub>1</sub> = 0.0485, wR <sup>2</sup> = 0.1051	R <sub>1</sub> = 0.0374, wR <sup>2</sup> = 0.0879
R-Werte (gesamter Datensatz)	R <sub>1</sub> = 0.0888, wR <sup>2</sup> = 0.2001	R <sub>1</sub> = 0.0674, wR <sup>2</sup> = 0.1120	R <sub>1</sub> = 0.0519, wR <sup>2</sup> = 0.0934
Restelektronendichte [e•Å <sup>-3</sup> ] (Max. / Min.)	1.716 / -1.432	0.772 / -0.751	0.398 / -0.544
CCDC-Nummer	-	-	-

Anhang

Verbindung	[B <sub>2</sub> Brpy(IMes) <sub>2</sub> ][Br] (158)	[B <sub>2</sub> py <sub>2</sub> (SIDep) <sub>2</sub> ][2Br] (159)	[B <sub>2</sub> BrDMAP(IDip) <sub>2</sub> ][Br] (160)
Empirische Formel	C <sub>47</sub> H <sub>53</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>70</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>6</sub> , 2 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	C <sub>61</sub> H <sub>82</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g•mol <sup>-1</sup> ]	869.38	1178.47	1080.76
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 1
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	12.072(7)	16.913(7)	12.534(5)
<i>b</i> [Å]	13.726(8)	15.181(7)	13.558(5)
<i>c</i> [Å]	14.793(8)	23.120(10)	20.764(8)
α [°]	84.123(16)	90	79.443(10)
β [°]	74.147(8)	106.670(13)	88.021(14)
γ [°]	82.922(9)	90	69.623(12)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2334(2)	5687(4)	3250(2)
<i>Z</i>	2	4	2
Berechnete Dichte [g•cm <sup>-3</sup> ]	1.237	1.376	1.104
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.773	1.657	1.285
<i>F</i> (000)	900	2448	1140
Beugungsbereich	1.957 ≤ Θ ≤ 26.020°	2.211 ≤ Θ ≤ 26.021°	2.276 ≤ Θ ≤ 26.022°
Gemessene Reflexe	50164	14982	42456
Unabhängige Reflexe	9189	5574	12778
Transmission (Min. / Max.)	0.4862/0.6030	0.4241/0.5633	0.2657/0.3331
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	9189 / 518 / 0	5574 / 349 / 37	12778 / 801 / 601
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.026	1.025	1.101
R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0348, wR <sup>2</sup> = 0.0852	R <sub>1</sub> = 0.0429, wR <sup>2</sup> = 0.1060	R <sub>1</sub> = 0.0606, wR <sup>2</sup> = 0.1378
R-Werte (gesamter Datensatz)	R <sub>1</sub> = 0.0470, wR <sup>2</sup> = 0.0906	R <sub>1</sub> = 0.0558, wR <sup>2</sup> = 0.1125	R <sub>1</sub> = 0.0748, wR <sup>2</sup> = 0.1438
Restelektronendichte [e•Å <sup>-3</sup> ] (Max. / Min.)	0.568 / -0.847	0.712 / -0.600	0.986 / -0.885
CCDC-Nummer	-	-	-

Verbindung	[B <sub>2</sub> BrDMAP(IDep) <sub>2</sub> ][Br] (161)	[B <sub>2</sub> BrDMAP(SIDep) <sub>2</sub> ][Br] (162)
Empirische Formel	C <sub>53</sub> H <sub>65</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>6</sub> , 4 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	C <sub>53</sub> H <sub>70</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>6</sub> , 2 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> ),
Molekulargewicht [g•mol <sup>-1</sup> ]	1307.25	1200.77
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	CuK <sub>α</sub> 1.54184
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 1
<i>Parameter der Einheitszelle</i>		
<i>a</i> [Å]	11.416(4)	11.01434(10)
<i>b</i> [Å]	12.759(4)	24.4611(2)
<i>c</i> [Å]	24.380(8)	11.67166(13)
α [°]	83.091(14)	90.0
β [°]	82.885(8)	110.6483(11)
γ [°]	64.401(14)	90.0
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3169.0(18)	2942.61(5)
<i>Z</i>	2	4
Berechnete Dichte [g•cm <sup>-3</sup> ]	1.370	1.355
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.657	2.214
<i>F</i> (000)	1346	1252
Beugungsbereich	2.218 ≤ Θ ≤ 26.021°	3.624 ≤ Θ ≤ 77.203°
Gemessene Reflexe	76277	52280
Unabhängige Reflexe	12469	12155
Transmission (Min. / Max.)	0.2242/0.3343	0.77329/1.00000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	12469 / 984 / 1658	12155 / 715 / 1
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.078	1.14129
R-Werte [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0586, wR <sup>2</sup> = 0.1476	R <sub>1</sub> = 0.053171
R-Werte (gesamter Datensatz)	R <sub>1</sub> = 0.0792, wR <sup>2</sup> = 0.1612	R <sub>1</sub> = 0.053894
Restelektronendichte [e•Å <sup>-3</sup> ] (Max. / Min.)	2.283 / -1.041	0.088 / -1.006
CCDC-Nummer	-	-

