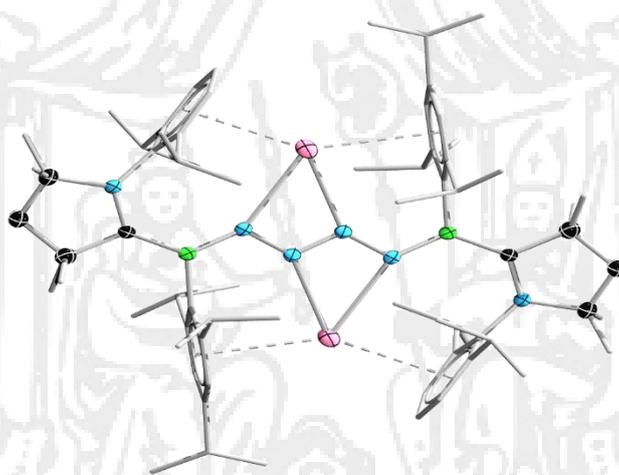


JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG

**METALLÄHNLICHE REAKTIVITÄT *IN SITU*
ERZEUGTER BORYLENE**



DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES
NATURWISSENSCHAFTLICHEN DOKTORGRADES

MAXIMILIAN RANG

WÜRZBURG 2021

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG

**METALLÄHNLICHE REAKTIVITÄT *IN SITU*
ERZEUGTER BORYLENE**

DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES
NATURWISSENSCHAFTLICHEN DOKTORGRADES DER
JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

VORGELEGT VON

MAXIMILIAN RANG

AUS SPEYER

WÜRZBURG 2021

Eingereicht am: 27.04.2021

an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Gutachter: Prof. Dr. Udo Radius

Prüfer des Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Prüfer: Prof. Dr. Udo Radius
3. Prüfer: Prof. Dr. Max Holthausen
4. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze
5. Prüfer: Prof. Dr. Matthias Lehmann

Datum des Promotionskolloquiums: 18.06.2021

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Meinen Kindern

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der Zeit von Juni 2018 bis Mai 2021 am Institut für anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

„The reductive coupling of dinitrogen“

M.-A. Légaré, M. Rang, G. Bélanger-Chabot, J. I. Schweizer, I. Krummenacher, R. Bertermann, M. Arrowsmith, M. C. Holthausen, H. Braunschweig, *Science* **2019**, *363*, 1329–1332.

„Die Verkettung zweier Stickstoffmoleküle“

M. Rang, H. Braunschweig, *Chem. Unserer Zeit* **2020**, *54*, 8–9.

„One-pot, room-temperature conversion of dinitrogen to ammonium chloride at a main-group element“

M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, M. Rang, R. D. Dewhurst, I. Krummenacher, R. Bertermann, H. Braunschweig, *Nature Chem.* **2020**, *12*, 1076–1080.

„Reduction and Rearrangement of a Boron(I) Carbonyl Complex“

M. Rang, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, E. Beck, R. Witte, A. Matler, A. Rempel, T. Bischof, K. Radacki, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 747–752; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 736–741.

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

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Äq.	Äquivalente	ESR	Elektronenspinresonanz
BDE	Bindungsdissoziations- energie	<i>et al.</i>	und andere
br	breit	exp.	experimentell
BS	gebrochene Symmetrie	EXSY	<i>Exchange Spectroscopy</i>
cAAC	cyclische Alkyl(amino)- carbene	Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferrocenium
CAM	<i>Coulomb-Attenuating- Methode</i>	FLP	frustrierte Lewis-Paare
CASSCF	<i>Complete Active Space Self Consistent Field</i>	FOD	<i>Fractional Orbital Density</i>
CCDC	<i>Cambridge Crystallo- graphic Data Center</i>	GOF	<i>Goodness of Fit</i>
COSY	<i>Correlated Spectroscopy</i>	HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
CS	geschlossenschaliges Singulett	HOMO	höchstes besetztes Molekül- orbital
CW	<i>Continuous Wave</i>	HRMS	Hochauflösende Massen- spektrometrie
d	Dublett	HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
DCD	Dewar-Chatt-Duncanson	<i>i</i>	<i>ipso</i>
dd	Dublett von Dubletts	INEPT	<i>Insensitive Nuclei Enhancement by Polarization Transfer</i>
ddd	Dublett von Dublett von Dubletts	IR	Infrarot
DFT	Dichtefunktionaltheorie	iso	isotropisch
EPR	<i>Electron Paramagnetic Resonance</i>	L	Ligand
equiv	<i>equivalents</i>	LC	<i>Long-range-Corrected</i>

LCAO	Lineare Kombination von Atomorbitalen	<i>o</i>	<i>ortho</i>
LED	<i>Local-Energy-Decomposition</i>	OS	offenschaliges Singulett
LIFDI	<i>Liquid Injection Field Desorption/Ionisation</i>	<i>p</i>	<i>para</i>
lp	freies Elektronenpaar	q	quartär
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital	RT	Raumtemperatur
<i>m</i>	<i>meta</i>	s	Singulett
M	Metall	S	Spin
m	Multipllett	SCE	gesättigte Kalomelektrode
MO	Molekülorbital	sept.	Septett
<i>m_s</i>	magnetische Spinquanten- zahl	SET	Einelektronentransfer
NBO	<i>Natural Bond Orbitals</i>	sim.	simuliert
NEVPT	<i>N-Electron Valence state Perturbation Theory</i>	SMD	<i>Solvation Model based on Density</i>
NHC	<i>N</i> -heterocyclische Carbene	sog.	sogennanten
NMR	Kernspinresonanz- spektroskopie	SOMO	einfach besetztes Molekül- orbital
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>	T	Tripllett
NPA	<i>Natural Population Analysis</i>	TD-DFT	zeitabhängige Dichte- funktionaltheorie
		UV/Vis	<i>Ultraviolet and Visible</i>
		WBI	Wiberg <i>Bond</i> Indizes
		xs.	<i>excess</i>

EINHEITEN UND SYMBOLE

ρ^{FOD}	<i>fractional occupation number weighted electron density</i>	mA	Milliampere
		μA	Mikroampere
		V	Volt
N_{FOD}	<i>fractional orbital density number</i>	M	mol l^{-1}
T_{el}	<i>electronic temperature</i>	e	Elementarladung
a.u.	willkürliche Einheit	a_0	Atomare Einheit
kcal	Kilocalorie	au	Atomare Einheit
kJ	Kilojoule	mW	Milliwatt
eV	Elektronenvolt	mT	Millitesla
λ	Wellenlänge	G	Gauß
λ_{max}	Absorptionsmaximum	B	magnetische Flussdichte
$\lambda_{\text{max, lokal}}$	Lokales Absorptions- maximum	Hz	Hertz
δ	chemische Verschiebung	kHz	Kilohertz
ppm	<i>parts per million</i>	MHz	Megahertz
°	Grad	GHz	Gigahertz
cm	Centimeter	Δ	Differenz
nm	Nanometer	r	Abstand
pm	Pikometer	E	Energie
Å	Ångström	G	Gibbs-Energie
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	$\Delta E_{\text{präp}}$	Präparationsenergie
atm	Physikalische Atmosphäre	ΔE_{int}	Attraktive Energie
K	Kelvin	ΔE_{ST}	Singulett-Triplett- Separierung
°C	Grad Celsius	E_{pa}	anodisches Peakpotential

E_{pc}	kathodisches Peakpotential	J	Kopplungskonstante
mm	Millimeter	a	Kantenlänge der Elementarzelle
s	Sekunde		
ms	Millisekunde	b	Kantenlänge der Elementarzelle
min	Minute		
h	Stunde	c	Kantenlänge der Elementarzelle
g	Gramm	α	Winkel der Elementarzelle
mg	Milligramm	β	Winkel der Elementarzelle
mmol	Millimol	γ	Winkel der Elementarzelle
μmol	Mikromol	p	Druck
l	Liter	Z	Anzahl unabhängiger Moleküle in der Elementarzelle
ml	Milliliter		
$h\nu$	Bestrahlung		

ABKÜRZUNGEN VON VERBINDUNGEN UND SUBSTITUENTEN

OTf^-	Trifluormethansulfonat
Ar	Aryl
BTA	Bis(trimethylsilyl)acetylen
cAAC ^{Cy}	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3-dimethyl-2-azaspiro-[4.5]decanpyrroliden-2-yliden
cAAC ^H	1-Hydro-3,3,5,5-tetra-methylpyrrolidin-2-yliden
cAAC ^{Me}	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden
cAAC ^{Menthyl}	(5 <i>S</i> ,6 <i>R</i> ,9 <i>S</i>)-2-(2,6-Diisopropylphenyl)-6- <i>isopropyl</i> -3,3,9-trimethyl-2-azaspiro-[4.5]-decanpyrroliden-2-yliden
CoCp [*] ₂	Decamethylcobaltocen
Cy	Cyclohexyl
Dip	2,6-Diisopropylphenyl
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
dpph	2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl
Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
FTB	4-Fluor-2-(trifluormethyl)benzol
HOTf	Trifluormethansulfonsäure
IDip	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
<i>i</i> Pr	1,3-Diisopropylimidazol-3-yliden
IMe	1,3-Dimethylimidazol-3-yliden
IMe ^{Me}	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> Propyl

KC ₈	Kaliumgraphit
Me	Methyl
MeOTf	Methyltrifluormethansulfonat
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
Ph	Phenyl
SIDipMes	3-(Dip)-1-(Mes)-4,5-dihydro-imidazol-2-yliden
TBAF	Tetra-(<i>n</i> butyl)-ammoniumfluorid
TBAHFP	Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat
THF	Tetrahydrofuran
Tip	2,4,6-Triisopropylphenyl
TMS	Trimethylsilyl
Tp	2,6-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)phenyl

INHALTSVERZEICHNIS

Abkürzungsverzeichnis.....	i
Einheiten und Symbole.....	iii
Abkürzungen von Verbindungen und Substituenten.....	v
Inhaltsverzeichnis.....	vii
Vorbemerkung.....	ix
1 Einleitung.....	1
2 Diskussion der Ergebnisse.....	21
2.1 Hauptgruppenelement-vermittelte Spaltung von Distickstoff.....	21
2.2 Reduktion und Umlagerung eines Borylencarbonyl-Komplexes.....	27
2.3 Fixierung und Verkettung von Distickstoff.....	53
2.4 Borylhydrazine aus molekularem Stickstoff.....	105
3 Zusammenfassung.....	133
4 Summary.....	143
5 Experimentalteil.....	153
5.1 Synthesen aus Kapitel 2.1.....	157
5.2 Synthesen aus Kapitel 2.2.....	160
5.3 Synthesen aus Kapitel 2.3.....	170
5.4 Synthesen aus Kapitel 2.4.....	184
6 Anhang.....	193
6.1 Verbindungsverzeichnis.....	193
6.2 Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.....	195
7 Literaturverzeichnis.....	207

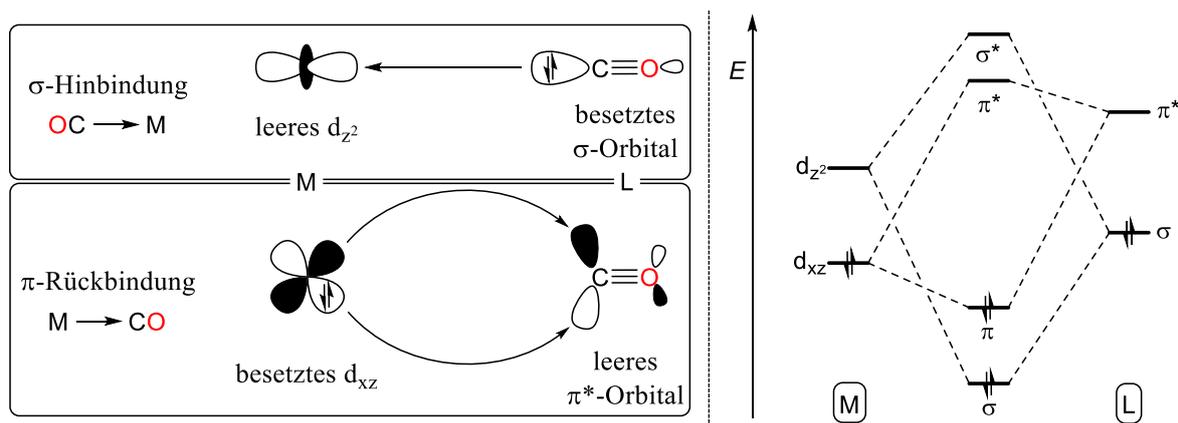
VORBEMERKUNG

In der eigens am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Julius-Maximilians-Universität Würzburg, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig angefertigten Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades *Master of Science* mit dem Titel „Synthese und Reaktivität niedervalenter Bor-(I)-Verbindung“ wurde bereits über Distickstofffixierung und -verkettung berichtet.^[1] Einige Verbindungen, die in der vorliegenden Arbeit diskutiert werden, fanden bereits dort Erwähnung. Wegen unvollständiger Charakterisierungen bzw. unzureichender Qualität der analytischen Daten von den Verbindungen **2**, **3**, **9**, **11** und **12** werden diese in den entsprechenden Kapiteln (2.2 und 2.3) erneut aufgeführt, um den wissenschaftlichen Kontext adäquat wiedergeben zu können.

Weiterhin wurden die Experimente zur ¹⁵N-Isotopenmarkierung (Kapitel 2.1 und 2.3), einige der Versuche aus Kapitel 2.1 sowie die ESR-spektroskopische Untersuchung von Verbindung **11** (Kapitel 2.3) in Kooperation mit Prof. Dr. Marc-André Légaré und Prof. Dr. Guillaume Bélanger-Chabot durchgeführt.

1 EINLEITUNG

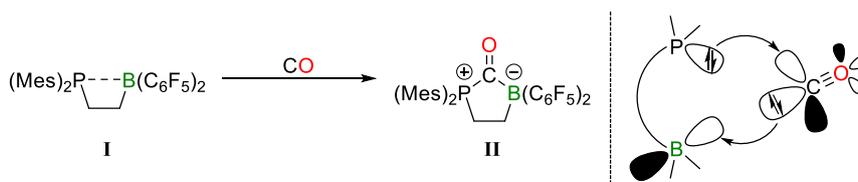
Neben der allgegenwärtigen Rolle, die sie in biochemischen Reaktionen einnehmen,^[2-4] finden aktive Übergangsmetallzentren in diversen Synthesen industriellen Maßstabs Anwendung. Die Dynamik zwischen besetzten und vakanten Orbitalen, sowohl in räumlicher als auch in energetischer Nähe, ermöglicht ihnen die Vermittlung anderweitig schwer zugänglicher Prozesse. Dementsprechend basieren zahlreiche Katalysezyklen, darunter Kupplungen,^[5] Polymerisationen^[6,7] sowie Olefinmetathesen,^[8] auf diesen durch die partiell besetzte d-Unterschale hervorgerufenen Eigenschaften. Das Einsatzgebiet von Übergangsmetallkomplexen ist nicht einzig auf deren katalytische Funktion beschränkt, sie binden und aktivieren aufgrund ihrer elektronischen Konfiguration auch kleine Moleküle. Diese Reaktivität ist bereits seit über einem Jahrhundert ein integraler Bestandteil der Metallorganik und stellt selbst in der Moderne eines der fundamentalsten chemischen Werkzeuge dar.^[9] Außer den etablierten Übergangsmetallcarbonylen konnten unzählige Komplexe durch Koordination, sowie in einigen Fällen Spaltung diverser, teils inerter Bindungen hergestellt werden.^[10,11] Die Wirksamkeit beruht dabei auf synergistischen Bindungseffekten, die zwischen dem Metallzentrum und einem oder mehreren Liganden ausgebildet werden. Diese können mithilfe des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells (DCD-Modell) beschrieben werden, welches exemplarisch anhand der Wechselwirkungen in einem Übergangsmetallcarbonyl-Fragment erklärt werden soll. Ausgehend vom besetzten σ -Orbital des Carbonylkohlenstoffatoms erfolgt eine Koordination in ein vakantes d-Orbital gleicher Symmetrie. Die π -Rückbindung verlagert Elektronendichte vom Übergangsmetall in ein antibindendes π^* -Orbital am Liganden, wodurch einerseits die Bindung der Carbonyle geschwächt, andererseits die Metall-Kohlenstoff-Bindung gestärkt wird (Schema 1).



Schema 1. Orbitalwechselwirkungen der σ -Hin- / π -Rückbindung zwischen Metall (M) und Kohlenstoffmonoxid (L) nach Vorstellung des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells (DCD) (links), sowie die relative energetische Lage der entsprechenden Orbitale in einem schematischen Molekülorbital-(MO)-Diagramm (rechts).

Der interdisziplinäre Einsatz von Übergangsmetallen erschien zunächst unersetzbar zu sein, dennoch konnten in den letzten Jahrzehnten vermehrt Hauptgruppenverbindungen hergestellt werden, die Nebengruppenelement-spezifische Reaktivitäten replizieren.^[12,13] Dieses chemische Konzept wird als Metallomimetik bezeichnet.^[14] In der Regel haben Elemente der Hauptgruppe jedoch deutlich weniger flexible Oxidationsstufen sowie in geringerer Zahl zur Verfügung stehende s- und p-Orbitale. Dies drückt sich in ihrer Präferenz aus, den Zustand eines Elektronenoktetts anzustreben, weshalb Hauptgruppenatomen die notwendige Orbitalvielfalt für typische Übergangsmetall-vermittelte Prozesse fehlt. Eine Möglichkeit, diese Problematik zu umgehen, stellen Frustrierte Lewis-Paare (FLPs) dar.^[12] In üblichen Lewis-Säure-Base-Systemen erfolgt der Ladungsausgleich des elektronenarmen Zentralatoms über die Koordination eines Elektronenpaardonors, wodurch eine Bindung ausgebildet wird. Die meistuntersuchten Vertreter sind Addukte, deren zentrales Bindungsmotiv durch Elemente der Gruppe 13 und 15 aufgebaut wird. Vor allem Boranaddukte von Stickstoff- bzw. Phosphordonoren finden angesichts ihrer einfachen Herstellungsmethoden und des breiten Spektrums möglicher Substitutionsmuster noch heute vielfältig Anwendung.^[15] Bereits früh in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts beschrieben Wittig und Benz Lewis-Säure-Base-Paare, in denen entgegen den Erwartungen keine klassische Bindungsbildung auftrat. Sie beobachteten die 1,2-Addition eines Triphenylphosphan-Addukts von Triphenylboran an ein Benzinmolekül unter Bildung eines zwitterionischen Produkts.^[16] In darauffolgenden Jahrzehnten konnten weitere Fortschritte durch Parks und Piers (1996) sowie Erker *et al.* (2007) erzielt werden.^[17,18] Die Einführung des Terminus „Frustrierte Lewis-Paare“ im Jahr 2007 geht auf die Arbeitsgruppe um Stephan zurück.^[19] Ihnen gelang es zudem, die Voraussetzungen zu definieren, welche für das Bestehen eines FLP-Systems erfüllt sein

müssen. Sterische bzw. geometrische Einschränkungen verhindern die Annäherung der beiden reaktiven Zentren, weshalb das vakante Orbital bzw. freie Elektronenpaar auf den entsprechenden Atomen ohne deren Überlappung lokalisiert ist. In derartigen Verbindungen wird die Interaktion besetzter und unbesetzter Orbitale eines Übergangsmetallatoms durch Inkorporation eines FLP nachgestellt. Diese Analogien verdeutlichen sich in diversen Bindungsaktivierungen und -spaltungen, die normalerweise Nebengruppenspezies vorbehalten sind.^[20,21] Die von Grimme und Sander im Jahr 2013 erzielte Koordination von Kohlenstoffmonoxid in dem vicinalen FLP **I** veranschaulicht das Zusammenspiel beider reaktiver Zentren (Schema 2, links).^[22] Das vakante p_z -Orbital des Boratoms dieser Verbindung wird durch die σ -Koordination vom Carbonylkohlenstoffatom elektronisch abgesättigt. Indes erfolgt eine Rückbindung in das kohlenstoffzentrierte π^* -Orbital ausgehend vom nahegelegenen Phosphorsubstituenten (Schema 2, rechts). Diese Wechselwirkungen sind vergleichbar mit den synergistischen Effekten in Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen (Schema 1).



Schema 2. Umsetzung von FLP **I** mit Kohlenstoffmonoxid zu Verbindung **II** (links), Orbitalwechselwirkungen zwischen FLP **I** und Kohlenstoffmonoxid (rechts).

Zu **I** analoge FLP-Systeme, die ebenfalls ein Boratom als elektronenarmes Zentralatom nutzen, sind in der Regel auf dessen bevorzugte Oxidationsstufe +3 beschränkt.^[23] Dementsprechend ist die ergänzende Donorfunktion essentiell für eine metallähnliche Reaktivität, da sich lediglich ein unbesetztes p_z -Orbital am Borzentrum befindet. Eine Unterschreitung ihrer üblichen Valenz ist in Hauptgruppenelementen der zweiten Periode im Vergleich zu deren schweren Homologen deutlich weniger ausgeprägt.^[24] Die ersten strukturellen Charakterisierungen niedervalenter Kohlenstoffatome mit einem Elektronensextett konnten die Arbeitsgruppen um Fischer und Schrock durch deren Stabilisierung in der Ligandensphäre von Übergangsmetallen erzielen.^[25,26] Während bereits dieser Subtyp von Carbenen bzw. Carbenoiden den Bereich der Metallorganik nachhaltig beeinflusste,^[27] markiert die Synthese eines isolierbaren, metallfreien Imidazolylidens durch Arduengo *et al.* einen Meilenstein der modernen Chemie.^[28] Die Persistenz des elektronenarmen Kohlenstoffzentrums dieser *N*-heterocyclischen Carbene (NHC) beruht auf dem +M- und -I-Effekt seiner benachbarten Stickstoffatome. Diese beiden von den Heteroatomen ausgehenden Wechselwirkungen

stabilisieren das Carbenkohlenstoffatom im elektronischen Singulettzustand. Eine weitere Unterklasse derartiger Carbene konnte im Jahr 2005 von Bertrand *et al.* vorgestellt werden.^[29] Strukturell weichen diese cyclischen Alkyl(amino)carbene (cAAC) lediglich durch eine in α -Position zum Carbenzentrum befindliche gesättigte Alkylgruppe ab, jedoch werden bezüglich NHCs signifikante Unterschiede in ihren elektronischen Eigenschaften festgestellt. Schwächere +M- und -I-Effekte führen in cAACs zu einer energetischen Destabilisierung des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) sowie einer Absenkung des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) verglichen zu NHCs (Abbildung 1).

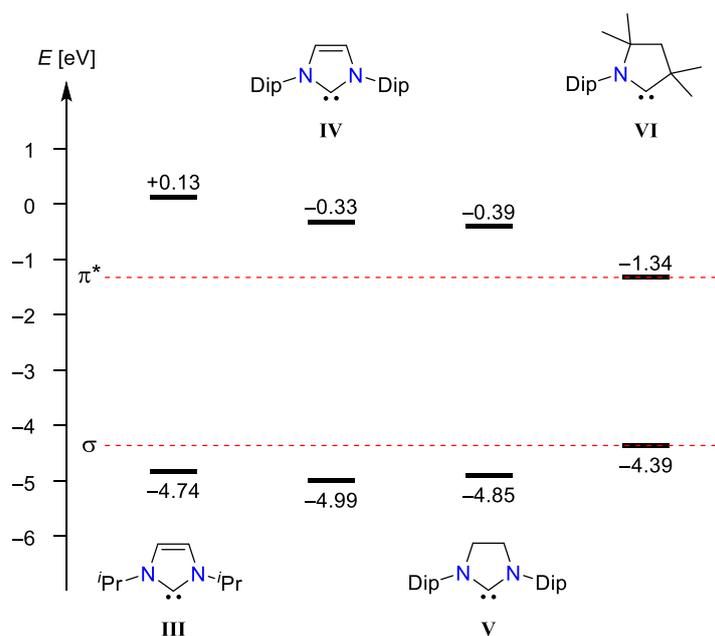
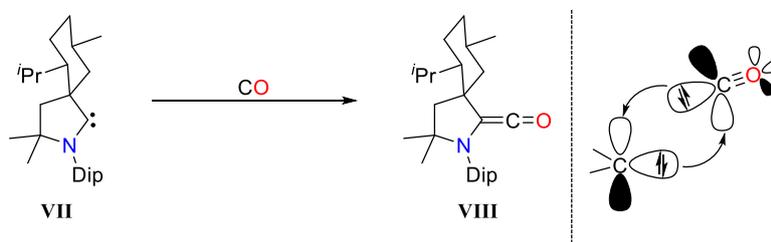


Abbildung 1. In Anlehnung an die von Radius und Mitarbeitern berechneten Energien (TURBOMOLE, DFT, BP86/def2-TZVPP) der HOMOs und LUMOs [in eV] eines *iso*Propyl (III), zweier 2,6-Diisopropylphenyl (2,6-Diisopropylphenyl = Dip) (IV und V) substituierter NHCs und von 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden (cAAC^{Me}, VI).^[30]

Diese geringere Separierung der Grenzorbitale begründet die stärkeren σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeiten von cAACs.^[30] Im Gegensatz zu seinen Diamino-Äquivalenten konnten Bertrand *et al.* 2006 beim reaktiven Carbenzentrum eines (5*S*,6*R*,9*S*)-2-(2,6-Diisopropylphenyl)-6-*isopropyl*-3,3,9-trimethyl-2-azaspiro-[4.5]decanpyrroliden-2-yliden (cAAC^{Menthyl}) (2,6-Diisopropylphenyl = Dip) sogar die Fähigkeit nachweisen, Kohlenstoffmonoxid auf übergangsmetallähnliche Art zu binden (Schema 3, links).^[31,32] Ihre Gemeinsamkeiten beruhen auf einer vergleichbaren Konfiguration besetzter und unbesetzter Orbitale, die an einem Zentralatom lokalisiert sind. Für das niedervalente Kohlenstoffatom im sp^2 -Singulettzustand wird jedoch eine zu Übergangsmetallen inverse Besetzung dieser Orbitale

festgestellt. Demnach findet eine σ -Koordinierung ausgehend vom Kohlenstoffmonoxid in das vakante p_z -Orbital des Carbens statt, woraufhin eine Rückbindung durch die Delokalisierung des nicht-bindenden σ -Elektronenpaares in das π^* -Orbital der Carbonyleinheit ausgebildet wird (Schema 3, rechts).



Schema 3. Darstellung von Keten **VIII** nach Bertrand (links), Orbitalwechselwirkung zwischen einem Singulett-Carbenzentrum und Kohlenstoffmonoxid (rechts).

Die vielfältigen Funktionalisierungsmöglichkeiten, mit denen die elektronischen und sterischen Eigenschaften präzise auf das entsprechende Einsatzgebiet abgestimmt werden können, sowie ihre Fähigkeit, reaktive Spezies zu stabilisieren, sind lediglich einige der Gründe weshalb persistente Carbene in zahlreichen Anwendungen als Schlüsselkomponenten vertreten sind.^[33,34] Darüber hinaus stellen die schweren Homologen der Gruppe 14 Carbene ebenfalls eine etablierte Klasse niedervalenter Hauptgruppenverbindungen dar.^[35] Analoge Spezies der Triaie sind zwar deutlich weniger untersucht, Forschungsfortschritte in den letzten Jahrzehnten bestätigen allerdings ihr aussichtsreiches Potential für die Aufklärung neuartiger Reaktionspfade.^[36] Vor allem die Chemie von Borylenen, deren reaktives Zentrum ein Boratom in der Oxidationsstufe +1 einnimmt, erhielt jüngst Aufschwung.^[37] Die Ursache dieser späten Entwicklungen findet sich in der elektronischen Struktur monovalenter Borylene. Im Gegensatz zu Carbenen bilden analoge Borzentren lediglich eine Bindung aus und liegen daher in einer merklich elektronenärmeren Elektronenquartett-Konfiguration vor. Nach theoretischen Studien werden freie Borylene ausschließlich im Singulett-Grundzustand vermutet, da selbst die kleinste berechnete Singulett-Triplett-Separierung eines Trimethylsilylborylens ($\Delta E_{ST} = 8.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) die Spinpaarungsenergie der Elektronen übersteigt.^[38,39] Diesen theoretischen Untersuchungen zufolge ist das HOMO solcher Spezies ein nicht-bindendes sp -Hybridorbital, LUMO und LUMO+1 sind in der Regel zwei entartete p -Orbitale (Abbildung 2).

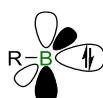
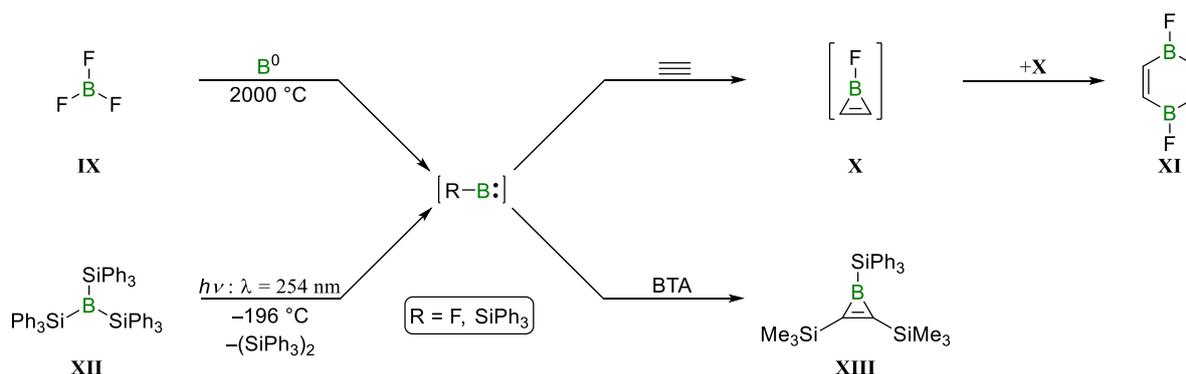


Abbildung 2. Schematische elektronische Struktur eines freien Singulett-Borylens.

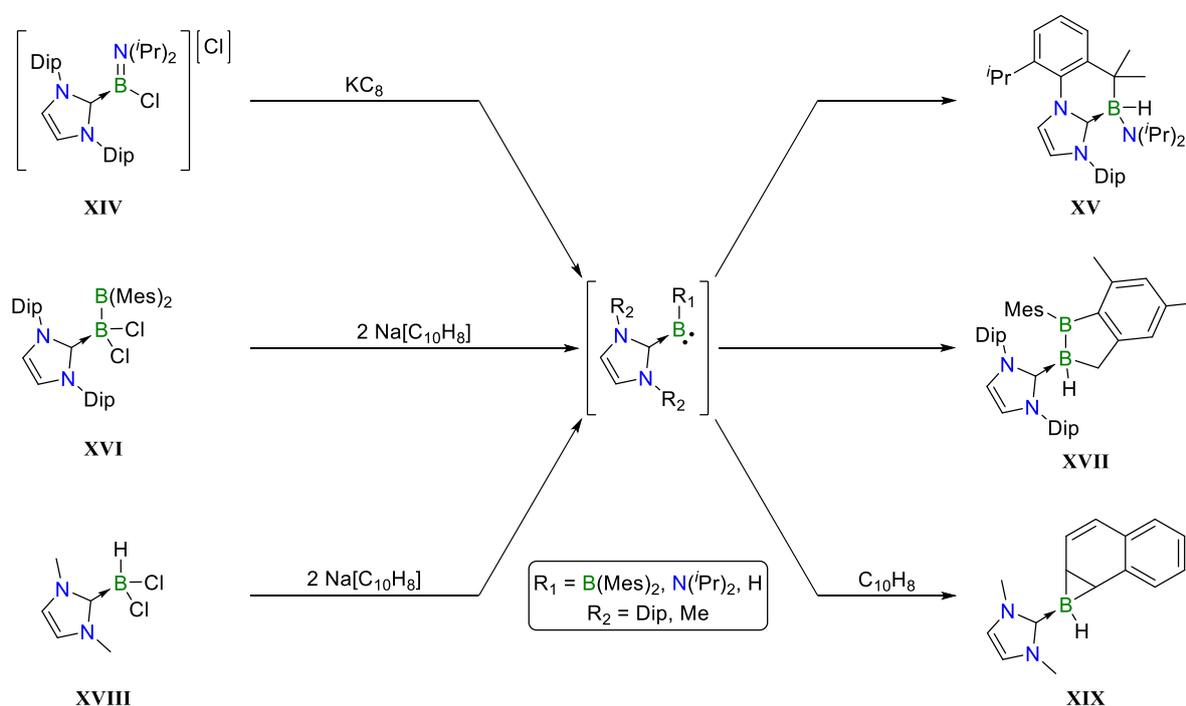
Diese Eigenschaften gestalten die Beobachtungen von freien Borylenen schwierig, zumal selbst der +M-Effekt eines eingeführten Aminosubstituenten das Elektronendefizit des Zentralatoms nur unzureichend stabilisiert.^[40] Angesichts dieser Problematik beschränkt sich die Untersuchung dieser äußerst instabilen Verbindungen auf Gasphasen-Mikrowellen- oder Infrarot-Spektroskopie unter Inertgasmatrix-Bedingungen.^[40-43] Ihre transiente Natur ist ebenfalls maßgeblich für ein nahezu unbekanntes Reaktionsverhalten dieser Teilchen verantwortlich. Erstmals im Jahr 1968 konnten Timms *et al.* ein in der Gasphase vermeintlich generiertes Fluorborylen in Gegenwart von Acetylen abfangen und eines der Produkte als 1,4-Difluor-1,4-diborinin (**XI**) identifizieren.^[44] Sie postulierten die Aktivierung der C≡C-Dreifachbindung unter Bildung eines Boracyclopropen-Intermediates (**X**), welches anschließend dimerisiert (Schema 4, oben). Nahezu 20 Jahre später beobachteten Pachaly und West die Entstehung eines derartigen Borirens (**XIII**) nach der Photolyse des Tris(triphenylsilyl)borans (**XII**) bei tiefen Temperaturen, sofern das Erwärmen in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)acetylen (BTA) stattfand (Schema 4, unten).^[45]



Schema 4. Generierung transienter monovalenter Borylene nach Timms in Gegenwart von Acetylen unter Bildung des Intermediates **X** und anschließender Dimerisierung zu Diborinin **XI** (oben), sowie nach Pachaly und West in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)acetylen (BTA) unter Bildung von Boriren **XIII** (unten).

Seitdem wurde das Spektrum der Reaktivität dieser Teilchen nicht wesentlich erweitert und nur vereinzelt beschrieben Arbeitsgruppen einige intra- und intermolekulare C–H- und C–C-Bindungsaktivierungen,^[46,47] sowie Aktivierungen von Organochalkogensubstraten der subvalenten Borspezies.^[48] Diese Erkenntnisse ermöglichten zwar Rückschlüsse auf die Eigenschaften freier Borylene, den ersten eindeutigen Beweis lieferten allerdings Braunschweig *et al.* im Jahr 1995, indem sie ein verbrücktes Borylen in der Ligandensphäre zweier Übergangsmetalle stabilisierten und strukturell aufklärten.^[49] 16 Jahre später erwies sich die Stabilisierung des elektronenarmen Boratoms durch Carbene als Schlüssel zur nasschemischen Erzeugung metallfreier Borylene. Die Reduktion NHC-kordinierter

Dihalogenborane verläuft üblicherweise unter deren Kupplung zu homodinuklearen Einfach- oder Mehrfachbindungssystemen, jedoch wichen gewisse Vertreter dieser Klasse von diesem Reaktionsweg ab.^[50] Sowohl Robinson als auch Braunschweig *et al.* berichteten über intramolekulare oxidative Additionen peripherer C–H- σ -Bindungen, welche bei der Reduktion von 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden stabilisierten (IDip) amino- (**XIV**) bzw. borylsubstituierten (**XVI**) Dihalogenboranen auftraten (Schema 5, oben und Mitte).^[51,52] Darüber hinaus erzielten Braunschweig und Mitarbeiter auf analoge Weise die intermolekulare Aktivierung einer aromatischen C=C-Mehrfachbindung eines Naphthalinmoleküls an ein reaktives Borzentrum (Schema 5, unten).^[53]



Schema 5. Generierung zweifach koordinierter Borylene unter anschließender Bindungsaktivierung durch Reduktion der NHC-stabilisierten Dihalogenborane **XIV** (oben), **XVI** (Mitte) und **XVIII** (unten).

Wenngleich die Bildung des Hydroborirens **XIX** nicht zweifelsfrei auf eine transiente Borylenspezies zurückzuführen ist, zeigen die erwähnten Umsetzungen eindeutige Gemeinsamkeiten mit den Reaktivitäten freier Borylene. Beide Subtypen demonstrieren die Fähigkeit, selbst inerte Bindungen bei niedrigen Temperaturen zu spalten; allerdings werden für einfach Basen-stabilisierte Borylene aufgrund ihres Elektronensextetts höhere Lebensdauern festgestellt. Vergleichbar zu der elektronischen Struktur eines Singulett-Carbens liegt ein solches Borylen vermutlich als gewinkeltes Molekül mit einem sp^2 -hybridisierten Boratom vor, in welchem die Elektronen gepaart ein σ -symmetrisches Orbital besetzen. Von den beiden weiteren sp^2 -Orbitalen bildet eines in Kombination mit dem kovalenten

Substituenten eine Bindung, das andere bleibt unbesetzt und wird durch Koordination des freien Elektronenpaares am NHC elektronisch abgesättigt (Abbildung 3, links). Aus dem Zusammenspiel des vakanten p_z - und besetzten σ -Orbitals am Borzentrum resultieren dessen metallomimetischen Eigenschaften. Dieser Sachverhalt verdeutlicht sich im Mechanismus der oxidativen Addition einer C–H- σ -Bindung, die eine typische Reaktion in der Übergangsmetallchemie darstellt.^[54-56] Das σ -Molekülorbital einer C–H-Bindung verlagert Elektronendichte in das vakante p_z -Orbital des Boratoms, während dessen freies Elektronenpaar das antibindende Orbital der CH-Einheit populierte (Abbildung 3, rechts).

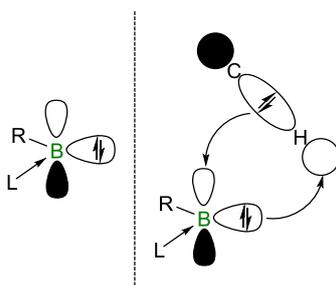
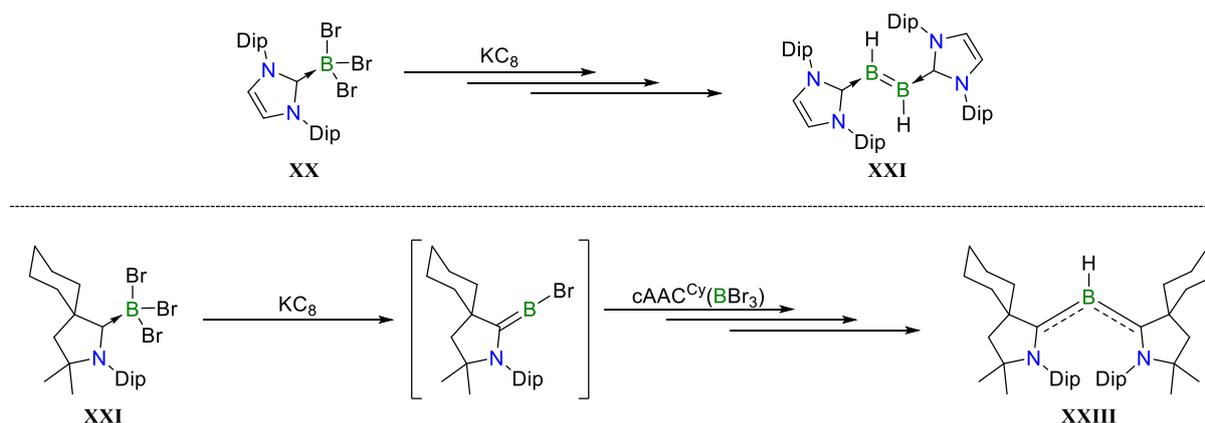


Abbildung 3. Schematische elektronische Konfiguration eines zweibindigen Singulett-Borylens (links), Orbitalwechselwirkungen zwischen einem zweibindigen Borylen und einer C–H- σ -Bindung (rechts).

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen konnten Bertrand *et al.* im Jahr 2011 den ersten metallfreien Borylenkomplex strukturell charakterisieren.^[57] Bei der durchgeführten Reduktion eines 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3-dimethyl-2-azaspiro-[4.5]decanpyrroliden-2-yliden-stabilisierten (cAAC^{Cy}) Tribromborans (**XXII**), analog dem Vorbild von Robinson *et al.* aus dem Jahr 2007, bildete sich anstatt eines Dihydrodiborens das dreifach-koordinierte Stamm-borylen **XXIII** (Schema 6).^[58] Im Vergleich zu den Diamino-Vertretern erweisen sich cAACs als stärkere σ -Donorliganden, der wesentliche Faktor für die Unterschiede in den beobachteten Reaktionsverläufen ist jedoch die signifikant erhöhte π -Akzeptorfähigkeit des Carbenzentrums. Die hohe Elektronendichte am Boratom der reaktiven Zwischenstufe wird durch diese Effekte delocalisiert, die Lebensdauer der transienten Borylenspezies dadurch erhöht und eine Kupplung ungünstig. Einen Beweis hierfür lieferten Braunschweig *et al.* im Jahr 2014, die bei der Reduktion eines cAAC^{Me}-stabilisierten Dichlor-(2,3,5,6-Tetramethylphenyl)-borans mit stöchiometrischen Mengen Decamethylcobaltocen (CoCp*₂) ein neutrales Borylradikal isolieren konnten.^[59] Ähnlich den Berichten von Robinson *et al.* erfolgt die Halogenabstraktion und Hydrierung bei der Umsetzung von **XXII** vermutlich über radikalische Prozesse (Schema 6, unten).



Schema 6. Synthese des IDip-stabilisierten Dihydrodiborens **XXI** nach Robinson (oben) sowie des zweifach cAAC^{Cy}-stabilisierten Hydroborylens **XXIII** nach Bertrand (unten).

Aufgrund der elektronischen Eigenschaften des cAAC-Liganden ist das Elektronenpaar der transienten Borspezies in das vakante p_z -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms delokalisiert. Demnach befindet sich die Elektronendichte in der π -Ebene des Moleküls, das unbesetzte Orbital des Boratoms fluktuiert zwischen p - und sp^2 -Charakter in Abhängigkeit einer linearen bzw. gewinkelten Molekülgeometrie (Abbildung 4, links). Dies steht im Gegensatz zu den bisher erwähnten elektronischen Konfigurationen niedervalenter Hauptgruppenverbindungen der zweiten Periode, zeigt allerdings eindeutige Analogien zu denen entsprechender Übergangsmetalle. Dieser Sachverhalt spiegelt sich in der für Übergangsmetalle typischen Absättigung der freien Koordinationsstelle des Borzentrums durch einen weiteren cAAC^{Cy}-Liganden wider. Die σ -Bindung ausgehend vom Liganden in das leere sp^2 -Orbital des gewinkelten Borylens wird durch π -Rückbindung in das vakante p_z -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms begleitet. Folglich wird die π -Elektronendichte über das zentrale CBC-Fragment des Borylenkomplexes **XXIII** delokalisiert (Abbildung 4, rechts).

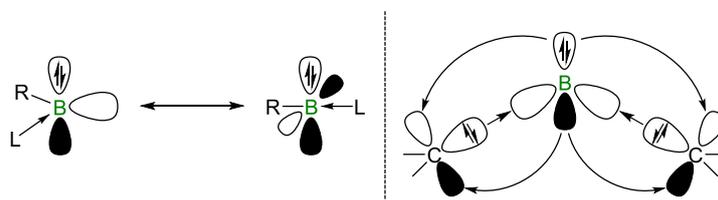
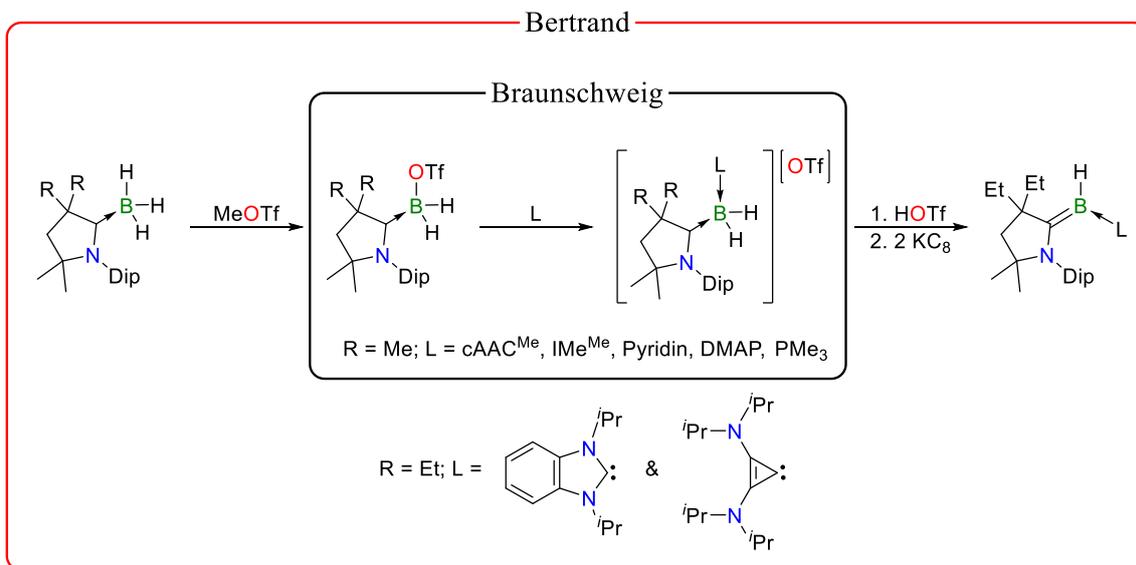


Abbildung 4. Schematische elektronische Konfiguration eines zweifach koordinierten Borylens ($L = \text{cAAC}$) in beiden möglichen mesomeren Grenzstrukturen (links), sowie die Orbitalwechselwirkungen eines dreibindigen Singulett-Borylens mit zwei π -aciden kohlenstoffzentrierten Liganden (rechts). Der kovalent gebundene Rest des Boratoms ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die elektronische und koordinative Absättigung des Zentralatoms begrenzt den Umfang möglicher Reaktivitäten des Borylenkomplexes **XXIII**. Darüber hinaus geht die Ausbildung

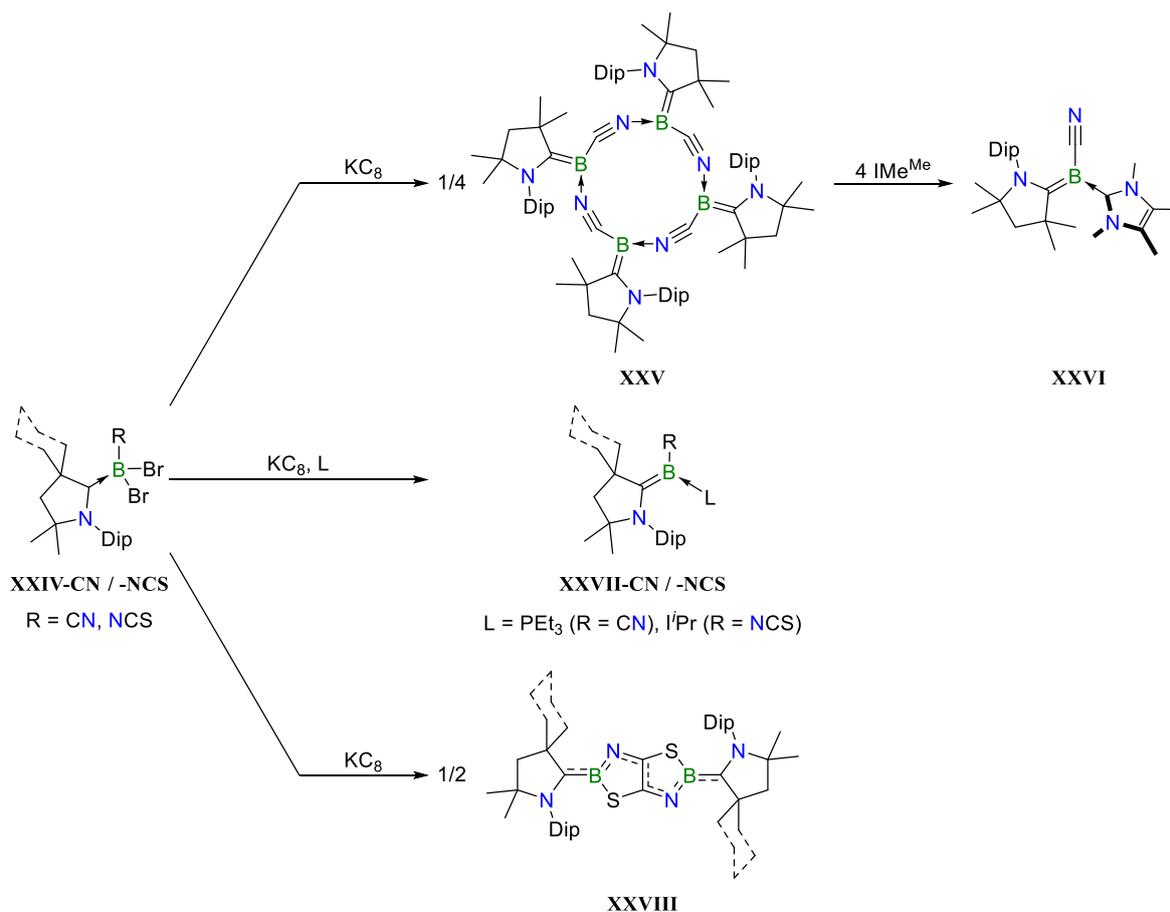
der starken Bindungen zu den beiden Carbenen mit einem Verlust der metallomimetischen Eigenschaften einher. Deshalb basieren weiterführende Reaktivitätsstudien zumeist auf Quarternisierung des Boratoms mit kleinen Substituenten oder den Redoxeigenschaften des elektronenreichen Zentralatoms dieser Spezies.^[57] Nichtsdestotrotz wurde das Spektrum zweifach Lewis-Basen-stabilisierter Borylene in den vergangenen Jahren stark erweitert. Im Bestreben, einen rationalen Syntheseansatz für analoge Hydroborylene zu finden, entwickelte die Gruppe um Bertrand im Jahr 2014 ein Reaktionsprotokoll, bei dem die Erzeugung einer transienten Borylenspezies vermieden wird. Mithilfe dieser Vorschrift gelang ihnen zudem die Darstellung unsymmetrisch Lewis-Basen-stabilisierter Komplexe, in welchen einer der beiden Liganden von cAACs abweicht (Schema 7, rot).^[60] Dieses Konzept wurde von Braunschweig *et al.* im Jahr 2020 aufgegriffen (Schema 7, schwarz) und auf weitere mögliche Liganden ausgeweitet (von der Herstellung entsprechender dreibindiger Borylene wurde abgesehen).^[61]



Schema 7. Schrittweise Darstellung dreifach unsymmetrisch koordinierter Hydroborylene nach Bertrand ausgehend von cAAC-stabilisierten Trihydroboran (rot), sowie einige von Braunschweig *et al.* dargestellte zweifach Lewis-Basen-stabilisierte Boroniumkationen (schwarz).

Diverse weitere Beispiele zeigen verschiedene Substitutionsmuster am Boratom,^[62,63] cyclische Borylene^[64] sowie Spezies, in denen kein cAAC an das elektronenarme Zentralatom koordiniert.^[65,66] Die Arbeitsgruppe um Braunschweig berichtete von zwei nennenswerten Ausnahmen, deren Reaktionsverhalten von gängigen zweifach Lewis-Basen-stabilisierten Borylenen abweicht. Während bei der Reduktion eines cAAC^{Me}-stabilisierten Dibromo(cyano)borans (**XXIV-CN**) in Gegenwart eines Überschusses Triethylphosphan erwartungsgemäß der unsymmetrische Komplex **XXVII-CN** gebildet wird (Schema 8, Mitte),

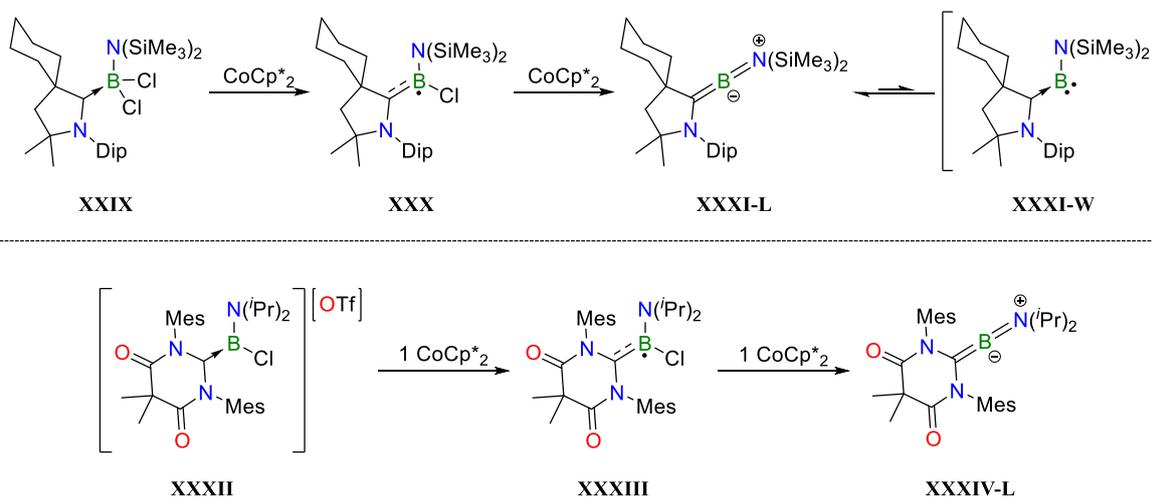
verläuft die Umsetzung ohne geeigneten Reaktionspartner zur Tetramerisierung des generierten Intermediates.^[67] Dies ist auf σ -Wechselwirkungen ausgehend vom freien Elektronenpaar des Pseudohalogenids in das vakante sp^2 -Orbital des reaktiven Borzentrums zurückzuführen. Folglich liegt das Zentralatom in **XXV** zwar dreifach koordiniert vor, das Oligomer besteht allerdings aus vier zweibindigen Borylen-Untereinheiten, weswegen es als Syntheseäquivalent für diese reaktiven Teilchen beschrieben werden kann (Schema 8, oben). Den metallomimetischen Charakter des Tetramers **XXV** stellten Braunschweig *et al.* unter Beweis, indem in einer Ligandenaustauschreaktion das Isonitrilfragment mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (IMe^{Me}) verdrängt wurde. Analoge Umsetzungen mit sterisch anspruchsvolleren starken oder kleinen, aber schwächeren Lewis-Basen, blieben allerdings aus (Schema 8, oben). Die einzigartigen Eigenschaften, welche ein Pseudohalogenidsubstituent der Zwischenstufe verleiht, wurden erst kürzlich wieder von derselben Arbeitsgruppe demonstriert. Bei der Reduktion von zu **XXIV-CN** vergleichbarer $c\text{AAC}^{\text{Me}}$ - bzw. $c\text{AAC}^{\text{Cy}}$ -Addukte von Dibrom(isothiocyanato)boran (**XXIV-NCS**) konnten sie ebenfalls die Bildung cyclischer Systeme (**XXVIII**) beobachten.^[68] In diesem Fall entstammen die isolierten Produkte aus einer formalen Dimerisierung der reaktiv generierten Borylene und einer anschließenden C–C-Knüpfung der beiden Isothiocyanat-Fragmente (Schema 8, unten). Infolge intramolekularer Redoxprozesse, die mit dieser Bindungsknüpfung einhergehen, unterziehen sich die Boratome einer Einelektronenoxidation. Durch Umsetzung der Addukte in Gegenwart eines geeigneten Donor-Liganden wurden darüber hinaus die transienten Borylenspezies in Form der entsprechenden dreibindigen Verbindungen **XXVII-NCS** abgefangen und strukturell sowie in Lösung charakterisiert (Schema 8, Mitte).