## 7.2 Anhang zu den Quantenmechanischen Rechnungen

### 7.2.1 Quantenchemischer Anhang zu Kapitel 2.1.2

Die Berechnung der relativen energetischen Lage der Grenzorbitale der symmetrischen Diborene **21** und **123–130** sowie der chemischen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen der asymmetrischen Vertreter **118a/b** und **121b** erfolgte auf B3LYP/6-311G(d,p) (grid = 97700) Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 16, Revision B.01 bzw. Gaussian 09, Revision E.01).<sup>[347-348]</sup> Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale wurden über die literaturbekannte  $\text{B}_2\text{H}_6$  Referenz ( $\delta_{\text{ber.}}(^{11}\text{B}) = 84.2$  ppm,  $\delta_{\text{exp.}}(^{11}\text{B}) = 16.6$  ppm) in die entsprechenden chemischen Verschiebungen  $\delta(^{11}\text{B})$  umgerechnet.<sup>[349]</sup> Hierbei erfolgte die Strukturoptimierung in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über eine Frequenzberechnung bestätigt wurde. Des Weiteren wurden die (TD)-DFT-Rechnungen für die Diborene **21**, **129** und **130** auf B3LYP/6-311G(d,p) und  $\omega\text{B97XD}/6\text{-}311\text{G(d,p)}$  (grid = 97700) Niveau durchgeführt und Dispersionswechselwirkungen durch das GD3BJ-Modell von *Grimme* berücksichtigt.<sup>[350-351]</sup>

### 7.2.2 Quantenchemischer Anhang zu Kapitel 2.2.2

Der Reaktionsmechanismus für die Umsetzung des Diborens **21** mit  $\text{CO}_2$  wurde von *Dr. Jiménez-Halla* angefertigt. Analoge Berechnungen für das Diboren **129** wurden selbst durchgeführt. Die Berechnung erfolgte auf ONIOM(M06-2X/6-311+G(d):PM6) mit Split-Valence Triple- $\zeta$  Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 09, Revision E.01)<sup>[347]</sup> Die Geometrieoptimierung erfolgte in der Gasphase, wobei der Minimumcharakter der erhaltenen Geometrien mittels Frequenzanalyse bestätigt wurde. Die Übergangszustände wurden postuliert, in der Gasphase optimiert und durch Frequenzanalyse mit einer einzigen virtuellen Frequenz bestätigt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale der Verbindungen **135** und **136** wurden mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 16, Revision B.01) auf B3LYP/6-311G(d,p) (grid = 97700) Niveau berechnet und über die literaturbekannte  $\text{B}_2\text{H}_6$  Referenz ( $\delta_{\text{ber.}}(^{11}\text{B}) = 84.2$  ppm,  $\delta_{\text{exp.}}(^{11}\text{B}) = 16.6$  ppm) in die entsprechenden chemischen Verschiebungen  $\delta(^{11}\text{B})$  umgerechnet.<sup>[348-349]</sup> Des Weiteren wurden die (TD)-DFT-Rechnungen für die Diborene **21**, **129** und **130** auf B3LYP/6-311G(d,p) (grid = 97700) Niveau durchgeführt und Dispersionswechselwirkungen durch das GD3BJ-Modell von *Grimme* berücksichtigt.<sup>[350-351]</sup>