Schema 8. Reduktion des Boran-Adduktes **XXIV-CN** ohne geeigneten Reaktionspartner zu Tetramer **XXV** sowie die anschließende Fragmentierung mit IMe^{Me} zu Borylen **XXVI** (oben); Reduktion der Boran-Addukte **XXIV-CN / -NCS** in Gegenwart von PEt_3 (R = CN) und I^{Pr} (R = NCS) zu den Borylenen **XXVII-CN / -NCS** (Mitte); Reduktion von Boran-Addukt **XXIV-NCS** ohne geeigneten Reaktionspartner zu Thiazaborolothiazaborol **XXVIII** (unten).

Die bisher erwähnten Borylensysteme verdeutlichen die Problematik, welche mit dem Einsatz dieser Verbindungsklasse als effiziente metallomimetische Substrate zusammenhängt. Sie verfügen zwar über die ausgeprägte Fähigkeit, typische Übergangsmetall-vermittelte Prozesse zu vollziehen, doch limitiert die hohe Reaktivität dieser Moleküle ihre mögliche Anwendung. Hierzu gelang Bertrand, Stephan und Mitarbeitern im Jahr 2014 mit der Synthese sowie Charakterisierung des ersten metallfreien, zweifach-koordinierten Borylens ein Durchbruch auf dem Gebiet metallomimetischer Hauptgruppenverbindungen. Die Darstellung erzielten sie durch zwei Einelektronenreduktionsschritte ausgehend von einem cAAC^{Cy} -stabilisiertem Bis(trimethylsilyl)amino(dichlor)boran (**XXIX**) mit Decamethylcobaltocen.^[69] Zusammen mit dem π -aciden Carbenzentrum des Liganden stabilisiert der eingeführte π -Donorsubstituent das niedervalente Boratom in einem *push-pull*-System (Schema 9, oben). Dieses Prinzip wurde zwei Jahre später auch von der Forschungsgruppe um Hudnall verifiziert, als sie Hinweise auf

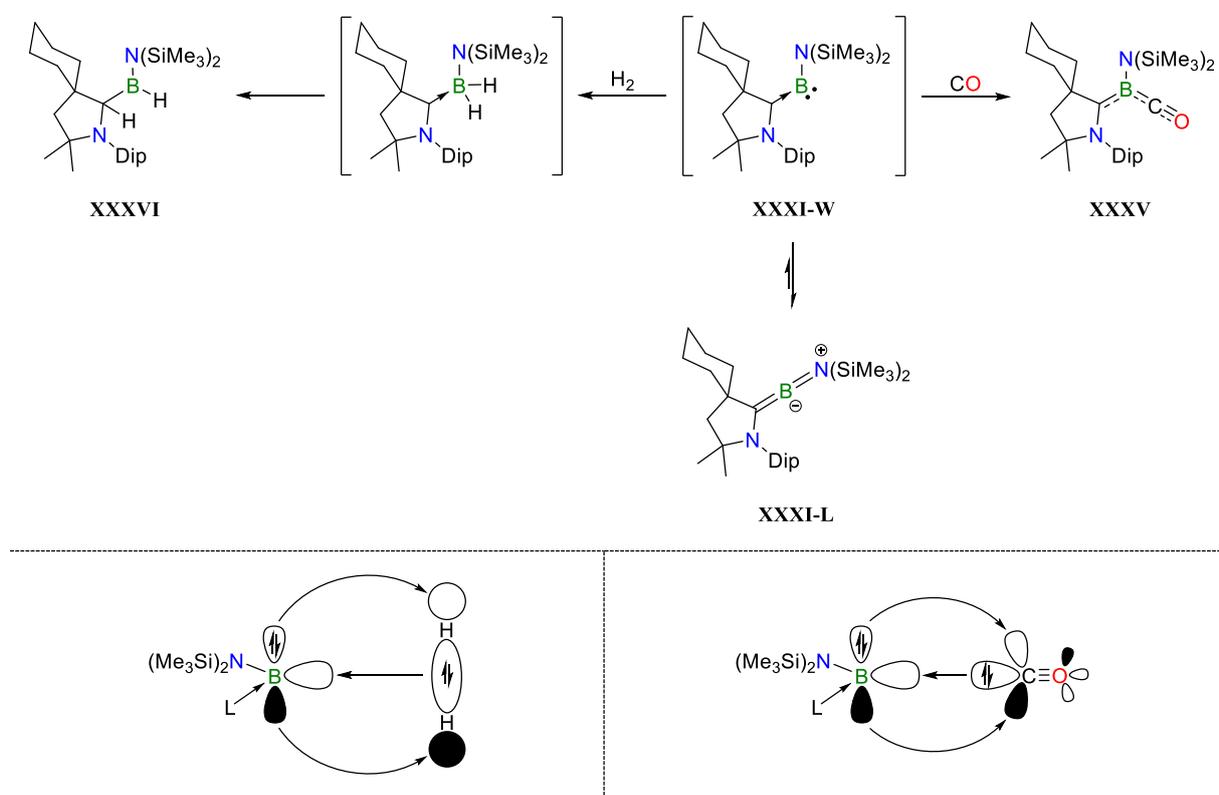
die Bildung einer ähnlichen Spezies nach der Reduktion eines Diamidocarbon-stabilisierten Chlordiisopropylaminoborylradikals (**XXXIII**) fanden. Einen eindeutigen strukturellen Beweis für die erfolgreiche Synthese konnten sie nicht erbringen, allerdings ließen weitere analytische Methoden eine zu **XXXI-L** vergleichbare Bindungssituation vermuten (Schema 9, unten).^[70]



Schema 9. Darstellung von Aminoborylen **XXXI-L** durch zwei Einelektronenreduktionsschritte ausgehend von Addukt **XXIX** (oben); Darstellung von Aminoborylen **XXXIV-L** durch zwei Einelektronenreduktionsschritte ausgehend von Borylkation **XXXII** (unten).

Von den zwei möglichen mesomeren Grenzstrukturen bevorzugt Borylen **XXXI-L** die lineare Anordnung des CBN-Fragments aufgrund der elektronischen Interaktionen innerhalb seiner π -Ebene. Die π -Rückbindung des Elektronenpaares am Boratom in das vakante p_z -Orbital des Carbenkohlenstoffes wird durch die Delokalisierung des Stickstoffelektronenpaares in das unbesetzte, orthogonal dazu befindliche p -Orbital des Borzentrums ergänzt. Entgegen der Annahme, das formale Elektronenoktett des Zentralatoms führe zu einem Verlust der metallomimetischen Eigenschaften des Borylens sind einer quantenmechanischen Analyse zufolge lediglich $5.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ nötig, um das Molekül aus seiner Allen-artigen in eine gewinkelte Struktur zu überführen.^[69] Wie bereits erläutert, weist eine derartige Spezies eine Übergangsmetall-ähnliche elektronische Konfiguration auf, in welcher sowohl ein besetztes π - als auch ein vakantes σ -Orbital auf dem Boratom lokalisiert sind (Abbildung 4, oben). Den empirischen Beweis lieferten Bertrand *et al.*, als sie bei der Umsetzung von Borylen **XXXI-L** mit Kohlenstoffmonoxid den dreifach koordinierten Borylencarbonyl-Komplex **XXXV** darstellten (Schema 10, oben). Analog zu klassischen Übergangsmetallen bildet die π -Rückbindung vom Borzentrum in das π^* -Orbital des Kohlenstoffmonoxids in **XXXV** einen

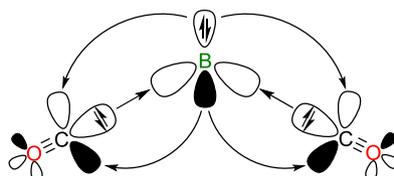
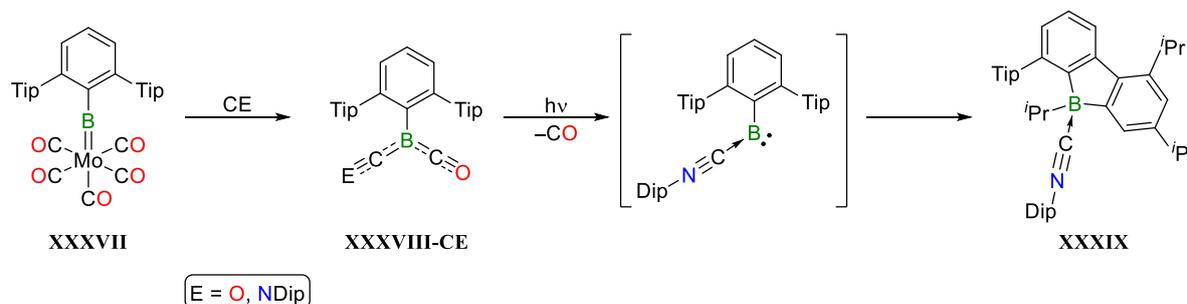
maßgeblichen Anteil ihrer koordinativen Wechselwirkung (Schema 10, unten rechts). Angesichts der ähnlich ausgeprägten π -Akzeptoreigenschaften des cAACs konkurrieren beide Liganden in einer Weise um das am Boratom befindliche Elektronenpaar, die dem *trans*-Einfluss aus der Übergangsmetallchemie gleicht. Im Zuge dieser Untersuchungen stellten sie zudem die 1,2-Addition von molekularem Wasserstoff über die Carben-Bor-Bindung fest. Verbindung **XXXVI** bildet sich vermutlich nach einer 1,2-Hydridmigration des zunächst gebildeten Produkts der oxidativen Addition von H_2 an das reaktive Borzentrum (Schema 10, oben). Dementsprechend verläuft diese Spaltung über einen Mechanismus nach Vorstellung des synergistischen Bindungsmodells, in welchem gleichzeitig die σ -Bindung von H_2 geschwächt und dessen σ^* -Orbital durch π -Rückbindung populiert wird (Schema 10, unten links).



Schema 10. Darstellung von Borylencarbonyl **XXXV** und Boran **XXXVI** aus dem gewinkelten Borylen **XXXI-W** (oben); Orbitalwechselwirkungen der oxidativen Addition von H_2 an Borylen **XXXI-W** (unten, links); Orbitalwechselwirkungen zwischen Borylen **XXXI-W** und Kohlenstoffmonoxid (unten, rechts).

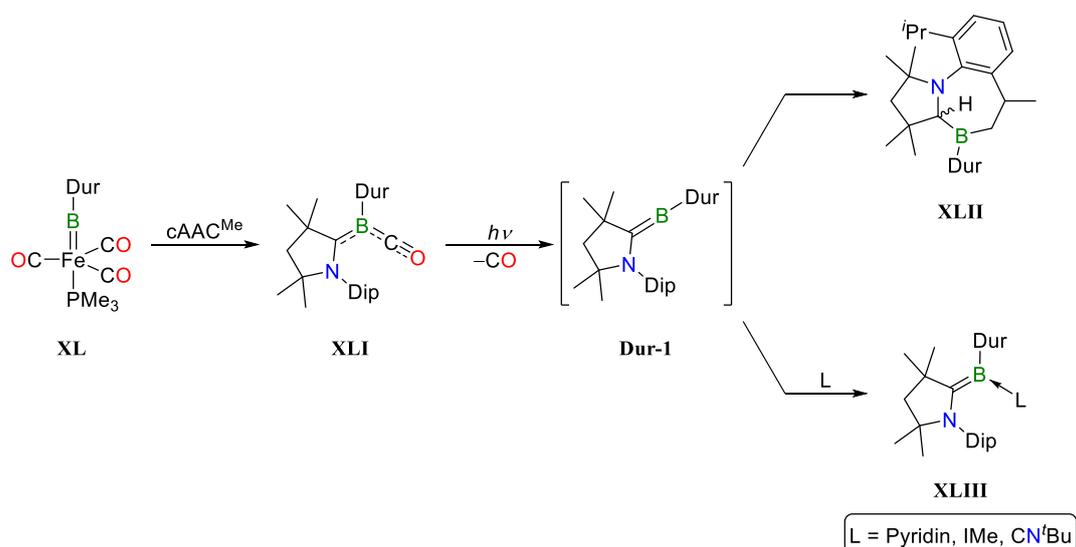
Insbesondere die Affinität gegenüber Kohlenstoffmonoxid ist ein charakteristisches Merkmal für Nebengruppenelemente. Dagegen existieren nur wenige Hauptgruppenverbindungen mit der Fähigkeit, CO zu koordinieren. Braunschweig *et al.* konnten im Jahr 2015 die besonderen Eigenschaften von Borylenen erneut demonstrieren, indem sie die Darstellung des ersten

Mehrfachcarbonyl-Komplexes eines Hauptgruppenelements erzielen.^[71] Für diese Umsetzung entwickelten sie eine alternative Route, metallfreie Borylene zu generieren, in welcher Borylenfragmente aus der Ligandensphäre eines entsprechenden Übergangsmetallkomplexes auf geeignete Lewis-Basen übertragen werden. In diesem Fall wurde ein sterisch anspruchsvoller Borylenmolybdänkomplex, $[(\text{CO})_5\text{MoBTp}]$ (**XXXVII**) ($\text{Tp} = 2,6\text{-Bis}(2,4,6\text{-triiisopropylphenyl})\text{phenyl}$), $(2,4,6\text{-Triisopropylphenyl} = \text{Tip})$, eingesetzt und das reaktive Borzentrum in Gegenwart von CO abstrahiert. Neben dem Dicarboxylkomplex eines Tp-Borylens (**XXXVIII-CO**) konnte unter analoger Reaktionsführung zudem ein heteroleptischer Isonitrilcarbonylkomplex (**XXXVIII-CNDip**) hergestellt werden (Schema 11, oben). Die Stabilität der Verbindung **XXXVIII-CO** ist auf die ausgeprägte π -Rückbindung des Elektronenpaares am Boratom in die π^* -Orbitale der Carbonylliganden zurückzuführen. Dieser Sachverhalt drückt sich in dem zum zweifach cAAC^{Cy} -stabilisierten Derivat **XXIII** vergleichbaren, CBC-Strukturmotiv aus (Schema 11, unten).^[57] Während übliche zweifach Basen-stabilisierte Borylene ihre metallomimetischen Eigenschaften durch koordinative Absättigung einbüßen, demonstrierten Braunschweig und Mitarbeiter an ihrem heteroleptischen System **XXXVIII-CNDip** dessen photolytisch induzierte Dissoziation. Die Zwischenstufe konnte zwar nicht nachgewiesen werden, dennoch steht die Isolierung des C–C-Bindungsaktivierungsprodukts **XXXIX** im Einklang mit der Generierung eines zweifach koordinierten Borylens (Schema 11, oben).^[52]



Schema 11. Abstraktion von Borylenen **XXXVIII-CO** und **-CNDip** aus Komplex **XXXVII** in Gegenwart von CO oder CNDip sowie anschließende Photodissoziation von **XXXVIII-CNDip** unter Bildung von C–C-Aktivierungsprodukt **XXXIX** (oben); elektronische Wechselwirkungen im Dicarboxylborylen-Komplex **XXXVIII-CO** (unten). Der Tp-Rest des Boratoms ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

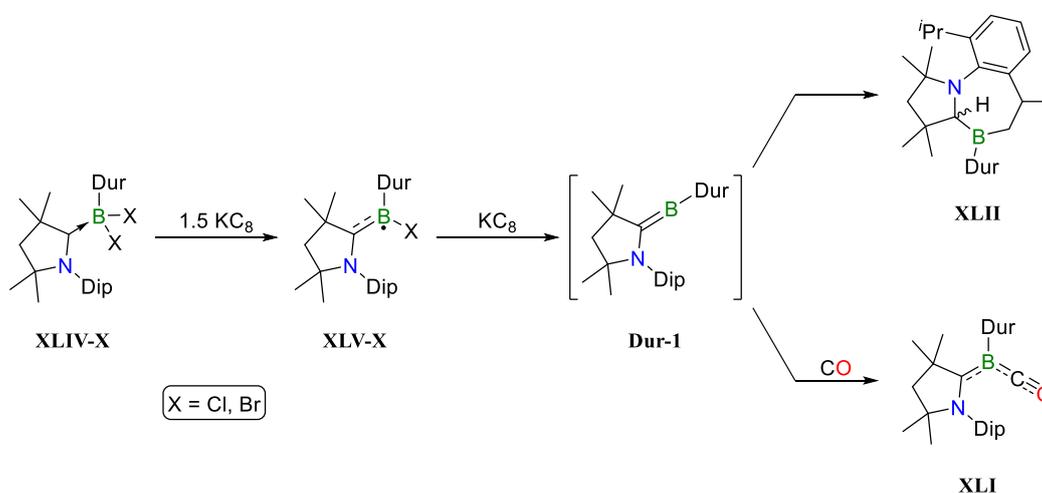
Konkrete Beweise eines derartigen Reaktionsmechanismus wurden zwei Jahre später von derselben Arbeitsgruppe vorgelegt. Unter Anwendung der zuvor etablierten Methodik erzielten sie durch Zugabe von cAAC^{Me} zu einem Eisenborylenkomplex den Transfer eines $(\text{CO})\text{BDur}$ -Fragments ($\text{Dur} = 2,3,5,6\text{-Tetramethylphenyl}$) auf das Carbenkohlenstoffatom.^[14] Ähnlich der beobachteten Photodissoziation von **XXXVIII-CNDip** unterzieht sich das isolierte Borylencarbonyl **XLI** nach Freisetzung von Kohlenstoffmonoxid einer intramolekularen oxidativen Addition einer C–H-Bindung an das reaktive Borzentrum. Im Bestreben, diese für Übergangsmetallcarbonyle stereotype Eigenschaft näher zu untersuchen, bestrahlten sie **XLI** in Anwesenheit geeigneter Lewis-Basen, um das entstehende Intermediat **Dur-1** abzufangen. Im Zuge dessen konnte die hohe Toleranz des photolytisch induzierten Ligandenaustauschs an **XLI** durch Umsetzungen mit 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden (IME), *tert*-Butylnitril sowie Pyridin festgestellt werden (Schema 12).



Schema 12. Abstraktion von Borylen **XLI** aus Komplex **XL** in Gegenwart von cAAC^{Me} sowie anschließende Photodissoziation unter Bildung von C–H-Aktivierungsprodukt **XLII** (oben) bzw. unter Abfangen des Borylens **Dur-1** unter Bildung der zweifach Lewis-Basen-stabilisierten Komplexe **XLIII** (unten).

Dieser Prozess bietet eine milde und selektive Methode das Potenzial dieser reaktiven Moleküle gezielt zu nutzen. Allerdings gestaltet sich die Synthese der Übergangsmetallvorstufe, vor allem aber die Abstraktion des Borylenfragments selbst, als limitierender Faktor.^[14,72] Die relativ lange Lebensdauer des Borylenintermediates, die Austauschreaktionen erst ermöglicht, regte Braunschweig *et al.* an, eine verbesserte Versuchsdurchführung auszuarbeiten, welche solche Borylene gänzlich metallfrei zugänglich macht. Bereits im Jahr 2014 beschrieben sie die Einelektronenreduktion eines cAAC^{Me} -Dihalogendurylboran-Adduktes zum entsprechenden Borylradikal **XLV-CI**.^[59]

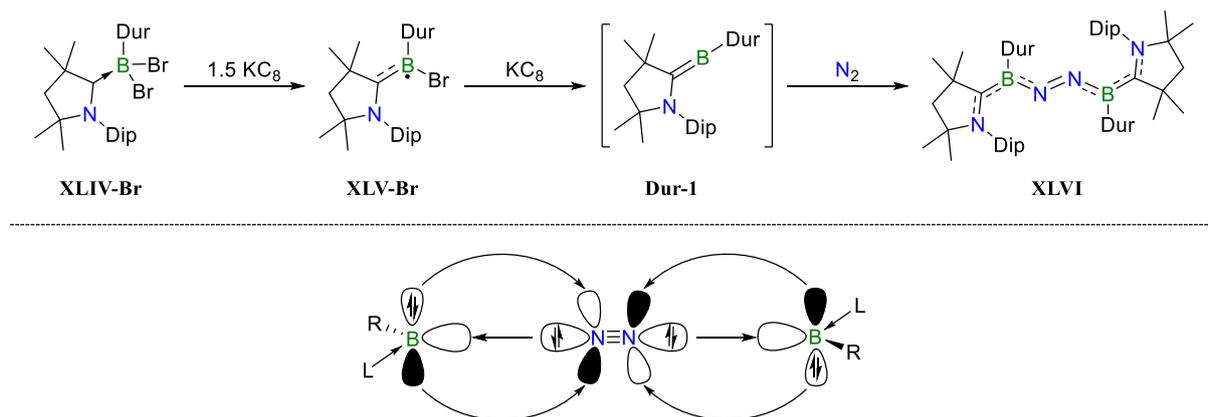
Formal ist diese Verbindung nur einen weiteren Reduktionsschritt vom Borylen **Dur-1** entfernt. Dies gelang vier Jahre später durch die Verwendung des starken Reduktionsmittels Kaliumgraphit (KC_8). Dessen hohes Reduktionspotential erwies als entscheidend für die Erzeugung des Intermediats **Dur-1**, nachdem erste Versuche, analog der Darstellung von Aminoborylen **XXXI-L** vorzugehen, scheiterten.^[73] Analog zu der beobachteten Reaktion beim Bestrahlen von **XLI**, wurde nach der Reduktion des Adduktes ohne geeignetes Abfangreagenz die Bildung des C–H-Aktivierungsproduktes **XLII** festgestellt. Den eindeutigen Beweis für die reduktive Generierung des zweibindigen Borylens **Dur-1** erbrachte die Forschungsgruppe im Zuge einer erneuten Reduktion von Addukt **XLIV-Br** in Gegenwart von Kohlenstoffmonoxid und der anschließenden Isolierung von Komplex **XLI** (Schema 13).



Schema 13. Darstellung der neutralen Borylradikale **XLV-X** durch Einelektronenreduktion der Addukte **XLIV-X**, sowie des C–H-Aktivierungsproduktes **XLII** (oben) und Borylens **XLI** (unten) nach reduktiver Freisetzung von Intermediat **Dur-1** aus Addukt **XLIV-Br** bzw. Radikal **XLV-Br**.

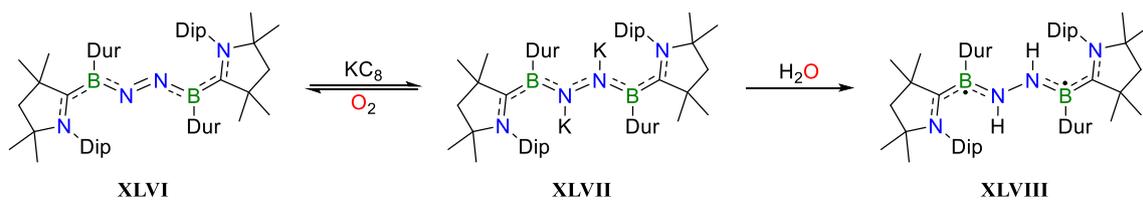
Die hohe Reaktivität, in Kombination mit starken π -Rückbindungsfähigkeiten dieses Borylen-Subtypen veranlasste Braunschweig *et al.* dazu, **Dur-1** auf eine potentielle Distickstoffkoordination zu untersuchen. Dabei orientierten sie sich an den Erkenntnissen der Gruppe um Bettinger, die im Jahr 2017 ein freies Phenylborylen zunächst unter Matrixbedingungen erzeugten und anschließend dieses, sowie dessen Folgeprodukte aus der Umsetzung mit Kohlenstoffmonoxid bzw. Distickstoff, spektroskopisch analysierten.^[74] Grundsätzlich ist die Reaktivität von **Dur-1** bezogen auf ein freies Borylen dieser Art als geringer anzunehmen, dennoch erweist sich das Intermediat **Dur-1** als fähig, Distickstoff zu aktivieren.^[73] Gemessen an der Anzahl weiterer Beispiele, in denen eine Bindungsbildung zwischen einem Hauptgruppenelement und Distickstoff beschrieben wird, stellt dies bereits eine Besonderheit dar.^[75-78] Ein Alleinstellungsmerkmal des entstandenen N_2 -verbrückten

Bisborylens **XLVI** von Braunschweig ist seine Stabilität, wodurch erstmalig die Isolierung und strukturelle Charakterisierung einer Hauptgruppen-Distickstoff-Verbindung realisiert werden konnte. Die einzige weitere Hauptgruppenelement-Spezies, deren Stickstoffaktivierungsprodukt ohne Inertgasmatrix-Bedingungen stabil ist, wurde erst kürzlich von Harder und Frenking beschrieben.^[79] Ihnen gelang bei der Reduktion eines β -Ketiminat stabilisierten Calciumiodids die *side-on* Koordination von Distickstoff an zwei niedervalente Calciumzentren. Daneben ist lediglich elementares Lithium bekannt dafür, in Gegenwart von molekularem Stickstoff binäres Lithiumnitrid zu bilden.^[80] Die Konstitution von **XLVI** erinnert zwar an verbrückte μ_2 -N₂-Übergangsmetallkomplexe, im Gegensatz zu diesen liegt das analoge BNNB-Strukturmotiv in einer Zick-Zack-Anordnung vor (Schema 14, oben).^[81,82] Während diese Verbindung demnach strukturell signifikant von ihren Übergangmetallanaloga abweicht, werden nichtsdestotrotz Gemeinsamkeiten beider Bindungstypen in ihren elektronischen Eigenschaften beobachtet. Unter Berücksichtigung des bereits eingehend ausgeführten metallähnlichen Charakters von zweibindigen Borylenen können auch in diesem Fall die Wechselwirkungen zwischen dem niedervalenten Borzentrum und dem benachbarten Stickstoffatom mithilfe des DCD-Modells erklärt werden. Der Bindungssynergismus zwischen σ -Koordination des Stickstoffelektronenpaares in das vakante sp^2 -Orbital am Boratom und dessen erhebliche π -Rückbindung in das antibindende π^* -Orbital des N₂-Moleküls schwächt die N–N- und stärkt die B–N-Bindung. Hierin findet sich zudem die Ursache für das unerwartete zentrale Strukturmotiv von **XLVI**. Im Gegensatz zu Übergangmetallatomen, an denen zugleich zwei orthogonale π -symmetrische Orbitale lokalisiert sein können,^[82] beschränkt sich die elektronische Konfiguration eines einfach Lewis-Basen-stabilisierten Borylens auf lediglich ein p_z -Orbital mit π -Charakter. Demnach wird nur eines der beiden orthogonalen π^* -Orbitale von N₂ populiert, die beobachtete Koordinationsgeometrie der Borylenfragmente folglich erzwungen (Schema 14, unten).



Schema 14. Darstellung von Bisborylen-Komplex **XLVI** durch Reduktion von Addukt **XLIV-Br** bzw. Radikal **XLV-Br** in Gegenwart von Distickstoff (oben); elektronische Wechselwirkungen zwischen zwei Borylen-Einheiten (**XLI**) mit einem zentralen N_2 -Molekül (unten).

Die chemische Reduktion stellt eine fundierte Methode dar, die $N\equiv N$ -Bindung analoger Übergangsmetallkomplexe zu schwächen. Ähnlich wie bei der π -Rückbindung wird einer antibindenden Molekülorbitalkombination der N_2 -Einheit dadurch Elektronendichte zugeführt.^[83,84] Die daraus resultierende Aktivierung konnte beispielsweise von Kawaguchi und Mitarbeitern genutzt werden, um das μ_2 -Distickstofffragment eines homodinuklearen Titankomplexes mit Kohlenstoffdioxid, *tert*-Butylisocyanat sowie Phenylallen zu funktionalisieren.^[85] Holland *et al.* beschreiben an einem vergleichbaren Eisensystem sogar die reduktiv vermittelte Hydrogenierung von N_2 unter Abspaltung von Ammoniak.^[86] Aufgrund weitreichender Gemeinsamkeiten übertrugen Braunschweig *et al.* dieses Konzept auf Verbindung **XLVI** und erzielten dessen Zweielektronenreduktion zu Komplex **XLVII**. Angesichts der untypisch hohen Elektronendichte eines Boratoms in der Oxidationsstufe +1 verläuft dieser Prozess erwartungsgemäß N_2 -zentriert ab. Eine Eigenschaft, die mit derartigen Borzentren für gewöhnlich nicht assoziiert wird, ist ihre Inertheit gegenüber Hydrolyse und Oxidation. Folglich ist die dokumentierte Reversibilität dieser Redoxreaktion mit Sauerstoff aus der Umgebungsluft umso erstaunlicher. Darüber hinaus beschrieb die Forschungsgruppe die selektive Protonierung des Dianions **XLVII** zum paramagnetischen Diborylhydrazin **XLVIII**. Derartige Funktionalisierungen sind bei analogen Übergangsmetallsubstraten bekannt, zumeist werden für diese Umsetzungen allerdings acidere Protonendonoren als Wasser benötigt (Schema 15).^[87,88]



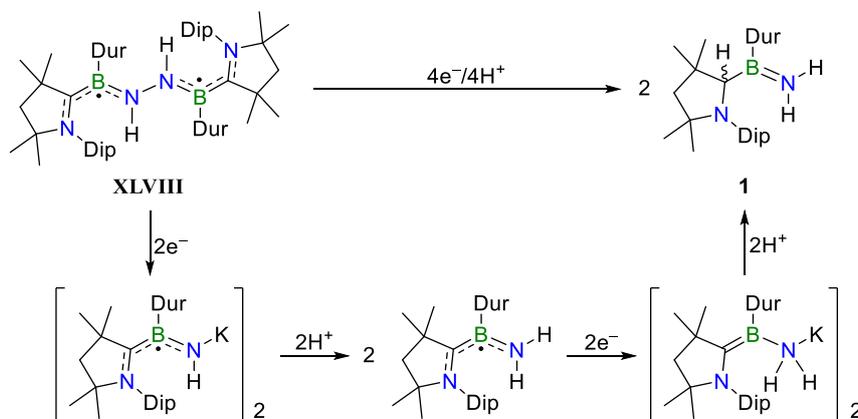
Schema 15. Reversible Reduktion von Verbindung **XLVI** zum Dianion **XLVII** und dessen Protonierung zu Diborylhydrazin **XLVIII**.

Obwohl metallomimetische Hauptgruppenverbindungen erst eine vergleichsweise kurze Zeitspanne im Fokus aktueller Forschung stehen, haben sie bereits ihr Potential bei der Entdeckung neuartiger Reaktionsmechanismen demonstriert. Insbesondere transiente Borylene bieten Zugang in ein noch gänzlich unerforschtes Gebiet der Chemie.

2 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

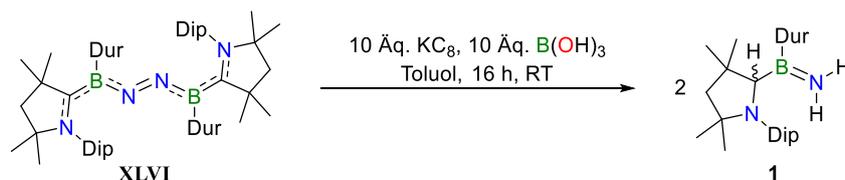
2.1 HAUPTGRUPPENELEMENT-VERMITTELTE SPALTUNG VON DISTICKSTOFF

Die Funktionalisierung bzw. Umwandlung von N_2 gestaltet sich aufgrund seiner stabilen Dreifachbindung (Bindungsdissoziationsenergie (BDE) = $226 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[89] zumeist schwierig. Für die gängige und gründlich untersuchte Spaltung von H_2 bedarf es im Vergleich dazu lediglich $104 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[90] Neben dem industriell angewendeten Haber-Bosch-Verfahren konnte Distickstoff durch den Einsatz spezieller Übergangsmetallverbindungen in synthetisch relevante Bausteine umgewandelt werden.^[86,87,91,92] Jedoch zeigen die meisten Vertreter zusätzlich zur Spaltung von N_2 eine metallzentrierte Reaktivität, die im Verlust der katalytischen Aktivität der Übergangsmetallkomplexe resultiert.^[86,91] Während einige dieser Prozesse über Hydrierungsmechanismen verlaufen, orientieren sich aktuelle Forschungen im Bereich der Katalyse an der *in vivo* Verwertung von Distickstoff.^[93] Analog zum Chatt-Cyclus wird in diesen Reaktionen die Spaltung des N_2 -Moleküls durch alternierende Protonierungen und Reduktionen erzielt.^[94] Braunschweig *et al.* konnten bereits die ersten Teilschritte dieses Mechanismus auf ihr Bisborylensystem **XLVIII** übertragen, welches zunächst reduziert und anschließend protoniert wurde (Schema 15).^[73] Aufgrund der eingeschränkten Redoxflexibilität des niedervalenten Borzentrums verlaufen Reduktionen dieser Verbindungen vorzugsweise stickstoffzentriert ab. Dementsprechend wurde von Légaré, analog bereits beschriebener Umsetzungen, die reduktive Spaltung des Diborylhydrazinokomplexes **XLVIII** durchgeführt.^[95,96] Dabei gelang die Isolierung und Charakterisierung aller Reaktionsintermediate dieser Kaskadenreaktion (Schema 16).



Schema 16. Schrittweise Reduktion und Protonierung von Diborylhydrazin **XLVIII** zu Aminoboran **1**.

Basierend auf diesen Befunden wurde die Direktsynthese ausgehend von **XLV-Br** entwickelt. Für die Protonierungen in einer Eintopfsynthese konnte jedoch kein destilliertes Wasser benutzt werden, weil eine heftige Reaktion mit dem eingesetzten Reduktionsmittel zu erwarten war. Aufgrund einiger durchgeführter Experimente konnte Borsäure als geeignetes Reagenz hierfür identifiziert werden. Dabei wurde **XLVI** in Anwesenheit der gewählten Protonenquelle reduziert, um zu klären, ob ein ähnlicher Reaktionsverlauf, ohne Nebenprodukte, ausgehend von bereits fixiertem N₂ möglich ist (Schema 17).



Schema 17. Umsetzung von Verbindung **XLVI** mit KC₈ und B(OH)₃ zu Aminoboran **1**.

Ein Farbumschlag der charakteristisch magentafarbenen Reaktionslösung innerhalb der ersten Minute nach Tiefblau indizierte die Bildung von **XLVII**. Kurz darauf verdunkelte sich die Suspension zunehmend und nach anschließender Aufarbeitung konnte **1** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 67% erhalten werden. Die erfolgreiche Synthese konnte anhand einer ¹¹B-NMR-Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 46$ ppm bestätigt werden. Zusätzlich gelang die Zuordnung der stickstoffgebundenen Wasserstoffe als Dubletts bei $\delta(^1\text{H}) = 3.52$ und 3.09 ppm mit einer geminalen Kopplungskonstante von $^2J = 1.6$ Hz. Darüber hinaus konnten die Bindungsverhältnisse mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Geeignete Einkristalle wurden durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **1** in Pentan erhalten. Das Endprodukt dieser Kaskaden-Reaktion ist Aminoboran **1**, welches formal als 1,2-Addition eines Ammoniakmoleküls über die C1–B1-Bindung angesehen werden kann (Abbildung 5).

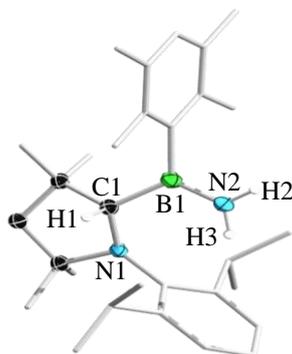


Abbildung 5. Molekülstruktur von **1** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H1, H2 und H3, sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1–C1 1.490(2), B1–C1 1.616(3), B1–N1 1.376(2), $\Sigma(\angle\text{B1}) = 358.4(1)$.

Das Boratom in **1** zeigt eine für Aminoborane typische trigonal planare Anordnung ($\Sigma(\angle B1) = 358.4(1)^\circ$).^[97] Als weiteres Indiz für den sp^2 -hybridisierten Charakter spricht auch die Ausbildung einer Doppelbindung zum benachbarten Stickstoffatom mit einer B1–N2-Bindungslänge von 1.376(2) Å. Wie zu erwarten liegt auch N2, im Vergleich zu ähnlichen Aminoboranen, trigonal planar koordiniert vor.^[98] Folglich wird das freie Elektronenpaar über einen +M-Effekt in das freie p_z -Orbital des Boratoms delokalisiert. Der vormalige $cAAC^{Me}$ -Ligand trägt am C1-Atom ein Wasserstoffatom, womit dieser keine Lewis-Basen-Eigenschaften mehr besitzt. Anhand einer $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung wurde eine signifikante Hochfeldverschiebung der entsprechenden $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Resonanz zu $\delta(^{13}C\{^1H\}) = 68.4$ ppm (**XLVI**: $\delta(^{13}C\{^1H\}) \approx 195$ ppm) festgestellt. Ferner bestätigen die lokalisierten B1–C1- und C1–N1-Einfachbindungen mit einer Länge von 1.616(3) bzw. 1.490(2) Å den Pyrrolidinring als kovalent gebundenen Substituenten.^[99] Solche 1,2-Hydridwanderungen vom zentralen Boratom auf das Carbenkohlenstoffatom des $cAAC$ -Liganden sind bereits in der Literatur beschrieben und treten in vergleichbaren Verbindungen auf.^[61] Das vierfach unsymmetrisch substituierte C1-Atom bildet nun ein Stereozentrum, weswegen ein Isomerengemisch erhalten wird. Dieser Sachverhalt wird auch anhand der Röntgenstrukturanalyse bestätigt, da die zwei möglichen Festkörperstrukturen in der Elementarzelle überlagern. Die enantiomerenreine Synthese stellte jedoch nicht das Ziel dieser Umsetzung dar. Aus diesem Grund wurde keine Trennung der Enantiomere angestrebt. Die stickstoffgebundenen Wasserstoffatome wurden zusätzlich mittels IR-Spektroskopie charakterisiert (Abbildung 6).

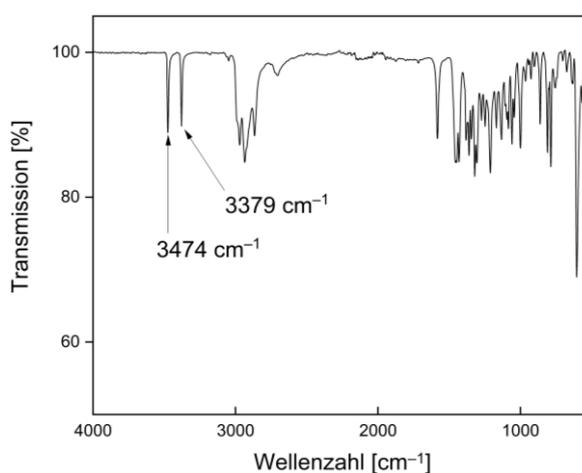
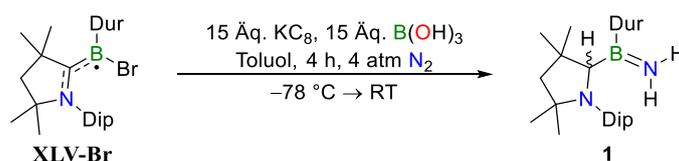


Abbildung 6. Festkörper-IR-Spektrum von Verbindung **1** mit den N–H-Streckschwingungen bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3474$ und 3379 cm^{-1} .

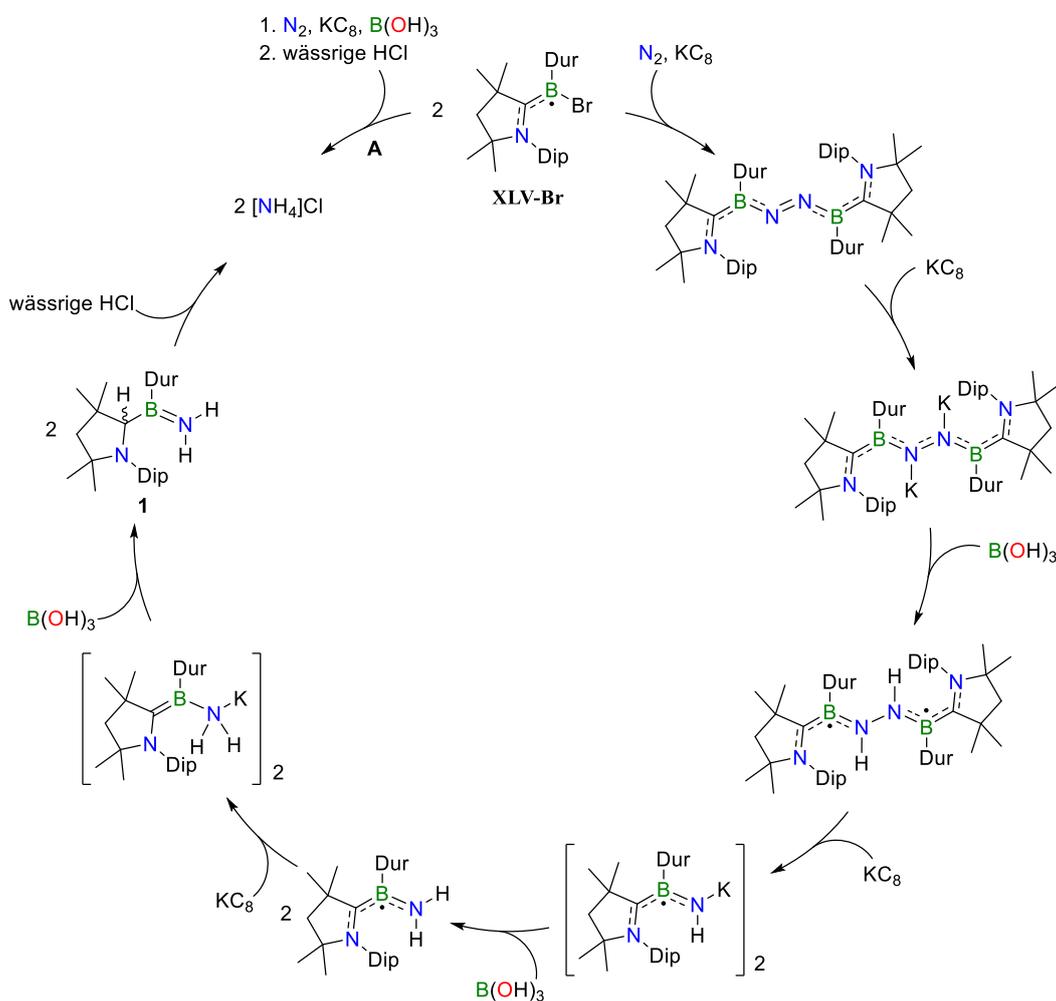
Das IR-Spektrum zeigt zwei charakteristische Banden bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3474$ und 3379 cm^{-1} . Diese lassen sich der symmetrischen und asymmetrischen N–H-Valenzschwingung zuordnen. In einer weiteren Versuchsreihe von Légaré wurde geprüft, ob Borylenintermediat **Dur-1** in Gegenwart von Borsäure weiterhin in der Lage ist, N_2 zu binden. Nach der Reduktion von **XLV-Br** in Gegenwart von Borsäure konnten im ^{11}B -NMR-Spektrum lediglich die Resonanzen des C–H-Aktivierungsproduktes **XLII** gefunden und eine Nebenreaktion der Protonenquelle mit dem entstehenden Borylen **Dur-1** folglich ausgeschlossen werden. Diese experimentellen Erkenntnisse wurden kombiniert und **XLV-Br** nach dem entwickelten Eintopf-Verfahren umgesetzt (Schema 18).



Schema 18. Umsetzung von **XLV-Br** mit KC_8 und $\text{B}(\text{OH})_3$ zu Aminoboran **1**.

Bei dieser Reaktion wurde zunächst ein Farbumschlag der orangefarbenen Lösung über Magenta nach Blau beobachtet. Daraus konnte eine erfolgreiche N_2 -Fixierung und -Reduktion vermutet werden. Im Zuge der N–N-Bindungsspaltung entfärbte sich die Suspension erwartungsgemäß. Nach der Aufarbeitung konnte **1** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 65% isoliert werden. Das aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum wies eine Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 46 \text{ ppm}$ auf. Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie konnten ebenfalls die charakteristischen Resonanzen der beiden stickstoffgebundenen Wasserstoffe detektiert werden, was die erfolgreiche Synthese von **1** bestätigte. In einer weiteren Versuchsreihe konnten zudem alle Umsetzungen mit ^{15}N -Isotopen-markiertem Distickstoff wiederholt werden. Während das ^{11}B -NMR-Spektrum von Aminoboran **1- ^{15}N** identisch zu dem von **1** ist, konnten einige signifikante Unterschiede anhand der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung festgestellt werden. Hierbei zeigte sich für die stickstoffgebundenen Wasserstoffatome eine zusätzliche 1J -Kopplungskonstante von 80 Hz zu dem eingeführten ^{15}N -Kern, weswegen als Aufspaltungsmuster ein Dublett von Dubletts beobachtet werden konnte. Erwartungsgemäß wurden auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Kopplungen der *o*-Methyleinheiten des Durylsubstituenten und der CMe_2 -Gruppe des Pyrrolidinrings zum ^{15}N -Kern mit einer Kopplungskonstante von jeweils 0.8 Hz gefunden. Weiterhin ließ sich mittels ^{15}N -NMR-Analyse die Verschiebung des Isotopen-markierten Aminostickstoffes bei $\delta(^{15}\text{N}) = -282.1 \text{ ppm}$ detektieren. Anhand einer IR-spektroskopischen Analyse wurde auch der

Isotopeneinfluss des Stickstoffes auf die N–H-Streckschwingungen nachgewiesen. Im Vergleich zu den IR-Banden von **1** konnte eine Verschiebung zu geringeren Wellenzahlen festgestellt werden. Diese belaufen sich auf $\tilde{\nu}({}^{15}\text{NH}) = 3465\text{ cm}^{-1}$ für die asymmetrische und $\tilde{\nu}({}^{15}\text{NH}) = 3374\text{ cm}^{-1}$ für die symmetrische Valenzschwingung. Nachdem der direkte synthetische Zugang zu Aminoboran **1** in einer Eintopfsynthese realisiert werden konnte, wurde zudem eine mögliche gänzliche Abspaltung des Aminofragments vom Borzentrum untersucht. Als geeignetes Reagenz erwies sich konzentrierte Salzsäure (ca. 37% in Wasser) womit nach der Zugabe zu einer Lösung von **1** in C_6D_6 und anschließender Aufarbeitung Ammoniumchlorid erhalten wurde (Schema 19).



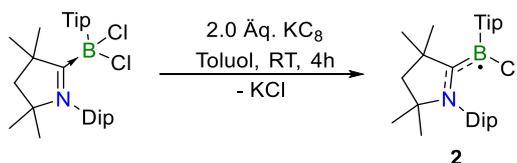
Schema 19. Reaktionsmechanismus ausgehend von Borylradikal **XLV-Br** mit KC_8 und B(OH)_3 unter 4 atm N_2 -Atmosphäre. Der Reaktionspfad im Uhrzeigersinn zeigt alle durchlaufenen Intermediate in alternierenden Reduktions- und Protonierungsschritten sowie die gesamte Reaktion **A** (oben links).

So konnten von Légaré sowohl $[\text{}^{14}\text{NH}_4]\text{Cl}$ und $[\text{}^{15}\text{NH}_4]\text{Cl}$ durch ${}^{14/15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -INEPT-NMR-Spektroskopie bestätigt werden, die jeweils eine Resonanz bei

$\delta(^{14}\text{N}) = -359$ bzw. $\delta(^{15}\text{N}) = -360$ ppm zeigten. Diese Verschiebungen, zuzüglich der ^{15}N - ^1H -Kopplungskonstante von $^1J = 73$ Hz sind identisch mit den literaturbekannten Werten für $[\text{NH}_4]\text{Cl}$.^[100] Auch die Direktsynthese von Ammoniumchlorid wurde realisiert. Dazu wurden alle Reaktanden vorgelegt und nach ausgearbeitetem Versuchsprotokoll zu Aminoboran **1** umgesetzt. Nach Zugabe von wässriger HCl zu der Reaktionsmischung konnte über die Berthelot-Reaktion eine Ausbeute für $[\text{}^{14}\text{NH}_4]\text{Cl}$ von 27% erzielt werden. Für die Reaktion ausgehend von **XLV-Br** kann somit eine komplette Umsetzung beginnend mit der N_2 -Fixierung über die Spaltung bis hin zur vollständigen Trennung des Stickstofffragments vom Borzentrum formuliert werden. Dabei werden sieben Teilschritte durchlaufen, die von L egar e isoliert werden konnten. Der formulierte Reaktionsmechanismus beschreibt die erste chemische Methode, N_2 ohne die Beteiligung einer Übergangsmetallverbindung zu spalten.

2.2 REDUKTION UND UMLAGERUNG EINES BORYLENCARBONYL-KOMPLEXES

Da erst sehr wenige zweifach koordinierte Borylene in der Literatur beschrieben sind, wurde im nachfolgenden Kapitel ein neuartiges Boran auf seine Fähigkeit hin untersucht, eine transiente Borylenspezies freisetzen zu können. Das Hauptaugenmerk galt vor allem der Frage, inwiefern die Sterik eines eingeführten Arylsubstituenten die Folgereaktivität beeinflusst. Zu diesem Zweck wurde ein Dichlor-(2,4,6-triisopropylphenyl)boran TipBCl_2 nach literaturbekannter Synthese hergestellt.^[101] Dabei sollte zum einen der sterische Anspruch erhöht, zum anderen durch die drei Isopropyleinheiten die Löslichkeit von Folgeprodukten gewährleistet werden. Im nächsten Schritt erfolgte die Adduktbildung des erhaltenen Borans mit cAAC^{Me} zu $[\text{cAAC}^{\text{Me}}(\text{TipBCl}_2)]$ nach gängiger Methodik. Die beiden Verbindungen TipBCl_2 und $[\text{cAAC}^{\text{Me}}(\text{TipBCl}_2)]$ konnten bereits in Vorarbeiten des Arbeitskreises Braunschweig isoliert und vollständig charakterisiert werden.^[11] Im Anschluss daran wurde das stabilisierte Aryl(dihalogen)boran analog der Reduktion von **XLIV-Br** in sein entsprechendes neutrales Borylradikal **2** überführt (Schema 20).^[73]



Schema 20. Umsetzung eines cAAC^{Me} -Adduktes von Dichlor-(2,4,6-triisopropylphenyl)boran mit KC_8 zu Borylradikal **2**.

Unter Verwendung von 1.5 Äquivalenten KC_8 konnte nach zwei Stunden Reaktionszeit kein vollständiger Umsatz erzielt werden. Daraufhin wurden nachfolgende Synthesen mit zwei Äquivalenten des designierten Reduktionsmittels durchgeführt, während zugleich die Reaktionszeit auf vier Stunden erhöht wurde. Bei der Umsetzung trat eine Orangefärbung der Suspension auf, und nach erfolgter Aufarbeitung konnte **2** in einer Ausbeute von 90% als orangefarbener Feststoff isoliert werden. Aufgrund des ungepaarten Elektrons besitzt Borylradikal **2** paramagnetische Eigenschaften und wurde mittels ESR-Spektroskopie charakterisiert. Die Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums bei Raumtemperatur zeigt ein 1:1:1 Triplett mit einem g_{iso} -Wert von 2.004, für welche mittels Simulation folgende Hyperfeinkopplungskonstanten bestimmt werden konnten: $a(^{14}\text{N}) = 18.9 \text{ MHz}$, $a(^{11}\text{B}) = 2.5 \text{ MHz}$ und $a(^{35}\text{Cl}) = 1.5 \text{ MHz}$. Diese Werte sind im Einklang mit denen bereits bekannter cAAC^{Me} -stabilisierter Aryl(chlor)borylradikale, verifizieren daher eine Delokalisierung der Spindichte über die N–C-Bindung des Liganden.^[59] Die schwächeren

Hyperfeinkopplungen des Boratoms sind nicht spektral aufgelöst, können jedoch wegen der Linienbreite auf den oben genannten Wert approximiert werden (Abbildung 7).