### 7.2.3 Quantenchemischer Anhang zu Kapitel 2.2.3

Die Berechnung der relativen energetischen Lage der Grenzorbitale der Radikalkationen **138–143** sowie die (TD)-DFT-Rechnungen wurden auf UB3LYP/6-311G(d,p) (grid = 97700) Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 16, Revision B.01) durchgeführt und Dispersionswechselwirkungen für die (TD)-DFT-Rechnungen durch das GD3BJ-Modell von *Grimme* berücksichtigt.<sup>[348,350-351]</sup> Hierbei erfolgte die Strukturoptimierung in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über eine Frequenzberechnung bestätigt wurde.

### 7.2.4 Quantenchemischer Anhang zu Kapitel 2.2.4

Die Berechnung der relativen energetischen Lage der Grenzorbitale der Diborathirane und Diboraselenirane **144–151** erfolgte auf B3LYP/6-311G(d,p) bzw. UB3LYP/6-311G(d,p) (grid = 97700) Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 16, Revision B.01).<sup>[348]</sup> Des Weiteren wurden die (TD)-DFT-Rechnungen auf CAM-B3LYP/6-311G(d,p) bzw.  $\omega$ B97XD/6-311G(d,p) (grid = 97700) Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 16, Revision B.01) durchgeführt.<sup>[348]</sup> Hierbei erfolgte die Strukturoptimierung in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über eine Frequenzberechnung bestätigt wurde. Dispersionswechselwirkungen durch das GD3BJ-Modell von *Grimme* berücksichtigt.<sup>[350-351]</sup>

### 7.2.5 Quantenchemischer Anhang zu Kapitel 2.2.5

Die Berechnung der relativen energetischen Lage der Grenzorbitale der Diborenkationen bzw. Diborendikationen **154–162** erfolgte auf B3LYP/6-311G(d,p) (grid = 97700) Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 16, Revision B.01).<sup>[348]</sup> Die (TD)-DFT-Rechnungen wurden auf CAM-B3LYP/6-311G(d,p) bzw.  $\omega$ B97XD/6-311G(d,p) (grid = 97700) Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 16, Revision B.01) durchgeführt.<sup>[348]</sup> Hierbei erfolgte die Strukturoptimierung in der Gasphase, wobei das energetische Minimum über eine Frequenzberechnung bestätigt wurde. Weiterführende IR- und RAMAN-Berechnungen wurden auf B3LYP/Def2SVP Niveau mit dem Gaussian-Softwarepaket (Gaussian 16, Revision B.01) durchgeführt.<sup>[348]</sup> Die Isotopologen Frequenzen wurden durch angepasste Isotopeneinstellungen der jeweiligen Moleküle erzeugt.

## 7.3 Verbindungsübersicht

- 1** B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>  
**2** B<sub>2</sub>I<sub>4</sub>  
**3** B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>  
**4** B<sub>2</sub>(OMe)<sub>4</sub>  
**5** B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>  
**6** B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>  
**7** [B<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>*t*Bu)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>  
**8** [B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub>][Li(OEt)<sub>2</sub>]  
**9** [B<sub>2</sub>Mes<sub>3</sub>Ph][{ 18-K-6 }K(THF)<sub>2</sub>]  
**10** [B<sub>2</sub>Mes<sub>3</sub>Ph][2Li(OEt)<sub>2</sub>]  
**11** [B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>][2Li(OEt)<sub>2</sub>]  
**12** [B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][2Li(OEt)<sub>2</sub>]; R =  
 Pyrrolyl (**a**), Indolyl (**b**), Carbazolyl (**c**)  
**13** [B<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(Eind)<sub>2</sub>][2Li(THF)<sub>2</sub>]  
**14** B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>  
**15** [B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>][Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]  
**16** BBr<sub>3</sub>(IDip)  
**17** B<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>  
**18** B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(IDip)<sub>2</sub>  
**19** B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(IDip)<sub>2</sub>  
**20** B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>  
**21** B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>  
**22** B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>(IMe)<sub>2</sub>  
**23** B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>(IMe)<sub>2</sub>  
**24** B<sub>2</sub>Thi<sub>2</sub>(IMe)<sub>2</sub>; Thi = 2-Thienyl  
**25** B<sub>2</sub>Fur<sup>Me</sup><sub>2</sub>(IMe)<sub>2</sub>; Fur<sup>Me</sup> = 5-Methyl-2-  
 furanyl  
**26** B<sub>2</sub>Thi<sup>TMS</sup><sub>2</sub>(IMe)<sub>2</sub>; Thi<sup>TMS</sup> = 5-Tri-  
 methylsilyl-2-thienyl  
**27** B<sub>2</sub>*i*Pr<sub>2</sub>(*i*Pr)<sub>2</sub>  
**28** B<sub>2</sub>(3,5(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(*i*Pr)<sub>2</sub>  
**29** B<sub>2</sub>Vin<sup>*t*BuMe</sup>(*i*Pr)<sub>2</sub>; Vin<sup>*t*BuMe</sup> = Z-4,4-  
 Dimethylpent-2-enyl  
**30** B<sub>2</sub>Thi<sup>BMes<sub>2</sub></sup><sub>2</sub>(*i*Pr)<sub>2</sub>; Thi<sup>BMes<sub>2</sub></sup> = 5-  
 Dimesitylboran-2-thienyl  
**31** B<sub>2</sub>Thi<sup>FBMes<sub>2</sub></sup><sub>2</sub>(*i*Pr)<sub>2</sub>; Thi<sup>FBMes<sub>2</sub></sup> = 5-  
 Bis(2,4,6-Trifluormethylphenyl)boran-2-  
 thienyl  
**32** B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>  
**33** B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
**34** B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
**35** B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>An<sub>2</sub>  
**36** B<sub>2</sub>An<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
**37** B<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
**38** B<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
**39** B<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(PCH<sub>2</sub>Cy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
**40** B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>L<sub>2</sub>; L = dmpm (**a**), dppm (**b**)  
**41** B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>L<sub>2</sub>; L = dmpe (**a**), dppe (**b**)  
**42** 1,1'-Bis(dibromboryl)ferrocen  
**43** B<sub>2</sub>Fc(*i*Pr)<sub>2</sub>  
**44** B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(cAAC<sup>BOMe</sup>)  
**45** B<sub>2</sub>(cAAC<sup>BOMe</sup>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
**46** B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(cAAC<sup>BOMe</sup>)(IDip)  
**47** B<sub>2</sub>(1,1,2,2-BenzPCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
**48** B<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>(BenzPCy<sub>2</sub>)  
**49** B<sub>2</sub>(BenzPCy)<sub>2</sub>BrL; L = PMe<sub>3</sub> (**a**), *i*Pr  
 (**b**)  
**50** B<sub>2</sub>(BenzPCy)<sub>2</sub>BrPMe<sub>3</sub>-Zwitterion  
**51** B<sub>2</sub>(BenzPCy)<sub>2</sub>BrPMe<sub>3</sub>-Borylborylen  
 \_\_ Kapitel 1.1–1.5 \_\_  
**52** [B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>(IMe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>  
**53** [B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>  
**54** [B<sub>2</sub>*i*Pr<sub>2</sub>(*i*Pr)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