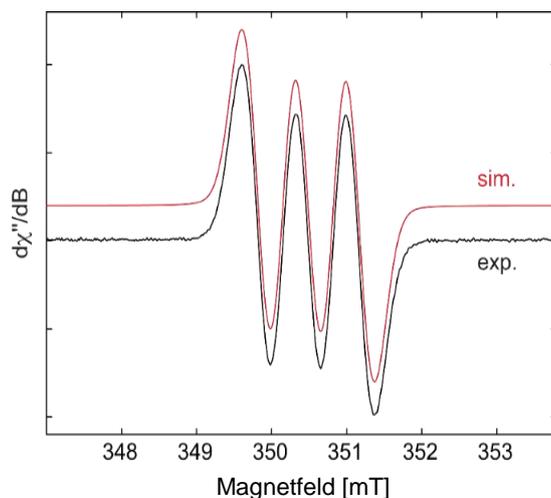


Abbildung 7. Gefundenes (schwarz) und simuliertes (rot) *Continuous-Wave* (CW) X-Band ESR-Spektrum von **2** in Toluol bei 290 K. Die Simulationsparameter sind: $g_{\text{iso}} = 2.004$, $a(^{11}\text{B}) = 2.5$ MHz, $a(^{14}\text{N}) = 18.9$ MHz, $a(^{35}\text{Cl}) = 1.5$ MHz.

Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer gesättigten Lösung von **2** in Hexan bei -30 °C erhalten werden. Die Struktur des Borylradikals **2** im Festkörper zeigt ein trigonal planar koordiniertes Boratom, was auch die Winkelsumme von 360° bestätigt (Abbildung 8).

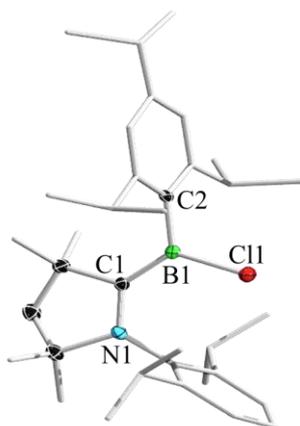


Abbildung 8. Molekülstruktur von **2** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): N1–C1 1.370(3), B1–C1 1.504(3), B1–Cl1 1.813(3), B1–C2 1.583(3), $\Sigma(\angle\text{B1}) = 360.1(3)$.

Die bereits aus dem ESR-Spektrum ersichtliche Spindichteverteilung wird bei Betrachtung der B1–C1- (1.504(3) Å) und C1–N1-Abstände (1.370(3) Å) zusätzlich bestätigt. Beide Bindungen liegen in dem für neutrale Borylradikale typischen Bereich zwischen einer

entsprechenden Einfach- bzw. Doppelbindung.^[59] Dieser Sachverhalt verdeutlicht sich auch bei der planaren Anordnung des N1C1B1-Fragments. Eine Beteiligung des Tip-Substituenten kann aufgrund seiner orthogonalen Anordnung zu dieser Ebene (ca. 86°) ausgeschlossen werden. Zur weiteren Charakterisierung wurde **2** mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Das Absorptionsspektrum einer Lösung von **2** in THF zeigt ein mit **XLV-Br** ($\lambda_{\text{max}} = 303 \text{ nm}$) vergleichbares Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$.^[59,73] Dieses lässt sich auch mit der intensiv orangefarbenen Lösung von **2** vereinen (Abbildung 9).

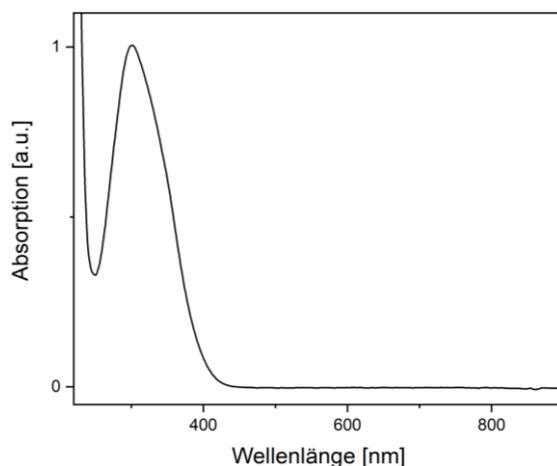
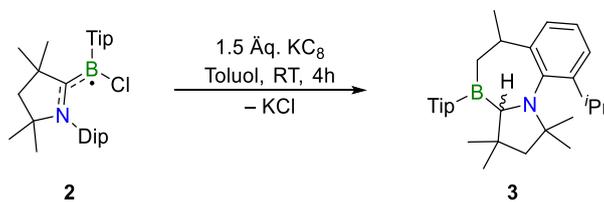


Abbildung 9. UV/Vis-Spektrum von **2** in THF mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$.

Bei der Reduktion von **2** in Abwesenheit eines geeigneten Abfangreagenzes wurde die Freisetzung eines zu **Dur-1** analogen transienten Borylens (**Tip-1**) verifiziert. Hierzu wurden 1.5 Äquivalente KC_8 verwendet, um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten. Die Entstehung des erwarteten, intramolekularen C–H-Bindungsaktivierungsprodukts **3** kann anhand der langsamen Entfärbung der orangefarbenen Suspension beobachtet werden (Schema 21).



Schema 21. Umsetzung von Borylradikal **2** mit KC_8 zu C–H-Aktivierungsprodukt **3**.

Nach der Aufarbeitung konnte Verbindung **3** zunächst anhand ihrer charakteristischen, breiten ^{11}B -NMR-Verschiebungen von $\delta(^{11}\text{B}) = 89.1$ und 70.4 ppm nachgewiesen werden. Wie bereits in der Literatur bei der analogen Verbindung **XLII** beschrieben, deutet sich die Bildung eines diastereomeren Gemisches an.^[14] Zusätzlich durchgeführte ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen untermauern diese Annahme. Während weder der aliphatische noch der

aromatische Bereich des ^1H -NMR-Spektrums eindeutige Zuordnungen erlauben, kann anhand zweier signifikanter Dubletts bei $\delta(^1\text{H}) = 4.19$ und 3.86 ppm ein zu **XLII** analoges Strukturmotiv vermutet werden. Diese ^1H -NMR-Verschiebungen sind auf eine 1,2-Hydridwanderung vom Boratom auf das Carbenkohlenstoffatom des cAAC^{Me} -Liganden zurückzuführen. Die C–H-Bindungsaktivierung und damit einhergehende Cyclisierung zu einem siebengliedrigen Ringsystem konnte durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 10). Hierfür geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **3** in Pentan erhalten werden.

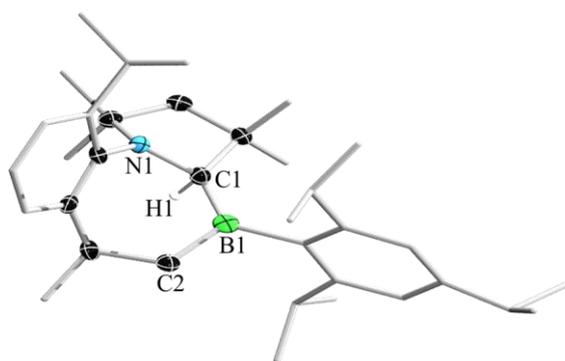
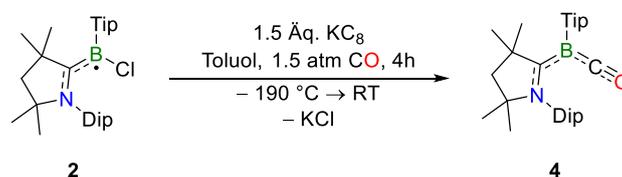


Abbildung 10. Molekülstruktur von **3** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H1, und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): N1–C1 1.465(3), B1–C1 1.528(4), B1–C2 1.574(3), $\Sigma(\angle\text{B1}) = 359.1(2)$.

Wie bereits aus den ^{11}B -NMR-Resonanzen abgeleitet werden konnte, zeigt die Molekülstruktur von **3** im Festkörper ein dreifach unsymmetrisch koordiniertes Boran.^[102] Das Boratom liegt mit einer Winkelsumme von nahezu 360° trigonal planar koordiniert vor.^[103] Alle Bindungen des Systems liegen ausschließlich im Bereich von Einfachbindungen und stimmen mit den Daten der entsprechenden Verbindung **XLII** überein.^[14] Im Zuge der 1,2-Hydridwanderung wird das leere p_z -Orbital des Carbenzentrums abgesättigt, C1 dadurch quarternisiert. Zuzüglich zu den N1–C1- und B1–C1-Bindungen mit einer Länge von 1.465(3), bzw. 1.528(4) Å bestätigt dieser Sachverhalt einen Verlust der Lewis-Basen-Funktionalität des Pyrrolidinsubstituenten. Entsprechend dieser Befunde verläuft die Reduktion von Borylradikal **2** unter Freisetzung des transienten Borylens **Tip-1**. Nach literaturbekanntem Vorbild unterzieht sich diese reaktive Spezies einer intramolekularen oxidativen Addition einer C–H-Bindung mit σ -Symmetrie. Solche σ -Bindungsaktivierungen sind aus der Übergangsmetallchemie bekannt, beschränken sich jedoch bei Borylenen dieser Art bislang auf irreversible Prozesse.^[104,105] Dieser metallähnliche Charakter äußert sich zudem in der

Fähigkeit entsprechender Spezies, koordinative Bindungsmodi mit CO auszubilden.^[14,106] Daher wurde Borylradikal **2** nach bereits bekannter Methode unter reduktiven Bedingungen in einer CO-Atmosphäre umgesetzt (Schema 22).^[73]



Schema 22. Reduktion von Borylradikal **2** mit KC_8 unter CO-Atmosphäre zu Borylen **4**.

Im Gegensatz zu dem deutlichen Überschuss an KC_8 , der für die Umsetzung zu **XLI** verwendet wurde, konnten sowohl die Ausbeute als auch die Selektivität der Synthese gesteigert werden, indem lediglich ein geringer Überschuss (1.5 Äquivalente) des Reduktionsmittels eingesetzt wurde.^[73] Außerdem verlief die Reaktion unter einem geringeren CO-Druck von 1.5 atm vollständig ab. Während bei der Reaktion zunächst eine Farbintensivierung beobachtet wurde, verblasste diese zunehmend und konnte letztlich kaum von der des Borylradikals **2** unterschieden werden. Nach erfolgter Aufarbeitung konnte Borylen **4** in einer Ausbeute von 65% als orangefarbener, kristalliner Feststoff isoliert werden. Das aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt eine charakteristische Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = -15.1$ ppm, welche in einem zu **XLI** vergleichbaren Bereich liegt. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms bei $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 205.0$ ppm konnte mittels zweidimensionaler $^1\text{H},^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC-NMR-Untersuchungen gefunden werden. Dagegen konnte die Resonanz des Carbonylkohlenstoffatoms aufgrund von Quadrupolverbreiterungen des benachbarten ^{11}B -Kerns nicht detektiert werden. Die Aufklärung der Struktur von **4** im Festkörper sowie deren Bindungsverhältnisse ließ sich durch Röntgenstrukturanalyse erzielen (Abbildung 11). Hierfür geeignete Einkristalle wurden durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **4** in Hexan bei -30 °C erhalten.

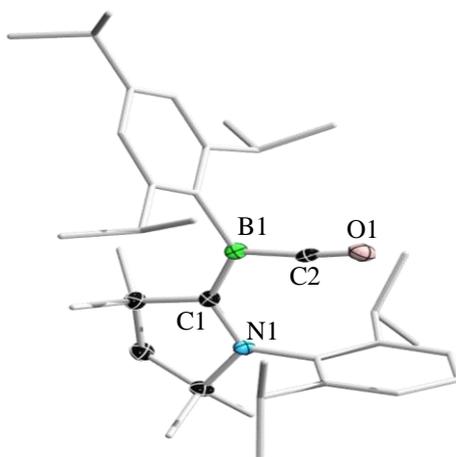


Abbildung 11. Molekülstruktur von **4** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1–C1 1.357(1), B1–C1 1.506(3), B1–C2 1.487(2), C2–O1 1.145(2), $\Sigma(\angle B1) = 360.0(1)$, $\angle(B1-C2-O1) 172.6(1)$.

Borylen **4** zeigt analoge strukturelle Parameter wie die des bekannten durylsubstituierten Vertreters **XLI**. Das niedervalente Boratom B1 wird sowohl durch den cAAC^{Me}-Liganden als auch das CO elektronisch abgesättigt und liegt von seinen drei Substituenten trigonal planar koordiniert vor, was auch die Winkelsumme von 360° bestätigt. Dementsprechend kann für B1 eine sp²-Hybridisierung angenommen werden. Ferner bildet B1 zu seinen benachbarten Atomen C1 und C2 Bindungen aus, die mit 1.506(3) bzw. 1.487(2) Å einen deutlichen Mehrfachbindungscharakter aufweisen. Ähnliche strukturelle Eigenschaften liegen auch in **XLI** vor und sind auf eine Delokalisierung des Elektronenpaares über besagte Bindungen zurückzuführen.^[14] Dafür spricht auch die planare Anordnung des cAAC^{Me}-Fünfrings gegenüber der zentralen C1B1C2-Einheit. Der interatomare Abstand von N1 und C1 mit 1.357(1) Å kann ebenfalls in einen Bereich zwischen einer C–N-Einfach- und -Doppelbindung eingeordnet werden.^[99] Aus diesen Befunden kann eine Delokalisierung der Elektronendichte über die gesamte π -Ebene des NCBCO-Gerüsts abgeleitet werden. Demzufolge lässt sich die Bindung des Carbonylliganden in **4** analog der eines Übergangsmetallcarbonyls interpretieren, in der die σ -Koordination des CO in ein sp²-Hybridorbital des Boratoms erfolgt. Im Einklang mit dem synergistischen Modell wird zugleich eine π -Elektronendichte in das LUMO des CO delokalisiert. Die Population des antibindenden Orbitals am CO hat auch eine geringe Aufweitung der C2–O1-Bindung zur Folge, welche mit einer Länge von 1.145(1) Å geringfügig über dem Wert für freies Kohlenmonoxid (1.128 Å) liegt.^[107] Entgegen der Vermutung, die C≡O-Bindung nehme aufgrund der intakten Dreifachbindung eine lineare Geometrie ein, wird eine leichte Abwinkelung auf 172.6(1)° beobachtet. Vermutlich ist dies

bedingt durch den sterischen Anspruch der Arylgruppen in der unmittelbaren Peripherie des CO-Fragments. Angesichts des relativ geringen Einflusses der Delokalisierung auf die C≡O-Dreifachbindung wurden IR-spektroskopische Analysen durchgeführt (Abbildung 12).

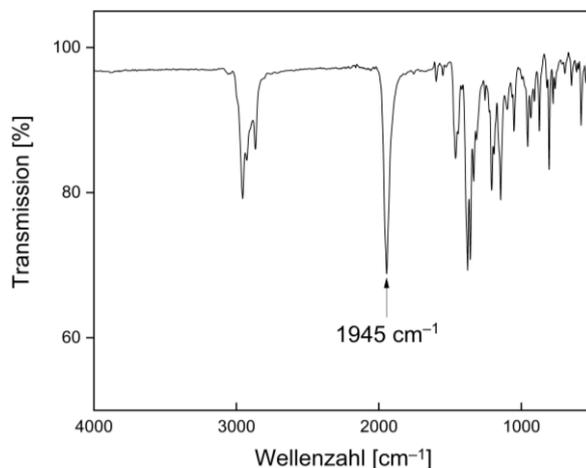


Abbildung 12. Festkörper-IR-Spektrum von **4** mit einer C≡O-Streckschwingung bei $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1945 \text{ cm}^{-1}$.

Dadurch gelang es, präzisere Erkenntnisse über die starken π -Rückbindungseigenschaften des Borzentrums zu gewinnen. Im Gegensatz zu den strukturellen Parametern der Carbonyl-Einheit in **4** belegt die CO-Schwingungsbande bei $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1945 \text{ cm}^{-1}$ deren deutlich aktivierte Bindung. Verglichen mit der Valenzschwingung von freiem CO bei $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2143 \text{ cm}^{-1}$ zeigt sich eine signifikante Verschiebung hin zu geringeren Wellenzahlen. Für die Anregung der CO-Schwingung wird folglich weniger Energie benötigt und beweist somit eine verringerte CO-Bindungsordnung. Verbindung **4** wurde aufgrund seiner Farbe mittels UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert (Abbildung 13).

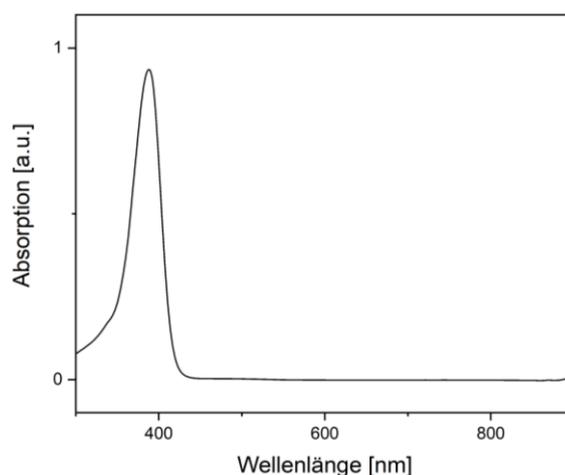
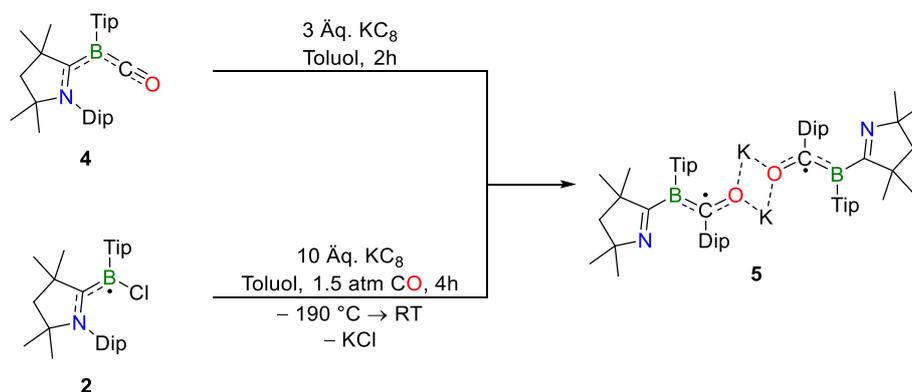


Abbildung 13. UV/Vis-Spektrum von **4** in THF mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 388 \text{ nm}$.

Im aufgenommenen UV/Vis-Spektrum lässt sich ein diskretes Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 388 \text{ nm}$ feststellen. Dieses ist gegenüber dem eingesetzten neutralen

Borylradikal **2** um 80 nm signifikant bathochrom verschoben und liegt in einem zu **XLI** vergleichbaren Absorptionsbereich.^[14]

Da sich in vorangegangenen Arbeiten bereits weitreichende Analogien zwischen Borylenen und vergleichbaren niedervalenten Übergangsmetallkomplexen abzeichneten, wurde sich für Folgereaktionen von Borylen-Carbonyl **4** an Beispielen aus der Übergangsmetallcarbonyl-Chemie orientiert.^[108-110] Der photolytisch induzierte Ligandenaustausch an niedervalenten Borzentren konnte durch die Arbeitsgruppe um Braunschweig aufgezeigt werden. Daher konzentrieren sich nachfolgende Arbeiten auf die Redoxeigenschaften des Borylen-Carbonylkomplexes **4**. Für Übergangsmetallcarbonyle geht eine Reduktion in der Regel mit Bildung eines Metallates oder entsprechender Metall-Cluster einher.^[111-113] Dieser Reaktivität liegt die Redoxflexibilität der zentralen Metallatome zugrunde, eine Eigenschaft, die für Hauptgruppenelemente deutlich weniger ausgeprägt ist. Vor allem eine Reduktion von **4** sollte hauptsächlich Liganden-zentriert ablaufen, weil das Boratom in der Oxidationsstufe +1 bereits eine hohe Elektronendichte aufweist. Die Reduktion von **4** mit 3.0 Äquivalenten KC_8 lieferte das über zwei Kaliumionen verbrückte Dimer **5** (Schema 23, oben).



Schema 23. Reduktion von Borylen **4** mit KC_8 (oben) und Borylradikal **2** mit KC_8 (unten) zu Verbindung **5**.

Neben dem signifikanten Farbumschlag von orange nach rot zeigt auch das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung einen vollständigen Umsatz von **4** nach zwei Stunden an. Aufgrund seiner paramagnetischen Eigenschaften werden für **5** keine Resonanzen im ^{11}B -NMR- sowie stark verbreiterte Signale im ^1H -NMR-Spektrum gefunden. Da **4** eine isolierbare Zwischenstufe des Reduktionsprozesses darstellt, wurde in einer weiteren Umsetzung direkt von **2** ausgegangen, um anfallende Verluste bei der Aufarbeitung von **4** zu vermeiden (Schema 23, unten). Verbindung **5** wurde analysenrein als tiefroter, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 47% isoliert. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **5** in Benzol

oder Diethylether erhalten werden. Die Molekülstruktur von **5** im Festkörper zeigt die Migration des ehemals $cAAC^{Me}$ -stickstoffgebundenen Dip-Substituenten auf das Carbonylkohlenstoffatom. Des Weiteren koordinieren zwei Kaliumionen im Zentrum des Moleküls an beide Sauerstoffatome und werden durch zusätzliche π -Aryl-Wechselwirkungen stabilisiert (Abbildung 14).

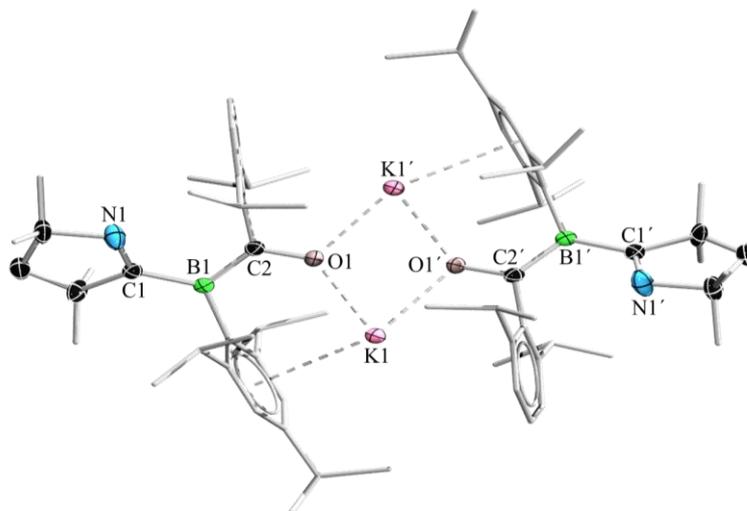


Abbildung 14. Molekülstruktur von **5** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1–C1 1.283(2), B1–C1 1.577(2), B1–C2 1.527(2), C2–O1 1.294(2), O1–K1 2.596(1), O1–K1' 2.649(1), $\Sigma(\angle B1) = 359.8(1)$, $\Sigma(\angle C2) = 360.0(1)$, $\angle(N1-C1-B1-C2) 33.1(2)$.

Einhergehend mit der Wanderung der Arylgruppe auf das Carbonylkohlenstoffatom ändern sich auch die strukturellen Parameter des $cAAC^{Me}$ -Substituenten deutlich. Im Vergleich zu den Bindungslängen, die für **4** ermittelt wurden, kann eine Verkürzung der N1–C1-Bindung um 7.5 pm auf 1.283(2) Å (**4**: 1.357(1) Å) festgestellt werden. Der Abstand zwischen N1 und C1 ist nahezu identisch mit denen bekannter, organischer Imine und kann folglich als diskrete Doppelbindung klassifiziert werden.^[114-116] Beim Übergang von **4** zu **5** erfolgt zudem eine Aufweitung der C1–B1-Bindung um ca. 7 pm auf eine Länge von 1.577(2) Å (**4**: 1.506(3) Å), die mit Einfachbindungen zwischen Bor- und sp^2 -Kohlenstoffatomen in Triarylboranen weitestgehend übereinstimmt.^[117] Aufgrund des Diederwinkels von 33°, den die N1C1-Einheit gegenüber dem internen B1C2O1-Kernstücks einnimmt, kann eine π -Konjugation zwischen diesen beiden Fragmenten ausgeschlossen werden. Diese strukturellen Parameter implizieren für $cAAC^{Me}$ einen Verlust seiner Lewis-Basen-Eigenschaft. Ähnliches fällt bei der Betrachtung des ehemaligen Carbonylliganden auf, dessen Hybridisierung infolge der Arylmigration von sp in **4** auf sp^2 erhöht wird. Die B1–C2-Bindung wird im Zuge dessen um 4 pm auf 1.527(2) Å

(4: 1.487(2) Å) verlängert und zeigt mit einer Bindungsordnung zwischen denen bekannter Einfach- und Doppelbindungen weiterhin anteiligen π -Bindungscharakter.^[118,119] Ein weiteres Indiz dafür lässt sich in der parallelen Anordnung der benachbarten Atome von B1 und C2 finden. Das π -Elektronengerüst wird durch die Carbonylfunktion erweitert, die ebenfalls mit einer Bindungslänge von 1.294(2) Å in den Bereich zwischen üblichen C–O-Einfach- und -Doppelbindungen eingeordnet werden kann.^[99] Daher ist eine Delokalisierung und somit Stabilisierung des ungepaarten Elektrons in **5** über das BCO-Fragment innerhalb eines Monomerbausteins anzunehmen. Dafür spricht auch die strukturelle Analogie der BCO-Einheit im Vergleich zu einem im Jahr 2009 von Zhou *et al.* isolierten Benzophenonradikal.^[120] Während in diesem über Koordination zweier Kaliumkationen verbrückter Dimere eine Heterocubanstruktur des internen K₄O₄-Bausteins eingenommen wird, bilden Ketylradikale dieser Art, denen sich ebenfalls **5** zuordnen lässt, in der Regel Dimere.^[121] Weitere Versuchsreihen an solchen Systemen zeigten zudem eine Kommunikation der koordinativ gebundenen Spinzentren, weswegen in weiteren ESR-spektroskopischen Analysen die elektronische Struktur von **5** näher untersucht wurde (Abbildung 15).

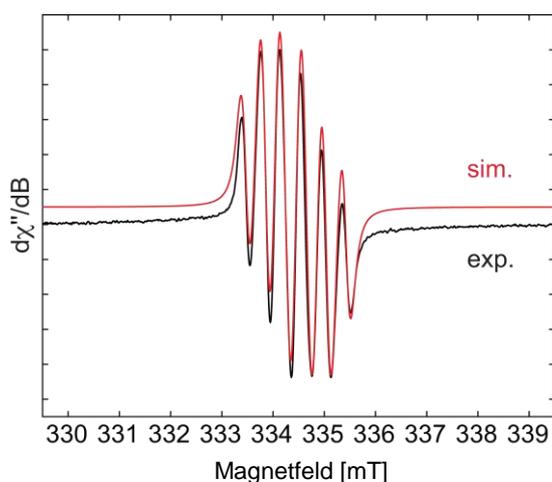


Abbildung 15. Gefundenes (schwarz) und simuliertes (rot) Continuous-Wave (CW) X-Band ESR-Spektrum von **5** in einer Toluol-THF-Mischung bei 270 K. Die Simulationsparameter sind: $g_{\text{iso}} = 2.004$, $a(^{11}\text{B}) = 11.7$ MHz (4.2 G), $a(^{14}\text{N}) = 9.8$ MHz (3.5 G).

Entsprechend dem von Zhou *et al.* vorgestellten Benzophenonradikal zeigt auch das ESR-Spektrum von **5** bei Raumtemperatur ein für einzelne ungepaarte Elektronen typisches $S = 1/2$ Signal.^[120] Die Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums von **5** in einer Toluol/THF-Mischung zeigt sechs Linien, deren Hyperfeinkopplungskonstanten mittels Simulation bestimmt werden konnten. Für die strukturell mit **5** vergleichbaren cAAC^{Me}-stabilisierten neutralen Borylradikale eher untypisch, zeigen die Hyperfeinkopplungskonstanten der Boratome und der Stickstoffatome in **5** mit

$a(^{11}\text{B}) = 11.7$ MHz bzw. $a(^{14}\text{N}) = 9.8$ MHz einen deutlich höheren Anteil der Spindichte auf dem Boratom.^[59] Dieser Sachverhalt ist auf das Ausbleiben einer π -Delokalisierung in die N1C1-Einheit zurückzuführen. Wie bereits aus der Einfachbindung des Boratoms zu C1 ersichtlich, trägt der Pyrrolidinring nur gering zur Delokalisierung der π -Spindichte bei. Eine Austauschwechselwirkung der beiden Spinzentren konnte in Lösung nicht beobachtet werden. Demnach liegt **5** in Lösung entweder als Monomer vor, oder die beiden Spinzentren gehen keine Kommunikation ein. ESR-Studien von Hirota aus dem Jahr 1967 deuten jedoch die Persistenz der dimeren Struktur solcher Verbindungen in Lösung an.^[122] Um zu prüfen, ob mögliche Austauschwechselwirkungen im Festkörper beobachtet werden können, wurden weiterführende temperaturabhängige ESR-Untersuchungen durchgeführt (Abbildung 16).

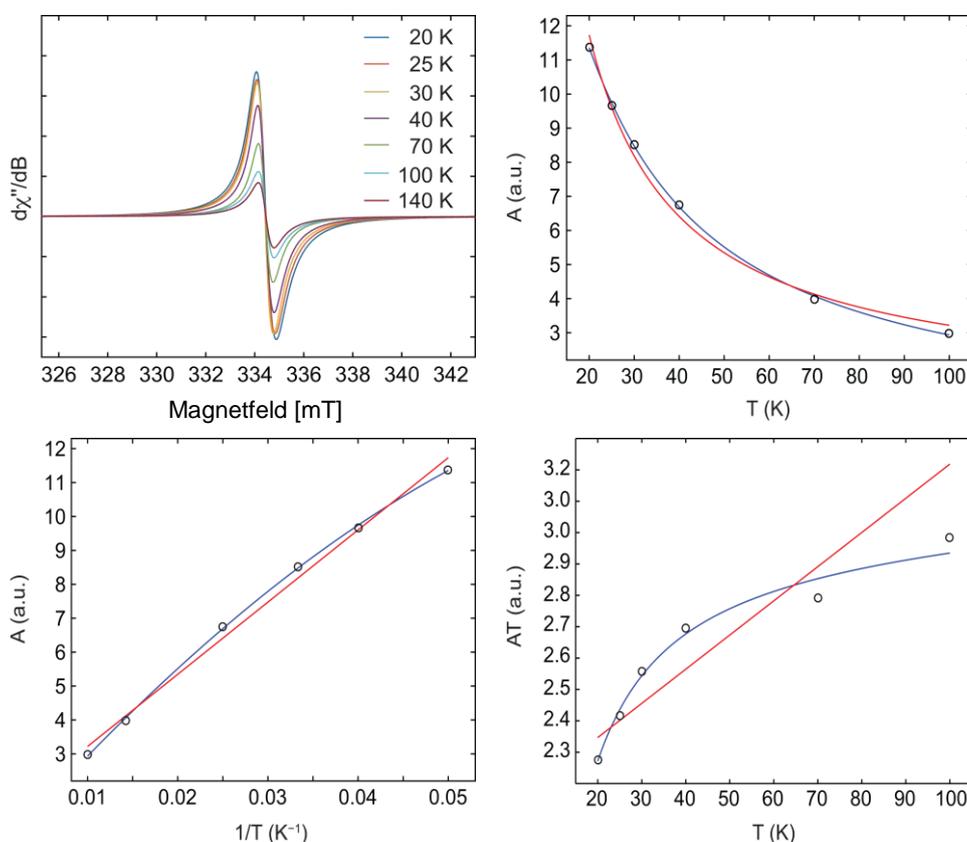


Abbildung 16. X-Band ESR-Spektren einer Mischung aus **5** und KBr bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 20 und 140 K (oben, links); Temperaturabhängigkeit der doppel integrierten ESR-Intensität (A) von **5**. Kreise (\circ) repräsentieren die experimentellen Ergebnisse, die blaue Linie den Fit mit der Bleaney-Bowers-Gleichung und die rote Linie die des Curie-Verhaltens (oben rechts und unten).

In Übereinstimmung mit den Experimenten von Zhou *et al.* zeigt das ESR-Spektrum von **5** im Festkörper bei tiefen Temperaturen antiferromagnetische Wechselwirkungen. Hinweise hierfür lassen sich durch die Anpassung der experimentellen Daten mit dem Bleaney-Bowers-Modell gegenüber dem Curie-Verhalten veranschaulichen (Abbildung 16, oben rechts und unten).

Demzufolge zeigt **5** eine geringe Elektronenaustauschwechselwirkung mit $2J = -12.1 \text{ cm}^{-1}$, die einem Singulett-Triplett-Abstand von ca. $\Delta E_{ST} = 0.14 \text{ kJ mol}^{-1}$ entspricht. Verbindung **5** liegt demnach im Singulettgrundzustand vor, der einen thermisch zugänglichen Triplettzustand aufweist. Gestützt werden diese experimentellen Befunde durch quantenmechanische Analyse von Fantuzzi. Verwendet wurden *Density-Functional-Theory*-Rechnungen (DFT) und Multireferenz-Ansätze auf hohem Niveau, basierend auf dem *Complete Active Space Self-consistent Field* (CASSCF)^[123] und der *N-Electron Valence State second-order Perturbation Theory* (NEVPT2)^[124-126]. Auf dem B3LYP^[127-130]-D3^[131](BJ)^[132]/def2-SVP^[133]-Niveau weist der geschlossenschalige Grundzustand (CS) von **5** einen sehr kleinen HOMO-LUMO Übergang von 0.52 eV auf, wobei die entsprechenden Orbitale aus einer Zusammensetzung der +,+ und +,- Kombinationen der Fragmentorbitale hervorgehen. Der Hauptanteil der Orbitale ist dabei im π -Raum der BCO-Einheit lokalisiert. Weiterführende uneingeschränkte DFT-Rechnungen konnten zusätzlich zu der erhaltenen CS-Lösung einen energetisch um 87.0 kJ mol^{-1} stabileren offenschaligen Singulettzustand (OS) enthüllen. Dieser ist sowohl in der DFT (0.08 kJ mol^{-1}) als auch in der NEVPT2 (0.13 kJ mol^{-1}) in seiner energetischen Lage dem Triplettzustand bevorzugt und entspricht somit den Befunden der ESR-spektroskopischen Untersuchungen. Folglich spricht auch der energetisch begünstigte OS-Zustand für eine kleine, jedoch nicht zu vernachlässigende Interaktion der Spinzentren^[134], welche die Orbitalentartung aufhebt und zum geringen Abstand der CASSCF-Grenzorbitale führt (Abbildung 17).

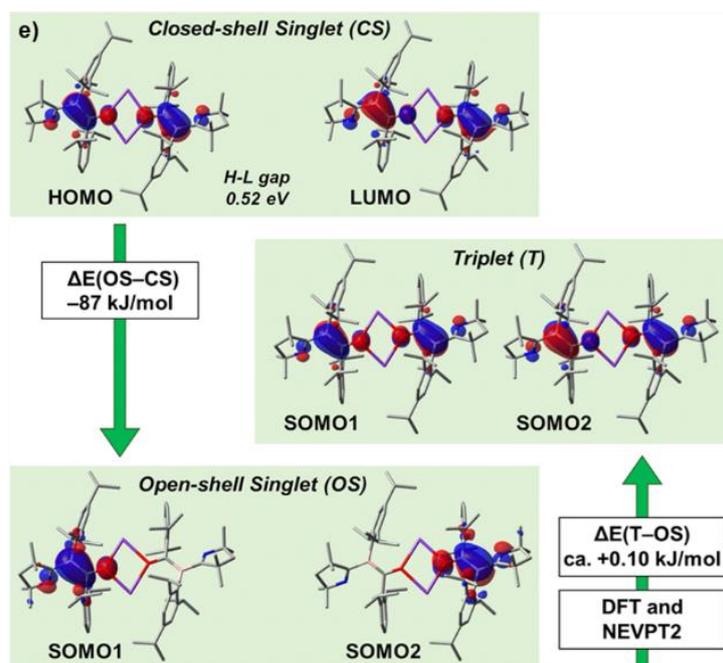


Abbildung 17. Ausgewählte Grenzorbitale von **5** im CS-Singulett-, Triplett- und OS-Singulett-Zustand mit relevanten energetischen Unterschieden in $[\text{kJ mol}^{-1}]$, berechnet auf dem B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP-Niveau.

Anhand dieser theoretischen Studien wurden für die monomere Einheit mesomere Grenzstrukturen postuliert, die zur Stabilisierung des ungepaarten Elektrons beitragen sollten (Abbildung 18, oben). Durch Berechnung der Mulliken-Spindichten von **5** konnten genauere Erkenntnisse über die stabilisierenden Wechselwirkungen in diesem System erhalten werden. Für das monomere Fragment $[5]^-$ wurden ergänzende *Natural Bond Orbital* (NBO)^[135]-Analysen innerhalb der „different hybrids for different spins“-Näherung^[136] durchgeführt. Im Einklang mit den ESR-Hyperfeinkopplungskonstanten ist die Spindichte über die BCO-Einheit delokalisiert, wobei der größte Beitrag vom Boratom ausgeht (Abbildung 18, unten links). Die Betrachtung der ermittelten NBOs zeigt eine Bindungssituation, die den mesomeren Strukturen **B** (α -System) und **D** (β -System) gleicht. Laut den Stabilisierungsenergien zweiter Ordnung findet der vorrangige attraktive Beitrag der Strukturen seinen Ursprung in der $O(lp) \rightarrow B-C(\pi^*)$ Donor-Akzeptor-Wechselwirkung (α -System) (Abbildung 18, unten rechts).

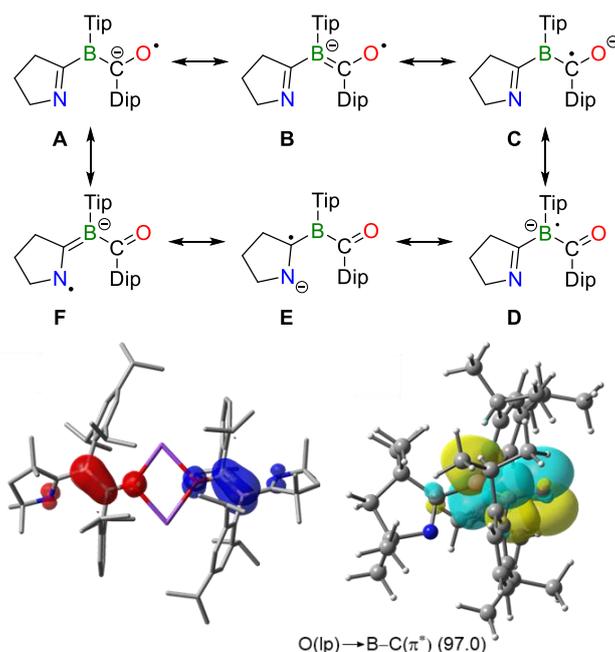


Abbildung 18. Mesomere Grenzstrukturen von Monomer $[5]^-$ (Methylgruppen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet) (oben); Darstellung der Mulliken-Spindichte von **5** (B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP). Spindichteverteilung: N1 -0.09 , C1 $+0.07$, B1 -0.50 , C2 -0.26 , O1 -0.23 (unten links); Dominierende NBO Donor-Akzeptor-Wechselwirkung (α -System) von $[5]^-$ ($O(lp) \rightarrow B-C(\pi^*)$), 97.0 kJ mol^{-1} (unten, rechts).

Die Bildung von **5** kann über die Reduktion des elektrophilen CO-Kohlenstoffatoms in **4** erklärt werden. Als Intermediat wird vermutlich Radikalanion $[4]^-$ generiert, welches im Anschluss am *ipso*-Kohlenstoff des Dip-Substituenten angreift. Dafür spricht auch die räumliche Nähe der beiden Kohlenstoffatome in der Festkörperstruktur von **4** (Abbildung 11). Als

Übergangszustand bildet sich ein fünfgliedriger NCBCC-Cyclus aus, gefolgt von der Wanderung des Dip-Substituenten auf das Carbonylkohlenstoffatom C2. Diese Annahme wird durch DFT-Rechnungen gestützt, die $[4]^{*-}$ als metastabile Zwischenstufe beschreiben. Obwohl eine signifikante Bindungswinkeländerung beim B1C2O1-Fragment zu erwarten wäre, legen die Rechnungen für dieses eine annähernd lineare Anordnung (174.4°) nahe, zuzüglich einer leicht vergrößerten B1–C2-Bindungslänge von 1.507 Å. Die Spindichte Verteilung im Übergangszustand fällt hauptsächlich auf das Carbenkohlenstoffatom C1 (0.64) und das Carbonylkohlenstoffatom (0.38) (Abbildung 19).

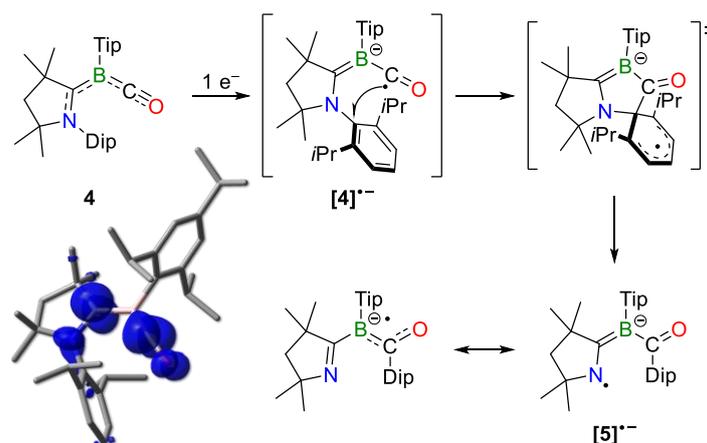


Abbildung 19. Postulierter Bildungsmechanismus von **5** ausgehend von einer radikal-anionischen Zwischenstufe $[4]^{*-}$, und Darstellung der Mulliken-Spindichte von $[4]^{*-}$ (UB3LYP-D3(BJ)/6-31++G^{**}). Spindichteverteilung: N1 +0.03, C1 +0.64, B1 –0.09, C2 +0.38, O1 +0.10.

Obwohl, wie eingangs erwähnt, bei Reduktion von Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen in der Regel entsprechende anionische Metallatkomplexe, unter Abspaltung von CO-Liganden, oder Cluster mit mehreren Metallzentren gebildet werden, existieren einige Beispiele für die eine ähnliche Carbonylkohlenstoff-zentrierte Reaktivität beobachtet wird.^[111-113,137] Diese radikal anionischen Übergangsmetallkomplexe lassen sich sowohl chemisch als auch elektrochemisch erzeugen, weisen jedoch DFT-Studien zufolge den Hauptanteil der Spindichte am Metallzentrum auf.^[138-142] Nichtsdestotrotz zeigen einige dieser Komplexe der Form $[M(CO)_n]^{*-}$ ($M = Fe, n = 5; M = Cr, n = 6$) unter Addition geeigneter Wasserstoffradikalquellen, in diesem Fall Trialkylzinnhydriden, die Ausbildung von metallgebundenen Formyleinheiten.^[143] Im Bereich der Hauptgruppenchemie sind Reaktionen bekannt, in denen das *in situ* generierte reaktive Zentrum eine periphere N–C_{aryl}-Bindung spaltet. Während jedoch für das Borylen bzw. Silylen in diesen Fällen lediglich eine Insertion in die besagte Bindung eines *N*-heterocyclischen Olefins oder Carbens unter Quarternisierung des entsprechenden Atoms beobachtet wurde, sind Migrationen der Arylgruppe über drei

Atome hinweg bislang unbekannt.^[144,145] Zusätzlich zu den theoretischen Studien wurden aufgrund der intensiven Farbe der Verbindung **5** weitere Analysen mittels UV/Vis-Spektroskopie durchgeführt (Abbildung 20).

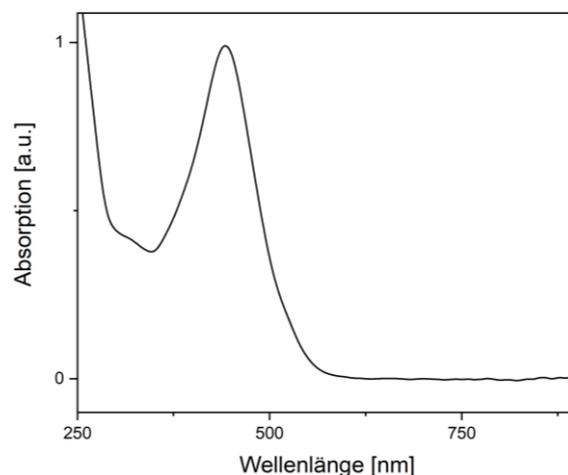


Abbildung 20. UV/Vis-Spektrum von **5** in THF mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 443$ nm.

Im UV/Vis-Spektrum einer Lösung von **5** in THF lässt sich ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 443$ nm erkennen. Im Gegensatz zu der relativ diskreten Bande, die für **4** ermittelt werden konnte, erstreckt sich die Absorption des Dikaliumkomplexes **5** über einen breiten Wellenlängenbereich von ca. $\lambda = 300$ bis 550 nm. Gegenüber dem eingesetzten Edukt kann zudem eine signifikante bathochrome Verschiebung von ungefähr 60 nm (**4**: $\lambda_{\max} = 388$ nm) beobachtet werden (Abbildung 13). Diese experimentellen Befunde decken sich mit der für **5** beschriebenen tiefroten Färbung. In weiteren cyclovoltammetrischen Messungen wurde das Redoxverhalten des Produktes näher untersucht (Abbildung 21).

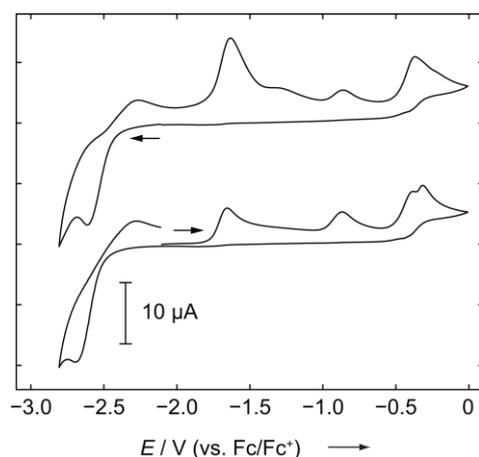
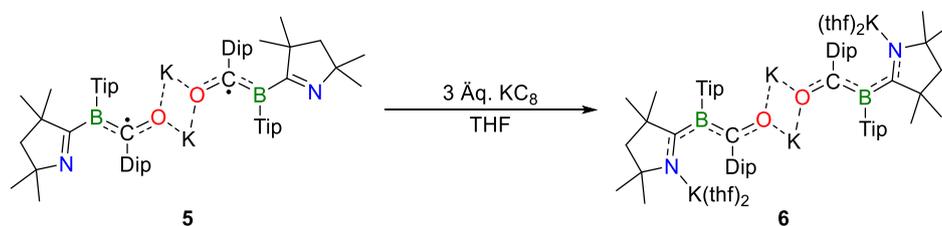


Abbildung 21. Cyclovoltammogramm von **5** in THF/0.1 M $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, gemessen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV s^{-1} . Potentialscans wurden beim Ruhepotential gestartet und in positive und negative Richtung gefahren. Formalpotentiale: $E_{\text{pa}1} = -1.67 \text{ V}$, $E_{\text{pa}2} = -0.87 \text{ V}$, $E_{\text{pa}3} = -0.40 \text{ V}$, $E_{\text{pa}4} = -0.32 \text{ V}$ (Oxidationen), $E_{\text{pc}} = -2.66 \text{ V}$ (Reduktion, relativ zum Fc/Fc⁺-Paar).

Als Lösungsmittel wurde THF und als Elektrolyt $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ in einer Konzentration von 0.1 M eingesetzt. Beim Vergleich der aufgenommenen Cyclovoltammogramme lassen sich je nach Richtung des angelegten Potentials unterschiedliche irreversible Redoxereignisse feststellen. Während in negative Richtung eine signifikante Spitze bei $E_{\text{pa}1} = -1.67$ V auffällt, zeigt die entsprechende Oxidationswelle in entgegengesetzte Richtung eine geringere Intensität. Weiterhin wurden einige weitere Oxidationsereignisse bei $E_{\text{pa}2} = -0.87$ V, $E_{\text{pa}3} = -0.40$ V und $E_{\text{pa}4} = -0.32$ V gefunden, die für eine komplexe Redoxchemie von Verbindung **5** sprechen. Neben den beschriebenen Oxidationswellen zeigen die durchgeführten cyclovoltammetrischen Messungen eine Reduktionswelle bei $E_{\text{pc}} = -2.66$ V, welche einer weiteren chemischen Reduktion entspricht. Aufgrund dieser Befunde wurde Verbindung **5** mit 3.0 Äquivalenten KC_8 in THF umgesetzt (Schema 24).



Schema 24. Reduktion von Dikaliumkomplex **5** mit KC_8 zu Tetrakaliumkomplex **6**.

Eine erfolgreiche Reduktion von **5** zu dem Tetraanion **6** konnte zunächst durch eine Verdunkelung der Reaktionslösung festgestellt werden. Anhand einer ^{11}B -NMR-spektroskopischen Untersuchung, die eine Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 14.5$ ppm aufzeigte, konnte **6** als diamagnetisch identifiziert werden. Allerdings liegen die ^1H -NMR-Verschiebungen der Verbindung, ähnlich wie bei **5**, stark verbreitert vor. Während die meisten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen in einem zu **XLI** vergleichbaren Verschiebungsbereich gefunden wurden, zeigt das ehemalige Carbonylkohlenstoffatom bei $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 168.9$ ppm eine signifikante Hochfeldverschiebung (**XLI**: $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 215.8$ ppm).^[14] Wie aufgrund seiner vierfach negativen Ladung erwartet, erweist sich **6** als sehr oxidations- und hydrolyseempfindlich und zersetzt sich folglich spontan in Gegenwart kleinster Mengen an Sauerstoff oder Wasser. Auf ähnliche Weise verhält sich der Tetrakaliumkomplex **6** auch bei Temperaturen größer 40 °C und vermindertem Druck. Daher erfolgte die Aufarbeitung und Isolierung von **6** durch Überschichten der filtrierten THF-Lösung mit Hexan und anschließender Kristallisation bei -30 °C. Aus diesem Lösungsmittelgemisch konnte **6** in einer Ausbeute von 57% in Form geeigneter Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Struktur von **6** im Festkörper zeigt vier

Kaliumatome, von denen zwei wieder intern an die Sauerstoffatome der beiden monomeren Einheiten koordinieren. Ähnlich wie in vergleichbaren Alkoxyanionen bildet sich ein zentrales K_2O_2 -Fragment, in welchem die Kationen durch zusätzliche π -Arylwechselwirkungen stabilisiert werden. Die beiden weiteren Kaliumatome koordinieren an die Stickstoffatome der Pyrrolidinsubstituenten und weisen in ihrer Ligandensphäre jeweils zwei stabilisierende THF-Moleküle auf (Abbildung 22).

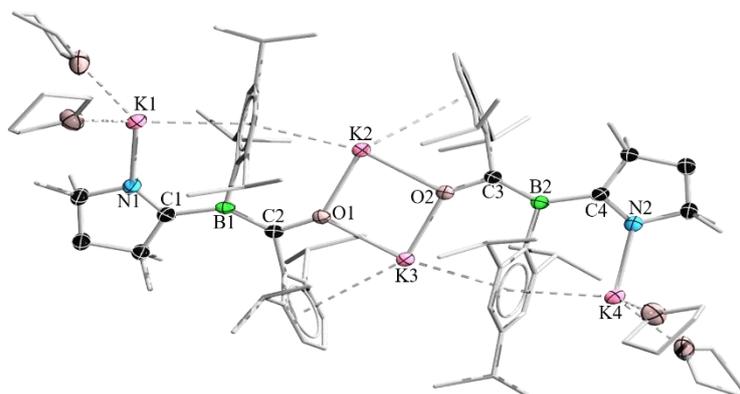


Abbildung 22. Molekülstruktur von **6** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): K1–N1 2.676(2), N1–C1 1.326(2), B1–C1 1.557(4), B1–C2 1.484(3), C2–O1 1.343(3), O1–K2 2.528(2), O1–K3 2.577(1), $\Sigma(\angle B1) = 359.8(2)$, $\Sigma(\angle C2) = 360.0(2)$, $\angle(N1-C1-B1-C2) = 174.8(2)$.

Die N1C1-Einheit des Pyrrolidinrings ist im Gegensatz zum analogen Strukturmotiv in **5** nahezu planar zum zentralen BCO-Fragment angeordnet. Damit deutet sich ihre Beteiligung an der Delokalisierung der π -Elektronendichte an. Bestätigung hierfür findet sich in den relevanten Bindungslängen des Heterocyclus. Während die N1–C1-Bindung bei der Reduktion von **5** zu **6** um ca. 4 pm auf 1.326(2) Å aufgeweitet wird, verkürzt sich die C1–B1-Bindung geringfügig auf 1.557(4) Å (**6**: 1.283(2) bzw. 1.577(2) Å). Diese Bindungsparameter lassen sich in einen Bereich zwischen entsprechenden Einfach- und Doppelbindungen einordnen.^[59] Folglich übt der $cAAC^{Me}$ -Ligand seine σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeiten zumindest teilweise aus. Für die Bor- und ehemaligen Carbonylkohlenstoffatome lässt sich, wie in **5**, eine trigonal planare Geometrie feststellen, was auch die jeweiligen Winkelsummen von ca. 360° belegen. Folglich kann von einer erheblichen Delokalisierung der Elektronendichte über das gesamte NCBCO-Grundgerüst ausgegangen werden. Auch hier zeigen die entsprechenden Bindungslängen von B1 zu C2 und C2 zu O1 mit 1.484(3) Å bzw. 1.343(3) Å einen signifikanten π -Anteil auf. Im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen in **5** kann für B1–C2 eine Kontraktion von ca. 4 pm festgestellt werden (**6**: 1.484(3); **5**: 1.527(2) Å), während

die Carbonyleinheit um einen ähnlichen Betrag aufgeweitet wird (**6**: 1.343(3) Å; **5**: 1.294(2) Å). Während der C2–O1-Abstand als partielle Mehrfachbindung einzuordnen ist, weist der Abstand zwischen B1 und C2 einen deutlichen Doppelbindungscharakter auf.^[119,120] Dementsprechend kann das BCO-Fragment als Alkyliidenboranmethanolat klassifiziert werden. Die beiden monomeren Einheiten in **6** weisen eine nahezu planare Anordnung des gesamten (NCBCO)₂-Gerüsts auf. In UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen wurde ermittelt, welche Absorptionen der intensiven roten Farbe von Verbindung **6** zugrunde liegen (Abbildung 23).

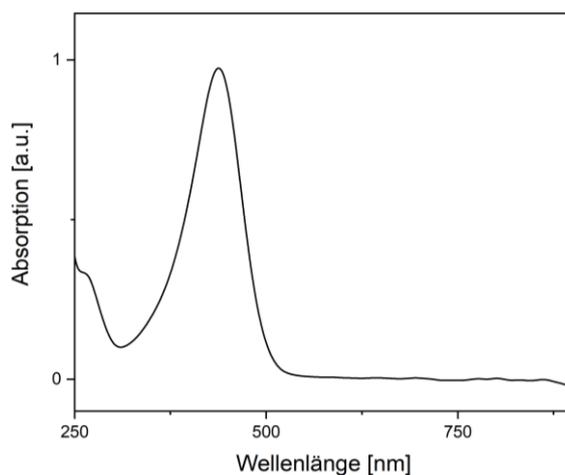


Abbildung 23. UV/Vis-Spektrum von **6** in THF mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 438$ nm.

Das aufgenommene UV/Vis-Spektrum von **6** in THF bestätigt die Farbvertiefung, welche mit der Reduktion einhergeht und zeigt ein mit Verbindung **5** nahezu identisches Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 438$ nm. Ein Unterschied kann jedoch in der Breite der Bande festgestellt werden, die für **6** deutlich diskreter erscheint. Weitere Abweichungen ließen sich anhand einer IR-spektroskopischen Untersuchung aufdecken, aus der sich für **6** zwei Banden im Bereich für CO-Valenzschwingungen detektieren ließen (Abbildung 24).

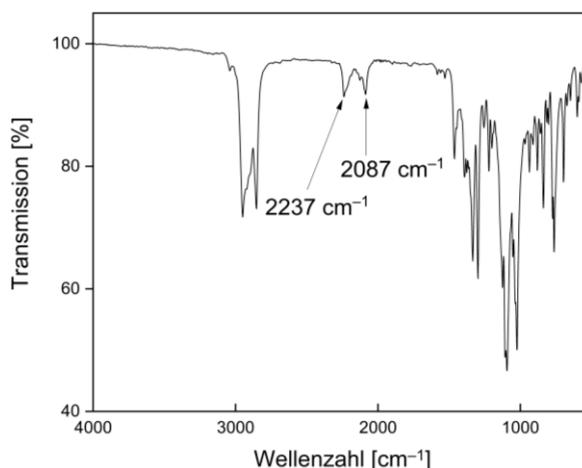
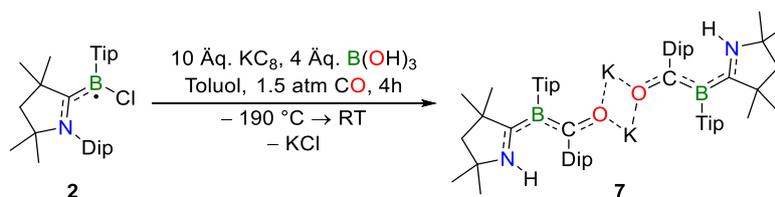


Abbildung 24. Festkörper-IR-Spektrum von **6** mit Streckschwingungen bei $\tilde{\nu} = 2237$ und 2087 cm⁻¹.

Die Schwingungsbanden liegen mit $\tilde{\nu} = 2237$ und 2087 cm^{-1} zwar im Bereich elektronenreicher C–O-Bindungen, allerdings gelang keine zweifelsfreie Zuordnung. Die vergleichbare partielle C=O-Dreifachbindung im Borylencarbonyl **4** lässt sich bei deutlich geringeren Wellenzahlen feststellen und auch die Schwingung von freiem Kohlenstoffmonoxid von $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2143 \text{ cm}^{-1}$ liegt innerhalb der beiden für **6** beobachteten Banden. Des Weiteren konnten im berechneten IR-Spektrum der Verbindung keine Resonanzen in diesem Bereich gefunden werden.

In nachfolgenden Umsetzungen wurde **6** mit einer Protonenquelle auf seine Basizität hin überprüft. Separate Experimente bestätigten Borsäure bereits als geeignetes Reagenz hierfür, weswegen die Protonierung von Verbindung **6** mit 2.0 Äquivalenten $\text{B}(\text{OH})_3$ durchgeführt wurde. Die anschließende Bildung von Dikaliumkomplex **7** ist auf eine Funktionalisierung der Pyrrolidinstickstoffatome zurückzuführen und wird durch einen signifikanten Farbumschlag der tiefroten Lösung nach intensiv orange begleitet. Zusätzlich zu dem charakteristischen Singulett der N–H-Gruppe im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta(^1\text{H}) = 3.82 \text{ ppm}$, lässt sich im ^{11}B -NMR-Spektrum beim Übergang von **6** zu **7** eine geringe Tieffeldverschiebung um 0.5 ppm auf $\delta(^{11}\text{B}) = 15.0 \text{ ppm}$ beobachten. Aufgrund des erheblichen Aufwands für die Synthese von Verbindung **6**, wurde in nachfolgenden Versuchen ein direkter Zugang zu Verbindung **7** ausgehend von Borylradikal **2** entwickelt, in dem die Isolierung der Zwischenstufen **5** und **6** vermieden werden kann (Schema 25).



Schema 25. Reduktion von Borylradikal **2** mit KC_8 in Gegenwart von $\text{B}(\text{OH})_3$ und 1.5 atm CO zu Dikaliumkomplex **7**.

Durch die Umsetzung ausgehend von **2** gelang es, Verbindung **7** als orangefarbenen Feststoff in einer Ausbeute von 52% zu erhalten. Anhand einer Röntgenstrukturanalyse konnte die Struktur von **7** im Festkörper aufgeklärt werden. Geeignete Einkristalle hierfür konnten aus einer gesättigten Lösung von **7** in Hexan bei -30 °C erhalten werden. Ähnlich der bereits

vorgestellten Kalium-verbrückten Dimere wird in **7** ein zentrales K_2O_2 -Fragment festgestellt, welches durch zusätzliche π -Arylwechselwirkungen stabilisiert wird (Abbildung 25).

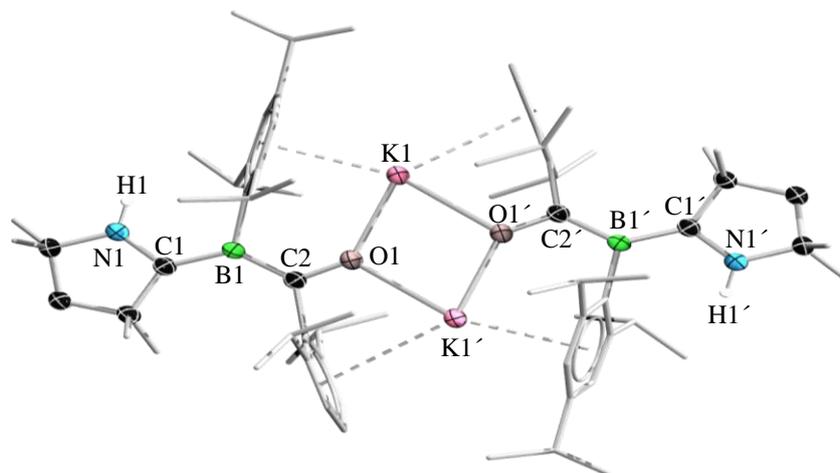


Abbildung 25. Molekülstruktur von **7** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H1 und H1', sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1–C1 1.377(2), B1–C1 1.503(3), B1–C2 1.518(3), C2–O1 1.301(2), O1–K1 2.551(1), O1–K1' 2.704(1), $\Sigma(\angle B1) = 360.1(2)$, $\Sigma(\angle C2) = 360.0(2)$, $\angle(N1-C1-B1-C2) 177.4(2)$.

Analog dem Strukturmotiv in **6** zeigt die N1C1-Einheit des cAAC-Liganden in **7** eine nahezu planare Anordnung gegenüber der internen BCO-Einheit. Dieser Sachverhalt lässt auf einen Beitrag der N1C1-Einheit des Pyrrolidinrings zur Konjugation der π -Elektronendichte in **7** schließen. Diese Vermutung wird durch die N1–C1- und B1–C1-Bindungslängen von 1.377(2) bzw. 1.507(3) Å untermauert. Beide Abstände liegen in einem Bereich zwischen denen entsprechender Einfach- und Doppelbindungen.^[59] Folglich zeigt der C_4N -Fünfring ausgeprägte σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften, die von einem cAAC-Liganden zu erwarten wären. Während bei der Einelektronenreduktion von **4** zu **5** zunächst ein Verlust der Lewis-Basen-Funktionalität des Carbens beobachtet werden kann, wird diese durch eine weitere Einelektronenreduktion und anschließende Protonierung von N1/N1' zu **7** in Form eines protonierten cAAC regeneriert. Die Substituenten von B1 und C2 liegen in einer Ebene und sind mit einer Winkelsumme von 360° um ihre entsprechenden Zentralatome koordiniert. Die zugehörigen Bindungslängen des BCO-Fragments weisen ebenfalls partielle Mehrfachbindungen auf. Sowohl die B1–C2-Bindung mit einer Länge von 1.518(3) Å als auch der interatomare Abstand von Kohlenstoff und Sauerstoff innerhalb der Alkoxylatfunktion mit 1.301(2) Å liegen innerhalb des Bereichs, der typischerweise für entsprechende Einfach- und Doppelbindungen beobachtet wird.^[119,120] Im Vergleich zu den analogen Strukturmotiven in

Verbindung **6** sind die Bindungsordnungen der N1–C1- und B1–C2-Bindungen (**7**: 1.377(2) bzw. 1.518(3) Å; **6**: 1.326(2) bzw. 1.484(3) Å) verringert, die der C1–B1- und C2–O1-Bindungen (**7**: 1.503(3) bzw. 1.301(2) Å; **6**: 1.557(4) bzw. 1.343(3) Å) erhöht. Basierend auf den optimierten B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP-Strukturen fertigte Fantuzzi zusätzliche CASSCF-Rechnungen an, um die elektronische Struktur von **7** aufzuklären. Im Vergleich zu den entsprechenden Grenzorbitalen in **5** lässt sich für **7** ein signifikant größerer HOMO-LUMO-Abstand von 3.05 eV (**5**: 0.52 eV) feststellen. Die theoretischen Befunde beschreiben **7** als geschlossenschaliges Singulett, wodurch die diamagnetischen Eigenschaften von **7** bestätigt werden. HOMO und HOMO–1 der Verbindung liegen nahezu entartet vor und setzen sich aus den +,– bzw. +,+ Kombinationen der für die monomeren Einheiten ermittelten π -Fragmentorbitale zusammen. Das LUMO von Verbindung **7** beschreibt die antibindende Linearkombination der HOMO–1-Fragmentorbitale (Abbildung 26).

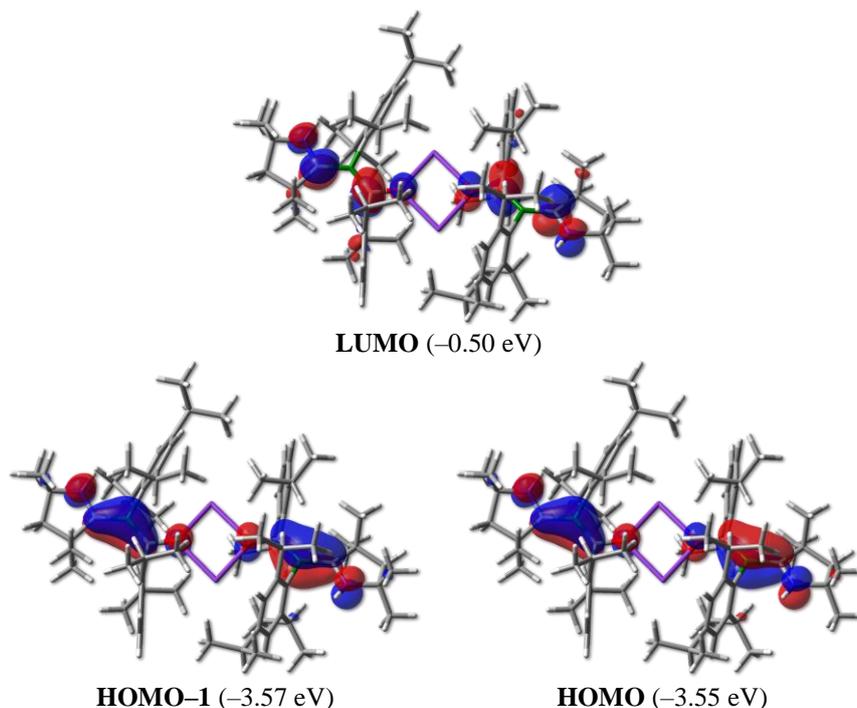


Abbildung 26. Ausgewählte CASSCF-Orbitale von **7** und deren relative energetische Lage.

Ähnlich der beiden Vorgängerverbindungen **5** und **6** zeigt auch **7** eine intensive Farbe sowohl im Festkörper als auch in Lösung, weshalb Verbindung **7** UV/Vis-spektroskopisch untersucht wurde. Dem erhaltenen Spektrum kann ein zu **5** und **6** vergleichbares Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 441$ nm entnommen werden. Die signifikanten Abweichungen in ihren Farben beruhen demnach nicht auf dem Absorptionsmaximum, sondern dem Wellenlängenbereich, über den die entsprechende Verbindung Absorptionen zeigt. Für **5** und **6** werden erheblich breitere Absorptionsbanden beobachtet (Abbildung 27).

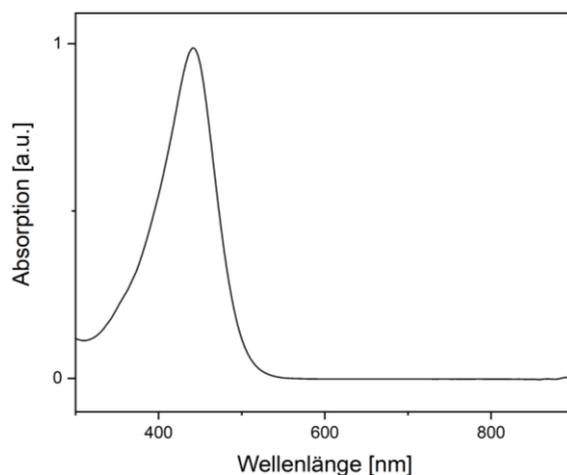


Abbildung 27. UV/Vis-Spektrum von **7** in THF mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 441$ nm.

In IR-spektroskopischen Analysen konnte sowohl die Streckschwingung der N–H-Bindung als auch eine weitere Schwingung im Bereich für elektronenreiche C–O-Mehrfachbindungen beobachtet werden. Erstere liegt mit $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3399 \text{ cm}^{-1}$ bei für Bindungen dieser Art typischen Wellenzahlen. Letztere zeigt mit einer charakteristischen IR-Bande bei $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1975 \text{ cm}^{-1}$ eine Valenzschwingung, die denen terminaler Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen ähnelt.^[146] Obwohl die Bindungslängen der Carbonylgruppe eine deutlich verringerte Bindungsordnung nahelegen und daher eine Schwingung bei niedrigeren Wellenzahlen vermutet werden könnte, entspricht die dem Fragment zugeordnete Streckschwingung eher einer partiellen C≡O-Dreifachbindung (Abbildung 28). Dafür spricht auch die in unmittelbarer Umgebung liegende C–O-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1945 \text{ cm}^{-1}$, welche für das analoge Fragment von Verbindung **4** ermittelt wurde (Abbildung 12).

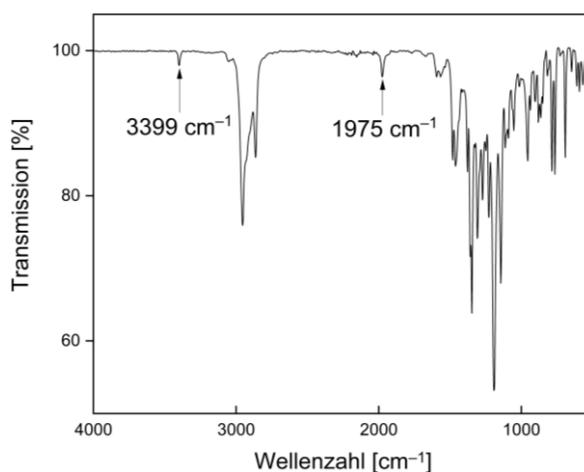
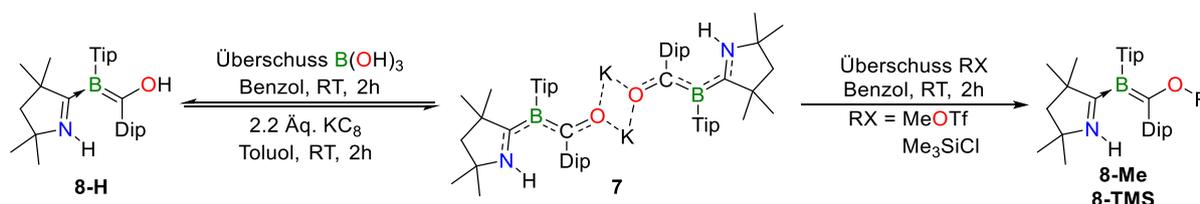


Abbildung 28. Festkörper-IR-Spektrum von **6** mit einer C=O-Streckschwingung bei $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1975 \text{ cm}^{-1}$ und einer N–H-Streckschwingung bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3399 \text{ cm}^{-1}$.

In weiteren Versuchen wurde Verbindung **7** mit einigen gängigen Elektrophilen auf ihre Folgechemie hin überprüft. Als geeignete Reagenzien erwiesen sich hierfür $B(OH)_3$, Methyltriflat und Chlortrimethylsilan. Die Umsetzungen verliefen bei allen drei eingesetzten Reaktanden selektiv und zeigten die ausschließliche Funktionalisierung der Alkoxyat-Gruppe (Schema 26).



Schema 26. Umsetzung von Verbindung **7** mit $B(OH)_3$, MeOTf und Me_3SiCl zu **8-H**, **8-Me** und **8-TMS**.

Bei allen Reaktionen konnte ein Farbumschlag von orange zu intensiv gelb beobachtet werden, für die Umsetzungen mit MeOTf und Me_3SiCl einhergehend mit dem Ausfallen des entsprechenden Salzes. Die Reversibilität der Protonierung von **7** zu **8-H** konnte durch Reduktion mit 2.2 Äquivalenten KC_8 gezeigt werden. Hierbei wurde nach etwa zwei Stunden die charakteristische Farbe von Verbindung **7** festgestellt, die nach erfolgter Aufarbeitung in einer Ausbeute von 61% isoliert wurde. Die Produkte **8-H**, **8-Me** und **8-TMS** fielen als gelbe Feststoffe an, für die sich moderate (**8-Me**: 52%) bis gute Ausbeuten (**8-TMS**: 85% und **8-H**: 90%) erzielen ließen. Alle drei Lewis-Basen-stabilisierten Alkylidenborane zeigen ^{11}B -NMR-Resonanzen im Bereich von $\delta(^{11}B) = 15.0 - 19.0$ (s) ppm, die nahezu identisch gegenüber der eingesetzten Vorstufe **7** ($\delta(^{11}B) = 15.0$ ppm) vorliegen. Zudem konnte ein charakteristisches Singulett für das stickstoffgebundene Wasserstoffatom in den entsprechenden 1H -NMR-Spektren der Verbindungen bei einer chemischen Verschiebung von ca. $\delta(^1H) = 5.50$ ppm beobachtet werden. Der Alkoholgruppe in **8-H** konnte ebenfalls ein Singulett mit einer Resonanz bei $\delta(^1H) = 5.85$ ppm zugeordnet werden, die denen in Konjugation stehender Hydroxygruppen in gängigen organischen Verbindungen ähnelt. Während sich das Alkylidenkohlenstoffatom (C2) der Verbindungen **8-H** und **8-TMS** nicht mittels $^1H,^{13}C\{^1H\}$ -HMBC-NMR-Spektroskopie detektieren ließ, konnte für **8-Me** eine Resonanz des quartären Kohlenstoffkerns bei $\delta(^{13}C\{^1H\}) = 175.5$ ppm festgestellt werden. Die Aufklärung der Strukturen von **8-H**, **8-Me** und **8-TMS** im Festkörper erfolgte durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle. Diese wurden von den drei Verbindungen durch Eindampfen einer gesättigten Lösung des entsprechenden Alkylidenborans in Pentan bei

–30 °C erhalten. Beim Vergleich der strukturellen Parameter zeichnen sich weitreichende Übereinstimmungen ab (Abbildung 29).

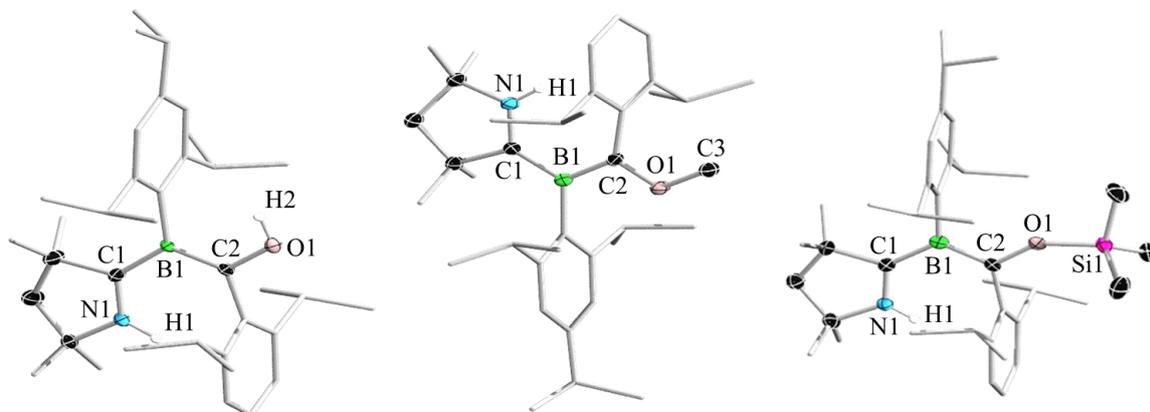


Abbildung 29. Molekülstrukturen von **8-H**, **8-Me** und **8-TMS** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H1 und H2 (**8-H**) und H1 (**8-Me**, **8-TMS**), sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für **8-H** (links): N1–C1 1.325(4), B1–C1 1.552(4), B1–C2 1.471(4), C2–O1 1.392(3), $\Sigma(\angle B1) = 360.0(3)$, $\Sigma(\angle C2) = 360.0(2)$; für **8-Me** (Mitte): N1–C1 1.336(2), B1–C1 1.546(2), B1–C2 1.484(2), C2–O1 1.386(2), O1–C3 1.432(2), $\Sigma(\angle B1) = 360.0(1)$, $\Sigma(\angle C2) = 360.0(1)$; für **8-TMS** (rechts): N1–C1 1.325(2), B1–C1 1.550(3), B1–C2 1.481(3), C2–O1 1.380(2), O1–Si1 1.641(1), $\Sigma(\angle B1) = 360.0(1)$, $\Sigma(\angle C2) = 360.0(1)$, $\angle(C2-O1-Si1) 145.4(1)$.

Aufgrund der Vergleichbarkeit im Rahmen der Messungengenauigkeit wird die Bindungssituation untereinander analoger Struktur motive lediglich anhand **8-H** erläutert. Gegenüber dem eingesetzten Kalium-verbrückten Dimer **7** liegt der C₄NH-Fünfring des cAAC-Liganden im Alkylidenboran **8-H** um 180° um die C1–B1-Bindungsachse gedreht vor, wodurch das N1C1B1C2-Gerüst eine *cis*-Konfiguration einnimmt. Wie in **7** sind die Ebenen des Liganden und der BCO-Einheit parallel zueinander ausgerichtet, während der Arylrest vermutlich aufgrund des sterischen Anspruchs nahezu orthogonal dazu steht. Eine Beteiligung der N1C1-Einheit am π -System kann anhand der relevanten Bindungslängen ausgeschlossen werden. Mit 1.325(4) Å ist der interatomare Abstand von N1 zu C1 ähnlich groß wie in typischen cAAC-stabilisierten Aryl(dihalogen)boranen, in denen das quartäre Boratom ebenfalls keine π -Wechselwirkungen mit seinem Liganden eingeht.^[59] Obwohl die C1–B1-Bindung mit einer Länge von 1.552(4) Å eine verkürzte Einfachbindung im Vergleich zu ähnlichen Verbindungen aufzuweisen scheint, liegen auch diesem Sachverhalt vermutlich sterische Effekte zugrunde. Da in einer Vielzahl an Boranaddukten, die durch einen cAAC-Liganden stabilisiert werden, das Stickstoffatom dieses Fünfrings mit einer räumlich anspruchsvollen Arylgruppe versehen ist, lässt sich für das analoge Fragment C₄NH in **8-H**

eine verringerte sterische Repulsion erwarten.^[29,59] Beim Übergang von **7** zu **8-H** verkürzt sich die B1–C2-Bindung um ca. 5 pm auf eine Länge von 1.471(4) Å (**7**: 1.518(3) Å), wodurch sie charakteristisch für eine lokalisierte kovalente Doppelbindung ist. Damit vergleichbare strukturelle Parameter lassen sich in Arbeiten von Berndt *et al.* finden, deren Diethylether-Addukt eines Alkylidenborans ähnliche Bindungslängen für die BC-Einheit aufzeigt (1.431(8) Å).^[147] Analog bereits beschriebener Systeme mit einer kovalenten B=C-Doppelbindung liegen sowohl B1 als auch C2 mit einer Winkelsumme von 360° trigonal planar koordiniert vor, wobei deren benachbarte Atome parallel zueinander ausgerichtet sind.^[119] Die C2–O1-Bindungslänge von 1.392(2) Å entspricht einer verkürzten Einfachbindung, die vergleichbar mit denen gängiger Vinylalkohole ist.^[148] Dem liegt eine Konjugation der π -Elektronen des Sauerstoffatoms mit der benachbarten B–C- π -Bindung zugrunde. Die Siloxangruppe in **8-TMS** weist einen für Bindungen dieser Art typischen aufgeweiteten Winkel der C2O1Si1-Einheit von 145.4(1)° auf, der sich durch eine Hyperkonjugation zwischen dem Sauerstoff- und Siliciumatom erklären lässt.^[99] Im Gegensatz zum ausgedehnten π -System der Ausgangsverbindung **7** wird bei den isolierten Alkylidenboranen demnach eine diskrete Bindungslängenalternanz festgestellt. Des Weiteren wurden die Element–H-Bindungen der drei Alkylidenborane mittels IR-Spektroskopie charakterisiert. Aufgrund vergleichbarer Schwingungsbanden ist lediglich **8-H** exemplarisch dargestellt (Abbildung 30).

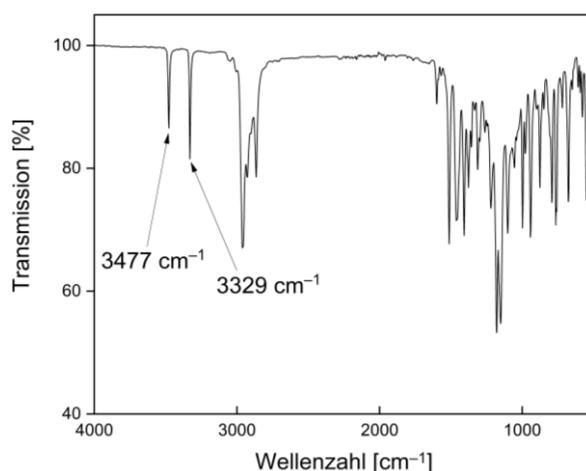


Abbildung 30. Festkörper-IR-Spektrum von Verbindungen **8-H** mit Streckschwingungen bei $\tilde{\nu}(\text{OH}) = 3477 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3329 \text{ cm}^{-1}$.

Die N–H-Valenzschwingungen der drei Verbindungen ließen sich in einem für Amine typischen Bereich bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) \approx 3350 \text{ cm}^{-1}$ (**8-Me**: $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3354 \text{ cm}^{-1}$; **8-TMS**:

$\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3336 \text{ cm}^{-1}$) detektieren. Die Anregung der O–H-Schwingung in **8-H** erfolgt bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu}(\text{OH}) = 3477 \text{ cm}^{-1}$, die sich mit der Vielzahl bereits IR-spektroskopisch analysierter organischer Alkohole vergleichen lässt. Üblicherweise sind Resonanzen derartiger Alkoholgruppen allerdings aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen verbreitert. Für **8-H** treten diese nicht auf, weshalb diese funktionelle Gruppe im entsprechenden IR-Spektrum eine scharfe Bande zeigt. Aus den strukturellen Parametern bereits ersichtlich, kann keine signifikante Schwingungsbande der C–O-Bindung zugeordnet werden. Um herauszufinden, welche Absorptionen die intensiv gelbe Farbe zur Folge haben, wurden die Verbindungen mittels UV/Vis-Spektroskopie analysiert. Alle drei Alkylidenborane zeigen ein zueinander vergleichbares Absorptionsmaximum bei ca. $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$. Im Gegensatz zu den Dimeren **5**, **6** und **7**, deren Absorption sich über einen breiten Wellenlängenbereich erstreckt, erscheinen die Banden der Alkylidenborane deutlich diskreter. Daraus erschließen sich auch die markanten farblichen Unterschiede, obwohl alle erhaltenen Verbindungen nahezu identische Absorptionsmaxima zeigen (Abbildung 31).

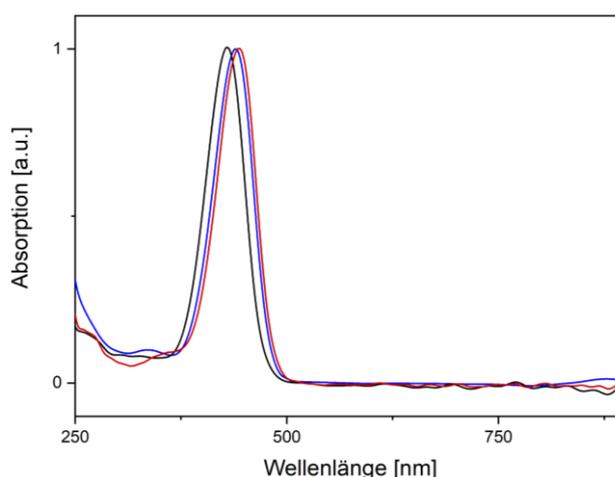
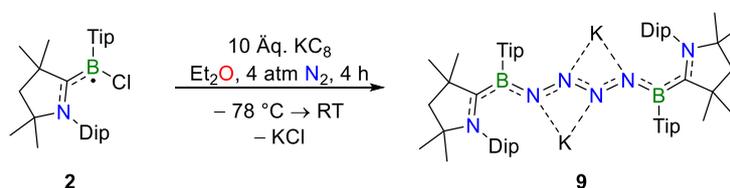


Abbildung 31. UV/Vis-Spektren der Verbindungen in THF: **8-H**, $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$ (schwarz); **8-Me**, $\lambda_{\text{max}} = 444 \text{ nm}$ (rot); **8-TMS**, $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$ (blau).

Zusammengefasst zeigen diese experimentellen und theoretischen Befunde die Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffatoms in **4**. Dabei fallen eindeutige Parallelen zu den Arbeiten von Fischer und Schrock auf, die verschiedene Übergangsmetallkomplexe durch nukleophile Addition in entsprechende Carbenkomplexe überführen konnten.^[25,26] Während bereits diverse Beispiele bekannt sind, die den metallomimetischen Charakter von Borylenen beschreiben, sind die Analogien niedervalenter Übergangsmetall- und Hauptgruppenverbindungen wesentlich weitreichender als bislang vermutet.

2.3 FIXIERUNG UND VERKETTUNG VON DISTICKSTOFF

Die chemische Verwertung von N_2 ist ein essentieller Prozess, der nur durch ein empfindliches Zusammenspiel besetzter und unbesetzter Orbitale sowie harsche Bedingungen zu erzielen ist.^[149] Aufgrund der räumlichen und energetischen Nähe geeigneter Orbitale sind Übergangsmetallkomplexe für diesen Prozess prädestiniert. Verbindungen, die sich lediglich aus Hauptgruppenelementen zusammensetzen, verfügen über deutlich weniger energetisch zugängliche Orbitale und eignen sich in der Regel nicht dazu, das überaus inerte N_2 -Molekül zu binden. Eines der wenigen Hauptgruppen-Systeme, das trotzdem einen nasschemischen Zugang zu N_2 -aktivierten Produkten ermöglicht, wurde von Braunschweig *et al.* im Jahr 2018 beschrieben.^[73] Ähnlich dem in Kapitel 2.2 vorgestellten Borylen **4**, wird dabei ein transientes zweifach substituiertes Borylen unter reduktiven Bedingungen freigesetzt und koordiniert anschließend N_2 . Aus dieser Umsetzung ließ sich eine Spezies isolieren, deren zwei niedervalente Borzentren jeweils ein Stickstoffatom endständig koordinieren und ein bereits aus der Übergangsmetallchemie bekanntes Strukturmotiv ausbilden.^[150] Die Vermutung auch andere, bereits für Übergangsmetall- N_2 -Komplexe etablierte Bindungsmodi könnten durch Variation der elektronischen und sterischen Parameter des borgebundenen Substituenten zugänglich sein, liegt nahe. Als Hauptziel wurde die selektive Synthese einer terminalen BN_2 -Spezies ins Auge gefasst. Dazu wurde von Borylradikal **2** ausgegangen, um die Anlagerung eines zweiten Borylens durch sterische Repulsion zu unterbinden. Die Umsetzung von **2** erfolgte nach literaturbekanntem Vorbild, lieferte jedoch anstatt des angestrebten Komplexes dessen reduktiv induziertes Homokupplungsprodukt **9**. Während sich Toluol als ein geeignetes Lösungsmittel für die Darstellung der N_2 -verbrückten Verbindung **XLVII** erwies, konnten sowohl die Reaktionszeit als auch die Selektivität der Synthese von **9** durch die Verwendung von Diethylether optimiert werden (Schema 27).



Schema 27. Reduktion von Borylradikal **2** mit KC_8 unter 4 atm N_2 zu N_4 -Komplex **9**.

Obwohl sich die Synthesen von **XLVII** und **9** nur geringfügig voneinander unterscheiden, blieb die Bildung einer zu **XLVII** analogen Tip-substituierten Verbindung vollständig aus. Dieser Sachverhalt deutete sich bereits in den beobachteten Farbumschlägen an. Wohingegen die Entstehung der neutralen Spezies **XLVI** mit einem charakteristischen Magenta gekennzeichnet

ist und erst durch erneute Reduktion der tiefblaue Dikaliumkomplex **XLVII** entsteht, erfolgt bei der Reaktion zu **9** lediglich ein Farbumschlag von Rot nach Blau. Nach Aufarbeitung konnte Verbindung **9** analysenrein in einer Ausbeute von 50% als dunkelblauer Feststoff isoliert werden. Der Tetrazenidkomplex **9** ist in Lösung nicht unbegrenzt beständig und zersetzt sich mit der Zeit unter gänzlicher Abspaltung der fixierten N₄-Kette zum C–H-Aktivierungsprodukt **3**. Zusätzlich zeigen zunächst bei Raumtemperatur durchgeführte ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen stark verbreiterte Resonanzen der Wasserstoffkerne. Aufgrund seiner Instabilität und der Signalverbreiterungen bei Raumtemperatur erfolgten weitere NMR-spektroskopische Analysen bei –70 °C in d₈-Toluol. Die für **9** ermittelte ¹¹B-NMR-Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 27.9$ ppm liegt in einem ähnlichen Bereich wie bei **XLVII** ($\delta(^{11}\text{B}) = 31.2$ ppm), wenn auch geringfügig hochfeldverschoben. Durch zweidimensionale ¹H,¹³C{¹H}-HMBC-Korrelationspektroskopie konnte eine für quartäre Carbenkohlenstoffatome stark hochfeldverschobene Resonanz bei $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 157.8$ ppm nachgewiesen werden. In zu **9** vergleichbaren Systemen, wie beispielsweise Borylen **4** oder Dimer **7**, weist dieser Kern eine Verschiebung von ungefähr $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 200.0$ ppm auf. Die Anzahl der in den ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren vorhandenen Resonanzen weisen auf eine symmetrische Koordination der beiden niedervalenten Borzentren an die endständigen Stickstoffatome der N₄-Kette hin. Eine Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle, die aus einer gesättigten Lösung von **9** in Hexan bei –30 °C erhalten werden konnten, bestätigte diese Annahme (Abbildung 32).

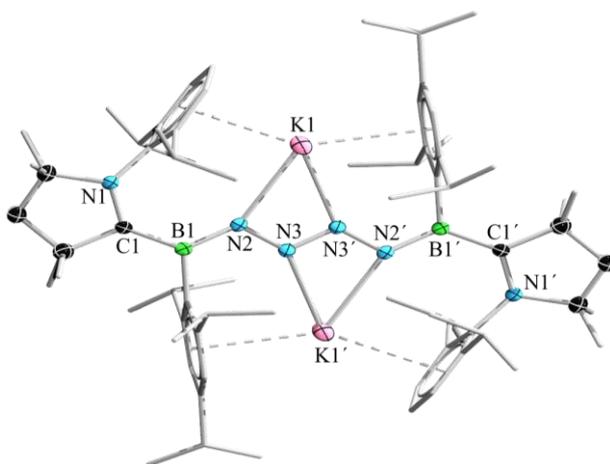


Abbildung 32. Molekülstruktur von **9** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1–C1 1.408(2), B1–C1 1.526(3), B1–N2 1.442(2), N2–N3 1.349(2), N3–N3' 1.335(2), N3–K1' 2.633(1), N2–K1 2.793(1), $\Sigma(\angle\text{B1}) = 360.1(1)$.

Analog den strukturell verwandten Reduktionsprodukten des im vorherigen Kapitel vorgestellten Borylencarbonyls **4** koordinieren die beiden Kaliumatome symmetrisch an das zentrale N₄-Fragment. Diese werden durch π -Arylwechselwirkungen von je einem benachbarten Tip- und Dip-Substituenten pro Kaliumatom stabilisiert und damit zusätzlich innerhalb der Ebene der Molekülstruktur fixiert. Für die N₂-verbrückten Vertreter zeigen die Kationen lediglich eine η^6 -Koordination zu einer Arylgruppe, weswegen die Borylzentren die Azabrücke unsymmetrisch umgeben.^[73] Dieser strukturelle Unterschied lässt sich auf den um zwei Stickstoffatome vergrößerten Raum innerhalb der beiden niedervalenten Borzentren in **9** zurückführen. Aus diesem erschließt sich auch die vollständige Planarität des [N1C1B1N2N3]₂-Gerüsts, die damit bereits eine Konjugation der π -Elektronendichte über dieses Molekülfragment andeutet. Erwartungsgemäß zeigen die N1–C1- und C1–B1-Bindungslängen von 1.408(2) bzw. 1.526(3) Å strukturelle Eigenschaften, die sich in einen Bereich zwischen denen bekannter Einfach- und Doppelbindungen einordnen lassen.^[151] Das analoge Motiv in **XLVII** zeigt eine um ca. 3 pm längere N1–C1- (1.444(3) Å) und um 5 pm kürzere C1–B1-Bindung (1.470(4) Å). Angesichts der bereits erwähnten Abweichung in Bezug auf die Symmetrie der Systeme, zeichnen sich hierin auch deutliche Unterschiede der elektronischen Parameter ab. Während die betrachteten Bindungen in **XLVII** eine relativ hohe Elektronendichte auf der entsprechenden C1–B1-Bindung vermuten lassen, kann eine vergleichsweise hohe Delokalisierung über die NCB-Einheit in **9** angenommen werden. Ein ähnlicher Trend wird beim Vergleich der B1–N2-Bindungen von **XLVII** zu **9** festgestellt. Im Tetrazenid **9** zeigt diese Bindung mit einer Länge von 1.442(2) Å erneut partiellen Mehrfachbindungscharakter und damit eine Bindungsordnung zwischen eins und zwei.^[152,153] Demgegenüber besitzt die analoge Bindung in **XLVII** kaum π -Anteile und dementsprechend einen weniger stark ausgeprägten Mehrfachbindungscharakter. Der hohe Grad an Konjugation in **9** wird weiterhin durch die Bindungslängen der N₄-Einheit demonstriert, die untereinander lediglich Abweichungen zeigen, die innerhalb der Messungenauigkeiten liegen. Der Mittelwert der interatomaren Abstände von 1.342 Å kann zwischen denen der Referenzverbindungen Azobenzol (1.237 Å) und Hydrazin (1.46 Å) eingeordnet werden.^[154,155] Demzufolge erstreckt sich das π -Gerüst über alle zehn Atome des internen (NCBNN)₂-Fragments. Die π -Akzeptoreigenschaften des Liganden erweisen sich für diesen Grad an Delokalisierung essentiell. Beispielsweise konnten Zhou und Mitarbeiter im Jahr 2018 zwar eine reduktive Kupplung von Diazomethanderivaten durchführen, deren Strukturen der von **9** gleichen, die jedoch eine größere Bindungslängenalternanz innerhalb des N₄-Zentrums zeigen.^[156] Ähnliche

Bindungslängen für alle N–N-Einheiten in einer Viererkette, stellten Chirik *et al.* bei einem Eisentetrazenkomplex fest. Diesem homoleptisch koordinierten N₄-Fragment wurde jedoch nicht die hohe Molekülsymmetrie wie bei **9** nachgewiesen.^[157] Verbindung **9** weist ein ausgedehntes chromophores System und eine damit einhergehende tiefblaue Farbe auf. Daher wurden in UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen die zugrunde liegenden Absorptionen ermittelt (Abbildung 33).

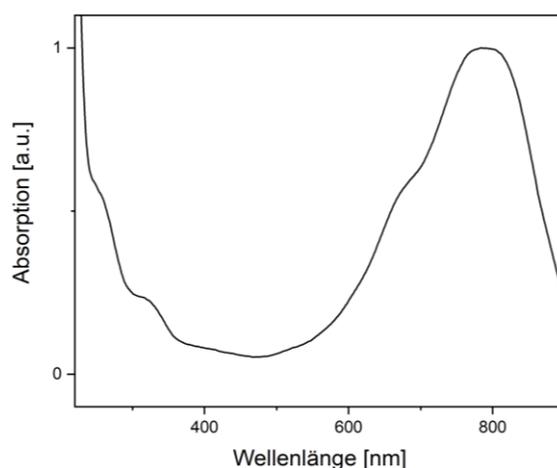
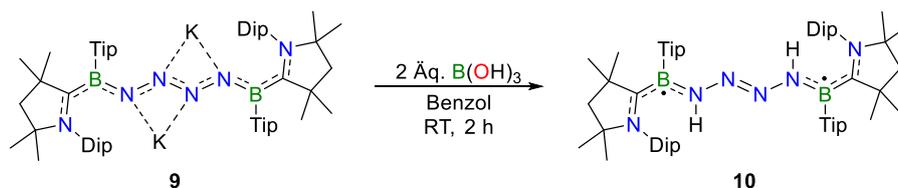


Abbildung 33. UV/Vis-Spektrum von **9** in THF mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 787$ nm.

Das qualitative UV/Vis-Spektrum zeigt eine breite Bande, die sich von $\lambda = 600$ nm bis zum nahen Infrarotbereich erstreckt und ein Plateau-ähnliches Absorptionsmaximum bei ca. $\lambda_{\text{max}} = 787$ nm aufweist. Damit liegt sie gegenüber **XLVII** ($\lambda_{\text{max}} = 762$ nm) um ca. 20 nm bathochrom verschoben vor und folgt konzeptionell der Farbtheorie von Witt, die eine Rotverschiebung bei Verlängerung des farbgebenden Chromophors vorsieht.^[158]

Anlehnend an die von Braunschweig *et al.* durchgeführte Protonierung des zweifach anionischen N₂-Komplex **XLVII** wurde **9** ebenfalls mit geeigneten Reagenzien auf seine Basizität hin untersucht. Obwohl eine Umsetzung auch mit destilliertem Wasser stattfand, konnte, wie in den bereits vorgestellten Reaktionen der beiden vorangegangenen Kapitel, eine selektivere Synthese durch die Verwendung von Borsäure erzielt werden. Bei Verbindung **9** tritt die ausschließliche Protonierung der N₄-Kette auf (Schema 28).



Schema 28. Umsetzung von **9** mit B(OH)₃ zu Tetrazen **10**.

Etwa fünf Minuten nach Zugabe des Lösungsmittels tritt zunächst eine Farbintensivierung der Reaktionslösung auf, wobei diese fast schwarz erscheint. Nach weiteren zehn Minuten erfolgte ein Farbumschlag von schwarz nach türkis-blau, der die Bildung des protonierten Tetrazens **10** signalisiert. Nach der anschließenden Aufarbeitung konnte das Produkt als ein analysenreiner, blauer Feststoff in einer Ausbeute von 75% isoliert werden. In darauffolgenden NMR-spektroskopischen Untersuchungen stellte sich Verbindung **10** als nicht-NMR-aktive Spezies heraus, weswegen weitere Analysen mittels ESR-Spektroskopie durchgeführt wurden. Das ESR-Spektrum einer Lösung von **10** in Toluol bei Raumtemperatur bestätigt den paramagnetischen Charakter der Verbindung und zeigt eine breite Linie mit einem g_{iso} -Wert von 2.003 (Abbildung 34).

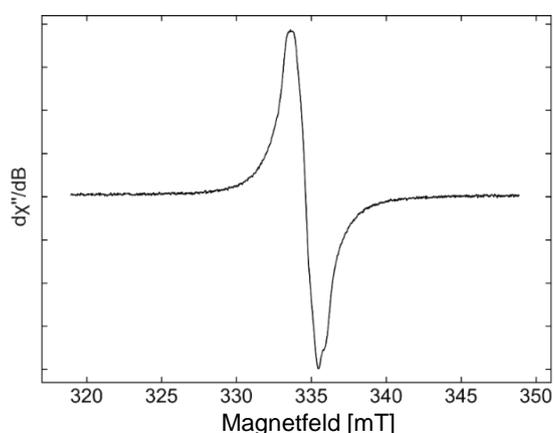


Abbildung 34. Continuous-wave (CW) X-Band ESR-Spektrum von **10** in Toluol bei Raumtemperatur. Das Spektrum besteht aus einer breiten Linie mit einem g_{iso} -Wert von 2.003. Experimentelle Parameter: Mikrowellenfrequenz = 9.38 GHz, Modulationsfrequenz = 100 kHz, Modulationsamplitude = 1 G, Mikrowellenstärke = 0.63 W, Konversionszeit = 20 ms, 2 Scans.

Die Protonierung von **9** zu **10** verläuft analog zu der des N_2 -Kongeners **XLVII**, weswegen für die neu gebildete Spezies ein System mit zwei ungepaarten Elektronen vermutet wurde. In einem solchen biradikaloiden System sollten aufgrund der räumlichen Nähe Wechselwirkungen der Spinzentren auftreten. In weiterführenden ESR-spektroskopischen Analysen in einem Temperaturbereich von 230 bis 290 K wurde Verbindung **10** daher auf diesen Effekt hin überprüft. Wie erwartet kann bei Messungen in Schritten von zunächst 10 K und dann 20 K eine graduelle Steigerung der Signalintensität beobachtet werden (Abbildung 35, links). Tetrazen **10** liegt folglich im elektronischen Grundzustand als Singulett vor. In energetischer Nähe dazu befindet sich ein thermisch zugänglicher Triplettzustand. Zusätzlich wird dieses Verhalten beim Betrachten der doppelt-integrierten

ESR-Signalintensität im Vergleich zu der Bleaney-Bowers Gleichung deutlich, woraus sich für **10** eine Singulett-Triplett-Lücke von $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ableiten lässt (Abbildung 35, rechts).

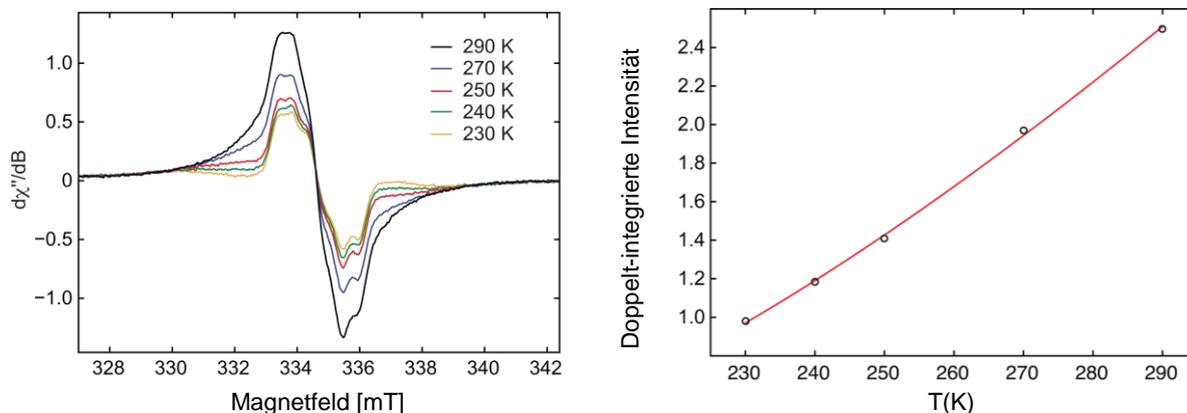


Abbildung 35. ESR-Spektren von **10** in Toluol bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 230 und 290 K (links) und Temperaturabhängigkeit der doppelintegrierten ESR-Intensität (rechts). Die durchgängige rote Linie entspricht dem besten Fit zur Bleaney-Bowers Gleichung.

Die Konstitution von **10** im Festkörper konnte mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Hierfür geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **10** in Pentan erhalten werden. Die Molekülstruktur des erhaltenen Tetrazens zeigt eine zu **9** vergleichbare Anordnung des Kernfragments. Gegenüber der zweifach anionischen Verbindung **9** fällt jedoch ein geringerer Winkel des Dip-Substituenten zur N_4 -Kette auf, der zum Teil auf den Austausch der Kaliumionen mit Wasserstoff zurückzuführen ist (Abbildung 36).

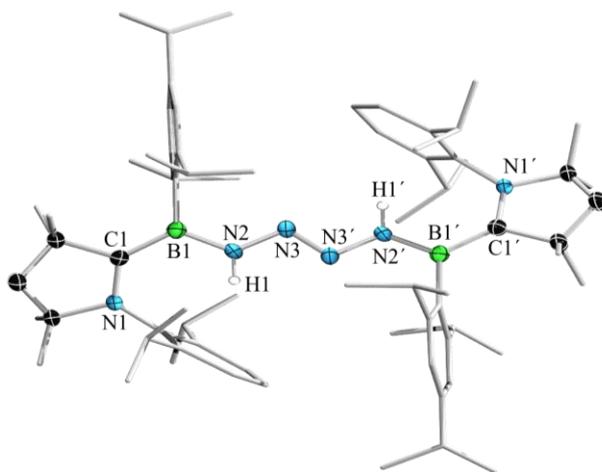


Abbildung 36. Molekülstruktur von **10** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H1 und H1', sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): N1–C1 1.383(2), B1–C1 1.536(3), B1–N2 1.431(3), N2–N3 1.366(2), N3–N3' 1.281(2), $\Sigma(\angle B1) = 360.0(2)$, $\angle(N1-C1-B1-N2) 12.1(2)$.