- 55**  $[B_2Vin^{tBuMe}(iPr)_2]^{*+}$   
**56**  $B_2EThi^{TMS}_2(IME)_2$ ; E = Se (a), Te (b)  
**57**  $B_2S_3Thi^{TMS}_2(IME)_2$   
**58**  $B_2SeMes_2(PMe_3)_2$   
**59**  $B_2SeAn_2(PMe_3)_2$   
**60**  $B_2SeAn_2PMe_3$   
**61**  $B_2(SePh)_4Fc(iPr)_2$   
**62**  $BMes(2,2'-Bipyridyl)$   
**63**  $B_2Mes_2(2,2'-Bipyridyl)$   
**64** *arachno*- $B_3H_2Thi^{TMS}_2(IME)_2$   
**65** *arachno*- $B_3H_2Thi_2(IME)_2$   
**66**  $B_2HBCat(Thi^{TMS})_2(IME)_2$   
**67**  $B_2HBCat(Fur^{Me})_2(IME)_2$   
**68**  $B_3H_2RfC(iPr)_2$ ; R = py (a), Mes (b), Dur (c)  
**69**  $B_2(1,2-HPPH_2)(BenzPCy_2)_2$   
**70**  $B_2(1,2-HPPH_2)(BenzPCy_2)Br(PMe_3)$   
**71**  $[B_2(HPPH_2)(BenzPCy_2)(PMe_3)][Br]$   
**72**  $B_2(1,2-BCat)_2(1,1,2,2-BenzPCy_2)_2$   
**73**  $B_2(1,1-BCat)_2(BenzPCy_2)Br(PMe_3)$   
**74**  $B_2(1,2-BCat)_2(cAAC^{BOMe})(PMe_3)_2$   
**75**  $B_2Dur_2(IME)_2MX_n$ ;  $MX_n = AgCl$  (a),  $CuCl$  (b)  
**76**  $B_2Mes_2(PMe_3)_2MX_n$ ;  $MX_n = CuCl$  (a),  $ZnBr_2$  (b)  
**77**  $B_2An_2(PMe_3)_2MX_n$ ;  $MX_n = ZnCl_2$  (a),  $ZnBr_2$  (b),  $CdCl_2$  (c),  $CuOTf$  (d),  $CuCl$  (e)  
**78**  $B_2Thi_2(IME)_2ZnCl_2$   
**79**  $B_2Vin^{tBuMe}(iPr)_2CuCl$   
**80**  $[B_2An(PMe_3)_2][OTf]$   
**81**  $B_2Vin^{tBuMe}(iPr)_2Pt(nbe)$   
**82**  $[B_2(cAAC^{BOMe})(PMe_3)_2MgBr_2]_2$   
**83**  $B_2H_2(cAAC)_2$   
**84**  $B_2(CO)_2H_2(cAAC)_2$   
**85**  $B_2(CO)H(cAAC)(cAAC^H)$   
**86**  $B_2(CO)H_2(cAAC)_2$   
**87**  $B_2P_4(cAAC^{BOMe})(PMe_3)_2$   
**88**  $B_2I_2H_2(PCy_3)_2$   
**89**  $BIH_2(PCy_3)$   
**90**  $B_2Br_4(PCy_3)_2$   
**91**  $B_2(CMe)_2Mes_2(PMe_3)$   
**92**  $B_2(1,2,1,2-BenzPCy_2)_2$   
**93**  $B_2(1,1,2,2-BenzPCy_2)_2C_4H_5R$ ; R = H (a),  $OSiMe_3$  (b), Me (c)  
**94**  $B_2(CNDipp)Br_2(cAAC^{BOMe})(IDip)$   
**95**  $B_2(cAAC^{BOMe})(CNDipp)_3CNHDipp$   
**96**  $B_4(cAAC^{BOMe})_2(PMe_3)_2$   
**97**  $B_2H_2Thi_2(IME)_2$   
**98**  $B_2H_2Thi^{TMS}_2(IME)_2$   
**99**  $B_2H_2Fur^{Me}_2(IME)_2$   
**100**  $B_2H_2Fc(iPr)_2$   
**\_\_Kapitel 1.6\_\_**  
**101**  $B_2Br_4(SMe_2)_2$   
**102**  $B_2Br_4(IDep)_2$   
**103**  $B_2Br_4(SIDip)_2$   
**104**  $B_2Br_4(SIDep)_2$   
**105**  $B_2Br_4(IMes)_2$   
**106**  $B_2Br_4(SIDippMes)_2$   
**107**  $B_2Br_4(SIDepMes)_2$   
**108**  $B_2Cl_4(IDip)_2$   
**109** **a** =  $B_2I_4(IDip)_2$ ; **b** =  $[B_2I_3(IDip)_2][I]$   
**110**  $B_2Br_4(cAAC)_2$   
**111**  $B_2Br_4(IDippiPr)_2$   
**112**  $B_2Br_4(SIMes)_2$   
**113**  $B_2X_4(cAAC)(IDip)$ ; X = Cl (a), Br (b)  
**114**  $B_2X_4(cAAC)(IMes)$ ; X = Cl (a), Br (b)  
**115**  $B_2X_4(cAAC)(IDippiPr)$ ; X = Cl (a), Br (b)