Außerdem wird eine Verdrehung des C₄N-Gerüsts der Liganden in **10** um 12.1(2)° gegenüber der B–N₄–B-Ebene beobachtet. Vermutlich sind die zwei η⁶-Wechselwirkungen der Tip- und Dip-Substituenten zu den Kaliumatomen ausschlaggebend für das vollständig planare System der Verbindung **9**. Die Auslenkung der Liganden beim Übergang von **9** zum protonierten Vertreter **10** sind demnach auf den Verlust dieser stabilisierenden π-Aryl-Interaktionen zurückzuführen, woraufhin die sterische Repulsion der Substituenten den dominierenden Einfluss ausübt. Zusätzlich dazu finden sich auch einige Unterschiede beim Vergleich der Bindungslängen von Tetrazen **10** und der Ausgangsverbindung **9**. Die N1–C1-Bindung liegt mit einer Länge von 1.383(2) Å gegenüber dem analogen Strukturmotiv in **9** (1.408(2) Å) geringfügig kontrahiert vor. Wie für cAAC-Liganden üblich, zeigt der interatomare Abstand zwischen C1 und B1 einen entgegengesetzten Effekt und ist leicht auf 1.536(3) Å vergrößert. Vergleichbare Systeme, bei denen ein ungepaartes Elektron über das NCB-π-Gerüst delokalisiert vorliegt, zeigen einen ähnlichen partiellen Mehrfachbindungscharakter dieses Fragments.^[59] Ein weiteres Charakteristikum solcher Verbindungen ist das trigonal planar koordinierte Borzentrum, wie es auch für B1 durch dessen Winkelsumme von 360° festgestellt werden kann. Die B1–N2-Bindung in **9** (1.442(2) Å) kontrahiert im Verlauf der Protonierung geringfügig zu einer Länge von 1.431(3) Å in **10**. Diese lässt sich in einen Bereich zwischen bekannten Einfach- und Doppelbindungen einordnen.^[152,153] Dem Verlauf alternierender Bindungskontraktionen und -aufweitungen entsprechend vergrößert sich der interatomare Abstand von N2 zu N3 ebenfalls um einen geringen Betrag auf 1.366(2) Å (**9**: 1.349(2) Å). Während die bislang betrachteten Bindungslängen nur wenig durch die Protonierung beeinflusst werden, zeigt die interne N–N-Bindung einen signifikant anderen Bindungsmodus im Vergleich zu Verbindung **9**. Ursprünglich konnte im Dikaliumkomplex **9** für N3–N3' ebenfalls ein partieller Mehrfachbindungscharakter (1.335(2) Å) festgestellt werden. Dem gegenüber zeigt die um ca. 5 pm verkürzte Bindungslänge von 1.281(2) Å des analogen Fragments in **10** deutliche Züge einer lokalisierten Doppelbindung. Die strukturellen Parameter der N₄-Kette ähneln denen bekannter organischer Tetrazene. So zeigen zwei Referenzverbindungen der Arbeitsgruppen um Nelsen und Janas ebenfalls eine (*E*)-Konfiguration des zentralen N₄-Gerüsts.^[159,160] Weitere Gemeinsamkeiten sind in den Bindungslängen der Tetrazene gegenüber Verbindung **10** zu finden. Für das im Jahr 2016 von Janas *et al.* vorgestellte (*E*)-1,4-Dimethyl-1,4-diphenyltetraaz-2-en zeigen die endständigen N–N-Bindungen (1.364(3) Å) eine identische Länge wie die N2–N3-Bindungen in **10**. Obwohl gängigen Bindungen dieser Art eher ein partieller Mehrfachbindungscharakter zugeschrieben

wird, liegen auch die Einfachbindungen in diesen Tetrazenstrukturtypen aufgrund ihrer Konjugation verkürzt vor.^[154,155] Außerdem gleichen sich auch die Bindungslängen der internen N₂-Einheit beider Verbindungen, wodurch die initiale Vermutung, es bestehe eine lokalisierte Doppelbindung in diesem Fragment von **10**, bestätigt wird. In Analogie des Tetrazens **10** mit verwandten organischen Verbindungen zeigt das N₄-Gerüst eine Bindungslängenalternanz zwischen lokalisierten N–N-Einfach- und -Doppelbindungen. Zuzüglich der ESR-spektroskopischen Untersuchungen weisen auch die strukturellen Parameter von **10** auf eine Verteilung der Spindichte auf je ein NCB-Fragment hin. Aufgrund ihrer interessanten Eigenschaften wurden sowohl **10** als auch **9** in weiterführenden quantenmechanischen Studien näher betrachtet. Die von Schweizer aus dem Arbeitskreis Holthausen durchgeführten Rechnungen konnten trotz der signifikanten Unterschiede im chemischen, strukturellen und magnetischen Verhalten beider Verbindungen weitreichende Übereinstimmungen in beiden Komplexen aufdecken. Die angefertigten Rechnungen weisen eine aus den strukturellen Parametern ableitbare erhebliche Delokalisierung über das gesamte π -Orbitalgerüst nach. Mittels *fractional occupation number weighted electron density* (FOD)^[161]-Modellen, berechnet auf geschlossenschalige Singulett M06L^[162,163]-D3^[131]/6-311G(d,p)^[164]-Strukturen, konnte dieser Sachverhalt näher beleuchtet werden. Darin bestätigen sich starke, nicht dynamische Korrelationseffekte, welche die elektronischen Strukturen von **9** und **10** dominieren. Diese sog. heißen (stark korrelierten) Elektronendichten sind über das gesamte π -Orbitalgerüst delokalisiert (Abbildung 37).

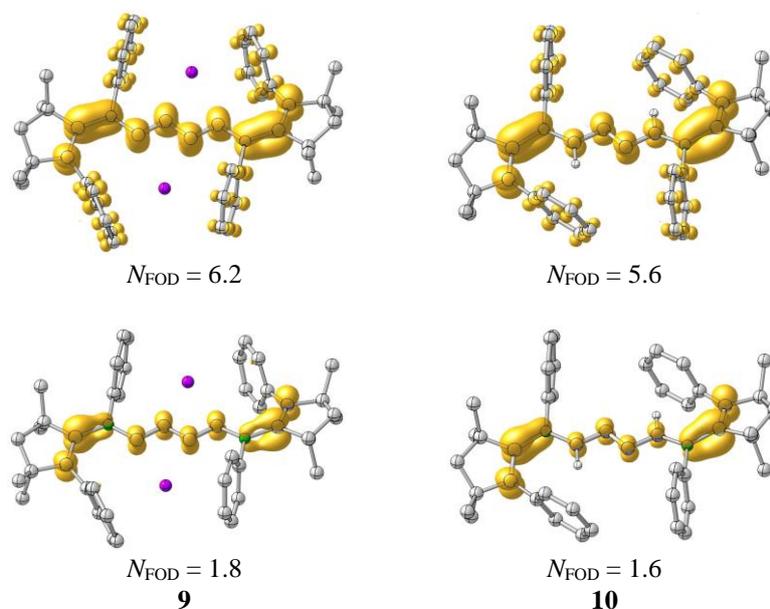


Abbildung 37. ρ^{FOD} -Darstellungen und N_{FOD} -Werte (M062X/def2-TZVPP^[165] bei $T_{\text{el}} = 15600$ K) für **9** und **10**. Diese repräsentieren stark korrelierte Elektronendichten (Isokonturoberflächen bei 0.005 e a_0^{-3} ; *i*Pr-Gruppen nicht dargestellt) (oben); ρ^{FOD} -Darstellungen und N_{FOD} -Werte erhalten aus TPSS/def2-TZVP-Rechnungen von **9** und **10** ($T_{\text{el}} = 5000$ K, Isokonturoberflächen bei 0.005 e a_0^{-3} ; *i*Pr-Gruppen nicht dargestellt) (unten).

Gemäß CASSCF(2,2)/DLPNO-NEVPT2^[124-126,166]/def2-TZVPP-Rechnungen basierend auf den geschlossenschaligen Singulett M06L-D3/6-311G(d,p)-Geometrien liegen beide Verbindungen im energetischen Grundzustand als biradikaloides Singulett vor. Gegenüber dem zugehörigen Triplettzustand sind diese um $3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ für **9**, und $0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ für **10**, stabiler. Aufgrund des biradikaloiden Charakters wurden die Rechnungen mit unbeschränkter DFT innerhalb des symmetriegebrochenen Formalismus (BS)^[167] wiederholt. Basierend auf den gleichen Strukturen konnte mit dieser Methode eine vertikale Singulett-Triplett-Aufspaltung von 6.8 und $1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ für **9** und **10** festgestellt werden, was gut mit den bereits erhaltenen Daten übereinstimmt. Diese theoretischen Befunde decken sich mit den empirisch ermittelten Daten aus ESR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Während sich **9** als NMR-aktive Spezies erwies, sind für **10** aufgrund seines paramagnetischen Charakters keine aussagekräftigen chemischen Verschiebungen zuzuordnen. Jedoch treten auch für Dikaliumkomplex **9** bei Raumtemperatur signifikante Signalverbreiterungen sowohl im ^1H - als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf. Erfolgen NMR-spektroskopische Experimente bei -70 °C, können deutlich schärfere Resonanzen beobachtet werden, was einem thermisch zugänglichen Triplettzustand und einer, im Verhältnis zu **10**, größeren energetischen Separierung zum Singulettgrundzustand entspricht. Weitere experimentelle Hinweise mittels ESR-Spektroskopie konnten aufgrund der Instabilität von **9** nicht erbracht werden. Der

zumindest für **10** bestätigte biradikaloiden Charakter verdeutlicht sich beim Betrachten der Grenzorbitale des Systems (Abbildung 38).

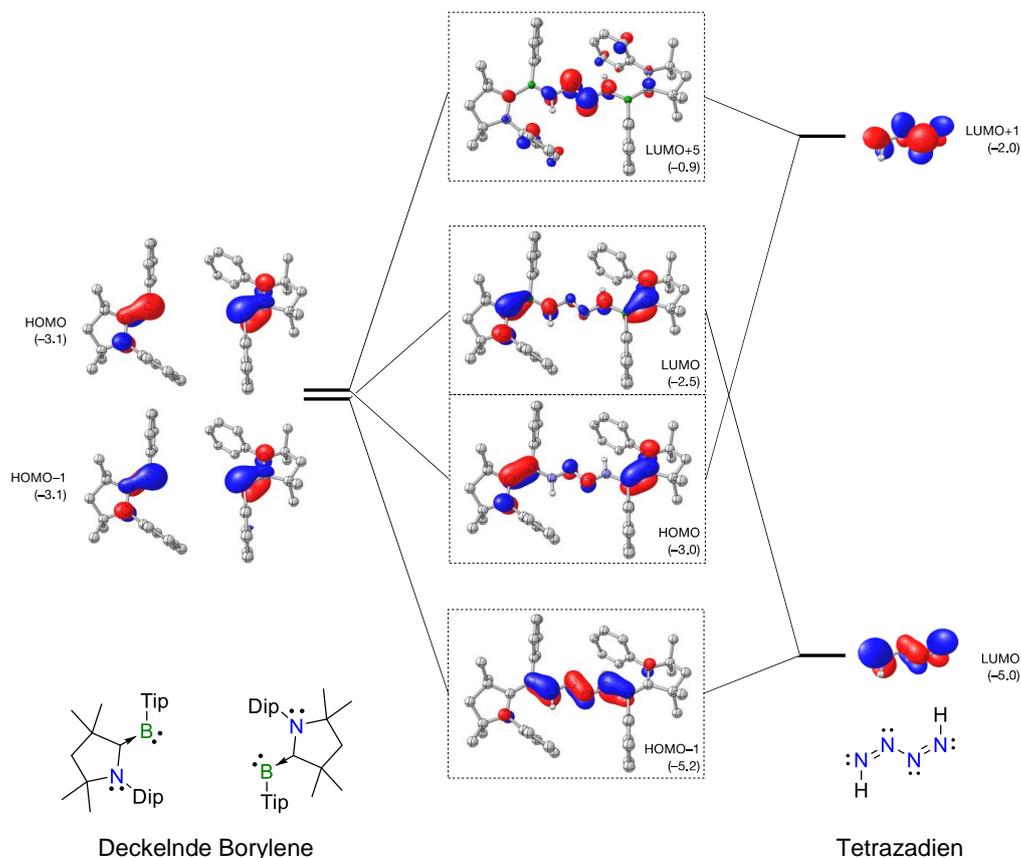


Abbildung 38. Ausgewählte Grenzorbitale von **10** veranschaulichen die nahezu entarteten HOMO und LUMO Orbitale, die für den biradikaloiden Charakter ausschlaggebend sind (M06L/6-311G(d,p)-Ergebnisse, Isokonturoberflächen bei ± 0.05 au; *i*Pr-Gruppen nicht dargestellt).

Eine lineare Kombination der beiden Borylenfragment-HOMOs führt zu einem Paar entarteter Orbitale, die beide doppelt besetzt und von geeigneter Symmetrie sind, um mit dem LUMO und dem LUMO+1 des Tetrazadienfragments in Wechselwirkung zu treten. Aufgrund der erheblichen energetischen Unterschiede der teilnehmenden Fragmentorbitale sind diese Wechselwirkungen jedoch schwach und die daraus resultierende Aufspaltung der Molekülorbitale entsprechend klein. Dadurch wird die Entartung der umschließenden Borylene in **4** nur geringfügig aufgehoben und das nahezu entartete Orbitalpaar lediglich mit zwei Elektronen besetzt. Die verbliebenen Elektronen populieren stattdessen gepaart das HOMO-1, welches durch den Anteil des energetisch tiefliegenden LUMOs des Tetrazadiens dominiert wird. Der Knotenpunktstruktur entsprechend erfolgt formal ein Elektronentransfer von der Boryleneinheit auf das Tetrazadien-Kernstück und schwächt somit die terminalen N-N-Bindungen, während die zentrale N-N-Bindung gestärkt wird. Diese Erkenntnisse sind

im Einklang mit den strukturellen Daten von **10** und werden zusätzlich durch die berechneten Wiberg-Bond-Indizes (WBI) und atomaren Ladungen, erhalten aus der *natural population analysis* (NPA), bestätigt (Abbildung 39).

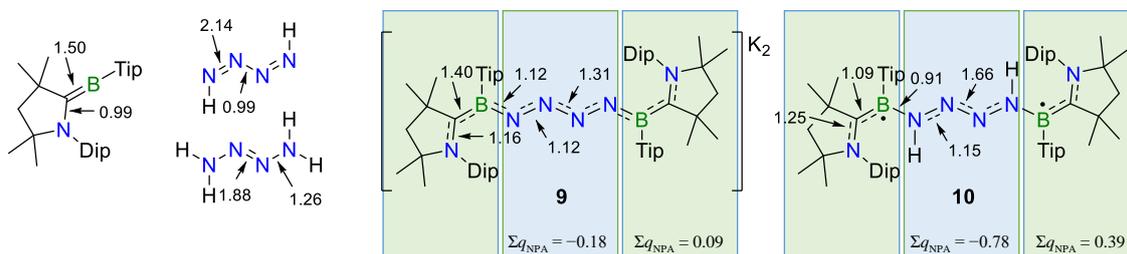


Abbildung 39. Lewis-Resonanzstrukturen von Intermediat **Tip-1**, N_4H_2 , N_4H_4 , **9** und **10** mit ausgewählten Wiberg-Bond-Indizes (schwarze Pfeile) und Fragment-NPA-Ladungen. Wellenfunktionen wurden von BS UM062X-D3/6-311++G(2d,2p)//UM06L-D3/6-311G(d,p)-Rechnungen erhalten.

Gegenüber den neutralen Bestandteilen **Tip-1** und N_4H_2 wird durch die NPA für **10** ein Nettoelektronentransfer von $0.39 e^-$ jedes Borylenfragments auf die zentrale N_4H_2 -Einheit beschrieben. Der WBI für die zentrale N–N-Bindung in **10** von 1.66 deutet auf den bereits vermuteten lokalisierten Doppelbindungscharakter hin. Ein Vergleich mit dem Referenzwert der organischen Stammverbindung $H_2N-N=N-NH_2$ von 1.88 zeigt eine gute Übereinstimmung. Zusätzlich ähneln sich auch die WBI der Bindungen zwischen den endständigen Stickstoffatomen von 1.15 (**10**) und 1.26 (N_4H_4). In Folge der Koordination des Borylens **Tip-1** an das N_4H_2 -Fragment und dem damit verbundenen Elektronentransfer ausgehend von **Tip-1** erfolgt demnach eine signifikante Schwächung der externen Mehrfach- und eine Stärkung der internen Einfachbindung der N_4 -Kette. Während in der Struktur von **10** im Festkörper für die B1–N2-Bindung (1.431(3) Å) zumindest anteilige π -Interaktionen angenommen werden können, zeigt deren WBI mit 0.91 eine kovalente σ -Bindung an. Obwohl in **9** eine ähnliche Bindungssituation durch die WBI beschrieben wird, findet sich in diesem System eine größere π -Delokalisierung und ein dementsprechend verringerter Nettoelektronentransfer von $0.18 e^-$ auf das N_4K_2 -Kernstück. Aus diesem Sachverhalt erschließt sich auch die im Vergleich zu **10** schwächere interne N–N-Bindung. Die für die NCB-Einheit des Borylens ermittelten Werte beider Vertreter **9** und **10** spiegeln ein hohes Maß an Delokalisierung wider, die auf die Spindichte der ungepaarten Elektronen zurückgeführt werden kann. Weiterführende Rechnungen der Spindichtenverteilungen auf dem UM062X/def2-TZVPP^[161]-Niveau und der zugehörigen atomaren Spinpopulationen mittels

NPA bestätigen einen deutlich größeren Beitrag, der vom NCB-Fragment am Spinsystem ausgeht (Abbildung 40).

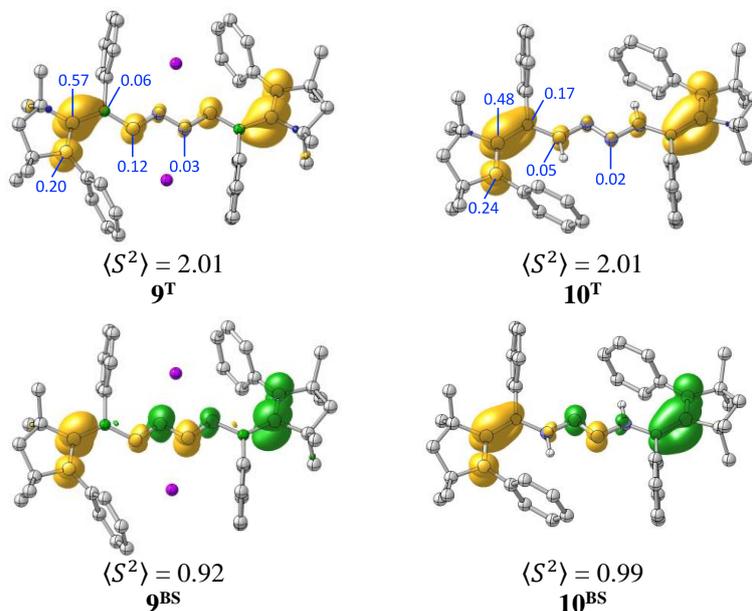


Abbildung 40. Spindichteverteilung der Triplets (oben) und symmetriegebrochenen Singulets (unten) berechnet auf UM062X/def2-TZVPP-Niveau für **9** und **10**; NPA atomare Spinpopulationen der Triplets in blau (α -Spin: gelb, β -Spin: grün; Isokonturoberflächen bei 0.005 e a_0^{-3} , *i*Pr-Gruppen nicht dargestellt; UM06L-D3/6-311G(d,p) optimierte symmetriegebrochene Singulett- und Triplettstrukturen).

In zusätzlich durchgeführten IR-spektroskopischen Untersuchungen wurde geprüft, ob eine Schwingungsbande in dem für N–H-Bindungen typischen Bereich beobachtet werden kann. Neben einer geringen Verunreinigung im Wellenzahlbereich über 3000 cm^{-1} lässt sich die markante N–H-Streckschwingung von **10** bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3315 \text{ cm}^{-1}$ detektieren (Abbildung 41).

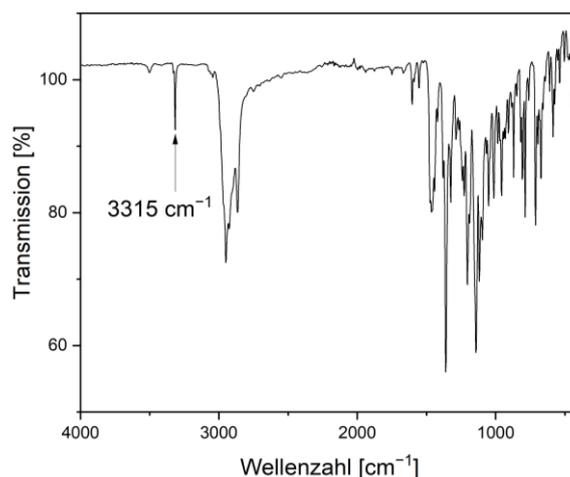


Abbildung 41. Festkörper-IR-Spektrum von **10** mit einer N–H-Streckschwingung bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3315 \text{ cm}^{-1}$.

Die tiefblaue Farbe des erhaltenen Tetrazens **10** regten zudem weiterführende UV/Vis-spektroskopische Analysen an. Messungen einer Lösung von **10** in THF konnten ein

überaus komplexes Absorptionsverhalten aufdecken. Neben zahlreichen Banden im nahen UV-Bereich bis hin zu ca. 400 nm wird für **10** ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 606$ nm gefunden. Ähnlich wie bei dem entsprechenden dianionischen Komplex **9** wird im UV/Vis-Spektrum eine weitere breite Bande beobachtet, die Absorptionen über einen Bereich von ca. 600 nm bis zu Wellenlängen im nahen Infrarotbereich zeigt (Abbildung 42).

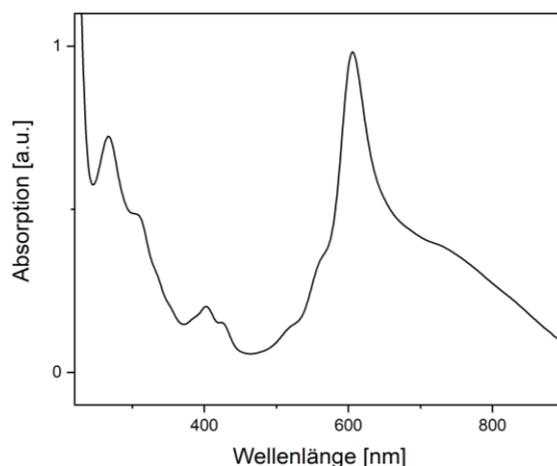


Abbildung 42. UV/Vis-Spektrum von **10** in THF mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 606$ nm.

Die Synthese der ^{15}N -isotopologen Verbindungen zu **9** und **10** wurde durch Umsetzung in Gegenwart von $^{15}\text{N}_2$ erzielt bzw. für **10** durch Protonierung des erhaltenen $^{15}\text{N}_4\text{K}_2$ -Komplexes. Die erfolgreiche Umsetzung konnte in beiden Fällen mittels hochauflösender Massenspektrometrie verifiziert werden. Zusätzlich wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen für den diamagnetischen Komplex **9- ^{15}N** durchgeführt. Das $^{15}\text{N}\{^1\text{H},^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei symmetrische Multipletts bei $\delta(^{15}\text{N}\{^1\text{H},^{11}\text{B}\}) = 13.2$ und 69.3 ppm mit einem Integralverhältnis von 1:1. Diese Daten sind indikativ für ein AA'XX'-System der vier ^{15}N -Kerne des $^{11}\text{B}_2^{15}\text{N}_4$ -Fragments. Wegen der Linienbreite und des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses sind nur N-Linien sichtbar, die einen Abstand von $N = ^1J_{\text{AX}} + ^2J_{\text{AX}'} = 7.2$ Hz zeigen. Zudem lässt sich im zweidimensionalen $^{15}\text{N},^{15}\text{N}\{^{11}\text{B}\}$ -COSY-NMR-Spektrum ein kleines, wie für ein AA'XX'-System zu erwartendes, Kreuzsignal zwischen den beiden magnetisch nicht-äquivalenten ^{15}N -Fragmenten feststellen. Zwar ist ein weiteres Kreuzsignal angedeutet, jedoch erlaubt auch das $^{15}\text{N},^{15}\text{N}\{^{11}\text{B}\}$ -COSY infolge eines schwachen Signal-Rausch-Verhältnisses, keine zweifelsfreie Zuordnung (Abbildung 43, links). Dieser Sachverhalt ist in der

dreidimensionalen Darstellung der Signalintensitäten veranschaulicht, die ebenfalls lediglich ein deutlich erkennbares Kreuzsignal abbildet (Abbildung 43, rechts).

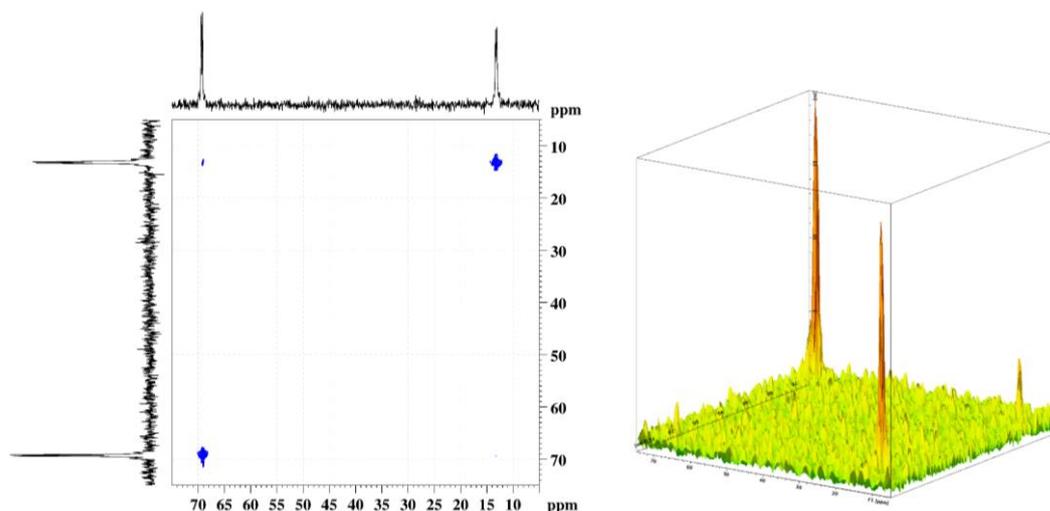
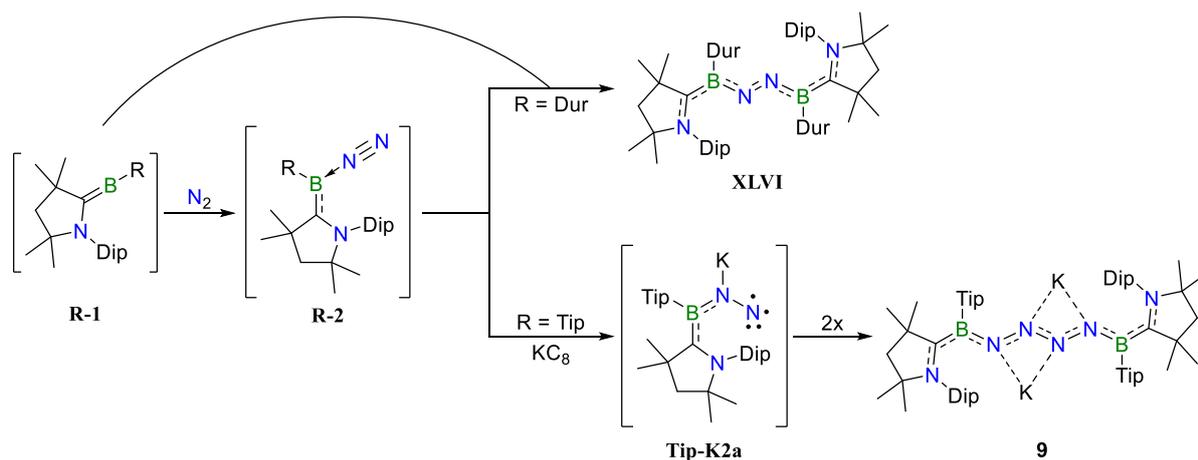


Abbildung 43. $^{15}\text{N},^{15}\text{N}\{^{11}\text{B}\}$ -COSY (30 MHz, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, d_8 -Toluol) Spektrum von **9**- ^{15}N (links); 3-D Darstellung des gesamten NMR-Spektrums (rechts).

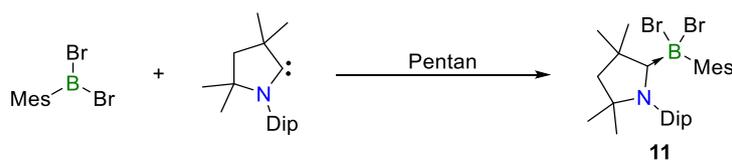
Für die Bildung von **9** lassen sich deutliche Parallelen zu der bereits in der Literatur aufgeführten N_2 -Fixierung einer analogen Borylenspezies ziehen, zumal beide Produkte unter nahezu identischen Bedingungen selektiv hergestellt werden können. Die Reaktionen sollten demnach über vergleichbare reaktive Intermediate verlaufen und sich einzig in ihren späteren mechanistischen Schritten unterscheiden. Zieht man hierzu einen vermuteten terminalen BN_2 -Komplex in Betracht, der sich intermediär während der Umsetzung bildet, können sowohl die Bildung von N_2 - als auch N_4 -verbrückter Komplexe erklärt werden. Ein solches Intermediat entsteht aus der Koordination eines N_2 -Moleküls an ein zuvor durch Reduktion generiertes Borylen **Tip-1**. Vergleichbare Systeme sind in der Übergangsmetallchemie eingehend beschrieben, zeigen jedoch auch unter stark reduktiven Bedingungen keine Verkettung der terminalen N_2 -Liganden.^[168] Die Reduktion eines solchen *end-on*- N_2 -Komplexes beschränkt sich in der Regel auf die Metallzentren. Im Gegensatz dazu bietet ein niedervalentes Hauptgruppenelement, in diesem Fall Bor, weniger Redoxflexibilität und ermöglicht eine stickstoffzentrierte Reaktivität. Präzedenz für ein solches Verhalten kann in der von Zhou und Mitarbeitern vorgestellten reduktiven Kupplung zweier Diazomethanfragmente gefunden werden.^[156] Ähnliches kann für ein postuliertes BN_2 -Intermediat (**Tip-2**) angenommen werden. Für diesen Komplex besteht nun die Möglichkeit, einen μ^2 -Koordinationsmodus mit einem weiteren Borylen einzugehen, oder mittels einer weiteren Einelektronenreduktion in ein BN_2K -Intermediat (**Tip-K2a**) überführt zu werden. Folglich unterliegt die Reaktion zwei miteinander konkurrierenden Prozessen. Bezogen auf die Bildung von **9** wird vermutlich eine

weitere Koordination eines Borylens an den terminalen Komplex **Tip-2** durch den sterischen Anspruch des verwendeten Tip-Substituenten unterdrückt. Dementsprechend zeigt diese metastabile Zwischenstufe eine längere Lebenszeit in Lösung und kann durch noch in der Reaktionsmischung vorhandenes KC_8 reduziert werden. Ähnlich wie von Zhou *et al.* berichtet unterzieht sich das BN_2K -Intermediat im Anschluss einer radikalischen Homokupplung (Schema 29).



Schema 29. Postulierter Reaktionsmechanismus zur Fixierung (oben) und Verkettung von N_2 (unten).

Die bisherigen experimentellen Befunde beschreiben die Synthese eines bestimmten Produktes als Konsequenz des sterischen Faktors der borgebundenen Arylsubstituenten. Demzufolge wurden in weiteren Studien Möglichkeiten untersucht, unabhängig vom Substitutionsmuster beide Reaktionspfade durch thermodynamische bzw. kinetische Kontrolle zugänglich zu machen. Hierzu sollte eine Vorstufe hergestellt werden, die lediglich durch die Wahl der Reaktionsparameter zum einen den bereits publizierten μ_2 -Koordinationsmodus und zum anderen unter radikalischer Homokupplung eine Tetrazenbildung eingeht. Als hierfür geeignet erwies sich Dibrom-(2,4,6-trimethyl)phenylboran (2,4,6-Trimethylphenyl = Mesityl = Mes), da es ein vergleichbares Substitutionsmuster wie der Tip-Substituent in **9**, gleichzeitig jedoch einen ähnlichen räumlichen Anspruch wie Duryl zeigt. Daher wurde ausgehend von cAAC^{Me} und dem gewählten Halogenboran die Adduktbildung nach literaturbekannter Versuchsvorschrift durchgeführt (Schema 30).^[59]



Schema 30. Umsetzung von Dibrommesitylboran und cAAC^{Me} zu Boranaddukt **11**.

Addukt **11** konnte in einer Ausbeute von 87% als farbloser Feststoff isoliert werden. Entsprechend der Quarternisierung des Boratoms in **11** wird eine signifikant tieffeldverschobene Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta(^{11}\text{B}) = -2.5$ ppm festgestellt. Vergleichbare Lewis-Säure-Base-Addukte weisen ähnliche chemische Verschiebungen für den Boratom auf.^[169] Mithilfe eines zweidimensionalen $^1\text{H},^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC-NMR-Experiments ließ sich dem niedervalenten Carbenkohlenstoff des Liganden eine chemische Verschiebung bei $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 214.8$ ppm zuordnen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt analoge Signalverbreiterungen wie das entsprechende Duryl-substituierte Addukt **XLIV-Br**.^[73] Die Konstitution von **11** im Festkörper zeigt weitere Ähnlichkeiten mit gängigen Verbindungen dieses Typus. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **11** in Benzol erhalten werden (Abbildung 44).

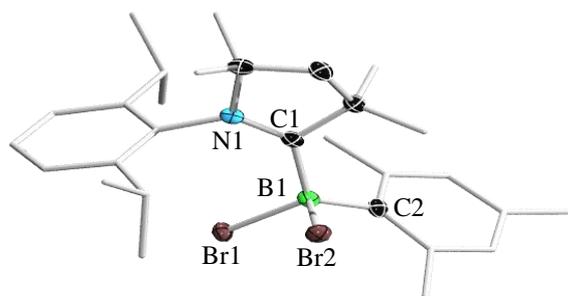
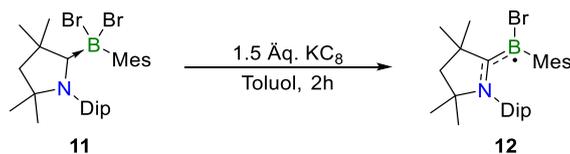


Abbildung 44. Molekülstruktur von **11** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å): N1–C1 1.336(4), B1–C1 1.691(5), B1–Br1 2.050(3), B1–Br2 2.054(4), B1–C2 1.623(5).

Die Struktur von **11** im Festkörper zeigt ein für Verbindungen dieser Art typisches, tetraedrisch umgebenes Boratom.^[59,170] Dementsprechend haben die Bindungen zu den benachbarten Atomen ausschließlich kovalenten σ -Charakter. Aufgrund dieses sp^3 -hybridisierten Boratoms bestehen zum Liganden keine π -Wechselwirkungen, erkennbar an der C1–B1-Einfachbindung mit einer Länge von 1.691(5) Å und des kleinen interatomaren Abstandes zwischen N1 und C1 (1.336(4) Å).^[171] Das erhaltene Addukt **11** wurde anschließend mittels einer Einelektronenreduktion in das entsprechende neutrale Borylradikal **12** überführt. Die Umsetzung erfolgte unter analogen Bedingungen, wie die zu Radikal **XLV-Br** (Schema 31).^[73]



Schema 31. Umsetzung von Addukt **11** mit KC_8 zu Borylradikal **12**.

Ähnlich der Synthese von **2** tritt bei der Reduktion eine Orangefärbung der Reaktionslösung auf. Eine weitere Gemeinsamkeit zeigt sich in der ^{11}B -NMR-spektroskopischen Untersuchung, die **12** erwartungsgemäß als nicht-NMR-aktive Spezies ausweist. Nach erfolgter Aufarbeitung konnte **12** als intensiv orangefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 86% isoliert werden. Wegen seiner paramagnetischen Eigenschaften wurde Borylradikal **12** ESR-spektroskopisch analysiert. Beim Vergleich der Hyperfeinstrukturen im Spektrum der beiden neutralen Borylradikale **2** und **12** fallen deutliche Unterschiede auf (Abbildung 45).

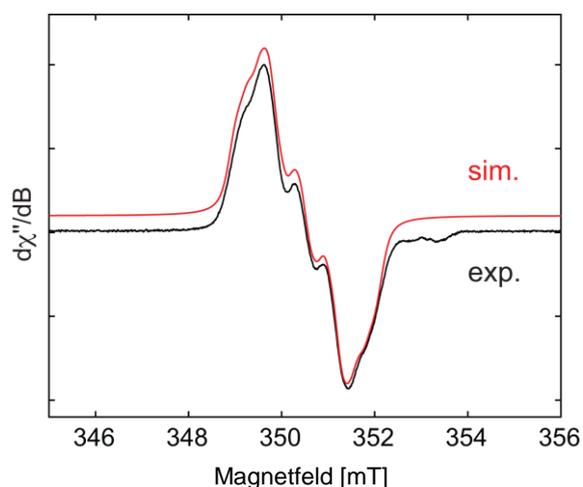


Abbildung 45. Gefundenes (schwarz) und simuliertes (rot) Continuous-wave (CW) X-Band ESR-Spektrum von Borylradikal **12** in Toluol bei Raumtemperatur. Experimentelle Parameter: Mikrowellenfrequenz = 9.86 GHz; Mikrowellenstärke = 0.2 mW; Modulationsamplitude = 1 G; Konversionszeit = 20 ms; Modulationsfrequenz = 100 kHz. Simulationsparameter: $g_{\text{iso}} = 2.0089$, $a(^{14}\text{N}) = 19.1$ MHz, $a(^{11}\text{B}) = 7.1$ MHz und $a(^{79/81}\text{Br}) = 6.2$ MHz.

Während bei **2** ein Triplett-Aufspaltungsmuster beobachtet wird, überlagern die Linien im ESR-Spektrum von **12** zu einem breiten Signal mit $g_{\text{iso}} = 2.0089$ ohne deutliche Merkmale und damit vergleichbar mit dem von **XLV-Br**. Dennoch können anhand einer Simulation die Hyperfeinkopplungskonstanten der am Spinsystem beteiligten Atome zugeordnet werden. Im Vergleich zu **2** wird dem Boratom in **12** ein höherer Anteil der Spindichte zuteil und es zeigt dementsprechend eine größere Hyperfeinkopplungskonstante von $a(^{11}\text{B}) = 7.1$ MHz. Während mit $a(^{14}\text{N}) = 19.1$ MHz der Anteil des zum Carbenkohlenstoff benachbarten Stickstoffatoms eine nahezu identische Hyperfeinkopplungskonstante aufweist, zeigt das Bromatom

($a(^{79/81}\text{Br}) = 6.2 \text{ MHz}$) gegenüber dem Chlorsubstituenten in **2** ($a(^{35}\text{Cl}) = 1.5 \text{ MHz}$) eine größere Kopplung. Diese ESR-spektroskopischen Eigenschaften sind vergleichbar mit denen bekannter cAAC-stabilisierter Borylradikale, deren ungepaartes Elektron ebenfalls zu größeren Teilen auf die NC-Einheit des Liganden delokalisiert ist.^[59] Dieser Sachverhalt bestätigt sich bei Betrachtung der Struktur von **12** im Festkörper, deren Aufklärung mittels Röntgenstrukturanalyse erzielt wurde (Abbildung 46). Hierfür geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **12** in Hexan bei -30 °C erhalten werden.

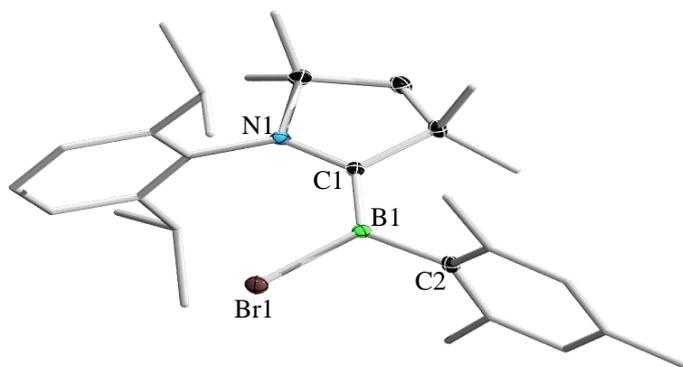


Abbildung 46. Molekülstruktur von **12** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1–C1 1.364(3), B1–C1 1.508(3), B1–Br1 1.982(2), B1–C2 1.576(3), $\Sigma(\angle\text{B1}) = 359.9(2)$.

Gegenüber dem vierfach koordinierten Boratom in **11** zeigt B1 der Verbindung **12** eine für solche Systeme typische sp^2 -Hybridisierung. Damit erklärt sich auch dessen trigonales planares Ligandenfeld, welches seiner Geometrie entsprechend eine Innenwinkelsumme von nahezu 360° aufspannt.^[59] Die N1C1-Einheit des Liganden ist gegenüber dieser Ebene parallel und ermöglicht so die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das gesamte NCB- π -Gerüst in **12**. Diese captodative Stabilisierung zeichnet sich ebenfalls in den strukturellen Parametern der relevanten Bindungen ab. Ähnlich wie in einer Vielzahl literaturbekannter Beispiele weitet sich die N1–C1-Bindung beim Übergang von **11** zu **12** um ca. 3 pm zu einer Länge von 1.364(3) Å auf (**11**: 1.336(4) Å).^[59] Ein vergleichbarer partieller Mehrfachbindungscharakter lässt sich bei der C1B1-Einheit mit einem interatomaren Abstand beider Atome von 1.508(3) Å zueinander feststellen, welcher gegenüber dem analogen Fragment in **11** um ca. 18 pm verkürzt (**11**: 1.691(5) Å) ist. Beide Bindungslängen liegen in einem Bereich zwischen lokalisierten Einfach- und Doppelbindungen, wodurch die bereits aus den ESR-spektroskopischen Experimenten erwartete Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über die NCB-Einheit zusätzlich bestätigt wird.^[59,99] Die verkürzten Einfachbindungen, die B1 zu den übrigen

Substituenten ausbildet, sind vermutlich auf den Verlust eines Bromatoms zurückzuführen und weniger auf π -Interaktionen der Bindungspartner, zumal die Mesitylgruppe nahezu orthogonal zum π -Gerüst des NCB-Fragments ausgerichtet ist. Angesichts der tiefen Orangefärbung, die üblicherweise für Borylradikale dieser Art beobachtet wird, erfolgten weiterführende UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen an Verbindung **12**. Die gefundene Absorptionsbande zeigt mit $\lambda_{\text{max}} = 303$ nm ein nahezu identisches Maximum im Vergleich zu analogen Systemen (Abbildung 47).^[73]

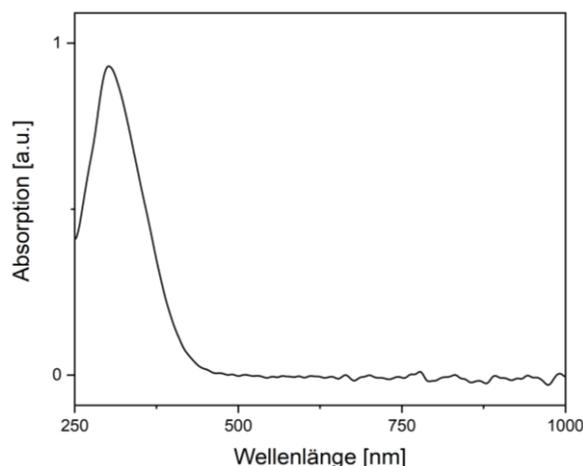
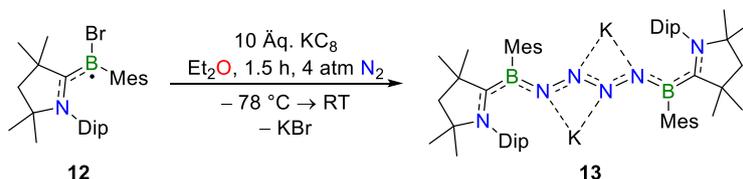


Abbildung 47. UV/Vis-Spektrum von **12** in THF mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 303$ nm.

Borylradikal **12** wurde anschließend unter den Bedingungen umgesetzt, die für die Bildung von **XLVII** beschrieben wurden.^[73] Im Gegensatz zum Duryl-substituierten Kongener konnte hierbei ein Produktgemisch der N_2 - und N_4 -Komplexe erhalten werden. Obwohl damit einerseits die Zugänglichkeit zu beiden Bindungsmodi beim selben Substitutionsmuster bestätigt wurde, blieben alle weiteren Trennungsversuche erfolglos. Auch durch gezielte Variation der Parameter, wie beispielsweise Druck, Temperatur und Reduktionsmitteläquivalente, konnte keine signifikante Verbesserung der Selektivität erzielt werden. Ausgehend von diesen Befunden wurde von weiteren Versuchen nach dem Vorbild der literaturbekannten Synthesvorschrift abgesehen. Stattdessen wurde zunächst auf die gezielte Synthese des N_4 -verbrückten Vertreters in Angriff genommen. Hierzu wurden die empirisch erprobten Reaktionsparameter der anfangs erwähnten Synthese von **9** übernommen. Vermutlich erhöht die Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel zum einen die Reduktionskraft von KC_8 , indem koordinative Wechselwirkungen eine Solvataion erleichtern, zum anderen kann ein terminales BN_2K -Intermediat aufgrund ähnlicher Effekte teilweise stabilisiert werden. Die Temperatur wurde während der Reaktion über einen längeren Zeitraum auf -78 °C gehalten und dann langsam auf Raumtemperatur aufgetaut, um die Reduktion des

metastabilen BN_2 -Komplex zu favorisieren und gleichermaßen die Anlagerung eines weiteren Borylens an dieses Intermediat zu unterdrücken. Unter diesen Bedingungen erfolgte die Umsetzung von **12** in Gegenwart von N_2 zum Homokupplungsprodukt **13** (Schema 32).



Schema 32. Reduktion von Borylradikal **12** mit KC_8 unter 4 atm N_2 -Atmosphäre zu Dikaliumkomplex **13**.

Bei der Reaktion bleibt die charakteristische Magentaefärbung eines neutralen N_2 -Komplexes aus und es erfolgt analog der Bildung von **9** ein Farbumschlag von Rot nach Tiefblau. Nach erfolgter Aufarbeitung konnte Verbindung **13** als bräunlicher Feststoff in einer Ausbeute von 43% isoliert werden, wobei die Selektivität der Umsetzung nur durch Verwendung kleiner Stoffmengen (404 μmol) gewährleistet werden kann. Das erhaltene Produkt **13** ist äußerst empfindlich gegenüber Oxidation, Hydrolyse und erhöhter Temperatur, selbst in Relation zu seinem Tip-Analogon **9**. Dies ist aller Wahrscheinlichkeit nach dem geringeren sterischen Anspruch der Mesityl-Substituenten geschuldet. Eine Analyse mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie zeigt für Verbindung **13** eine breite chemische Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 27.7$ ppm, die nahezu identisch mit der für **9** beobachteten Resonanz ist. Verglichen mit **XLVII** ($\delta(^{11}\text{B}) = 31.2$ ppm) liegt die ^{11}B -NMR-Resonanz von **13** um ca. 4 ppm hochfeldverschoben vor. Ähnlich dem Tetrazenid **9** konnte mittels zweidimensionaler $^1\text{H},^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC-NMR-Spektroskopie ein auffallend elektronenreiches Carbenkohlenstoffatom, im entsprechend abgeschirmten Bereich bei $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 157.8$ ppm, gefunden werden. Weitere Gemeinsamkeiten der Verbindungen **9** und **13** sind dem ^1H -NMR-Spektrum zu entnehmen. Dieses zeigt stark verbreiterte Signalsätze, die bei einer Tieftemperatur-NMR-Messung (-70 °C) deutlich schärfer werden. Grund für dieses Verhalten ist vermutlich eine zu **9** ähnlich geringe Separierung des Singulettgrundzustands zu einem thermisch zugänglichen Triplettzustand. Ein Beweis für den zentrosymmetrischen Molekülaufbau, der bereits anhand der ^1H -NMR-Resonanzen vermutet wurde, konnte durch die strukturelle Aufklärung mittels Röntgendiffraktometrie erbracht werden. Hierfür geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **13** in Hexan bei -30 °C erhalten. Wie bei anderen Verbindungen in dieser Arbeit schon festgestellt, koordinieren die Kaliumionen an das

zentrale Fragment des Moleküls und werden durch zusätzliche π -Aryl-Wechselwirkungen der angrenzenden Mesityl- bzw. Dip-Substituenten stabilisiert (Abbildung 48).

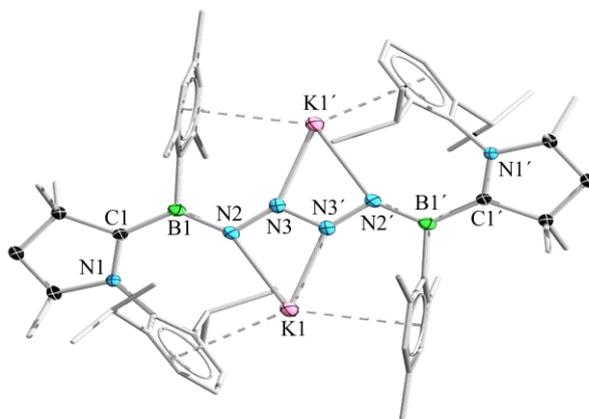


Abbildung 48. Molekülstruktur von **13** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1–C1 1.407(2), B1–C1 1.508(3), B1–N2 1.434(3), N2–N3 1.342(2), N3–N3' 1.336(3), N3–K1' 2.597(2), N2–K1 2.753(2), $\Sigma(\angle B1) = 360.0(2)$, $\angle(N1-C1-B1-N1') = 7.2(6)$.

Der kleine Torsionswinkel der cAAC^{Me}-Liganden von $3.6(6)^\circ$ gegenüber der B–N₄–B-Einheit veranschaulicht zusätzlich die ausgeprägte Planarität des Systems von N1 bis N1'. Die Delokalisierung der π -Elektronendichte auf den Liganden wird bei Betrachtung der N1–C1- und C1–B1-Bindungslängen deutlich. Wie für **9** beobachtet, zeigen diese mit 1.407(2) Å (N1–C1) (**9**: 1.408(2) Å) und 1.508(3) Å (C1–B1) (**9**: 1.526(3) Å) eine Bindungsordnung zwischen eins und zwei.^[59] Während der um ca. 2 pm kleinere interatomare Abstand zwischen C1 und B1 noch einen wahrnehmbaren Unterschied gegenüber der vergleichbaren Einheit in **9** aufzeigt, liegen die Abweichungen aller weiteren Bindungslängen im Bereich der Messungsgenauigkeiten. Aufgrund der nahezu identischen strukturellen Eigenschaften zwischen beiden isolierten Dikaliumtetrazeniden, wird für **13** ein ähnlich hoher Grad an Delokalisierung innerhalb des NCB–N₄–BCN-Chromophors vermutet. Weitere Erkenntnisse über das Absorptionsverhalten des vorliegenden konjugierten π -Systems wurden durch UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Verbindung **13** erhalten (Abbildung 49).

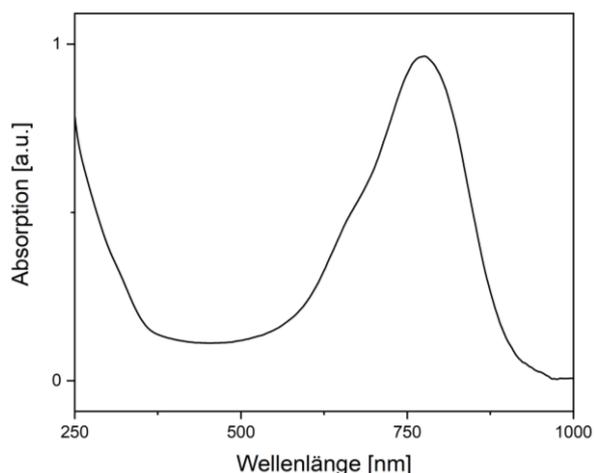
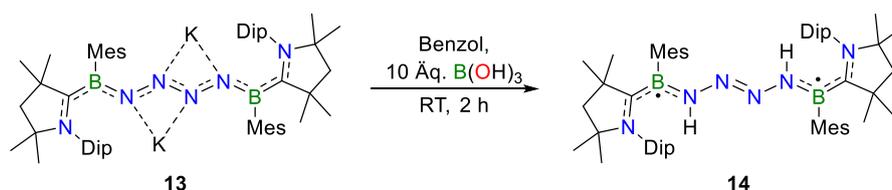


Abbildung 49. UV/Vis-Spektrum von **13** in THF mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 774$ nm.

Wie bereits bei den NMR-spektroskopischen und strukturellen Daten, lassen sich auch in den UV/Vis-Spektren der beiden Tetrazenide **9** und **13** Gemeinsamkeiten beobachten. Die Absorptionsbande deckt einen verhältnismäßig breiten Wellenlängenbereich von 600 bis ca. 925 nm ab und zeigt ein Maximum bei $\lambda_{\max} = 774$ nm. Im Vergleich zu **9** liegt dieses um 13 nm geringfügig hypsochrom ($\lambda_{\max} = 787$ nm), in Bezug auf die N_2 -verbrückte Spezies **XLVII** um einen ähnlichen Betrag bathochrom ($\lambda_{\max} = 762$ nm) verschoben vor.

Zusätzlich wurde eine Protonierung der erhaltenen Verbindung **13** zum entsprechenden Tetrazen **14** angestrebt. Dafür wurde **13**, analog bisheriger Vorgehensweise, mit Borsäure umgesetzt (Schema 33).



Schema 33. Protonierung von **13** mit $B(OH)_3$ zu Tetrazen **14**.

Die bei der Reaktion auftretenden Farbumschläge lassen sich mit denen vergleichen, die für die Protonierung von **9** beobachtet wurden. Folglich tritt zunächst eine Farbintensivierung der Suspension auf, die nach einigen Minuten auf blau umschlägt. Obwohl dieser Farbumschlag mit der Bildung von **14** einhergeht, wurde zur vollständigen Umsetzung eine längere Reaktionszeit veranschlagt. Ähnlich der Umsetzung von **9** zu Verbindung **10** erhöht sich die Stabilität des Mesityl-substituierten Systems in Folge der Protonierung erheblich. Im Gegensatz zu den Tetrazeniden **9** bzw. **13** wird bei Erhitzen von Lösungen der beide Tetrazene **10** und **14** keine Zersetzung festgestellt. Die Aufarbeitung lieferte **14** als blauen, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 74%. Nachfolgende ^{11}B -NMR-spektroskopische

Untersuchungen bestätigen **14** als nicht-NMR-aktive Spezies und weiterführende Analysen mittels ESR-Spektroskopie konnten für **14** den erwarteten paramagnetischen Charakter nachweisen (Abbildung 50).