- 116** B<sub>2</sub>X<sub>4</sub>(cAAC)(SIMes); X = Cl (**a**), Br (**b**)
- 117** B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(IDippiPr)<sub>2</sub>
- 118** B<sub>2</sub>X<sub>2</sub>(cAAC)(IDip); X = Cl (**a**), Br (**b**)
- 119** B<sub>2</sub>X<sub>2</sub>(cAAC)(IMes); X = Cl (**a**), Br (**b**)
- 120** B<sub>2</sub>X<sub>2</sub>(cAAC)(IDippiPr); X = Cl (**a**), Br (**b**)
- 121** B<sub>2</sub>X<sub>2</sub>(cAAC)(SIMes); X = Cl (**a**), Br (**b**)
- 122** B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(cAAC)(IDip)-CH
- 123** B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDep)<sub>2</sub>
- 124** B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(SIDip)<sub>2</sub>
- 125** B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(SIDep)<sub>2</sub>
- 126** B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IMes)<sub>2</sub>
- 127** B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(SIDippMes)<sub>2</sub>
- 128** B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(SIDepMes)<sub>2</sub>
- 129** B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>
- 130** B<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>
- \_\_**Kapitel 2.1**\_\_
- 131** B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>; **a** = β-Lacton, **b** = 2,4-Diboraoxetan-3-on
- 132** B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>; **a** = β-Lacton, **b** = 2,4-Diboraoxetan-3-on
- 133** B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDep)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>; **a** = β-Lacton, **b** = 2,4-Diboraoxetan-3-on
- 134** B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IMes)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>; **a** = β-Lacton, **b** = 2,4-Diboraoxetan-3-on
- 135** BOCl(IDip)
- 136** BCOCl(IDip)
- 137** B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me
- \_\_**Kapitel 2.2.2**\_\_
- 138** [B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]
- 139** [B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDep)<sub>2</sub>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]
- 140** [B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(SIDip)<sub>2</sub>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]
- 141** [B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(SIDep)<sub>2</sub>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]
- 142** [B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IMes)<sub>2</sub>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]
- 143** [B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(SIDepMes)<sub>2</sub>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]
- \_\_**Kapitel 2.2.3**\_\_
- 144** B<sub>2</sub>SBr<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>
- 145** B<sub>2</sub>SBr<sub>2</sub>(IDep)<sub>2</sub>
- 146** B<sub>2</sub>SBr<sub>2</sub>(SIDip)<sub>2</sub>
- 147** B<sub>2</sub>SBr<sub>2</sub>(SIDep)<sub>2</sub>
- 148** B<sub>2</sub>SeBr<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>
- 149** [B<sub>2</sub>SeBr<sub>2</sub>(IDep)<sub>2</sub>][Br]
- 150** B<sub>2</sub>SeBr<sub>2</sub>(SIDip)<sub>2</sub>
- 151** B<sub>2</sub>SeBr<sub>2</sub>(SIDep)<sub>2</sub>
- 152** B<sub>2</sub>S(CN)<sub>2</sub>(cAAC)<sub>2</sub>
- 153** B<sub>2</sub>Se(CN)<sub>2</sub>(cAAC)<sub>2</sub>
- \_\_**Kapitel 2.2.4**\_\_
- 154** [B<sub>2</sub>Br(py)(IDip)<sub>2</sub>][Br]
- 155** [B<sub>2</sub>Br(py)(IDep)<sub>2</sub>][Br]
- 156** [B<sub>2</sub>Br(py)(SIDip)<sub>2</sub>][Br]
- 157** [B<sub>2</sub>Br(py)(SIDep)<sub>2</sub>][Br]
- 158** [B<sub>2</sub>Br(py)(IMes)<sub>2</sub>][Br]
- 159** [B<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>(SIDep)<sub>2</sub>][2Br]
- 160** [B<sub>2</sub>Br(DMAP)(IDip)<sub>2</sub>][Br]
- 161** [B<sub>2</sub>Br(DMAP)(IDep)<sub>2</sub>][Br]
- 162** [B<sub>2</sub>Br(DMAP)(SIDep)<sub>2</sub>][Br]
- \_\_**Kapitel 2.2.5**\_\_
- 163** B<sub>2</sub>(IMes)<sub>2</sub>
- 164** B<sub>2</sub>(IDep)<sub>2</sub>