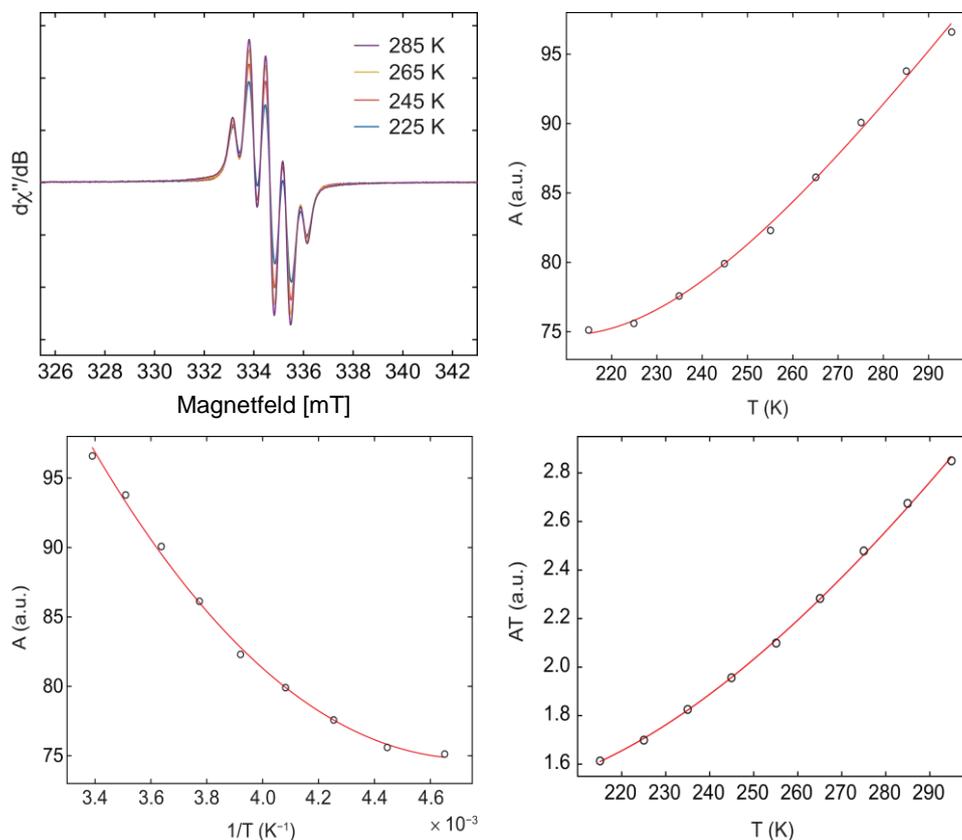


Abbildung 50. X-Band ESR-Spektrum von **14** bei unterschiedlichen Temperaturen in Toluol. Simulationsparameter: $g_{\text{iso}} = 2.0028$ (oben, links); drei verschiedene Darstellungen der Temperaturabhängigkeit der doppel integrierten ESR-Intensität (A) von **14** in einer Toluollösung. Kreise (\circ) entsprechen den experimentellen Befunden, die rote Linie dem Fit mit der Bleaney-Bowers-Gleichung (rechts oben und unten).

Das ESR-Spektrum von **14** in Toluol zeigt eine Fünflinienresonanz mit einem isotropischen g -Faktor von $g_{\text{iso}} = 2.0028$. Die Anpassung der temperaturabhängigen doppel integrierten ESR-Intensität im Bereich von 225 bis 285 K an die Bleaney-Bowers-Gleichung bestätigt eine Korrelation der beiden Spinzentren. Bei tiefen Temperaturen zeigt das System antiferromagnetische Kopplungen, die auf einen Singulettgrundzustand für **14** schließen lassen. Folglich ist ein thermisch zugänglicher Triplettzustand in **14** vermehrt bei Raumtemperatur populiert. Die anhand der Daten abgeleitete Singulett-Triplett-Separierung von $\Delta E_{\text{ST}} = 0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ weicht nur geringfügig von derjenigen des Tip-substituierten Analogons **10** ($0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) ab. Ein für Triplettspezies typisches Halbfeldsignal des verbotenen Doppelquanten-Übergangs ($\Delta m_S = 2$) konnte für **14** nicht beobachtet werden. Ähnlich wie im Tetrazen **10** wird bei **14** die Verteilung der Spindichte hauptsächlich auf der

NCB-Einheit des Liganden vermutet. Hinweise hierfür konnten anhand der strukturellen Aufklärung mittels Röntgendiffraktometrie erbracht werden. Geeignete Einkristalle wurden durch Eindampfen einer gesättigten Pentanlösung von **14** bei -30 °C erhalten. Analog der bisher isolierten und strukturell analysierten Tetrazenderivate wird für **14** ebenfalls ein zentrosymmetrischer Molekülaufbau festgestellt (Abbildung 51).

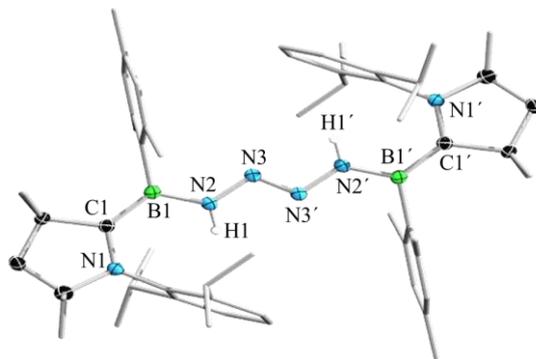


Abbildung 51. Molekülstruktur von **14** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H1 und H1', sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1–C1 1.384(2), B1–C1 1.532(2), B1–N2 1.430(1), N2–N3 1.364(2), N3–N3' 1.272(1), $\Sigma(\angle B1) = 359.9(1)$, $\angle(N1-C1-B1-N1') = 13.8(3)$.

Während der Übergang von **9** nach **10** zu einem deutlich vergrößerten Diederwinkel des Liganden zur zentralen B–N₄–B-Ebene führt, ist eine derartige strukturelle Veränderung für **14** mit einem Torsionswinkel der N1–C1–B1–N2-Einheit von lediglich $6.9(3)^\circ$ weniger ausgeprägt. Vermutlich beruht dieser relativ gering ausfallende Unterschied von **13** zu **14** in dem kleineren räumlichen Anspruch des borgebundenen Mesityl-Substituenten im Vergleich zu den Tip-Analoga **9** und **10**. Daraus resultiert eine geringere sterische Repulsion der Arylgruppen, weswegen für **14** die π -Interaktion als dominierender strukturgebender Faktor zu werten ist. Die relevanten Bindungslängen des cAAC^{Me}-Liganden zeigen, ähnlich wie im vorherigen Beispiel, nach der Protonierung eine Kontraktion auf 1.384(2) Å für N1–C1 (**13**: 1.407(2) Å) und eine Aufweitung des C1–B1-Abstandes (**14**: 1.532(2) Å; **13**: 1.508(3) Å). Damit lässt sich erneut der partielle Mehrfachbindungscharakter aller Bindungen innerhalb des NBC-Fragments feststellen. Demnach ist auch für **14** ein π -Typ diradikaloider Charakter anzunehmen, dessen ungepaarte Elektronen über die N₄-Kette getrennt und hauptsächlich über den Liganden delokalisiert sind.^[59] Für die B1–N2-Bindung in **14** mit einer Länge von 1.430(1) Å lässt sich keine strukturelle Änderung gegenüber der Vorstufe **13** feststellen. Dieses Fragment zeigt folglich einen mit Aminoboranen vergleichbaren Bindungscharakter.^[98]

Analoge Bindungslängen zu **10** finden sich auch bei Betrachtung der endständigen N2–N3-Kettenglieder mit 1.364(2) Å. Derartige Struktur motive in gängigen organischen Tetrazenen werden als verkürzte Einfachbindung eines konjugierten π -Systems diskutiert.^[160] Die interne N3–N3'-Bindung kontrahiert wie im Fall der Tip-substituierten Derivate **9** und **10** beim Übergang von **13** zu **14** merklich um 6 pm zu einer Länge von 1.271(1) Å (**10**: 1.281(2) Å), womit sie als lokalisierte Doppelbindung interpretiert werden kann. Folglich zeigt die Bindungslängenalternanz des Chromophors in Verbindung **14** eine weniger ausgeprägte Delokalisierung der π -Elektronendichte, als es für die zweifach anionischen Tetrazenide **9** und **13** der Fall ist. Der Einfluss derartiger struktureller Unterschiede auf das Absorptionsverhalten der erhaltenen Verbindung, wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie qualitativ untersucht (Abbildung 52).

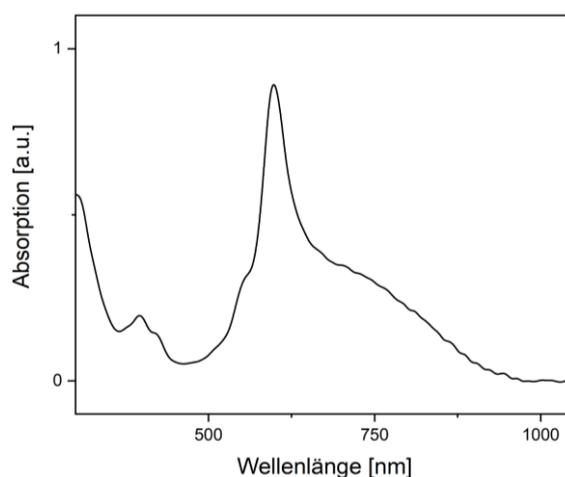


Abbildung 52. UV/Vis-Spektrum von **14** in THF mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 598$ nm.

Die UV/Vis-Spektren der beiden Tetrazenen **10** und **14** zeigen nahezu identische Absorptionseigenschaften. Wie bei **10** lassen sich für **14** Anregungen beobachten, die fast alle Wellenlängen des sichtbaren Spektralbereichs einschließen. Die Banden nahe der ultravioletten Strahlung fallen jedoch im Verhältnis zu der breiten Absorption von ca. 500 bis 800 nm merklich kleiner aus, das Maximum liegt bei $\lambda_{\text{max}} = 598$ nm. IR-spektroskopische Untersuchungen wurden durchgeführt, um eindeutige Hinweise auf das Vorliegen einer N–H-Bindung zu erbringen. Aus den erhaltenen Daten lässt sich für **14** eine N–H-Streckschwingung im für sekundäre Amine typischen Bereich bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3319$ cm^{-1}

feststellen.^[172] Die gefundene Bande für Tetrazen **14** weicht nur geringfügig von der des Tip-substituierten Derivats **10** ($\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3315 \text{ cm}^{-1}$) ab (Abbildung 53).

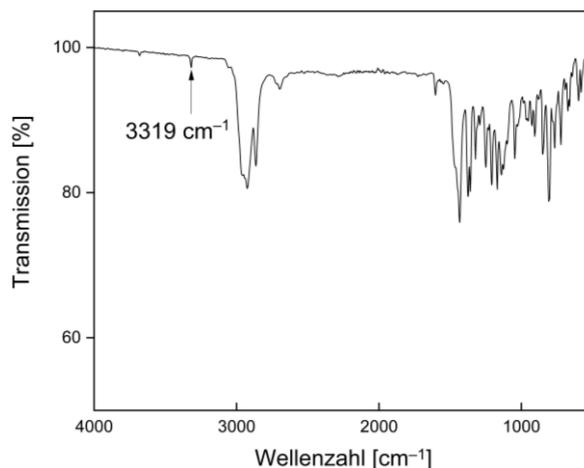
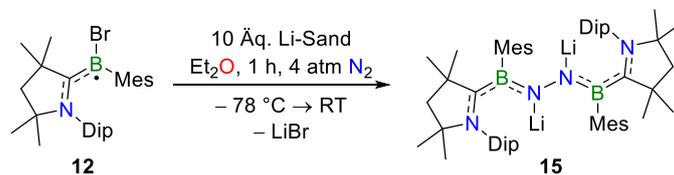


Abbildung 53. Festkörper-IR-Spektrum von **14** mit einer N–H-Streckschwingung bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3319 \text{ cm}^{-1}$.

Während die Homokupplung einer radikal-anionischen Zwischenstufe zum entsprechenden μ_2 -(N_4K_2)-verbrückten Bisborylenkomplex erfolgreich auf ein sterisch weniger abgeschirmtes System übertragen wurde, konnte eine ähnlich selektive Syntheseroute für die Bildung einer N_2 -Spezies mit bereits erprobten Reaktionsparametern nicht etabliert werden. Da sämtliche Ansätze unter Verwendung von KC_8 als Reduktionsmittel zu einem untrennbaren Produktgemisch führten oder durch Wahl eines geeigneten Lösungsmittels lediglich die N_4 -verbrückte Spezies zugänglich ist, wurden nachfolgende Reaktionen unter Verwendung von Lithiumsand durchgeführt. Im Vergleich zu KC_8 zeigt Lithium ein ähnlich starkes Reduktionspotential, ist jedoch als leichtestes Homolog der Alkalimetalle weniger polarisierbar, und könnte so Einfluss auf den Reaktionsverlauf ausüben.^[173] Wird Borylradikal **12** auf diese Weise reduziert, bildet sich ausschließlich der entsprechende Dilithiokomplex **15** (Schema 34).



Schema 34. Reduktion von Borylradikal **12** mit Lithium-Sand unter 4 atm N_2 -Atmosphäre zu Verbindung **15**.

Die Bildung der μ_2 - N_2Li_2 -verbrückten Spezies lässt sich anhand der Farbumschläge verifizieren, die während der Reaktion auftreten. Die zunächst intensiv rote Suspension verfärbt sich beim Auftauen zunehmend zum charakteristischen Magenta des neutralen N_2 -verbrückten Bisborylens **16**. Innerhalb weniger Minuten wechselt diese auf die tiefblaue

Farbe des zweifach reduzierten Komplexes. Im Gegensatz zu den bisherigen Umsetzungen, in denen KC_8 als Reduktionsmittel verwendet wurde, benötigt Lithiumsand eine signifikant kürzere Reaktionszeit. Die Einelektronenreduktion zu einer transienten Borylenspezies **Mes-1** tritt bereits bei ca. $-45\text{ }^\circ\text{C}$ auf, danach folgt die Bildung von **15** in einem Temperaturbereich zwischen -30 bis $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Eine vollständige Umwandlung zu **15** wurde bereits vor Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur festgestellt. Der erhaltene Dilithiokomplex **15** zeigt ein analoges Zersetzungsverhalten wie Verbindung **XLVII** und wird auch von Spuren an Sauerstoff zum neutralen $\mu_2\text{-N}_2$ -Komplex oxidiert. Nach erfolgter Aufarbeitung konnte **15** als dunkelblauer Feststoff in einer Ausbeute von 64% analysenrein isoliert werden. Die chemische Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 28.6\text{ ppm}$ im ^{11}B -NMR-Spektrum passt zu denen bekannter Verbindungen dieses Typus. Weitere ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Messungen in deuteriertem Benzol lieferten jedoch erhebliche verbreiterte Signalsätze für die meisten Kerne. Wird stattdessen d_8 -THF als Lösungsmittel eingesetzt, entstehen schärfere NMR-Resonanzen, die eine Zuordnung der Signale erlauben. Weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen des ^7Li -Heterokerns zeigten eine Hauptresonanz bei $\delta(^7\text{Li}) = -4.4\text{ ppm}$. Diese chemische Verschiebung liegt im Bereich externer Kontaktionen, d.h. Lithiumatome, die nur über eine Position oder Gruppe an das Molekül koordinieren.^[174] Sämtliche ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen liegen im erwarteten Bereich für einen zentrosymmetrischen Molekülaufbau. Damit steht **15** im starken Gegensatz zum Duryl-substituierten Derivat **XLVII**, dessen Molekülhälften magnetisch nicht-äquivalent sind und dementsprechend in zwei unterschiedliche Signalsätze aufspalten. Damit erklären sich auch die voneinander abweichenden strukturellen Eigenschaften, welche durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnten (Abbildung 54). Hierfür geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **15** in Pentan oder Ether bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

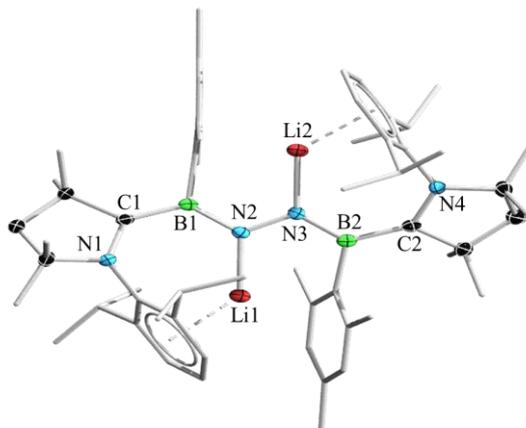


Abbildung 54. Molekülstruktur von **15** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1–C1 1.418(2), C1–B1 1.523(2), B1–N2 1.450(2), N2–N3 1.387(2), N3–B2 1.450(2), B2–C2 1.523(2), C2–N4 1.424(2), N2–Li1 1.919(3), N3–Li2 1.919(3), $\Sigma(\angle B1) = 360.0(1)$, $\Sigma(\angle N2) = 359.6(1)$, $\Sigma(\angle N3) = 359.5(1)$, $\Sigma(\angle B2) = 359.9(1)$, $\angle(N1-C1-B1-N2) = -17.3(2)$, $\angle(N3-B2-C2-N4) = 13.3(3)$, $\angle(B1-N2-N3-B2) = 163.6(1)$.

Ein grundlegender Unterschied der beiden zweifach anionischen Spezies **XLVII** und **15** äußert sich in der Anordnung der beiden cAAC^{Me}-Liganden zum inneren B–N₂–B-Fragment.^[73] Wohingegen die Dip-Substituenten der Dikaliumverbindung **XLVII** in *syn*-Stellung zu den borgebundenen Durylgruppen stehen, dementsprechend keine η^6 -Interaktionen mit Kalium eingehen können, ordnen sich die Pyrrolidinringe in **15** *trans*-Stellung zu den Mesitylenen an. Dieser Sachverhalt ist auch an den Torsionswinkeln des Liganden von $\angle(N1-C1-B1-N2) = -17.3(2)^\circ$ und $\angle(N3-B2-C2-N4) = 13.3(3)^\circ$ erkennbar. Eine ähnlich geringe Verdrehung findet sich auch im B1–N2–N3–B2-Kerngerüst, dessen Torsionswinkel $163.6(1)^\circ$ beträgt. Daher erfolgt die Stabilisierung des Lithiumkations in **15** nicht ausgehend von der am Boratom befindlichen Arylgruppe, wie es bei **XLVII** der Fall ist, sondern durch π -Wechselwirkungen mit dem Dip-Substituenten des Liganden. Der in Relation zu Kalium erheblich kleinere Van-der-Waals-Radius des Lithiumatoms ist maßgeblich für diese strukturellen Unterschiede verantwortlich. Die Wahl des Alkalimetalls übt jedoch nicht nur Einfluss auf die Molekülgeometrie aus, sondern erzeugt zudem eine voneinander abweichende Bindungssituation. Während die Molekülhälften von Verbindung **XLVII** aufgrund des großen Diederwinkels nur eingeschränkt in Kommunikation treten können, weist das nahezu planare System in **15** eine erhebliche π -Konjugation auf. Ein Indiz hierfür liefern die N1–C1- und C1–B1-Bindungen, welche gegenüber der analogen Struktur motive in **XLVII** einerseits um ca. 3 pm auf 1.418(2) Å kontrahiert (N1–C1) und andererseits um ca. 5 pm auf 1.523(2) Å

(C1–B1) (**XLVII**: 1.444(3) Å bzw. 1.471(4) Å) aufgeweitet sind. Im Gegensatz zu den lokalen Bindungsmodi dieser NBC-Einheit in Verbindung **XLVII** zeigen die entsprechenden Bindungen von **15** ein hohes Maß an Delokalisierung, eher vergleichbar mit den für **9** beschriebenen strukturellen Eigenschaften. Dieser Sachverhalt zeigt sich ebenfalls in den Parametern des zentralen Fragments von Verbindung **15**. Infolge der präzisen Wechselwirkungen zwischen den Lithium- und Stickstoffatomen liegen N2 und N3 neben den zwei Borzentren mit einer Winkelsumme von ca. 360° trigonal planar koordiniert vor, die der Referenzverbindung **XLVII** weisen dagegen eine pyramidale Ligandensphäre auf. Bereits aus diesen Beobachtungen werden die voneinander abweichenden Bindungslängen innerhalb dieser Einheit erklärt. Der für **15** bereits etablierte partielle Mehrfachbindungscharakter wird auch für die B1–N2- und N2–N3-Bindung festgestellt, die mit 1.450(2) bzw. 1.387(2) Å in einen Bereich zwischen entsprechenden Einfach- und Doppelbindungen fallen.^[153-155,175] Der Wechsel des Alkalimetallions beim Übergang von **XLVII** zu **15** geht demnach mit einer Kontraktion der B–N- und einer Aufweitung der N–N-Bindung um ca. 3 pm bzw. 8 pm einher (**XLVII**: 1.484(4) Å bzw. 1.304(3) Å). Entsprechend dieser strukturellen Parametern zeigen die beiden zweifach anionischen Spezies **XLVII** und **15** unterschiedliche Aktivierungsgrade der zuvor fixierten N₂-Moleküle. Die stärkere Aktivierung bei **15** ist vermutlich auf dessen ausgedehntes π -Orbitalgerüst und die damit zusammenhängende Delokalisierung über das gesamte Kerngerüst zurückzuführen. Durch die planar angeordneten cAAC^{Me}-Liganden wird die zusätzlich eingeführte Elektronendichte durch deren π -Akzeptoreigenschaften vermehrt auf die NCB-Fragmente verteilt und aus dem Molekülzentrum abgezogen. Der starke elektronische Einfluss des hier verwendeten Liganden wurde bereits anhand vergleichbarer Systeme eingehend untersucht.^[176] In weiterführenden UV/Vis-spektroskopischen Analysen wurde geprüft, inwiefern sich diese strukturellen Unterschiede auf das Absorptionsverhalten von **15** auswirken. Wie schon bei Verbindung **XLVII** lässt sich eine geringfügige Oxidation zur Neutralverbindung auch bei **15** nicht vermeiden und ist aufgrund der hohen Verdünnung, die für solche Messungen nötig ist, immer bei $\lambda = 528$ ppm sichtbar (Abbildung 55).

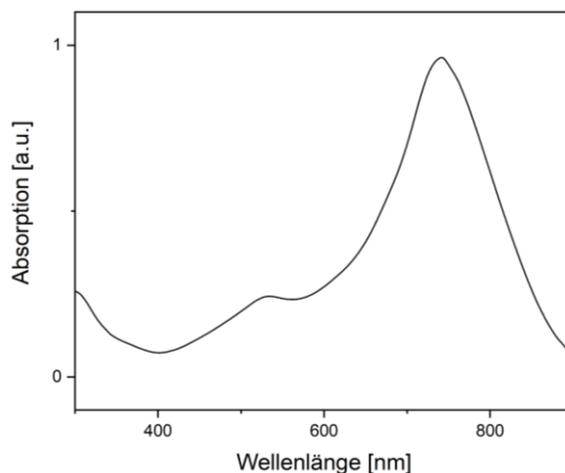
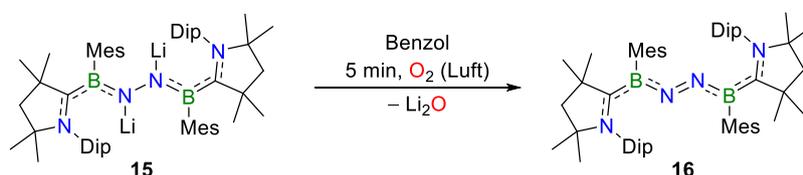


Abbildung 55. UV/Vis-Spektrum von **15** in THF mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 741$ nm. Eine weitere kleine Absorptionsbande bei $\lambda = 528$ nm ist Verbindung **16** zuzuordnen und kommt durch die Oxidation von **15** mit in Lösungsmitteln verbleibenden Restbeständen an Sauerstoff zustande.

Entgegen dieser Erwartung zeigt Verbindung **15** im aufgenommenen Absorptionsspektrum ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 741$ nm und liegt damit nur geringfügig hypsochrom gegenüber **XLVII** ($\lambda_{\max} = 762$ nm) verschoben. Die bereits angeführte Verunreinigung durch die Neutralspezies **16** lieferte Anlass diese gezielt durch Oxidation herzustellen. Analog zum Dikaliumkomplex **XLVII** erwies sich Umgebungsluft als geeignet, um Verbindung **15** selektiv zu oxidieren (Schema 35).^[73]



Schema 35. Oxidation von Dilithiokomplex **15** mit Luftsauerstoff zu Neutralkomplex **16**.

Nachdem eine Lösung von **15** in Benzol mit Umgebungsluft in Kontakt gebracht wurde, konnte ein spontaner Farbumschlag von Blau nach Magenta beobachtet werden. Nach erfolgter Aufarbeitung wurde N_2 -Komplex **16** in einer Ausbeute von 84% als violetter Feststoff isoliert. Während das Duryl-substituierte Derivat **XLVI** als teilweise inert gegenüber Luft und Feuchtigkeit beschrieben wird, ist die Lebensdauer von **16** unter analogen Bedingungen deutlich kürzer. Schon nach kurzer Expositionszeit von **16** in Lösung mit Umgebungsluft zersetzt sich die Verbindung zu nicht weiter charakterisierten Produkten. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen für **16** ein ähnliches magnetisches Verhalten wie **XLVI**. Die chemische Verschiebung im ^{11}B -NMR-Spektrum von $\delta(^{11}\text{B}) = 10.7$ ppm stimmt mit der von **XLVI** überein. Analog dem Duryl-substituierten Derivat **XLVI** fluktuieren

16 in Lösung zwischen zwei möglichen Konformationen. Bei Raumtemperatur ist dieser Übergang jedoch stark eingeschränkt, weswegen sowohl im ^1H - als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum signifikante Signalverbreiterungen auftreten. Messungen bei erhöhter Temperatur, um eine Koaleszenz der Signale durch beschleunigte Konformationsänderung zu erreichen, konnten aufgrund der thermischen Instabilität von **16** nicht durchgeführt werden. Diese Problematik regte weiterführende Untersuchungen bei Temperaturen von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ an, wobei die dynamische Konversion beider Isomere ineinander weitestgehend verhindert wurde. Anhand dieser Vorgehensweise konnten signifikant schärfere Resonanzen, jedoch auch ein kompliziertes Aufspaltungsmuster, beobachtet werden. Die Komplexität ist in der unsymmetrischen Koordination der beiden Borylenfragmente an die N_2 -Einheit begründet, weswegen den vier magnetisch nicht-äquivalenten Einheiten der beiden Konformere jeweils eine eigene Aufspaltung zugeordnet wird. Die strukturelle Aufklärung mittels Röntgendiffraktometrie unterstützt diese These und zeigt nahezu orthogonal zueinanderstehende NCBN-Fragmente. Hierfür geeignete Einkristalle wurden durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **16** in Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten (Abbildung 56).

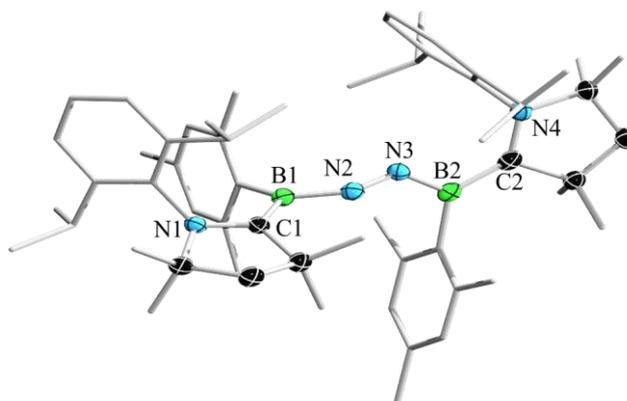


Abbildung 56. Molekülstruktur von **16** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$): N1-C1 1.356(2), C1-B1 1.540(2), B1-N2 1.405(2), N2-N3 1.247(1), N3-B2 1.423(2), B2-C2 1.530(2), C2-N4 1.352(2), $\Sigma(\angle\text{B1}) = 359.0(1)$, $\Sigma(\angle\text{B2}) = 359.9(1)$, $\angle(\text{B1-N2-N3-B2}) -111.3(2)$, $\angle(\text{N1-C1-B1-N2}) 162.8(1)$, $\angle(\text{N3-B2-C2-N4}) -7.3(2)$, B1-N2-N3 144.8(1), N2-N3-B2 132.1(1).

Analog seines Kongeners **XLVI** liegen die beiden Molekülhälften in **16** mit einem Torsionswinkel der B1-N2-N3-B2 -Einheit von $-111.3(2)^\circ$ zueinander verdreht vor.^[73] Zusätzlich zu der internen Verdrehung koordinieren die cAAC^{Me} -Liganden in unterschiedlichen Konfigurationen an das entsprechende Borzentrum. Für den an B1 situierten

Pyrrrolidinring lässt sich ein N1–C1–B1–N2-Torsionswinkel von $162.8(1)^\circ$ feststellen, was einer *syn*-Anordnung der beiden Arylgruppen entspricht. Das analoge Strukturmotiv der anderen Molekülhälfte zeigt dagegen einen Diederwinkel von lediglich $7.3(2)^\circ$, zu erkennen an den *trans*-ständigen Mesityl- und Dip-Substituenten. Vermutlich wird diese Konfiguration im Molekül durch sterische Repulsion der Arylgruppen hervorgerufen. Verglichen mit Dilithiokomplex **15** ($1.387(2)$ Å) erfolgt auf die chemische Oxidation zu **16** eine signifikante Bindungskontraktion der N₂-Einheit um 14 pm auf $1.247(1)$ Å. Während diese Bindungslänge im Rahmen der Messungenauigkeiten als identisch zu **XLVI** angesehen werden kann, ist der Übergang ausgehend von der entsprechenden zweifach anionischen Vorstufe in diesem Fall erheblich ausgeprägter. In **XLVII** kann diesem Fragment, trotz zusätzlicher Elektronendichte, weiterhin ein partieller Mehrfachbindungscharakter zugeschrieben werden, wohingegen die N–N-Bindung in **15** mit $1.387(2)$ Å Einfachbindungscharakter zeigt.^[177] Die Bindungssituation der neutralen Derivate **16** bzw. **XLVI** gleicht derer in Azobenzol ($1.249(1)$ Å) und kann damit als lokalisierte N=N-Doppelbindung klassifiziert werden.^[154] Ein ähnliches Verhalten wird in Übergangsmetall-N₂-Komplexen beobachtet, allerdings erzielten Holland *et al.* durch die Reduktion eines Fe–N=N–Fe-Komplexes geringere Bindungsaufweitungen (Bsp. $[L^{\text{Me}}\text{FeNNFeL}^{\text{Me}}]$: N=N = $1.186(7)$ Å, $\text{K}_2[L^{\text{Me}}\text{FeNNFeL}^{\text{Me}}]$: N=N = $1.215(6)$ Å).^[83,173] Das zugrundeliegende Prinzip in beiden Verbindungsklassen beruht auf der Population eines antibindenden π -Orbitals des fixierten N₂-Moleküls, dessen Bindung dadurch geschwächt wird. Entgegen der Annahme, eine N=N-Bindung müsse wie bei N₂-verbrückten Übergangsmetallkomplexen eine lineare Struktur zeigen, koordinieren beide Boryleneinheiten gewinkelt (B1–N2–N3 $144.8(1)^\circ$; N2–N3–B2 $132.1(1)^\circ$) an das N₂-Molekül.^[178] Wie bereits ausführlich von Braunschweig *et al.* beschrieben, basiert diese Abweichung auf den unterschiedlichen Orbitalgeometrien für eine π -Rückbindung auf die Distickstoffeinheit ausgehend von Übergangsmetall- bzw. niedervalenten Borzentren.^[73] Zusätzlich zu den kurzen B–N-Bindungslängen von $1.405(2)$ (B1–N2) und $1.423(2)$ Å (N3–B2), die in einem für Aminoborane typischen Bereich liegen, deutet dieser Sachverhalt auf Borzentren in der Oxidationsstufe +1 hin, deren Elektronenpaar sowohl über die BN-Einheit als auch den Liganden delokalisiert wird.^[98] Die trigonal planar koordinierten Borzentren in **16** sind hierfür zwingend erforderlich und ermöglichen diese π -Wechselwirkungen. Die relevanten Bindungslängen der Liganden sind im Rahmen der Messungenauigkeiten als identisch zu betrachten und weisen mit $1.356(2)$ (N1–C1) und

1.540(2) Å (C1–B1) den aus der Delokalisierung resultierenden Mehrfachbindungscharakter auf.^[59] Weitere Übereinstimmungen der Verbindung **16** mit dem Duryl-Derivat **XLVI** finden sich bei Vergleich ihrer UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften (Abbildung 57).

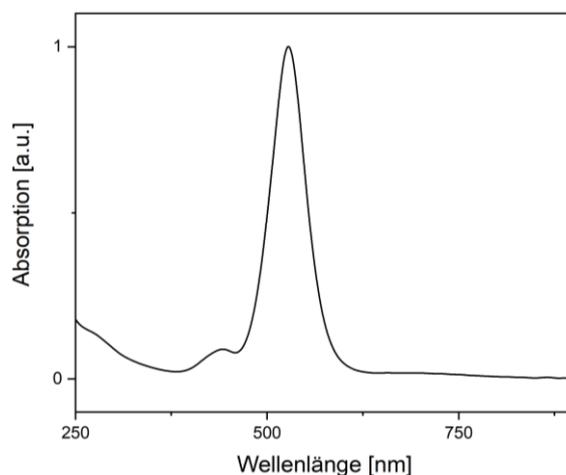
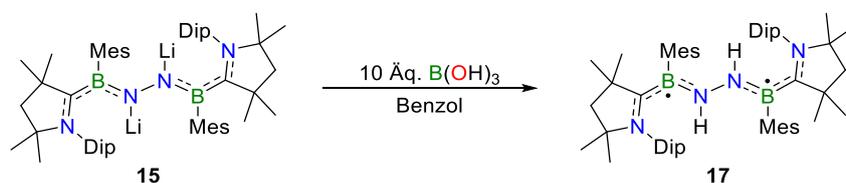


Abbildung 57. UV/Vis Spektrum von **16** in THF mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 528$ nm.

Im UV/Vis-Spektrum einer Lösung von **16** in THF werden zwei Absorptionsbanden bei $\lambda = 441$ nm und $\lambda_{\text{max}} = 528$ nm beobachtet, wobei letztere dem globalen Maximum der Darstellung entspricht. Die geringe Breite der Banden deutet auf diskrete elektronische Übergänge hin, welche mit denen des Duryl-Derivats **XLVI** ($\lambda \approx 440$ nm und $\lambda_{\text{max}} = 530$ nm) übereinstimmen.^[73] Ausgehend von der erfolgreich übertragenen Oxidation von **15** zu **16** wurde in weiterführenden Experimenten die Protonierung von **15** zu einem Diborylhydrazin untersucht.^[73] Angesichts der bislang selektiven und reproduzierbaren Ergebnisse wurde von einer Umsetzung mit destilliertem Wasser abgesehen und Borsäure als Protonenquelle eingesetzt (Schema 36).



Schema 36. Umsetzung von Dilithiokomplex **15** mit $\text{B}(\text{OH})_3$ zu Verbindung **17**.

Bei der Reaktion verfärbte sich die zunächst dunkelblaue Lösung zunehmend türkis. Nach erfolgter Aufarbeitung konnte **17** als blauer Feststoff in einer Ausbeute von 73% isoliert werden. Analog dem Duryl-substituierten Diborylhydrazin **XLVIII** erwies sich Verbindung **17** als nicht-NMR-aktive Spezies und in anschließenden ESR-spektroskopischen Messungen konnte der paramagnetische Charakter von **17** nachgewiesen werden (Abbildung 58).

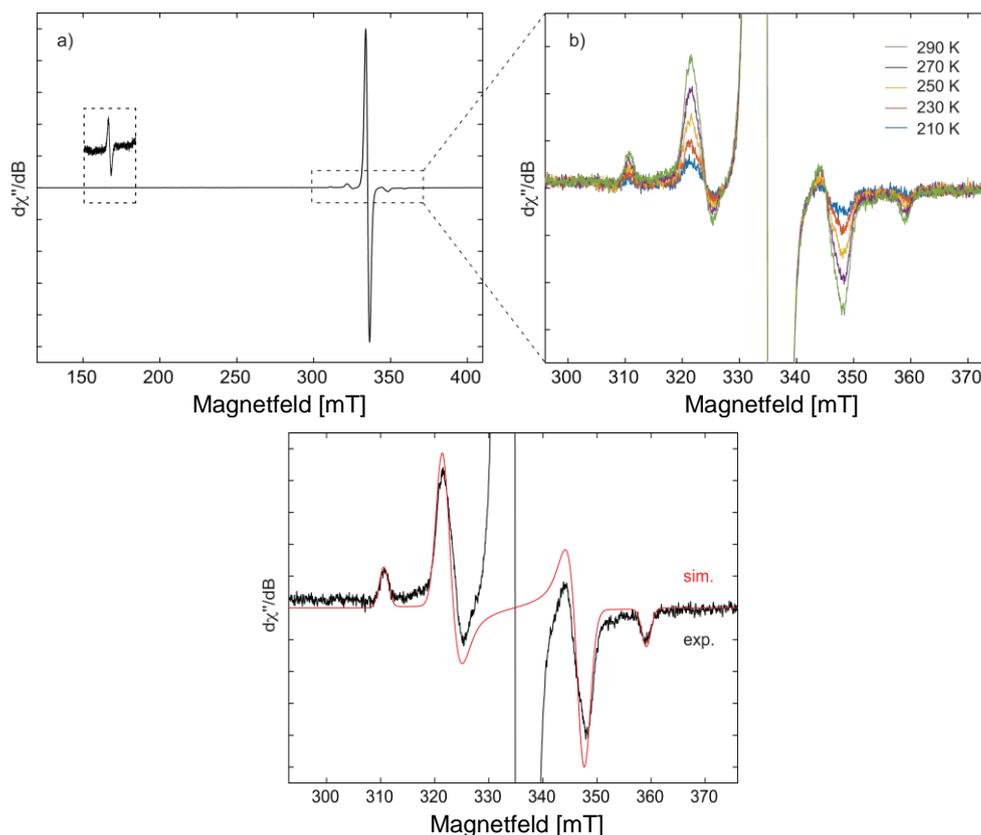


Abbildung 58. a) Gesamtes Continuous-Wave X-Band ESR-Spektrum von einer Mischung aus **17** und KBr bei 290 K. Der eingefügte Bildausschnitt zeigt den verbotenen $\Delta m_s = 2$ Halbfeldübergang, gemessen bei höherer Mikrowellenleistung (20 mW). b) ESR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 210 und 290 K, in welchen die Nullfeldaufspaltung gezeigt wird. Mit steigender Temperatur wird der Triplett-Zustand zunehmend besiedelt (oben); Gefundene (schwarz) und simulierte (rot) ESR-Spektren von **17** im Festkörper. Simulationsparameter für den $S = 1$ Zustand: $g_1 = 2.001$, $g_2 = 2.002$, $g_3 = 2.003$, $|D/hc| = 0.0227 \text{ cm}^{-1}$ und $|E/hc| = 0.0005 \text{ cm}^{-1}$. Anhand der Dipolnäherung konnte der mittlere Abstand r zwischen den ungepaarten Elektronen näherungsweise auf 4.86 \AA bestimmt werden (unten).

Analog zu **XLVIII** zeigen die ESR-Spektren von **17** zunächst eine intensive Hauptresonanz ohne nennenswerte Hyperfeinstruktur. Neben diesen Parameter, die einem $S = \frac{1}{2}$ Spinsystem entsprechen, wurden mit einem Halbfeldsignal und einer Nullfeldaufspaltung zudem die typischen Charakteristika eines Moleküls im Triplett-Zustand beobachtet. Der verbotene Zweiquantenübergang in **17** konnte bei erhöhter Mikrowellenleistung von 20 mW nachgewiesen werden. Dagegen sind die erlaubten Übergänge $T_{-1} \leftrightarrow T_0$ sowie $T_0 \leftrightarrow T_{+1}$ selbst ohne äußeres Magnetfeld sichtbar. Anhand zusätzlich durchgeführter ESR-spektroskopischer Untersuchungen wurde die temperaturabhängige Besetzung des Triplett-Zustands identifiziert. Ähnlich den Tetrazenen **10** und **14** liegt Diborylhydrazin **17** folglich im elektronischen Grundzustand als Singulett vor. Darüber hinaus war es für **17** möglich, die Nullfeldaufspaltung anhand einer Simulation auszuwerten. Das simulierte ESR-Spektrum beschreibt ein nahezu

axialsymmetrisches Aufspaltungsmuster mit drei geringfügig unterschiedlichen anisotropen g -Faktoren. Dies wird zusätzlich durch den kleinen Faktor $|E/hc| = 0.0005 \text{ cm}^{-1}$ verifiziert. Weiterhin konnte der Nullfeldaufspaltungs-Tensor $|D/hc| = 0.0227 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt und unter Verwendung der Punkt-Dipolnäherung ein mittlerer Abstand der ungepaarten Elektronen von 4.86 \AA extrapoliert werden.^[179] Obwohl die ESR-spektroskopischen Daten zwei unterschiedliche Spinsysteme abbilden, handelt es sich vermutlich um unterschiedliche elektronische Konfigurationen des erhaltenen Diborylhydrazins **17**. Gemäß dieser Annahme befindet sich **17** hauptsächlich in einer Konstitution mit zwei Spinzentren, die nicht miteinander kommunizieren. Ähnliche Eigenschaften wurden von Braunschweig *et al.* in verwandten C_2 -verbrückten $cAAC^{Me}$ -stabilisierten Bisborylradikalen beschrieben.^[180] Die Röntgenstrukturanalyse ermöglichte tiefere Einsichten in die strukturellen Gegebenheiten von **17**. Hierfür geeignete Einkristalle wurden durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **17** in Pentan erhalten. Die Struktur von **17** im Festkörper zeigt eine zu **XLVIII** analoge unsymmetrische Koordination der beiden vormaligen Borylenfragmente an die zentrale N_2H_2 -Einheit (Abbildung 59).

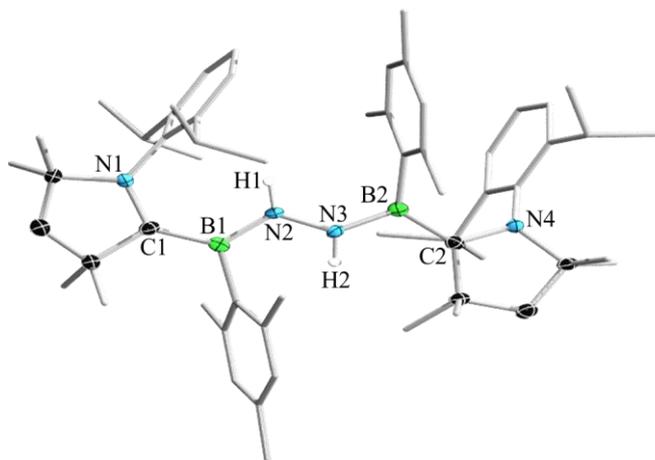


Abbildung 59. Molekülstruktur von **17** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H1 und H2, sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$): $N1-C1$ 1.392(3), $C1-B1$ 1.522(3), $B1-N2$ 1.432(2), $N2-N3$ 1.394(2), $N3-B2$ 1.409(3), $B2-C2$ 1.528(3), $C2-N4$ 1.405(2), $\Sigma(\angle B1) = 360.0(2)$, $\Sigma(\angle B2) = 359.7(2)$, $\Sigma(\angle N4) = 355.2(2)$, $\angle(B1-N2-N3-B2) = 165.7(2)$, $\angle(N1-C1-B1-N2) = 4.6(3)$, $\angle(N3-B2-C2-N4) = 157.9(2)$.

Diese strukturellen Ähnlichkeiten drücken sich in der Anordnung der Arylgruppen zueinander aus. Die CN-Einheit des linken Liganden ist mit einem $N1-C1-B1-N2$ -Torsionswinkel von $4.6(3)^\circ$ nahezu parallel zum Kerngerüst ausgerichtet, die Dip- und Mesityl-Substituenten dieser

Molekülhälfte dementsprechend *trans*-ständig orientiert. Analog zum bekannten Diborylhydrazin **XLVIII** zeigt das verbliebene Fragment in **17** eine entgegengesetzte Ausrichtung, in welcher die Arylgruppen eine *syn*-Konfiguration einnehmen. Aufgrund der sterischen Repulsion, die mit einer solchen Anordnung einhergeht, winkelt sich der Dip-Rest aus der B2C2N4-Ebene ab, wodurch eine geringfügige Pyramidalisierung von N4 ($\Sigma(\angle N4) = 355.2(2)^\circ$) auftritt. Obwohl ein größerer Einfluss auf die Bindungssituation der beiden NCB-Einheiten vermutet werden könnte, liegen deren Abweichungen im Bereich der Messungenauigkeiten. Sowohl in den N–C-Bindungen mit einer Länge von 1.392(3) (N1–C1) bzw. 1.405(2) Å (C2–N4) als auch den interatomaren Abständen zwischen C1 / B1 und C2 / B2 von 1.522(3) Å / 1.528(3) Å äußern sich π -Wechselwirkungen innerhalb dieser Bausteine. Die strukturellen Analogien zu **XLVIII** und dem neutralen Borylradikal **12** ergänzen die experimentellen Daten der ESR-spektroskopischen Untersuchung, hinsichtlich der Spindichteverteilung in **17**.^[73] Diesen Parametern zufolge handelt es sich bei **17** um ein Zweizentrenspinsystem, dessen ungepaarte Elektronen auf die typische Weise über die NCB- π -Gerüste delokalisiert sind.^[59] Der Vergleich des berechneten mittleren Abstandes der ungepaarten Elektronen (4.86 Å) mit dem Mittelwert der C1–C2- und B1–B2-Abstände (5.092(3) Å) bestätigt diese Annahme. Eine derartige Delokalisierung setzt die sp^2 -Hybridisierung der beiden Boratome zwingend voraus. Entgegen der üblichen *gauche*-Konfiguration zweier sp^3 -hybridisierter Stickstoffatome, die organische Hydrazine ohne strukturellen oder elektronischen Einfluss einnehmen, liegen die Stickstoffatome der N₂H₂-Brücke sp^2 -hybridisiert vor.^[155] Ähnlich wie in **XLVIII** zeigen die B–N-Bindungen mit einer Länge von 1.432(2) (B1–N2) und 1.409(3) Å (N3–B2) Charakteristika einer gängigen Aminoboranfunktion, in denen das Stickstoffatom einen +M-Effekt auf das benachbarte Borzentrum ausübt. Gegenüber dem Neutralkomplex **16**, in welchem den Boratomen weiterhin Boryleneigenschaften zugeschrieben werden, erhöhen sich beim Übergang von **15** nach **17** die Oxidationsstufen der beiden Borzentren auf +2. Für diese Betrachtung spricht auch die N2–N3-Bindung, deren Länge von 1.394(2) Å Einfachbindungen in planaren organischen Hydrazinen gleicht.^[177] Ein analoges Strukturmotiv wird auch bei einer tetraborylierten Hydrazinspezies der Arbeitsgruppe um Nöth beobachtet.^[181] In diesem System ist der interatomare Abstand der Stickstoffatome aufgrund der sterischen Repulsion der räumlich anspruchsvollen Borane signifikant vergrößert. Die N–H-Bindungen der internen Hydrazylgruppe wurden durch anschließende IR-spektroskopische Untersuchungen zweifelsfrei nachgewiesen (Abbildung 60).

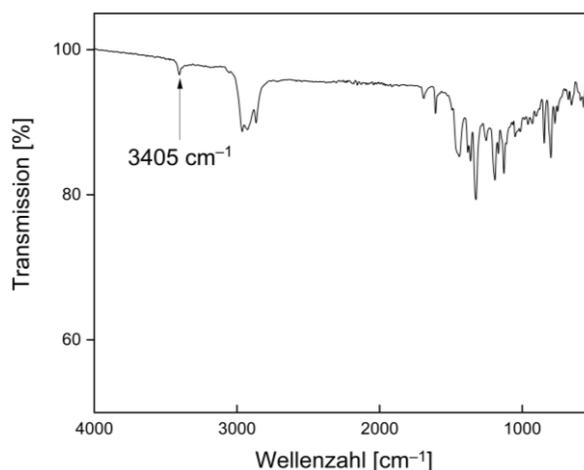


Abbildung 60. Festkörper-IR-Spektrum von **17** mit einer N–H-Streckschwingung bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3405 \text{ cm}^{-1}$.

Die Anregung der N–H-Streckschwingung bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3405 \text{ cm}^{-1}$ stimmt mit der für **XLVIII** beobachteten überein. Daneben fällt beim Vergleich der Hydrazine **17** und **XLVIII** mit den Tetrazenen **10** und **14** ($\tilde{\nu}(\text{NH}) \approx 3315 \text{ cm}^{-1}$) eine geringe Verschiebung der N–H-Valenzschwingung zu höheren Wellenzahlen auf. Vermutlich sind diese Abweichungen auf unterschiedliche elektronische Eigenschaften von Tetrazen- und Hydrazin-Funktionen zurückzuführen. Weitere Übereinstimmungen der isolierten Diborylhydrazin-Derivate **17** und **XLVIII** konnten anhand UV/Vis-spektroskopischer Messungen gezeigt werden. Für beide Verbindungen werden im Absorptionsspektrum Banden mit identischen Maxima bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 681 \text{ nm}$ gefunden. Gegenüber ihren zweifach anionischen Vorstufen liegen diese um ca. 60 nm hypsochrom verschoben vor (Abbildung 61).

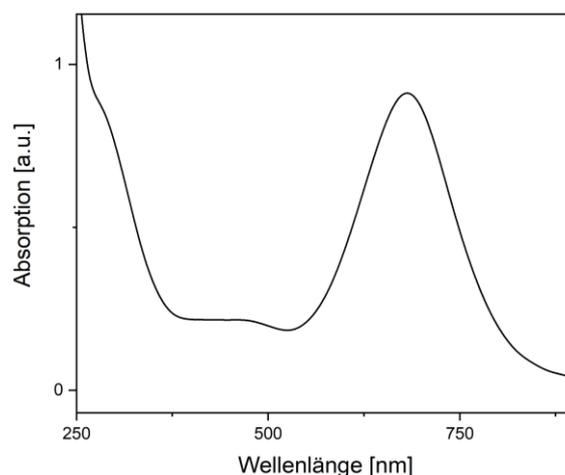


Abbildung 61. UV/Vis Spektrum von **17** in THF mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 681 \text{ nm}$.

In Zusammenarbeit mit Gärtner wurden die ausgearbeiteten Reaktionsparameter auf das bereits bekannte Borylradikal **XLVI-Br** angewendet. Dadurch gelang die Darstellung der

verbliebenen N₂- und N₄-verbrückten Derivate. Eine detaillierte Diskussion der durylsubstituierten Verbindungen findet im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht statt, sondern sind Bestandteil der Dissertation von Annalena Gärtner. Auf Grundlage dieser experimentellen Befunde wurde eine tiefergehende theoretische Analyse der mechanistischen Abläufe beider Reaktionstypen angestoßen. Hierzu fertigte die Forschungsgruppe um Holthausen ausführliche quantenmechanische Rechnungen an. Für die Geometrieoptimierung verwendeten sie das Meta-Hybrid-Dichtefunktional M06-2X^[162] in Verbindung mit dem 6-31+G(d,p)^[182]-Doppel-Zeta-Split-Valenz-Basissatz und dem empirischen atompaarweisen Dispersionsmodell D3 von Grimme.^[131] Die erhaltenen Energien wurden anschließend anhand desselben Funktionales mit dem größeren 6-311++G(2d,2p)^[182]-Basissatz von dreifach-Zeta-Qualität sowie dem Dispersionsmodell D3 optimiert. Die Lösungsmittelleffekte wurden durch Anwendung des impliziten Lösungsmittelmodells SMD^[183] (Lösungsmittel = Diethylether) berücksichtigt. Das Niveau der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wird demnach als M06-2X-D3+SMD(Et₂O)/6-311++G(2d,2p)//M06-2X-D3/6-31+G(d,p) definiert. Zunächst wurde die initiale Koordination eines Distickstoffmoleküls an ein transientes Borylen betrachtet. Die nachfolgenden Rechnungen wurden für sämtliche Substitutionsmuster durchgeführt, aufgrund nahezu identischer Werte erfolgt eine Diskussion exemplarisch am Duryl-Analogon (Abbildung 62).

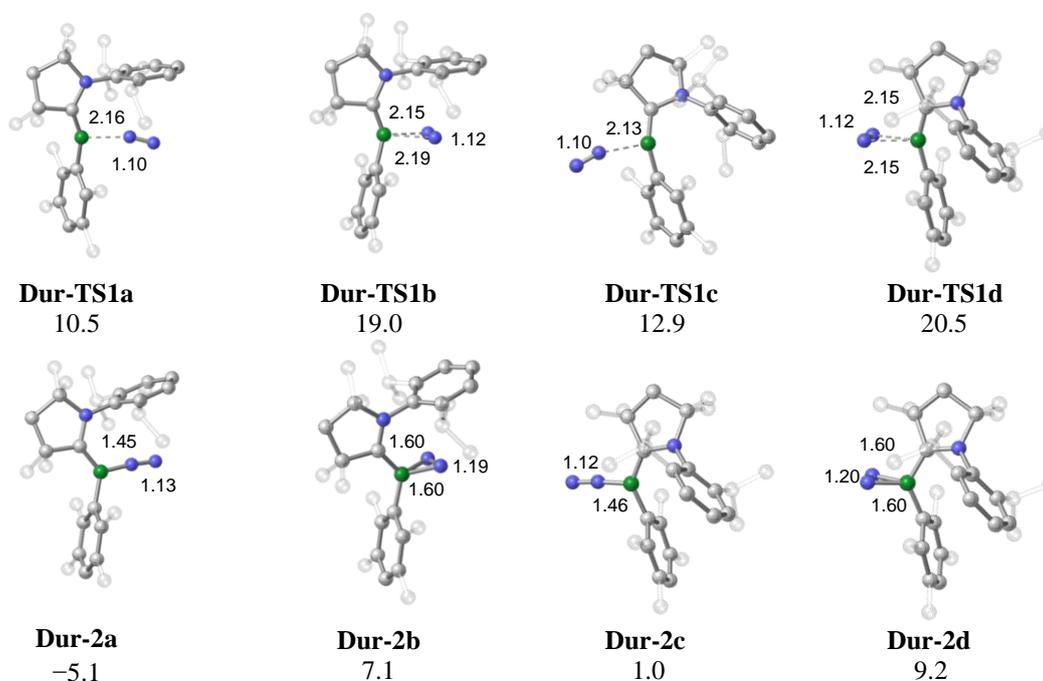


Abbildung 62. Relative freie Energien in [kcal mol⁻¹] der *end-on*- und *side-on*-Übergangszustände (oben) sowie die entsprechenden Komplexe (unten) von Distickstoff an **Dur-2**, mit optimierten N–N- und B–N-Abständen in [Å], berechnet auf M06-2X-D3+SMD(Et₂O)/6-311++G(2d,2p)//M06-2X-D3/6-31+G(d,p)-Niveau.

Zunächst galt das Interesse dem Koordinationsmodus, den Distickstoff am reaktiven Borzentrum einnimmt. Dafür wurden zwei mögliche Konstitutionen berücksichtigt, bei denen das N₂-Molekül *end-on* bzw. *side-on*, zum einen in Richtung des Dip-Substituenten (Vorderseite) zum anderen entgegen dieser (Rückseite), bindet. Hierdurch konnte eine signifikant höhere energetische Barriere der *side-on* Übergangszustände ($\Delta G^\ddagger_{\text{TSb}} = 19.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger_{\text{TSa}} = 20.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) im Vergleich zu beiden *end-on* Bindungsmodi ($\Delta G^\ddagger_{\text{TSa}} = 10.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger_{\text{TSc}} = 12.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) festgestellt werden. Weiterhin bestätigen die energetischen Unterschiede (*end-on*: $\Delta G_{\text{TSa} \leftrightarrow \text{TSc}} = 2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, *side-on*: $\Delta G_{\text{TSb} \leftrightarrow \text{TSa}} = 1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) einen kinetisch favorisierten Vorderseitenangriff. Von den gebildeten Komplexen ist lediglich **Dur-2a** exergon ($\Delta G = -5.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) gegenüber dem Borylen **Dur-1**. Bedingt durch eine geringe Barriere für die Abspaltung von Distickstoff ($\Delta G^\ddagger = 15.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist diese Anlagerung allerdings reversibel. Die berechneten Bindungslängen dieses Intermediats beschreiben einen moderat aufgeweiteten N≡N-Abstand von 1.13 Å (freies N₂: 1.098 Å)^[184] sowie eine B–N-Bindung von 1.45 Å. Während sich die Parameter der anfänglichen N₂-Koordination gleichen, treten bei der Anlagerung eines weiteren Borylens deutliche Unterschiede auf (Tabelle 1).

Tabelle 1. Relative freie Energien in [kcal mol⁻¹] der Intermediate in den Reaktionsmechanismen der N₂-Verbrückung für R = Dur, Mes und Tip, berechnet auf M06-2X-D3+SMD(Et₂O)/6-311++G(2d,2p)//M06-2X-D3/6-31+G(d,p)-Niveau.

Molekül	R = Dur	R = Mes	R = Tip
R-1	0.0	0.0	0.0
R-TS1a	10.5	11.4	10.2
R-2	-5.1	-4.2	-5.3
R-TS3	3.5	2.3	17.1
μ ₂ -N ₂ -Bisborylen	-28.4 (XLVII)	-25.9 (16)	-6.3 (Tip-3)

Nach den theoretischen Befunden erfolgt die Koordination einer zweiten Boryleneinheit an **Dur-2** und **Mes-2** nahezu barrierefrei ($\Delta G^\ddagger_{\text{Dur-2} \rightarrow \text{Dur-TS3}} = 8.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger_{\text{Mes-2} \rightarrow \text{Mes-TS3}} = 6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die anschließende Bildung der entsprechenden N₂-verbrückten Komplexe **XLVII** ($\Delta G^\ddagger_{\text{Dur-TS3} \rightarrow \text{XLVII}} = -31.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) bzw. **16** ($\Delta G^\ddagger_{\text{Mes-TS3} \rightarrow \text{16}} = -28.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) sind stark exergone, irreversible Prozesse. Dieser Sachverhalt steht im Einklang mit den experimentell beobachteten spontanen Farbumschlägen nach Magenta beim Auftauen der Reaktionsmischungen. Hinsichtlich des Tip-Derivats ist der Übergangszustand **Tip-TS3** in seiner relativen energetischen Lage gegenüber denjenigen der

kleineren Aryl-Derivate merklich angehoben. Außer dieser höheren energetischen Barriere von $\Delta G^\ddagger_{\text{Tip-2} \rightarrow \text{Tip-TS3}} = 22.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ erweist sich ein vermeintliches **Tip-3** zudem unwesentlich stabiler als **Tip-2** ($\Delta G_{\text{Tip-2} \rightarrow \text{Tip-3}} = -1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) (Tabelle 1). Entsprechend dieser Betrachtung steht die Bildung von **Tip-3** im Gleichgewicht mit der Rückreaktion zu BN_2 -Komplex **Tip-2**. Damit wird das Ausbleiben eines direkten synthetischen Zugangs zu **Tip-3** erklärt (Abbildung 63).

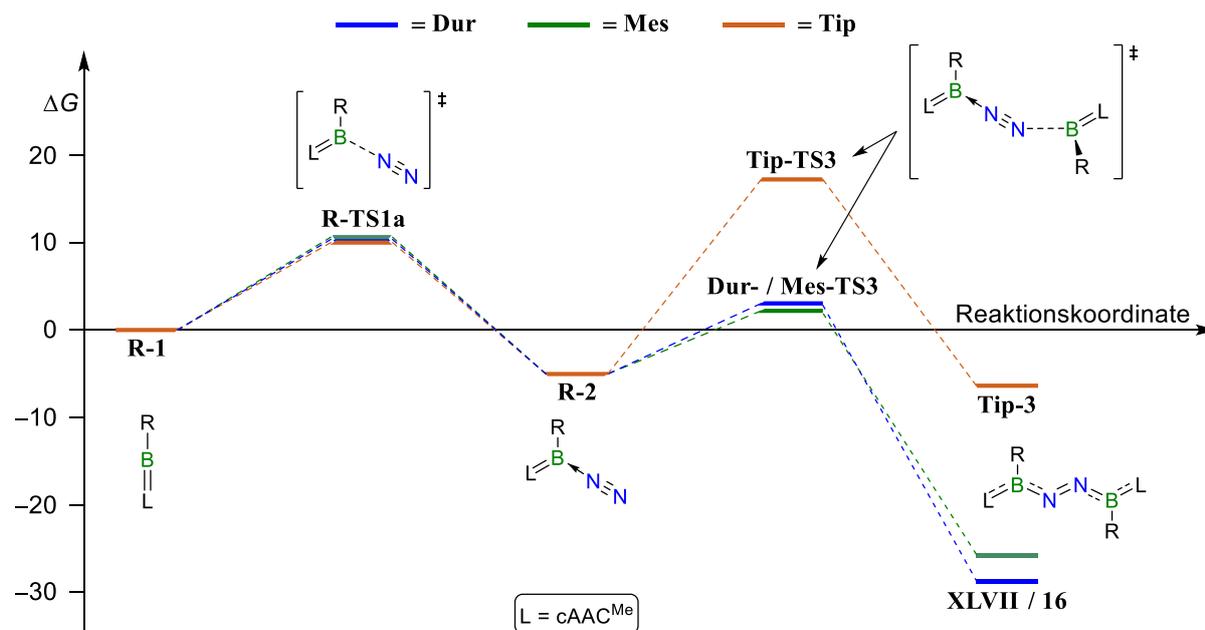


Abbildung 63. Energieprofil der Reaktionsmechanismen der N_2 -Verbrückung von R = Dur (blau), Mes (grün) und Tip (orange) mit den relativen freien Energien der Intermediate in $[\text{kcal mol}^{-1}]$, berechnet auf M06-2X-D3+SMD(Et_2O)/6-311++G(2d,2p)//M06-2X-D3/6-31+G(d,p)-Niveau.

Die unterschiedlichen Bindungssituationen zwischen den N_2 -verbrückten Derivaten konnten durch eine *Local-Energy-Decomposition-Analysis* (LED)^[185] auf DLPNO-CCSD(T)^[186,187]/def2-TZVPP^[188](RI-JK, NormalPNO)-Niveau genauer untersucht werden. Diese Rechenmethodik wird grundsätzlich dazu verwendet, intermolekulare Wechselwirkungen zu identifizieren. Dafür wurden die zwei Boryleneinheiten in der Geometrie der Produkte fixiert, voneinander separiert und ihre Wechselwirkung mit dem N_2 -Fragment nicht berücksichtigt. Die repulsiven Interaktionen (Präparationsenergie = $\Delta E_{\text{präp}}$) beschreiben den erforderlichen Energiebetrag, um ein Borylen aus seiner Ruhelage in die Geometrie des entsprechenden N_2 -Komplexes zu verzerren. In Relation zu den kleineren Derivaten ($\Delta E_{\text{int}} \approx -120 \text{ kcal mol}^{-1}$) zeigt das Tip-System zwar attraktivere Wechselwirkungen ($\Delta E_{\text{int}} = -148.8 \text{ kcal mol}^{-1}$), allerdings ebenfalls eine signifikant erhöhte Präparationsenergie von $\Delta E_{\text{präp}} = 218.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Mes und Dur: $\Delta E_{\text{präp}} \approx 160 \text{ kcal mol}^{-1}$). Diese geometrische

Spannung bestätigt sich sowohl anhand des kleineren $C_{cAAC-B-R}$ -Winkels (120.2°) als auch an größeren B-B-Abständen (3.86 \AA) (Tabelle 2).

Tabelle 2. Attraktive und repulsive energetische Beiträge in $[\text{kcal mol}^{-1}]$ der intramolekularen Wechselwirkungen zwischen zwei Borylen-Einheiten ohne Distickstoff, fixiert in der Geometrie der entsprechenden $[\mu_2\text{-N}_2\text{-Bisborylen}]$ -Komplexe, sowie ausgewählte geometrische Parameter aus der LED-Analyse, berechnet auf DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVPP(RI-JK, NormalPNO)-Niveau.

Molekül	R = Dur	R = Mes	R = Tip
ΔE_{int}	-118.6	-120.9	-148.8
$\Delta E_{\text{präp}}$	159.2	161.7	218.5
ΔE_{sum}	40.6	40.9	69.7
B-B [\AA]	3.57	3.64	3.86
$C_{cAAC-B-R}$ [$^\circ$]	124.9	125.0	120.2

Für die Betrachtung der N_2 -Verkettung, ausgehend von den Intermediaten **R-2**, wurde die Reduktion durch Aufnahme eines Elektrons und Kaliumions berechnet. Aufgrund der experimentellen Befunde wurden als mögliche Koordinationsstellen des Kations der borgebundene Aryl- (**R-K2a**) oder der Dip-Substituent (**R-K2b**) des $cAAC^{\text{Me}}$ -Liganden in Betracht gezogen. Während eine Anlagerung an **Tip-2** die Zwischenstufe **Tip-K2a** favorisiert, bildet sich für die kleineren Vertreter bevorzugt **R-K2b**. Prinzipiell unterscheiden sich die zwei Konstitutionen der Intermediate jedoch nur unwesentlich in ihren relativen energetischen Lagen. Weiterhin wurden WBI's sowie die optimierten Bindungslängen einiger relevanter Bindungen berechnet. Im Zuge der initialen Koordination von Distickstoff an das transiente Borylen **Tip-1** und einer anschließenden Reduktion durch Kalium, verringert sich die $\text{N}\equiv\text{N}$ -Bindungsordnung von 3.03 auf ca. 2.2 (Abbildung 64).

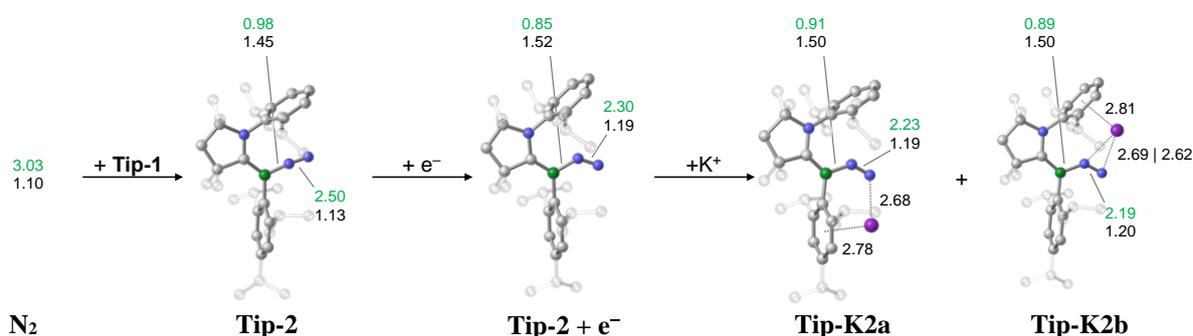


Abbildung 64. Optimierte Geometrien sowie ausgewählte Bindungslängen in $[\text{\AA}]$ (schwarz) und WBI's (grün) der Isomere **Tip-K2a** bzw. **Tip-K2b** im Vergleich zu **Tip-2** und N_2 berechnet auf M06-2X-D3+SMD(Et_2O)/6-311++G(2d,2p)//M06-2X-D3/6-31+G(d,p)-Niveau.

Eine detaillierte theoretische Betrachtung des Verkettungsmechanismus erfolgt exemplarisch anhand der Bildung des Tip-substituierten Tetrazenids **9** über **Tip-K2a**. Laut Berechnungen weist das generierte Intermediat **Tip-K2a** Spindichte in σ -Symmetrie bezüglich des NCBNN-Gerüsts auf, die hauptsächlich auf dem N₂-Fragment lokalisiert ist. Auf den anfänglichen Reduktionsschritt folgt vermutlich eine exergone Dimerisierung ($\Delta G^\ddagger = -15.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) der generierten Spezies **Tip-K2a** zu **Tip-II**. Diese Aggregation von **Tip-II** über N–K-Wechselwirkungen zeigt deutliche Parallelen zum Strukturmotiv von Verbindung **5**. Die berechneten Bindungsparameter sowie die Verteilung und Symmetrie der Spindichte in **Tip-II** unterscheiden sich hingegen kaum von denen des Monomers **Tip-K2a**, während in **5** das ungepaarte Elektron hauptsächlich in der π -Ebene der B–C_{Carbonyl}-Bindung delokalisiert ist (Abbildung 18). Entsprechend Spindichte des Dimers **Tip-II** wäre ein einfacher Radikalrekombinationsprozess unter Bildung des Tetrazenids **9** denkbar (Abbildung 65).

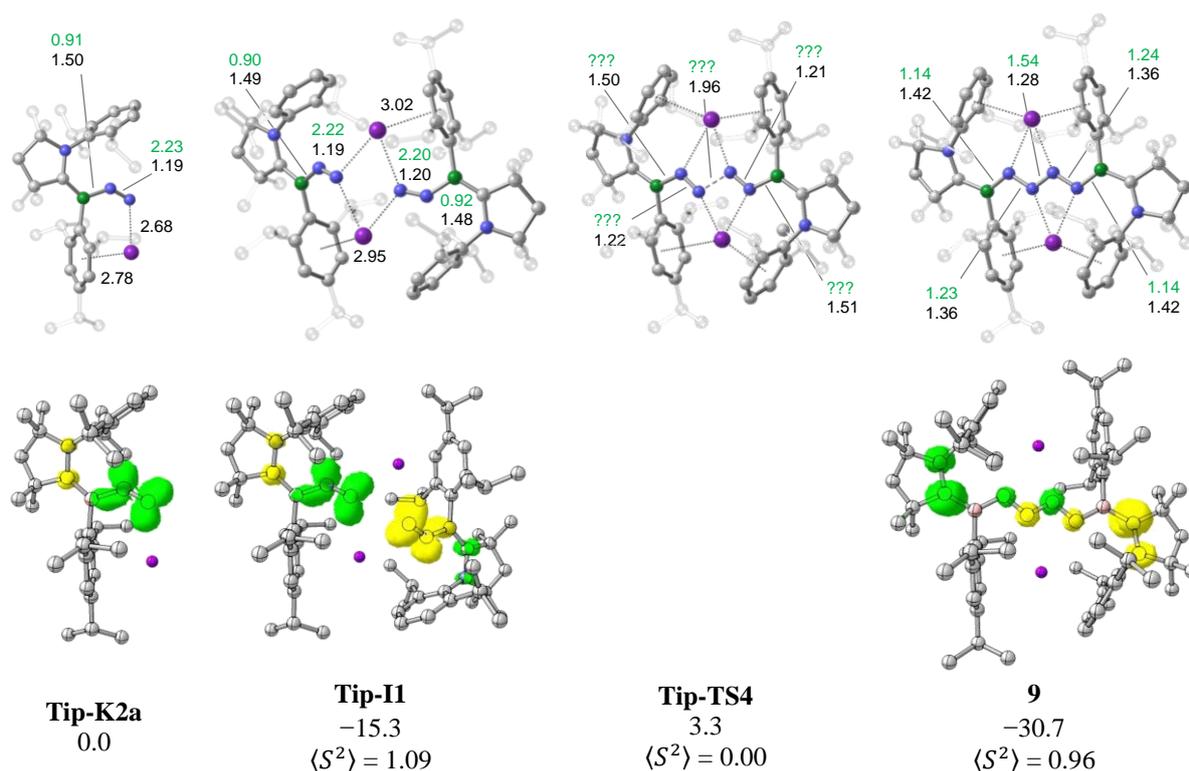


Abbildung 65. Optimierte Geometrien sowie ausgewählte Bindungslängen in [Å] (schwarz), WBI's (grün) und Spindichteverteilung (α -Spin: grün, β -Spin: gelb) von **Tip-K2a**, **Tip-II**, **Tip-TS4** und **9** (oben) sowie deren relative freie Energien in [kcal mol^{-1}] (unten) (WBI's und Spindichteverteilung von **Tip-TS4** konnten nicht ermittelt werden), berechnet auf M06-2X-D3+SMD(Et₂O)/6-311++G(2d,2p)//M06-2X-D3/6-31+G(d,p)-Niveau.

Wie bereits aus der Struktur von **9** im Festkörper ersichtlich, wird dessen Spindichte jedoch über die gesamte π -Ebene des (NCBNN)₂-Gerüsts delokalisiert. Dieser Sachverhalt wird

zudem durch die signifikant voneinander abweichenden WBI's und Bindungslängen der Moleküle **Tip-I1** und **9** deutlich. Folglich tritt beim Übergang von **Tip-I1** zu **9** ein Symmetriewechsel der Spindichte auf, welcher mit einer energetischen Barriere $\Delta G^\ddagger_{\text{Tip-I1} \rightarrow \text{Tip-TS4}} = 18.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion darstellt. In einem anschließenden exergonen, irreversiblen Prozess ($\Delta G^\ddagger_{\text{Tip-TS4} \rightarrow \mathbf{9}} = -34.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) entsteht Tetrazenid **9**. Interessanterweise belegen die Berechnungen eine kinetische Präferenz für die Tetrazenidbildung im Falle einer Tip-Substitution, wohingegen die entsprechenden Übergangszustände **Mes-** und **Dur-TS4** signifikant höhere, effektive Barrieren von $\Delta G^\ddagger = 27.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $\Delta G^\ddagger = 27.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ aufweisen (Tabelle 3).

Tabelle 3. Relative freie Energien in [kcal mol^{-1}] der Intermediate in den Reaktionsmechanismen der N_2 -Verkettung für R = Dur, Mes und Tip, berechnet auf M06-2X-D3+SMD(Et₂O)/6-311++G(2d,2p)//M06-2X-D3/6-31+G(d,p)-Niveau.

Molekül	R = Dur	R = Mes	R = Tip
R-K2a	0.5	2.3	0.0
R-K2b	0.0	0.0	0.9
R-I1	-24.9	-18.6	-15.3
R-TS4	2.7	8.6	3.3
$\text{K}_2[\mu_2\text{-N}_4\text{-Bisborylen}]$	-34.2 (Dur-4)	-30.7 (13)	-30.7 (9)

Eine plausible Erklärung für diesen Sachverhalt wurde bei den theoretischen Studien nicht gefunden, allerdings könnten die Abweichungen im Zusammenhang mit den im Tip-Substituenten vorhandenen *ortho*-Isopropylgruppen stehen. Ferner deuten die Rechnungen auf eine erhöhte Stabilität von **9** gegenüber dem Intermediat **Tip-I1** ($\Delta G = -15.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) hin, im Vergleich zu den kleineren Analoga **13** ($\Delta G = -12.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) und **Dur-4** ($\Delta G = -9.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) (Abbildung 66).

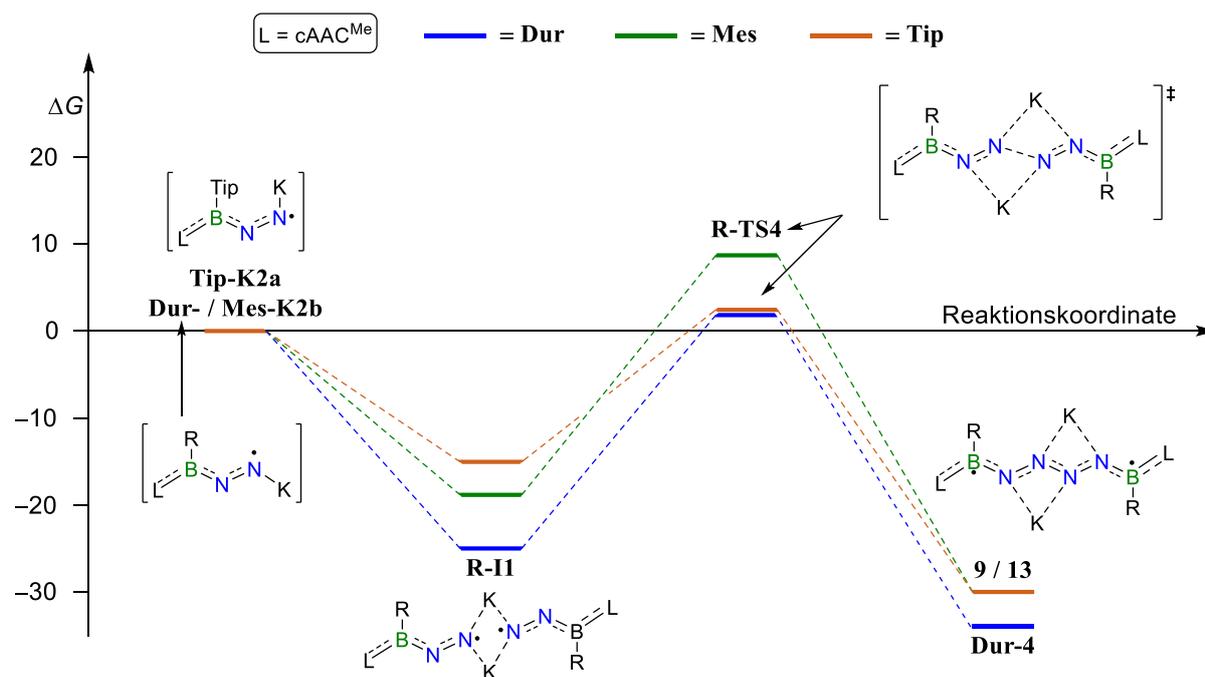
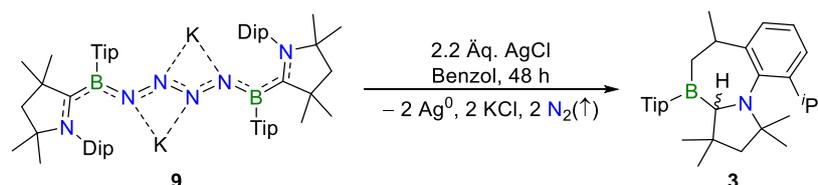


Abbildung 66. Energieprofil der Reaktionsmechanismen der N_2 -Verkettung von $R = \text{Dur}$ (blau), Mes (grün) und Tip (orange) mit den relativen freien Energien der Intermediate in $[\text{kcal mol}^{-1}]$, berechnet auf $\text{M06-2X-D3+SMD}(\text{Et}_2\text{O})/6-311++\text{G}(2\text{d},2\text{p})//\text{M06-2X-D3}/6-31+\text{G}(\text{d},\text{p})$ -Niveau.

In weiteren Versuchen wurde das elektrochemische Verhalten des Tetrazenids **9** näher untersucht. Dabei wurde sich an den vorangegangenen Beispielen der N_2 -verbrückten Komplexe orientiert. Neben der bereits literaturbekannten Spezies **XLVII** und deren reversiblen chemischen Oxidationsprodukt **XLVI**, konnte dieses Prinzip in der vorliegenden Arbeit auf den analogen Mesityl-substituierten Vertreter **15** übertragen werden (Schema 15).^[73] Aufgrund einer Vielzahl an Parallelen der N_2 - und N_4 -verbrückten Verbindungen in ihrem chemischen Verhalten sind derartige Umsetzung für letztere ebenfalls naheliegend. Unter Verwendung analoger Reaktionsparameter konnte jedoch kein neutraler μ_2 - N_4 -Bisborylenkomplex synthetisiert werden. Ferner verlief die Oxidation mit Umgebungsluft weder auf eine selektive noch nachvollziehbare Art zu einem Gemisch diverser Zersetzungsprodukte. Daher wurden die Umsetzungen mit einem milderen anorganischen Oxidationsmittel unter Inertgasbedingungen wiederholt (Schema 37).

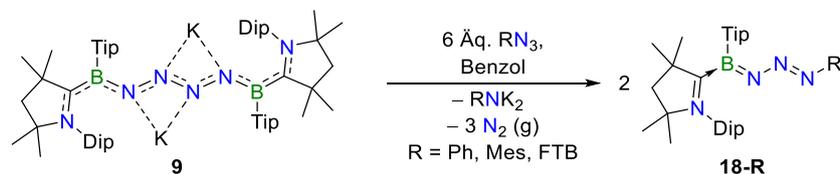


Schema 37. Oxidation von **9** mit Silber(I)chlorid zu Verbindung **3**.

Im Gegensatz zu **XLVII** und **15** wurde bei der Oxidation von **9** mit wenig Überschuss Silber(I)chlorid die Bildung des C–H-Bindungsaktivierungsproduktes **3** beobachtet. Die Synthese erfolgte aufgrund der geringen Löslichkeit des eingesetzten Silbersalzes über einen Zeitraum von 48 Stunden, wobei erste sichtbare Veränderungen erst nach 20 Stunden auftraten. Anhand der gänzlich entfärbten Reaktionslösung ließ sich die vollständige Umsetzung erkennen, woraufhin Verbindung **3** als farbloser kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 71% isoliert wurde. Ein Vergleich der ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektren mit den für **3** vorhandenen Datensätzen bestätigte den selektiven Reaktionsverlauf. Bei Verbindung **9** führt die Oxidation vermutlich zur Freisetzung des transienten Borylens **Tip-1**, analog der Reduktion von Borylradikal **2**, welches im Anschluss daran auf bekannte Weise eine C–H- σ -Bindung spaltet. Wahrscheinlich läuft die Reaktion über eine anfängliche Destabilisierung und letztlich den Verlust des N_4K_2 -Kernfragments in Form von Distickstoff ab. Quantenmechanische Rechnungen auf M06-2X-D3+SMD(Et₂O)/6-311++G(2d,2p)//M06-2X-D3/6-31+G(d,p)-Niveau der DFT untermauern diesen experimentellen Befund. Gemäß theoretischer Betrachtung liegt ein vermeintlicher $[\mu_2\text{-N}_4\text{-(cAAC}^{\text{Me}}\text{BTip)}_2]$ -Komplex endergon ($\Delta G = 28.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) gegenüber dem Zerfall in zwei Moleküle Distickstoff und **Tip-1** vor. Dieser neuartige Mechanismus, ein transientes Borylen unter milden Bedingungen zu generieren, wurde in nachfolgenden Umsetzungen genutzt, um das Reaktivitätsspektrum zu erweitern.

In den letzten Jahren beschäftigten sich Forschungsarbeiten vermehrt mit der Reaktivität niedervalenter Hauptgruppenspezies gegenüber Aziden. Neben zahlreichen Beispielen aus der organischen Chemie, in denen diese Verbindungen als Reagenzien in Cycloadditionen, zum Einführen von Aminogruppen oder als Nitrenvorstufen Einsatz finden, konnten zahlreiche Anwendungen abseits gängiger kohlenstoffzentrierter Funktionalisierungen etabliert werden.^[189] Dazu zählen unter anderem die Synthese bor- und stickstoffhaltiger Heterocyclen, azidosubstituierter Mono- bzw. Diborane und der ersten Mehrfachbindung eines s-Block Elements zu einem Stickstoffatom.^[190-193] Dagegen ist die Reaktivität von Borylenen gegenüber Aziden weniger untersucht. Hervorzuheben sind Arbeiten von Braunschweig *et al.* aus dem Jahr 2017, die bei der Umsetzung eines sterisch anspruchsvollen Übergangsmetallborylen-Komplexes mit Azidobenzol (Phenylazid) die Bildung eines Tetrazaborols beobachten konnten.^[194] Diese Befunde legen ähnliche chemische Umwandlungen für das oxidativ aus **9** freigesetzte Borylen nahe. Darüber hinaus bilden Azide unter reduktiven Bedingungen deren entsprechende Amine, weshalb sie in den nachfolgenden

Versuchen als Oxidationsmittel eingesetzt wurden.^[189] Neben Phenylazid wurden für weitere Umsetzungen 1-Azido-2,4,6-trimethylbenzol (Mesitylazid) und 1-Azido-4-fluor-2-(trifluormethyl)benzol (4-Fluor-2-(trifluormethyl)benzol = FTB) herangezogen, um den Einfluss sterischer und elektronischer Parameter auf den Reaktionsverlauf zu untersuchen (Schema 38).



Schema 38. Umsetzung von **9** mit Phenyl-, Mesityl- und FTB-Azid zu Verbindungen **18-R**.

Bei allen drei Umsetzungen konnte ein spontaner Farbumschlag von tiefblau nach rot, einhergehend mit heftiger Gasentwicklung, beobachtet werden. Zusätzlich anfallender Niederschlag wurde für **18-Ph** nach Filtration mit *iso*Propanol versetzt und anschließend mittels Massenspektrometrie untersucht. Das Hauptsignal der Probe bei 93 m/z entspricht Anilin, wodurch die Funktion der Azide als Oxidationsmittel bestätigt werden konnte. Das erklärt die starke Gasentwicklung aus der Freisetzung von drei Äquivalenten Distickstoff bei der Umwandlung von einem Molekül der Verbindung **9**. Nach erfolgter Aufarbeitung konnten alle drei Vertreter des Typs **18-R** als braune bis rote, kristalline Feststoffe in Ausbeuten von 75 bis 93% isoliert werden. Mittels ¹¹B-NMR-spektroskopischer Untersuchung konnte Verbindung **18-Ph** eine Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 15.3$ ppm zugeordnet werden, die Resonanzen der anderen beiden Vertreter liegen trotz unterschiedlicher Substitutionsmuster der Azid-Arylgruppen mit $\delta(^{11}\text{B}) = 16.2$ ppm (**18-Mes**) und $\delta(^{11}\text{B}) = 14.0$ ppm (**18-FTB**) nur geringfügig gegenüber **18-Ph** verschoben vor. Zudem konnten mittels zweidimensionaler ¹H, ¹³C{¹H}-HMBC-NMR-Spektroskopie die chemischen Verschiebungen der Carbenkohlenstoffatome im für diese Kerne üblichen tiefen Feld bei $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) \approx 210.0$ ppm gefunden werden.^[61] Weitere ¹⁹F-NMR-spektroskopische Analysen von **18-FTB** zeigten die erwartete Singulett-Resonanz der *meta*-Trifluormethylgruppe bei $\delta(^{19}\text{F}) = -59.2$ ppm und das Dreifachdublett-Aufspaltungsmuster des *para*-Fluorsubstituenten bei $\delta(^{19}\text{F}) = -121.7$ ppm mit zwei ³J_{HF}-Kopplungskonstanten von 8.5 Hz, sowie einer ⁴J_{HF}-Kopplungskonstante von 5.5 Hz. Die ¹⁹F-Kopplungen treten zusätzlich im ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum auf, wobei auf deren detaillierte Diskussion verzichtet wird. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch Eindampfen gesättigter Pentanlösungen der Verbindungen **18-Ph**, **18-Mes** und **18-FTB** erhalten werden. In Übereinstimmung mit der

beobachteten Gasentwicklung verifizieren die Strukturen der drei Verbindungen im Festkörper den Verlust des N_4K_2 -Kernfragments, an dessen Stelle ein intaktes Azid über den γ -Stickstoff an das Borzentrum koordiniert (Abbildung 67).

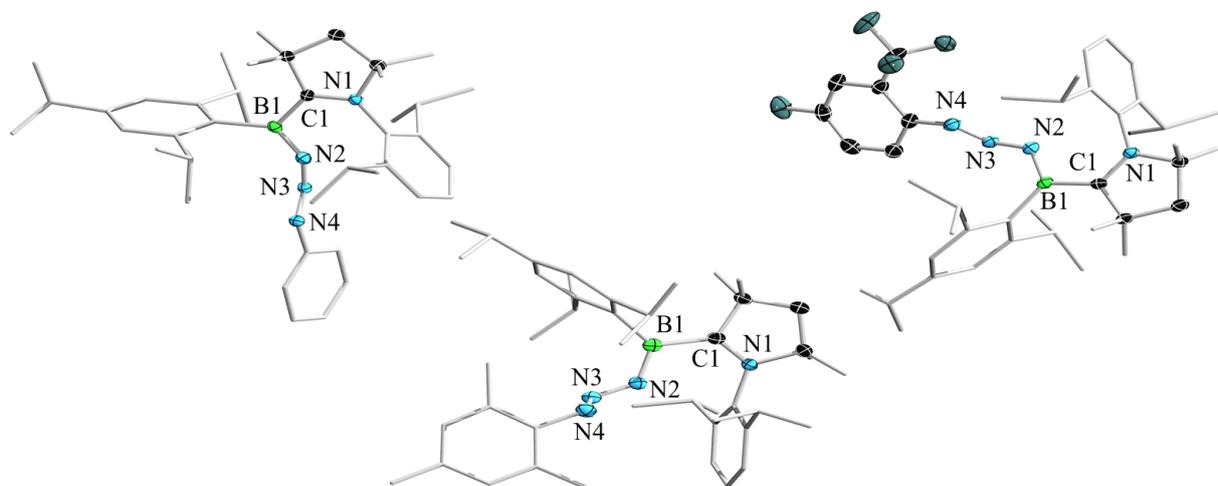
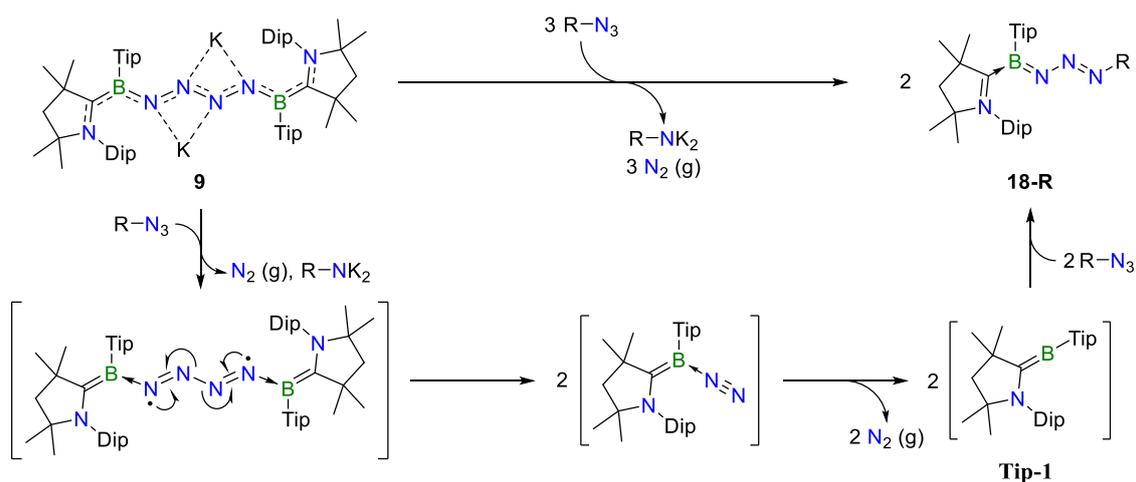


Abbildung 67. Molekülstrukturen von **18-Ph**, **18-Mes** und **18-FTB** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): **18-Ph** (oben links): N1–C1 1.311(2), B1–C1 1.609(2), B1–N2 1.355(2), N2–N3 1.286(2), N3–N4 1.301(2), $\Sigma(\angle B1) = 359.9(1)$, $\angle(B1-N2-N3-N4) 106.2(2)$; **18-Mes** (Mitte unten): N1–C1 1.315(2), B1–C1 1.601(2), B1–N2 1.366(2), N2–N3 1.325(2), N3–N4 1.272(2), $\Sigma(\angle B1) = 360.0(1)$, $\angle(B1-N2-N3-N4) 97.9(2)$; **18-FTB** (rechts oben): N1–C1 1.363(1), B1–C1 1.583(2), B1–N2 1.367(2), N2–N3 1.313(2), N3–N4 1.278(2), $\Sigma(\angle B1) = 359.8(1)$, $\angle(B1-N2-N3-N4) 105.4(2)$.

Während sich die strukturellen Unterschiede von **18-Ph** und **18-Mes** im Rahmen der Messungenauigkeiten befinden, fallen im Vergleich dazu einige Unterschiede von **18-FTB** auf. Alle drei Derivate zeigen eine nahezu identische Konstitution, in welcher die ursprünglich lineare Anordnung der N_3 -Kette abgewinkelt wird. Diesem Sachverhalt liegt eine Aufweitung der N–N-Bindungslängen zugrunde, die durch die Koordination an das Borzentrum induziert wird. Freie Azidfunktionen weisen in der Regel verkürzten Doppelbindungscharakter zwischen den Stickstoffatomen auf, wie in einem erstmals von Klapötke und Mitarbeitern synthetisierten Lewis-Basen stabilisierten Azidoboran, in welchem entsprechende Längen von 1.196(3) ($N\alpha-N\beta$) und 1.140(3) Å ($N\beta-N\gamma$) beobachtet wurden.^[195] Die analogen Bindungen der Verbindungsklasse **18-R** liegen in einem Bereich von 1.278(2) Å (**18-FTB**: N3–N4) bis 1.325(2) Å (**18-Mes**: N2–N3), demonstrieren demnach Eigenschaften alternierender Mehrfachbindungen eines delokalisierten π -Systems. Ähnliche Bindungsmotive kommen in organischen Triazenen sowie in den Reaktionsprodukten von NHCs mit Aziden vor, die als

nahe Analoga der Verbindungen **18-Ph**, **18-Mes** und **18-FTB** angesehen werden können.^[196,197] Die NHC-Triazene zeigen zudem eine diskrete Doppelbindung zwischen dem eingangs niedervalenten Kohlenstoff- und γ -Stickstoffatom mit einer Länge von ungefähr 1.33 Å, die sich ebenfalls in der B1–N2-Bindungslänge von 1.355(2) Å (**18-Ph**) widerspiegelt.^[99,198] Angesichts der zwei am Stickstoff gebundenen Substituenten der Derivate von **18-R** können diese als Lewis-Basen-stabilisierte Azoiminoborane klassifiziert werden. Die B=N-Doppelbindung setzt für das Boratom eine sp^2 -Hybridisierung voraus, ersichtlich durch deren trigonal planare Ligandensphäre. Obwohl diverse Gemeinsamkeiten zwischen NHC-Triazenen und den Produkten **18-R** offensichtlich sind, besteht ein auffälliger Unterschied in den Ausrichtungen der N₃-Kette gegenüber dem entsprechenden Zentralatom. Während die Referenzverbindungen zumeist planare Systeme ausbilden, stehen die α -Stickstoffatome (N4) der Boryltriazen **18-R** mit einem B1–N2–N3–N4-Torsionswinkel von 97.2(2)° (**18-Mes**) bis 106.2(2)° (**18-Ph**) nahezu orthogonal zum BNN-Fragment.^[197] Dagegen ist der cAAC^{Me}-Ligand zu dieser Einheit kaum verdreht, weswegen die N1–C1-Einheit planar in dieser Ebene liegt. Anstatt am π -System teilzunehmen, wie es bei einem solchen Strukturmotiv zu erwarten wäre, wird die C1–B1-Bindungslänge von 1.609(2) Å (**18-Ph**) in der Literatur als diskrete Einfachbindung klassifiziert.^[199] Typisch für Systeme in denen der cAAC-Ligand ausschließlich eine σ -Bindung ausbildet ist ebenfalls die kurze N1–C1-Bindung mit einer Länge von 1.311(2) Å (**18-Ph**), wie es in gängigen Boran-Addukten (**11**: 1.336(4) Å) beobachtet wird. Ein Sonderfall stellt Verbindung **18-FTB** dar, dessen Bindungslängen von 1.363(1) Å (N1–C1) und 1.583(2) Å (C1–B1) indikativ für π -Wechselwirkungen über die NC-Einheit sind.^[59] Die ermittelten empirischen Daten erlauben die Formulierung eines schlüssigen Reaktionsmechanismus ausgehend vom oxidativ induzierten Zerfall des Tetrazenids **9** (Schema 39).



Schema 39. Postulierter Reaktionsmechanismus der Umsetzung von **9** zu Boryltriazenen **18-R**.

Die Reaktion verläuft vermutlich zunächst über die Oxidation der Verbindung **9** durch ein Äquivalent des eingesetzten Azids, welches in Folge dessen als entsprechendes Dikaliumamid anfällt. Mittels massenspektrometrischer Analyse konnte der ausgefallene Feststoff als Dikaliumamid identifiziert werden. Ein mutmaßliches Intermediat könnte den Neutralkomplexen der N_2 -verbrückten Spezies ähneln, würde jedoch im Zentralfragment vier Stickstoffatome der Oxidationsstufe 0 enthalten. Folglich zerfällt diese labile N_4 -Einheit spontan in einer stark exergonen Reaktion in je zwei Moleküle Distickstoff und dem transienten Borylen **Tip-1**. Weitere Hinweise, die diese Hypothese unterstützen, konnten bei der äquimolaren Umsetzung von **9** mit Phenylazid erbracht werden. Anhand einer ^{11}B -NMR-spektroskopischen Analyse der Reaktionslösung konnten lediglich die charakteristischen chemischen Verschiebungen der Diastereomere vom C-H-Aktivierungsprodukt **3** bei $\delta(^{11}\text{B}) \approx 89$ und 70 ppm beobachtet werden. Demnach erfolgt bei dieser Versuchsdurchführung die bekannte oxidative Addition einer intramolekularen C-H- σ -Bindung.^[14] Befinden sich dagegen weitere Äquivalente des Reaktanden in Lösung, erfolgt im letzten Teilschritt des postulierten Mechanismus eine Addition des γ -Stickstoffatoms an das reaktive Borzentrum von **Tip-1** unter Stabilisierung des Borylens und Ausbildung des finalen Reaktionsproduktes. Formal kann die entstehende B=N-Doppelbindung der Boryltriazenen **18-R** mit dem synergistischen Bindungsmodell veranschaulicht werden, wobei die σ -Hinbindung von einem Elektronenpaar des endständigen Stickstoffatoms ausgeht, die π -Rückbindung vom Boratom in **Tip-1** auf das α -Stickstoffatom. Mechanistisch ähnelt diese Umsetzung der bekannten Staudinger-Reaktion, in welcher ein nukleophiles Phosphan zunächst auch am γ -Stickstoff einer Azidgruppe angreift. Wohingegen für die Verbindungen **18-R** der Triazenkomplex isoliert werden kann, cyclisiert bei der Staudinger-Reaktion das

Phosphazid zunächst durch einen weiteren intramolekularen nukleophilen Angriff des α -Stickstoffes auf das Phosphorzentrum, woraufhin sich unter N_2 -Abspaltung das entsprechende Phosphazen bildet.^[200] Dagegen ist der nukleophile Angriff des α -Stickstoffatoms im zweiten Schritt der Staudinger-Reaktion für Systeme, die eine lokalisierte Doppelbindung zum terminalen Stickstoffatom des Azids ausbilden können, kinetisch benachteiligt.^[197] Weitere Bestätigung für diesen Reaktionsverlauf konnten Bielawski *et al.* erbringen, indem sie den Teilschritt der Distickstoffeliminierung aus NHC-Triazenen durch thermische Belastung erzielten. Die dafür erforderlichen Temperaturen hingen stark vom räumlichen Anspruch der benachbarten Substituenten ab.^[201] Neben den weitreichenden Übereinstimmungen, sowohl strukturell als auch chemisch, berichten Bugarin und Mitarbeiter über die intensive Farbgebung einiger dieser Triazene, vergleichbar denen bei den Boryltriazenen **18** beobachteten.^[202] Dieser Sachverhalt wurde mittels UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen näher beleuchtet (Abbildung 68).

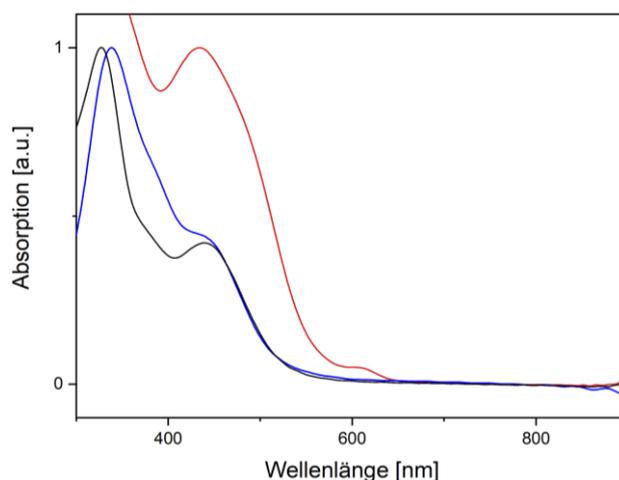


Abbildung 68. UV/Vis-Spektren von **18-Ph** (schwarz), **18-Mes** (rot) und **18-FTB** (blau) in THF: **18-Ph** (schwarz): $\lambda_{\max} = 324$ nm, $\lambda_{\max, \text{lokal}} = 448$ nm; **18-Mes** (rot): $\lambda_{\max} = 434$ nm; **18-FTB** (blau): $\lambda_{\max} = 338$ nm, $\lambda_{\max, \text{lokal}} = 435$ nm.

Die UV/Vis-Spektren der drei Verbindungen zeigen breite Absorptionsbanden, die sich über einen Wellenlängenbereich vom nahen Ultraviolett bis ungefähr 500 nm erstrecken. Für die Boryltriazenen **18-Ph** und **-FTB** werden vergleichbare Absorptionseigenschaften festgestellt, mit den entsprechenden Maxima bei $\lambda_{\max} = 324$ nm (**18-Ph**), bzw. $\lambda_{\max} = 338$ nm (**18-FTB**) und bathochrom verschoben dazu eine weitere Bande, deren lokale Maxima bei $\lambda_{\max, \text{lokal}} = 448$ nm (**18-Ph**) sowie $\lambda_{\max, \text{lokal}} = 435$ nm (**18-FTB**) liegen. Das UV/Vis-Spektrum von **18-Mes** zeigt lediglich eine breite Absorptionsbande, deren Maximum bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 434$ nm auftritt. Bei genauerer Betrachtung fällt auch hier ein zu den

beiden anderen Derivaten (**18-Ph** und **18-FTB**) ähnliches Profil des Liniendiagramms auf, in welchem zusätzliche Übergänge bei Wellenlängen kleiner 400 nm angedeutet werden. Eine eindeutige Zuordnung ist nicht möglich, da ein Großteil dieser Absorptionsbande außerhalb des Messbereichs liegt. Neben diesen beiden breiten energetischen Übergängen zeigt sich eine weitere, kleinere Absorption bei ca. 600 nm. Die von Bugarin *et al.* durchgeführten UV/Vis-spektroskopischen Messungen diverser NHC-Triazene zeigen in der Regel hypsochrom verschobene Absorptionsbanden.^[202] Lediglich deren Reaktionsprodukt aus IMe (IMe = 1,3-Dimethyl-imidazol-2-yliden) und 1-Azido-4-methoxybenzol weist ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 450$ nm auf. Aufgrund dieser komplexen elektronischen Eigenschaften wurden von Fantuzzi zusätzliche zeitabhängige Dichtefunktionalrechnungen (TD-DFT)^[203] angefertigt, in denen Verbindung **18-Ph** mit dem 6-311G**-Basissatz und dem CAM-B3LYP^[130]-Funktional^[204] optimiert wurde, um die den Absorptionen zugrundeliegenden elektronischen Übergänge zu identifizieren (Abbildung 69).

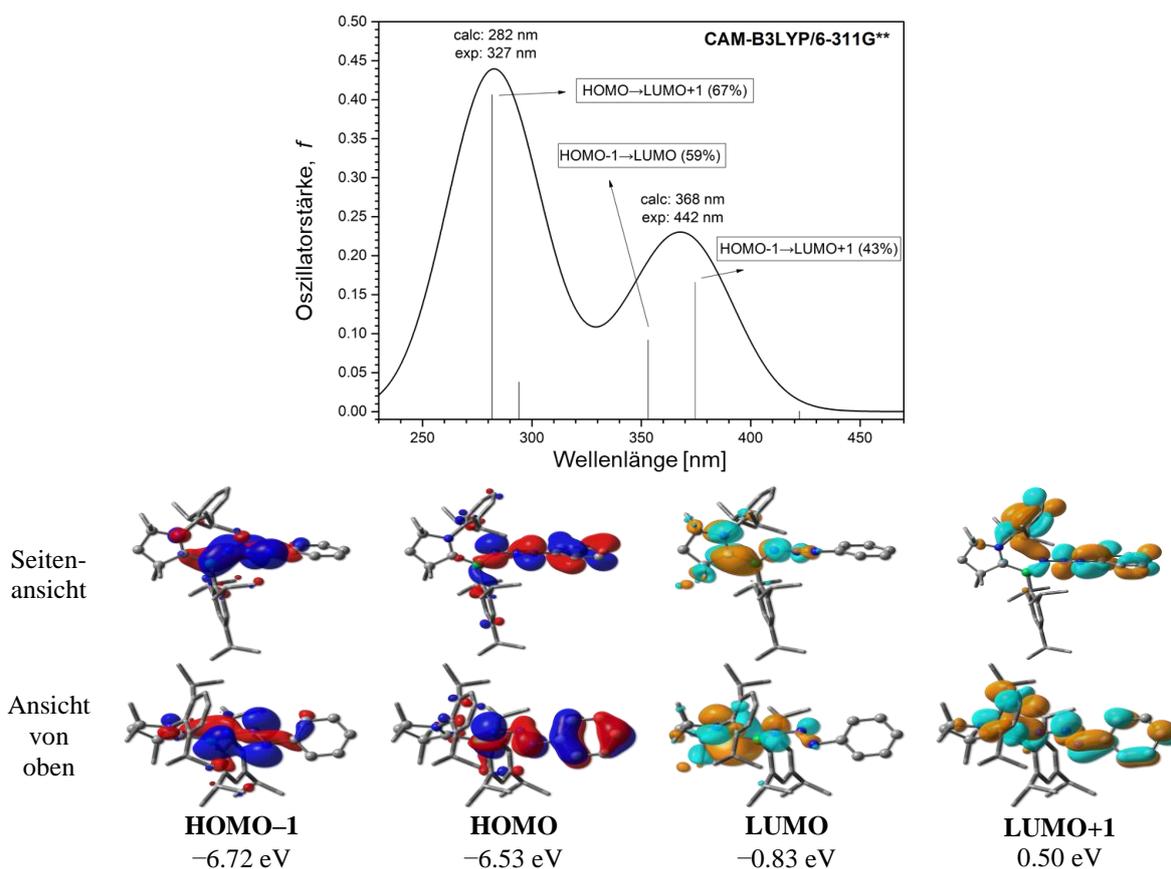


Abbildung 69. UV/Vis-Spektrum von Verbindung **18-Ph** und die entsprechenden elektronischen Übergänge, berechnet mit TD-DFT auf CAM-B3LYP/6-311G**-Niveau (oben); ausgewählte Grenzorbitale (Seitenansicht und Ansicht von oben), die an den energetischen Übergängen beteiligt sind und deren energetische Lage (unten).

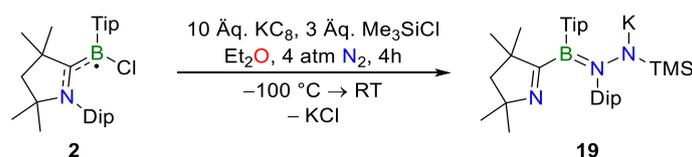
Die Abweichungen der berechneten Absorptionsmaxima von $\lambda_{\text{max}} = 282$ nm und $\lambda_{\text{max, lokal}} = 368$ nm gegenüber den gefundenen ($\lambda_{\text{max}} = 324$ nm, $\lambda_{\text{max, lokal}} = 448$ nm) ist

vermutlich auf *Charge-Transfer*-Prozesse in **18-Ph** zurückzuführen, die in *long-range-corrected* (LC)-Funktionalen,^[205] wie der *Coulomb-attenuating*-Methode (CAM), als Störfaktor angesehen und dementsprechend reduziert werden. Dennoch lassen sich anhand der Resultate Aussagen über die beteiligten elektronischen Übergänge treffen. Den Hauptbestandteil der Absorption bei $\lambda_{\max} = 324$ nm bildet eine π - π^* -Anregung ausgehend vom HOMO in das LUMO+1, die beide nahezu ausschließlich auf dem B-N₃-Phenylfragment lokalisiert sind. Die vernachlässigbaren Interaktionen der C-N-Bindung des cAAC^{Me} sind mit den strukturellen Daten vereinbar, die den diskreten Einfachbindungscharakter zwischen dem Bor- und Carbenkohlenstoffatom belegen. Lediglich das LUMO+1 zeigt weitere Interaktionen zum Aryl-Substituenten des cAAC^{Me}-Liganden. Während diese Anregung typisch für organische Systeme mit konjugierten Mehrfachbindungen ist, wird die Absorptionsbande bei $\lambda_{\max, \text{ lokal}} = 435$ nm durch zwei wesentliche Beiträge bestimmt.^[206] Bei dem (HOMO-1)-(LUMO+1)-Übergang handelt es sich ebenfalls um eine π - π^* -Anregung des B-N₃-Fragments, bei dem im HOMO-1 ein geringer Anteil auf der NC-Einheit des Liganden festgestellt werden kann. Der zweite Übergang dieser Absorption findet aus dem HOMO-1 in das LUMO statt, obwohl diese auf unterschiedlichen Fragmenten des Moleküls lokalisiert sind und kaum Schnittstellen zeigen. Im Gegensatz zum HOMO-1 befindet sich das π -symmetrische LUMO größtenteils auf dem NCB-Gerüst von **18-Ph**. Ähnliche elektronische Eigenschaften wurden in einem von Wang und Pei *et al.* synthetisierten Donor-Akzeptor-Chromophor beobachtet, in dem HOMO und LUMO auf einem zentralen Fragment des Moleküls gering überlappen. Sie beschrieben dies als einen intramolekularen, überkreuzten Übergang, der sich aus Ladungstransfer- und π - π^* -Prozessen zusammensetzt.^[207] Demnach könnten auch dem betrachteten Übergang in **18-Ph** solche Anregungen zugrunde liegen.

Die Umsetzung von **9** über einen oxidativ induzierten Zerfall zeigt ein vielversprechendes Potential, um die Synthese von Verbindungen zu ermöglichen, die ansonsten nur schwer realisiert werden können. Vor allem die milden Bedingungen, unter denen die transiente Borylen-Spezies freigesetzt werden kann, eröffnen neue Möglichkeiten, diese hochreaktiven Intermediate gezielt zu nutzen.

2.4 BORYLHYDRAZINE AUS MOLEKULAREM STICKSTOFF

Aufbauend auf den theoretischen und experimentellen Befunden des Kapitels 2.3, welches den Bildungsmechanismus von Distickstoff-Borylen-Komplexen behandelt, wurde in weiterführenden Reaktionsstudien die experimentelle Bestätigung des postulierten terminalen BN_2 -Komplexes näher untersucht. Die damit verbundene Problematik zeigen vorangegangene Arbeiten zur Übergangsmetall-vermittelten Distickstoffaktivierung. Wenige Reagenzien eignen sich zur Funktionalisierung des endständigen Stickstoffatoms derartiger *end-on*-Komplexe, ferner sind diese in den meisten Fällen von hochreaktiver Natur. Bekannte Umsetzungen involvieren die Verwendung von starken Brønsted-Säuren oder Methylierungsreagenzien sowie unterschiedlicher Halogenborane.^[208-213] Damit erweisen sie sich für den Einsatz unter stark reduktiven Bedingungen, die zum Erzeugen des Borylen- N_2 -Komplexes **Tip-2** benötigt werden, als untauglich. Im Gegensatz dazu erfüllen bereits durchgeführte Silylierungen von reduzierten, endständigen Distickstoff-Liganden in entsprechenden Übergangsmetallkomplexen diese Voraussetzung.^[81,214] Neben den Beispielen stöchiometrischer Umsetzungen, bei denen die Reaktionen von isolierten Verbindungen ausgehen,^[212,215] gibt es auch Übergangsmetall-Distickstoff-Komplexe, welche trotz eines Überschusses an Reduktionsmittel in Gegenwart von Trialkyl- oder -aryl(halogen)silanen die selektive Silylierung des β -Stickstoffatoms ermöglichen.^[168,216,217] Diese experimentellen Befunde belegen zumindest eine gewisse Inertheit von Halogensilanderivaten gegenüber starken Reduktionsmitteln. Darüber hinaus wird die begünstigte Ausbildung einer Stickstoff-Silicium-Bindung durch deren hohe Bindungsdissoziationsenergie ($\Delta H_{f298}(\text{Si-N}) = 439(38) \text{ kJ mol}^{-1}$) belegt.^[218] All diese Aspekte deuten für das postulierte Borylen- N_2K -Intermediat **Tip-K2a** einen ähnlichen Reaktionsverlauf an. Die Umsetzung von **2** erfolgte analog den für die Synthese von **9** ermittelten Bedingungen unter Zusatz eines Überschusses Chlor(trimethyl)silan (Schema 40).



Schema 40. Reduktion von **2** mit KC_8 unter 4 atm N_2 -Atmosphäre in Gegenwart von Chlor(trimethyl)silan zu Verbindung **19**.

Die Bildung des Borylhydrazinids **19** bestätigt ein ursprünglich vermutetes, metastabiles Zwischenprodukt im Reaktionsmechanismus der Distickstoffverkettung, welches in seinen

chemischen Eigenschaften bekannten terminalen Übergangsmetall-N₂-Komplexen ähnelt. Bei der Reaktion wurde die Temperatur zunächst für eine Stunde auf –100 °C gehalten, wodurch mögliche Nebenreaktionen weitestgehend unterdrückt werden können. Während die Bildung der Diborylhydrazinide (**XLVII** / **15**) und -tetrazenide (**9** / **13**) durch deren charakteristische blaue Farbe gekennzeichnet ist, erfolgt bei der Umsetzung von **2** zu **19** ein Farbumschlag von Rot nach Orange. Nach Aufarbeitung konnte Borylhydrazinid **19** als orangefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 61% isoliert werden. Ähnlich ihrer verbrückten Analoga (Bsp. **9**) ist Verbindung **19** äußerst empfindlich gegenüber Protonenquellen. Weiterhin zeigt **19** mit $\delta(^{11}\text{B}) = 29.7$ (s) ppm eine ¹¹B-NMR-Resonanz, die denen der in dieser Arbeit vorgestellten stickstoffverbrückten Derivate (**9**: $\delta(^{11}\text{B}) = 27.9$ ppm) ähnelt. In zusätzlichen NMR-spektroskopischen Untersuchungen des ²⁹Si-Heterokerns wird für diesen eine chemische Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -26.4$ ppm gefunden, welche im Bereich entschützter Silazan-Funktionalitäten liegt.^[219] Unter Berücksichtigung der im ¹H,¹⁵N-HMBC-NMR-Spektrum beobachteten Kreuzkopplungen lassen sich die ¹⁵N-NMR-Resonanzen bei $\delta(^{15}\text{N}) = 1.4$ und –206.2 ppm dem Stickstoffatom des Pyrrolidinrings bzw. dem distalen der BN₂-Einheit zuordnen. Aufgrund von Quadrupolverbreiterungen des benachbarten Borkerns und der geringen natürlichen Häufigkeit des ¹⁵N-Isotops konnte keine Resonanz für das α -Stickstoffatom detektiert werden. Die konkreten Bindungsverhältnisse in **19** konnten durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Hierfür geeignete Einkristalle wurden durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **19** in Hexan erhalten. Die Struktur von **19** im Festkörper ähnelt der von **5** und zeigt eine analoge Funktionalisierung des α -Stickstoffatoms durch 1,4-Migration des ehemals ligandgebundenen Dip-Substituenten, wie sie in **5** für das Carbonylkohlenstoffatom festgestellt wird (Abbildung 70).

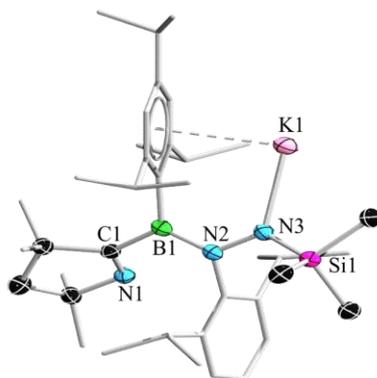


Abbildung 70. Molekülstruktur von **19** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1–C1 1.286(3), C1–B1 1.600(3), B1–N2 1.395(3), N2–N3 1.437(3), N3–K1 2.656(2), N3–Si1 1.697(2), $\Sigma(\angle B1) = 359.4(2)$, $\Sigma(\angle N2) = 358.4(2)$, $\Sigma(\angle N3) = 358.8(2)$, $\angle(N1-C1-B1-N2) = 42.4(3)$, $\angle(C1-B1-N2-N3) = 171.5(2)$, $\angle(N2-N3-Si1) = 124.0(2)$.

Einhergehend mit der Wanderung der Dip-Arylgruppe von N1 auf N2 ändern sich die strukturellen Parameter des Pyrrolidinrings. Verglichen mit den zu Verbindung **19** ähnlichen Spezies **2** und **4**, in denen die N1C1-Einheit des Liganden parallel zur Ebene des trigonal planar koordinierten B1 ist, zeigt das analoge Bindungsmotiv in **19** einen Diederwinkel von $42.4(3)^\circ$. Demnach zeigen sich auch in diesen Eigenschaften deutliche Parallelen mit Dimer **5**, bei dem eine Verdrehung des betrachteten Fragments um $33.1(2)^\circ$ festgestellt wird. Die interatomaren Abstände der Atome des NCB-Gerüsts weisen weitere Gemeinsamkeiten mit denen in **5** auf. Sowohl die N1–C1-Bindung mit einer Länge von $1.286(3) \text{ \AA}$ (**5**: $1.283(2) \text{ \AA}$) als auch die zwischen C1 und B1 mit $1.600(3) \text{ \AA}$ (**5**: $1.577(2) \text{ \AA}$) lassen sich als elektronenpräzise Doppel- bzw. Einfachbindung klassifizieren.^[99,117] Obwohl der C₄N-Substituent demnach keine Charakteristika eines klassischen heterocyclischen Carbens zeigt, lässt sich C1 im Tieffeld des ¹H,¹³C{¹H}-HMBC-NMR-Spektrums einer chemischen Verschiebung bei $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 183.8 \text{ ppm}$ zuordnen, die mit den ¹³C{¹H}-NMR-Resonanzen von Carbenkohlenstoffatomen eines 3-(Dip)-1-(Mes)-4,5-dihydro-imidazol-2-yliden stabilisierten (SIDipMes) Diborens verglichen werden kann ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 194.5 \text{ ppm}$).^[220] Aufgrund seiner drei kovalent gebundenen Substituenten, die das sp²-Borzentrum mit einer Innenwinkelsumme von ca. 360° trigonal planar koordinieren, ist B1 als Boratom eines Aminoborans zu betrachten.^[103] Ein weiteres Merkmal solcher Systeme ist die kurze B–N-Bindung, für Verbindung **19** $1.395(3) \text{ \AA}$ (B1–N2), resultierend aus der Delokalisierung des π -Elektronenpaares am α -Stickstoffatom in das vakante p_z-Orbital von B1.^[98] Infolge dieser

Wechselwirkungen liegen die Substituenten des N2-Atoms planarisiert vor und nehmen gegenüber denen des Boratoms einen geringen Diederwinkel von $8.5(2)^\circ$ ein. Der sp^2 -Hybridcharakter des α -Stickstoffatoms wird in dessen trigonal planarer Ligandensphäre deutlich. Der interatomare Abstand der beiden benachbarten Stickstoffatome von $1.437(3) \text{ \AA}$ ähnelt den Einfachbindungen analoger Einheiten in bekannten Hydrazinen ($1.406(4) \text{ \AA}$ in Tetraphenylhydrazin).^[177] Die planare Anordnung von Si1 und K1 um das terminale Stickstoffatom entspricht zwar dem Vorbild des Tetraphenylhydrazins, jedoch weisen seine NPh₂-Fragmente eine orthogonale Stellung zueinander auf. In Verbindung **19** wird nur eine geringe Auslenkung der Substituenten beider Stickstoffatome festgestellt. Vermutlich tragen konstruktive π -Interaktionen zwischen dem Tip-Substituenten und K1 dazu bei, diese Einheit in einer ebenen Ausrichtung zu fixieren. Die Bindungen von N3 zu seinen benachbarten Atomen K1 ($2.656(2) \text{ \AA}$) und Si1 ($1.697(2) \text{ \AA}$) ähneln den analogen Bindungen in Kaliumhexamethyldisilazan (N–Si $1.64(1) \text{ \AA}$ bzw. N–K $2.70(2) \text{ \AA}$).^[221,222] Gegenüber vergleichbaren Strukturmotiven in neutralen Derivaten (N–Si ca. 1.74 \AA) liegt die N3–Si1-Bindung um ca. 5 pm verkürzt vor.^[99] Diese Kontraktion ist auf den α -Effekt des Siliciumatoms zurückzuführen, mithilfe dessen die negative Ladung des β -Stickstoffatoms über Hyperkonjugation teilweise in die N3–Si1-Bindung verlagert und stabilisiert wird. Zusätzlich ist eine anteilige Delokalisierung der Elektronendichte über das annähernd planare BNN-Gerüst denkbar, womit sich auch die für Aminoborane dieser Art ungewöhnlich intensive Farbigkeit erklären ließe. Deren zugrunde liegenden elektronischen Eigenschaften wurden UV/Vis-spektroskopisch näher untersucht (Abbildung 71).

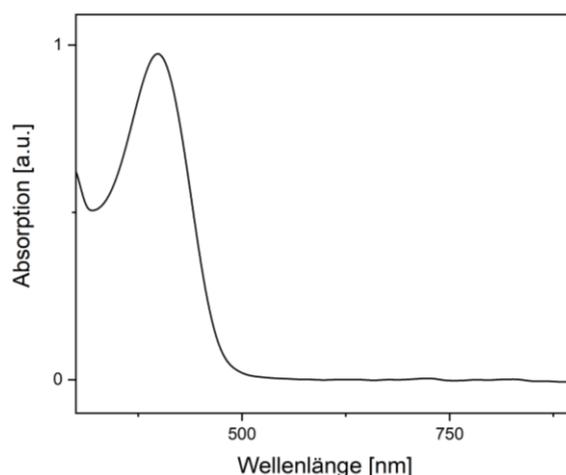
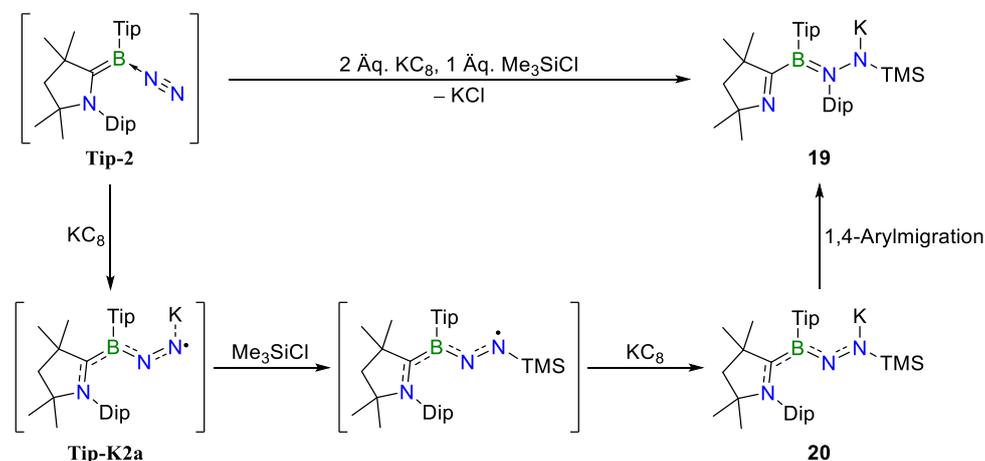


Abbildung 71. UV/Vis-Spektrum von **19** in Benzol mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$.

Im UV/Vis-Spektrum einer Lösung von **19** in Benzol wird eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 400$ nm festgestellt. Diese Befunde stimmen mit der beobachteten orangen Farbe von Verbindung **19** als Feststoff und in Lösungen überein.

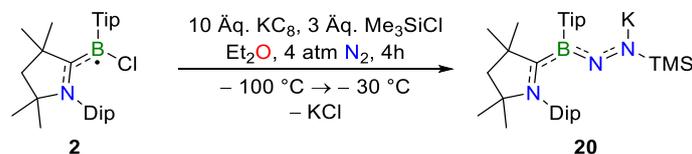
Unter Berücksichtigung des theoretisch und experimentell ausgearbeiteten Reaktionsmechanismus, der Verkettung zweier BN_2K -Fragmente zu einem Bisborylen-stabilisierten Tetrazenid (**9** / **13**), lässt sich die Bildung von **19** nachvollziehbar erklären. Ausgehend vom terminalen Distickstoffkomplex **Tip-2** wird im ersten Schritt die N_2 -Einheit reduziert, ein Prozess, der vermutlich ebenfalls während der Synthese von **9** stattfindet. Dort kombiniert die reaktive BN_2K -Zwischenstufe **Tip-K2a** durch radikalische Homokupplung zu **9**, sofern keine alternativen Reaktionspartner vorhanden sind. In Gegenwart von Chlor(trimethyl)silan hingegen erfolgt eine Salzmetathesereaktion unter Silylierung des terminalen Stickstoffatoms und Eliminierung von Kaliumchlorid. Bei diesem Vorgang ändern sich die Oxidationszahlen der beteiligten Atome nicht, weswegen ein entstehendes $\text{BN}_2\text{Si}(\text{Me})_3$ -Intermediat weiterhin einen Spin ungleich null aufweisen sollte. Die Reduktion dieser Zwischenstufe erzeugt den terminalen Distickstoffkomplex **20**, der einen Trimethylsilyl-Substituenten am β -Stickstoffatom trägt.^[215] Im letzten Teilschritt lagert der Dip-Substituent des Liganden auf das borgebundene Stickstoffatom um (Schema 41).



Schema 41. Postulierter Reaktionsmechanismus zur Bildung von **19** ausgehend von einem intermediär auftretenden terminalen Distickstoffkomplex von **Tip-2**.

Diese These wird gestützt durch den experimentellen Nachweis der metastabilen Verbindung **20**, für deren gezielten Abfang die Reaktionsparameter der Umsetzung von **2** zu **19** übernommen wurden. Während die Synthese von Borylhydrazinid **19** bei Raumtemperatur durchgeführt wird, erfolgte die Darstellung des Komplexes **20** unter sorgfältiger Kontrolle der Temperatur unterhalb von -30 °C. Entgegen des bei der Bildung von **19** beobachteten

Farbumschlags bleibt die Suspension unter diesen Bedingungen tiefrot. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, um einen möglichen Zerfall oder eine thermisch induzierte Umlagerung zu vermeiden (Schema 42).



Schema 42. Reduktion von **2** mit KC_8 unter 4 atm N_2 -Atmosphäre in Gegenwart von Chlor(trimethyl)silan bei -100 bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchung des intensiv roten Rohproduktes zeigte neben der Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 29.6\text{ ppm}$ (**19**) eine weitere breite ^{11}B -NMR-Verschiebung bei $\delta(^{11}\text{B}) = 32.1\text{ ppm}$. Diese wird für die metastabile Spezies **20** erwartet und ähnelt den chemischen Verschiebungen, die für verbrückte Analoga beobachtet werden (**XLVII**: $\delta(^{11}\text{B}) = 31.2\text{ ppm}$).^[73] Die Charakterisierung der weiteren NMR-aktiven Kerne konnte aufgrund der spontanen 1,4-Arylmigration zu **19**, die auch bei niedrigen Temperaturen abläuft, nicht durchgeführt werden. Aus diesem Grund schlugen zudem UV/Vis- und IR-spektroskopische sowie massenspektrometrische Analysen fehl. Nichtsdestotrotz konnte die strukturelle Aufklärung mittels Röntgendiffraktometrie erzielt werden. Hierfür geeignete Einkristalle von **20** konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung des Produktgemisches aus **19** und **20** in Pentan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden (Abbildung 72). Werden diese über einen längeren Zeitraum aufbewahrt, zerfällt **20** in nicht identifizierte Zersetzungsprodukte.

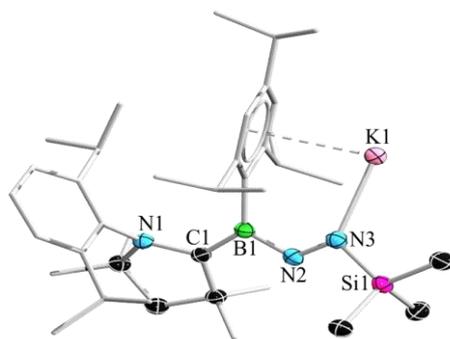
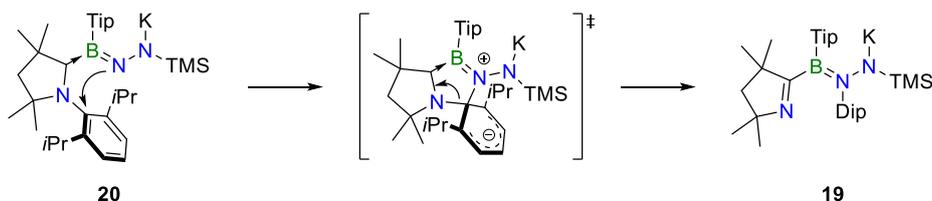


Abbildung 72. Molekülstruktur von **20** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^{\circ}$): N1-C1 1.396(2), C1-B1 1.510(2), B1-N2 1.431(2), N2-N3 1.340(2), N3-K1 2.672(1), N3-Si1 1.748(1), $\Sigma(\angle\text{B1}) = 359.5(1)$, $\Sigma(\angle\text{N3}) = 355.5(1)$, $\angle(\text{N1-C1-B1-N2})$ 164.6(1), $\angle(\text{B1-N2-N3-K1})$ 30.2(2), $\angle(\text{B1-C1-N1-C2})$ 44.9(2), $\angle(\text{N2-N3-Si1})$ 106.3(1).

Das Kaliumatom K1 in **20** koordiniert in einem Abstand von 2.672(1) Å an N3 und wird durch den borgebundenen Tip-Substituenten über π -Aryl-Wechselwirkungen stabilisiert. Wie in **19** zeigt der Komplex **20** in der erweiterten Koordinationssphäre des Kaliumatoms Wechselwirkungen zu einem benachbarten Molekül. Im Gegensatz zu der Strang-ähnlichen Struktur des Koordinationspolymers von **19**, interagieren die Kaliumatome in **20** mit zwei weiteren Molekülen und bilden ein dreidimensionales Gitter aus. Der cAAC^{Me}-Ligand liegt intakt vor und der Dip-Substituent ist mit einem B1–C1–N1–C2-Torsionswinkel von 44.9(2)° aus der NCB-Ebene geneigt. Diese Abwinkelung kann auf sterische Repulsion der beiden Arylgruppen zurückgeführt werden. Im Vergleich zum analogen Strukturmotiv von Tetrazenid **9** liegt der cAAC^{Me}-Ligand in **20** um 180° um die C1–B1-Bindungsachse gedreht vor, obwohl eine sterisch favorisierte *trans*-Anordnung der Arylsubstituenten zu erwarten wäre. Folglich stehen die beiden Aryle in einer *syn*-Konfiguration zueinander, ähneln daher strukturell der Verbindung **XLVII**.^[73] Vermutlich ist dies auf Packungseffekte zurückzuführen, da sich **20** in Lösung mit einer spontanen intramolekularen Umlagerung zu **19** umwandelt. Eine solche Migration aus der Konfiguration von **20** im Festkörper ist dagegen ungünstig. In Anbetracht des üblichen Carben-Charakters von C1 in **20** unterscheiden sich die Interaktionen des Liganden mit dem Borzentrum stark von denen in **19**. Dieser Sachverhalt spiegelt sich in den N1–C1- und C1–B1-Bindungen des Komplexes **20** mit einer Länge von 1.396(2) bzw. 1.510(2) Å wider, die im Vergleich zu den äquivalenten Bindungen von **19** um 11 pm verlängert (1.286(3) Å) bzw. 9 pm verkürzt (1.600(3) Å) sind. Die interatomaren Abstände innerhalb des analogen Strukturmotivs in **13** (N1–C1: 1.407(2) Å; C1–B1: 1.508(3) Å) weichen nur geringfügig von denen in **20** ab und zeigen demnach ein vergleichbar delokalisiertes π -Elektronengerüst über dieses Fragment. Derartige strukturelle Eigenschaften werden überdies für die BN₂-Einheit festgestellt. Die B1–N2-Bindung ist mit 1.431(2) Å ca. 5 pm länger als deren Äquivalent in **19** (B1–N2: 1.395(3) Å), während ein kontrahierter N–N-Abstand von 1.340(2) Å vorliegt (N2–N3: 1.437(3) Å). Auch in diesem Fall werden nahezu identische strukturelle Parameter in Verbindung **13** festgestellt (B1–N2: 1.434(2) Å; N2–N3: 1.342(2) Å), die auf eine Delokalisierung innerhalb des gesamten NCBNN-Kernfragments hinweisen. Während für B1 die sp²-Hybridisierung anhand seiner trigonal planaren Ligandensphäre nachweisbar ist, nimmt das distale Stickstoffatom eine pyramidale Geometrie ein ($\Sigma(\angle N3) = 355.5(1)^\circ$). Damit geht ein gegenüber **19** (N2–N3–Si1: 124.0(2)°) um ca. 20° verkleinerter N2–N3–Si1-Bindungswinkel von 106.3(1)°

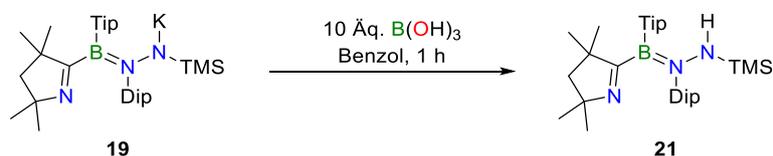
einher. Zusätzlich fällt beim Vergleich zum Konstitutionsisomer **19** eine 5 pm längere N3–Si1-Bindung von 1.748(1) Å auf, die in einem typischen Bereich für Silicium–Stickstoff-Einfachbindungen liegt.^[99] Aufgrund der isoelektronischen Eigenschaften von **20** zu $[4]^-$, dem postulierten Produkt der Einelektronenreduktion von Borylencarbonyl **4**, erfolgt die spontane 1,4-Arylmigration vermutlich über einen analogen Reaktionsmechanismus (Schema 43).



Schema 43. Postulierter Mechanismus der 1,4-Dip-Migration von Verbindung **20** zu **19**.

Das α -Stickstoffatom in **20** hat die identische Valenz wie das reduzierte Carbonylkohlenstoffatom in $[4]^-$, wodurch die spontane Umlagerung des Dip-Substituenten in Komplex **20** erklärt wird. Die Bildung von Verbindung **5** wird hingegen über eine Einelektronenreduktion induziert. Im Gegensatz zu der Konstitution von **20** im Festkörper ist C2 in Lösung vermutlich in unmittelbarer Nähe des Distickstoff-Fragments positioniert, wodurch die thermodynamisch begünstigte Migration ermöglicht wird. Ausgehend vom α -Stickstoffatom erfolgt zunächst ein Angriff an C2, wodurch sich ein fünfgliedriger Heterocyclus als Übergangszustand bildet. Die Elektronendichte der N1–C2-Bindung wird auf die N1=C1-Bindung verlagert und sättigt das vakante p_z -Orbital von C1 elektronisch ab, woraufhin die Bindungen des NCBNN-Gerüsts in **19** einen lokalisierten Charakter annehmen. Neuere Erkenntnisse der Arbeitsgruppe um Holland zeigen einmal mehr die übergreifenden Ähnlichkeiten zwischen der Chemie niedervalenter Hauptgruppen- und entsprechender Übergangsmetallspezies. Bei der Reduktion eines eisenzentrierten Komplexes in Gegenwart von Trialkyl(pseudohalogen)- bzw. –(halogen)silanen und Distickstoff beobachteten sie eine mechanistisch vergleichbare Umlagerung der zuvor metallgebundenen Arylgruppe auf das α -Stickstoffatom des metallgebundenen Distickstoffmoleküls.^[223]

Weiterführende Reaktivitätsstudien erfolgten ausgehend vom thermodynamisch begünstigten Isomer **19**, da der metastabile Komplex **20** in Lösung nicht stabil ist. Borylhydrazinid **19** wurde mit einem Überschuss Borsäure versetzt, um das protonierte Derivat **21** gezielt darzustellen (Schema 44).



Schema 44. Umsetzung von Komplex **19** mit B(OH)_3 zu Borylhydrazin **21**.

Bei der Reaktion konnte ein rascher Farbumschlag der Suspension von orange nach gelb beobachtet werden. Nach erfolgter Aufarbeitung wurde Borylhydrazin **21** in einer Ausbeute von 79% als gelblicher Feststoff isoliert. Neben der ^{11}B -NMR-Verschiebung bei $\delta(^{11}\text{B}) = 36.5$ ppm, welche gegenüber der ^{11}B -NMR-Resonanz von **19** um ca. 7 ppm tieffeldverschoben vorliegt ($\delta(^{11}\text{B}) = 29.7$ ppm), wird für das am β -Stickstoffatom gebundene Wasserstoffatom ein charakteristisches ^1H -NMR-Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = 4.58$ ppm festgestellt. Anhand zusätzlich durchgeführter $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -HMBC und $^1\text{H},^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -COSY-NMR-Messungen wurden sowohl die chemische Verschiebung des Pyrrolidinstickstoffatoms bei $\delta(^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}) = 6.4$ ppm als auch diejenige des β -Stickstoffatoms bei $\delta(^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}) = -280.0$ ppm gefunden, wobei letzteres in Relation zu **19** um 80 ppm hochfeldverschoben vorliegt. Es zeigt sich eine für solche Systeme typische $^1J_{\text{NH}}$ -Kopplungskonstante von -76.1 Hz.^[100] Dem Siliciumheterokern in **21** wird mittels $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Untersuchung eine im Vergleich zu Verbindung **19** deutlich tieffeldverschobene Resonanz bei $\delta(^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}) = 0.8$ ppm zugeordnet. In zusätzlichen Experimenten stellte sich eine erhöhte Inertheit des Produktes gegenüber Luft und Feuchtigkeit heraus. Diese Eigenschaft ist auf die sterische Abschirmung des Borzentrums durch den Tip-Substituenten sowie die zusätzliche Stabilisierung seines vakanten p_z -Orbitals durch den +M-Effekt des benachbarten Stickstoffatoms zurückzuführen. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **21** in Aceton bei 6 °C erhalten. Die Struktur von Borylhydrazin **21** im Festkörper bestätigt das erwartete Substitutionsmuster (Abbildung 73).

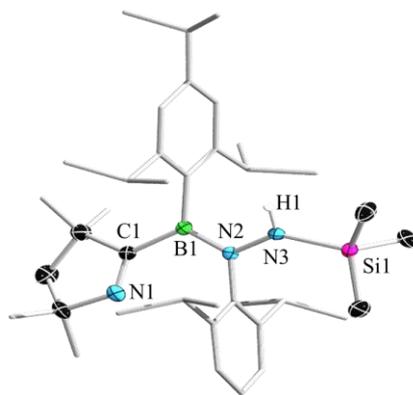


Abbildung 73. Molekülstruktur von **21** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H1, sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1–C1 1.277(3), C1–B1 1.607(3), B1–N2 1.401(3), N2–N3 1.435(2), N3–Si1 1.745(2), $\Sigma(\angle B1) = 359.9(2)$, $\Sigma(\angle N3) = 359.3(2)$, $\angle(N1-C1-B1-N2) = 21.5(3)$, $\angle(B1-N2-N3-Si1) = 156.5(2)$, $\angle(N2-N3-Si1) = 133.2(1)$.

Beim Vergleich der erhaltenen Daten von **21** mit den strukturellen Parametern der Verbindung **19** fallen deutliche Parallelen auf. Ähnlich der Vorstufe **19** wird für den Pyrrolidinsubstituenten in Verbindung **21** eine Verdrehung um die C1–B1-Achse beobachtet, wobei die beteiligten Atome in diesem Fall einen geringeren N1–C1–B1–N2-Torsionswinkel von $21.5(3)^\circ$ einnehmen (**19**: $42.4(3)^\circ$). Die Bindungslängen innerhalb dieses Fragments von 1.277(3) (N1–C1), 1.607(3) (C1–B1) sowie 1.401(3) Å (B1–N2), entsprechen denen in **19** und weisen lediglich Abweichungen im Rahmen der Messungenauigkeiten auf. Demnach kann der C4N-Ring als ein kovalent σ -gebundener Substituent beschrieben werden, der eine N1=C1-Iminfunktion trägt. Trotzdem wird dem ehemaligen Carbenkohlenstoffatom im $^1\text{H}, ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC-NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung bei $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 183.0$ ppm zugeordnet, die sich ungewöhnlich weit im Tieffeld befindet. Ein derartig entschirmter ^{13}C -Kern wird ebenfalls in **19** beobachtet ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 183.8$ ppm) und gleicht $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen, die für Carbenzentren eines koordinierten SIDipMes detektiert werden.^[220] Die Substituenten der B1N2-Einheit sind parallel zueinander ausgerichtet und koordinieren deren entsprechendes Zentralatom mit einer Winkelsumme von ca. 360° . Ein solches Strukturmotiv findet sich in typischen Aminoboranen und erlaubt π -Wechselwirkungen zwischen B1 und N2, woraufhin sich die kurze Bor–Stickstoff-Bindung in **21** (1.401(3) Å) ausbildet.^[98] Der zum analogen Fragment in **19** (1.437(3) Å) identische N2–N3-Abstand von 1.435(2) Å weist einen mit organischen Hydrazinen vergleichbaren

Einfachbindungscharakter auf.^[181] Beim Übergang von Borylhydrazinid **19** auf das protonierte Derivat **21** erfolgt eine Aufweitung des N2N3Si1-Bindungswinkels von 124.0(2)° (**19**) zu 133.2(1)° (**21**). Neben der sterischen Repulsion der Trimethylsilyl- und Dip-Substituenten lässt sich dieser Sachverhalt durch die längere N3–Si1-Bindung von 1.745(2) Å erklären. Aus der anionischen Ladung von N3 in Komplex **19** resultieren zusätzliche π -Wechselwirkungen zwischen dem Stickstoff- und Siliciumatom, die diese Bindung in eine annähernd idealisierte sp^2 -Geometrie zwingen, während in **21** dieses Bindungsmotiv neutralen Aminosilanen ähnelt.^[224] Diese beiden Effekte zeigen sich auch in dem größeren Diederwinkel von 23.5(2)°, den beide NR₂-Fragmente zueinander einnehmen. Die Planarität dieser beiden Einheiten in **19** wird vermutlich durch dominierende attraktive Aryl-Kalium-Interaktionen hervorgerufen. Nichtsdestotrotz wird das β -Stickstoffatom in **21** trigonal planar von seinen Substituenten koordiniert, anstatt die gängige *gauche*-Konfiguration von Tetraalkylhydrazinen einzugehen.^[225] Aufgrund elektrostatischer Abstoßung der freien Elektronenpaare in einem Ethen-ähnlichen System, liegen die Stickstoffatome der Referenzverbindungen pyramidalisiert vor.^[155] Im Jahr 1979 gelang Nöth *et al.* die Synthese planarer Tetraborylhydrazine, indem sie diese elektrostatische Repulsion durch Einführen von π -Akzeptor-Borylgruppen verringerten.^[181] Mittels IR-spektroskopischer Untersuchungen wurde die N3–H1-Bindung von **21** auf ihre elektronischen Eigenschaften überprüft (Abbildung 74).

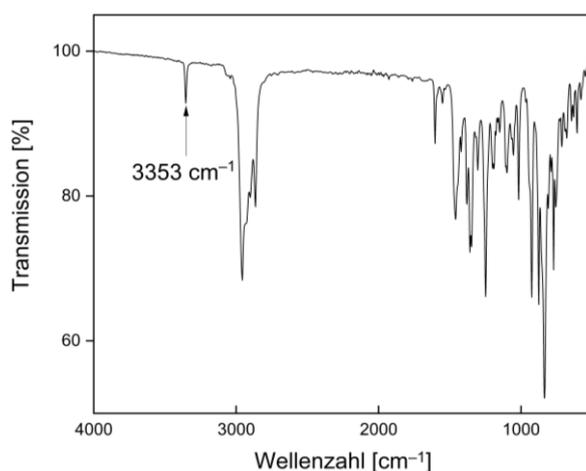


Abbildung 74. Festkörper-IR-Spektrum von **21** mit einer N–H-Streckschwingung bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3353 \text{ cm}^{-1}$.

Die N–H-Streckschwingung wurde bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3353 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet und liegt in einem für Bindungen dieser Art typischen Anregungsbereich. Damit reiht sich diese IR-Bande zwischen denen von **9** (3315 cm^{-1}) und **17** (3405 cm^{-1}) ein. In Anbetracht ihrer

gelben Färbung wurde Verbindung **21** mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht (Abbildung 75).

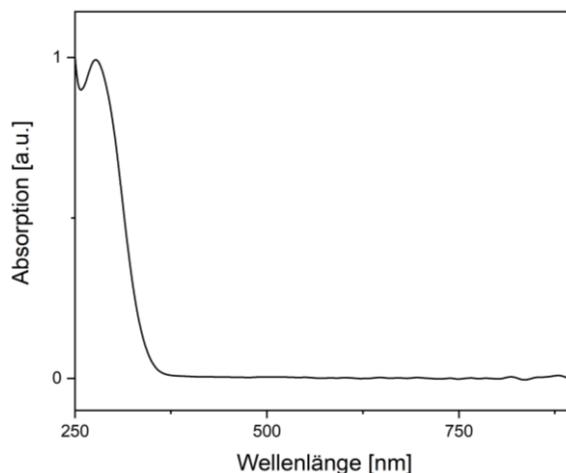
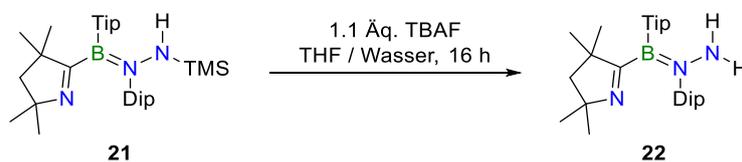


Abbildung 75. UV/Vis-Spektrum von **21** in THF mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 277$ nm.

Das Absorptionsspektrum von Verbindung **21** zeigt eine schmale Bande mit einem Maximum bei $\lambda_{\max} = 277$ nm. Diese befindet sich an der Grenze des sichtbaren Spektralbereichs, stimmt folglich mit der beobachteten Farbe überein.

Die Stabilität von Borylhydrazin **21** gegenüber Oxidation und Hydrolyse konnte durch eine Desilylierung des terminalen Stickstoffatoms unter Beweis gestellt werden. Die dabei entstehende, terminale NH_2 -Funktionalität bietet einen Ausgangspunkt für ein breites Reaktionsspektrum gegenüber organischen Molekülen, beispielsweise die Darstellung von Iminderivaten aus Carbonylverbindungen anhand einer Kondensationsreaktion. Durch die Umsetzung von Borylhydrazin **21** mit dem silicophilen Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF) in Gegenwart weniger Tropfen destillierten Wassers als Protonenquelle wird die Trimethylsilylgruppe selektiv abgespalten (Schema 45).



Schema 45. Umsetzung von **21** mit TBAF zu Borylhydrazin **22**.

Während der Reaktion wurde ein gradueller Farbwechsel von gelb nach braun beobachtet und nach einer anfänglichen Aufarbeitung zunächst ein öliger Rückstand erhalten. Erneutes Lösen des Rohprodukts in Methanol sowie anschließendes Fällen mit destilliertem Wasser lieferte **22** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 57%. Eine zu **21** tieffeldverschobene ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 38.2$ ppm zuzüglich des signifikanten Singulets im

^1H -NMR-Spektrum der terminalen NH_2 -Einheit bei $\delta(^1\text{H}) = 3.84$ ppm, belegen die erfolgreiche Synthese von **22**. Im Vergleich zu dem stickstoffgebundenen Wasserstoffatom in **21** ($\delta(^1\text{H}) = 4.58$ ppm) sind die Signale des Borylhydrazins **22** um ca. 1 ppm hochfeldverschoben. Die Resonanzen der ^{15}N -Heterokerne im $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -HMBC-NMR-Spektrum für Verbindung **22** stimmen mit denen ihrer Vorstufe **21** überein. Das Stickstoffatom des C_4N -Gerüsts wird bei $\delta(^{15}\text{N}) = 0.0$ ppm gefunden, während das terminale Stickstoffatom eine ^{15}N -Resonanz im Hochfeld bei $\delta(^{15}\text{N}) = -282.0$ ppm zeigt (**21**: $\delta(^{15}\text{N}) = 6.4 / -280.0$ ppm). Neben den durchgeführten NMR-spektroskopischen Untersuchungen gelang die Aufklärung der Struktur von **22** im Festkörper mithilfe röntgendiffraktometrischer Analyse. Geeignete Einkristalle hierfür konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **22** in Methanol erhalten werden (Abbildung 76).

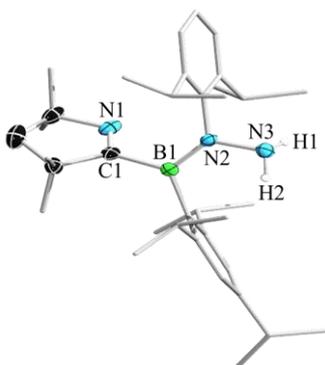


Abbildung 76. Molekülstruktur von **22** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H1 und H2, sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): N1–C1 1.281(3), C1–B1 1.592(4), B1–N2 1.393(4), N2–N3 1.448(3), $\Sigma(\angle\text{B1}) = 359.6(2)$, $\Sigma(\angle\text{N2}) = 359.9(2)$, $\angle(\text{N1–C1–B1–N2}) 52.6(3)$.

Ähnlich seiner Vorstufe **21** liegt die C1N1 -Einheit in **22** gegenüber der BNN -Ebene verdreht vor. Während für letztere ein N1–C1–B1–N2 -Torsionswinkel von $52.6(3)^\circ$ beobachtet wird, fällt dieser im Fall von Verbindung **21** deutlich kleiner aus ($21.5(3)^\circ$). Dagegen werden die Bindungsparameter der relevanten Bindungen nur gering beeinflusst, weswegen in **22** weiterhin eine lokalisierte N1=C1 -Doppel- sowie C1–B1 -Einfachbindung mit einer Länge von 1.281(3) bzw. 1.592(4) Å (**21**: 1.277(3) bzw. 1.607(3) Å) vorliegen.^[199,226] Obwohl für C1 keine Charakteristika eines klassischen Carbenzentrums nachzuweisen sind und der C_4N -Ring als kovalent σ -gebundener Substituent vorliegt, wird ihm im $^1\text{H},^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC-NMR-Spektrum eine $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz bei $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 184.7$ ppm zugeordnet. Diese ist nicht nur identisch zu den

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der analogen Kohlenstoffkerne in **19** und **21** (**19** und **21**: $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 183.0$ ppm), sondern zusätzlich vergleichbar mit denen eines koordinierten SIDipMes ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) \approx 193$ ppm).^[220] Der Mehrfachbindungscharakter der B1N2-Einheit bleibt bei der Desilylierung erhalten, ersichtlich an ihrem interatomaren Abstand von 1.393(4) Å. Zudem ordnet sich das B1R₂–N2R₂-Fragment aufgrund von π -Wechselwirkungen des N2 zum Borzentrum Ethen-ähnlich an. Diese strukturellen Eigenschaften sind typischerweise in Lewis-Basen-freien Aminoboranen zu finden, weswegen **22** als solches klassifiziert werden kann.^[98] Deutlichere Unterschiede zeigen sich im Vergleich der terminalen N₂-Einheiten von **21** und **22**. Während die N2–N3-Abstände von 1.435(2) (**21**) und 1.448(3) Å (**22**) im Rahmen der Messungenauigkeit als identisch angesehen werden können, zeigt **22** anstatt eines trigonal planaren Substitutionsmusters von N3 eine Pyramidalisierung des β -Stickstoffatoms. Beide Sachverhalte sind auf den Verlust der Trimethylsilylgruppe beim Übergang von **21** auf **22** zurückzuführen. Über Hyperkonjugation ausgehend vom Siliciumatom in **21** wird die Elektronendichte des N3-Elektronenpaares in die N3–Si1-Bindung verlagert, wodurch die elektrostatische Repulsion zwischen N2 und N3 verringert wird. In **22** entfallen diese Wechselwirkungen und die abstoßenden Effekte der Elektronenpaar-Elektronenpaar-Interaktion bedingen eine sp^3 -Hybridisierung des distalen Stickstoffatoms und damit verbunden dessen Pyramidalisierung. Eine dazu vergleichbare Bindungssituation konnte im Jahr 2009 von Roesky und Mitarbeitern anhand der Insertion eines *N*-heterocyclischen Silylens in die N–H-Bindung von Hydrazin beschrieben werden.^[227] Von Härterich wurden Dichtefunktionalrechnungen (DFT) auf B3LYP/def2-SVP-Niveau angefertigt, um diese Eigenschaften näher zu untersuchen (Abbildung 77).

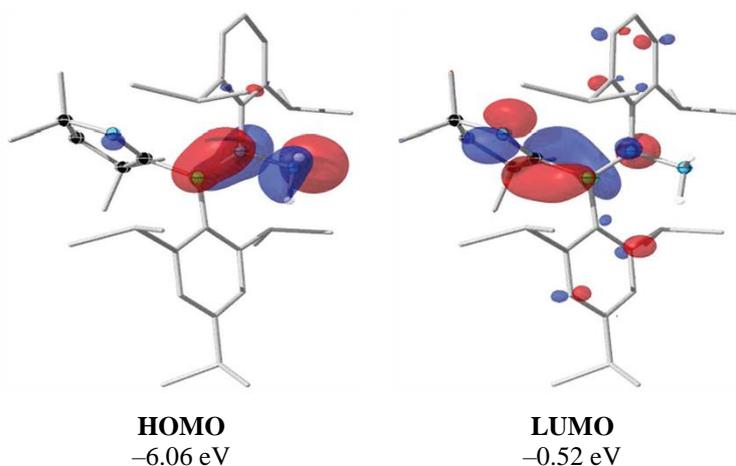


Abbildung 77. Ausgewählte Grenzorbitale von Verbindung **22** und deren energetische Lage.

Im Einklang mit den empirisch ermittelten Daten ist der Hauptanteil des HOMOs von Verbindung **22** auf dem π -Gerüst der B1N2-Einheit lokalisiert, wobei ein weiterer Beitrag vom freien Elektronenpaar des β -Stickstoffatoms kommt. Ferner deutet eine zwischen den Stickstoffatomen befindliche Knotenebene die elektrostatische Repulsion der BN- und NH₂-Fragmente an. Gemäß dem an N3 lokalisierten Orbitallappen wird zudem die σ -Symmetrie des freien Elektronenpaares bestätigt, ersichtlich anhand seiner räumlich ungleich verteilter Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die unterschiedlichen $^1J_{\text{HN}}$ -Kopplungskonstanten im ^1H , ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum der protonierten Spezies **21** und **22** belegen die theoretischen Befunde. Diese Unterschiede resultieren aus voneinander abweichenden Hybridisierungsgraden der β -Stickstoffatome in den Verbindungen **21** bzw. **22**. Borylhydrazin **22** weist wegen des verminderten s-Orbital-Anteils des sp^3 -hybridisierten N3 eine geringere Kopplungskonstante von $^1J_{\text{HN}} = -61.8 \text{ Hz}$ (**21**: $^1J_{\text{HN}} = -76.1 \text{ Hz}$) für seine N3–H1/H2-Bindungen auf. Im Gegensatz zum HOMO befindet sich das LUMO hauptsächlich auf der π -Ebene des NCB-Bausteins. Dadurch erklärt sich die diskrete B1–C1-Einfachbindung, zumal das LUMO der ersten linearen Kombination von Atomorbitalen (LCAO) entspricht, die eine bindende π -Wechselwirkung des Borzentrums zu C1 vorsehen. Zur weiteren Charakterisierung der N–H-Bindungen wurde **22** im Festkörper-IR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 78, schwarz).

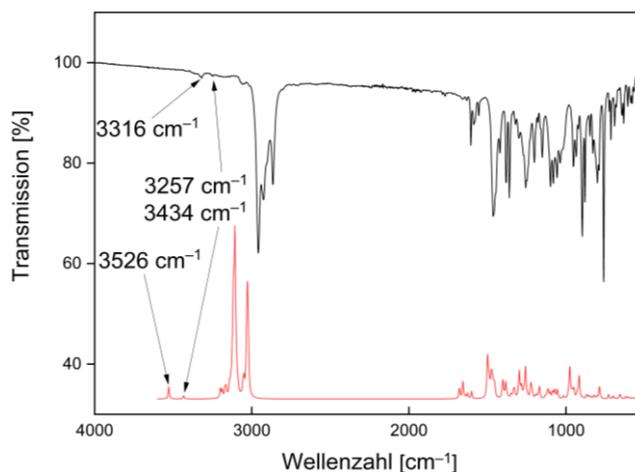
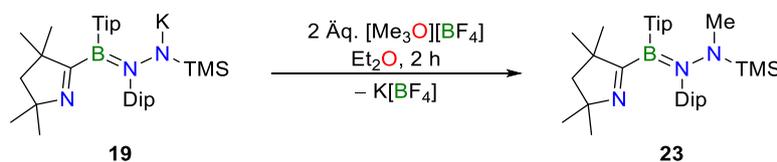


Abbildung 78. Gefundenes (schwarz) und simuliertes (rot) Festkörper-IR-Spektrum von Verbindung **22** mit den experimentellen (simulierten) Streckschwingungen der N–H-Bindungen bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3257$ (3434) und 3316 (3526) cm^{-1} .

Die N–H-Streckschwingungen zeigen eine ungewöhnlich geringe Intensität im IR-Spektrum und haben bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3257$ und 3316 cm^{-1} ihre Schwingungsbanden. Das passt zu anderen Vertretern dieser Spezies mit N–H-Bindungen (Bsp. **10**: $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3315 \text{ cm}^{-1}$; ähnliche

Wellenzahlen werden für die Anregung dieser Gruppe in organischen Hydrazinen beschrieben).^[172] Des Weiteren wurden die empirischen Befunde durch quantenmechanische Rechnungen von Härterich ergänzt. Die simulierten Parameter bestätigen die gefundenen Daten und liegen mit einer ähnlich geringen Intensität bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3434$ und 3526 cm^{-1} (Abbildung 78, rot).

Die hohe Selektivität der Protonierung von Borylhydrazinid **19** gab Anlass, den Bereich seiner möglichen Reaktivitäten auf kohlenstoffzentrierte Elektrophile auszuweiten. Zu diesem Zweck wurde eine Methylierung des terminalen Stickstoffatoms angestrebt. Aufgrund möglicher Mehrfachalkylierungen bzw. Alkylierung des Iminstickstoffatoms im C₄N-Ring, wurde auf die Verwendung potenter Methylierungsreagenzien verzichtet (Bsp. MeOTf, Iodmethan). Stattdessen wurde das vergleichsweise milde Trimethyloxoniumtetrafluoroborat ([Me₃O][BF₄] = Methylmeerweinsalz) eingesetzt (Schema 46).



Schema 46. Umsetzung von **19** mit Methylmeerweinsalz zu Borylhydrazin **23**.

Nach Zugabe des Methylierungsreagenzes entfärbte sich die Reaktionslösung im Verlauf von zwei Stunden. Verbindung **23** konnte als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 75% isoliert werden. Zuzüglich zu der für **23** gefundenen ¹¹B-NMR-Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 39.4$ ppm ließ sich der eingeführten Methylgruppe ein charakteristisches ¹H-Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = 2.99$ ppm zuordnen. Die magnetischen Eigenschaften des Borkerns in **23** gleichen derer in **21** ($\delta(^{11}\text{B}) = 36.5$ ppm) und **22** ($\delta(^{11}\text{B}) = 38.2$ ppm) beobachteten, die in Relation zu **19** tieffeldverschoben vorliegen. Die Gemeinsamkeiten der beiden Derivate **21** und **23** zeigen sich außerdem an ihren ²⁹Si-NMR-Resonanzen. Ausgehend vom anionischen Kaliumkomplex **19** führt die Umsetzung in beiden Fällen zu einer Entschirmung des Heterokerns, weswegen eine Tieffeldverschiebung der entsprechenden Resonanz von $\delta(^{29}\text{Si}) = -26.4$ ppm (**19**) auf $\delta(^{29}\text{Si}) = 4.4$ ppm (**23**) (**21**: $\delta(^{29}\text{Si}) = 0.8$ ppm) festgestellt wird. Mittels ¹H,¹⁵N-HMBC-NMR-Spektroskopie konnten die Stickstoffatome des Produktes charakterisiert werden. Im Gegensatz zu den bisher erwähnten Derivaten **19**, **21** und **22**, zeigt Verbindung **23** drei ¹⁵N-NMR-Verschiebungen. Während $\delta(^{15}\text{N}) = 3.7$ und -290.9 ppm dem Imin- bzw. β -Stickstoffatom zugeordnet werden, entspricht die dritte, bei $\delta(^{15}\text{N}) = -215.8$ ppm detektierte Resonanz dem α -Stickstoffatom. Nach Erhalt geeigneter Einkristalle durch Eindampfen einer

gesättigten Lösung von **23** in Aceton bei 6 °C konnte mittels Röntgenstrukturanalyse die Struktur der isolierten Spezies im Festkörper aufgeklärt werden. Erneut zeigen sich deutliche Parallelen zwischen dem methylierten (**23**) und protonierten (**21**) Borylhydrazin (Abbildung 79).

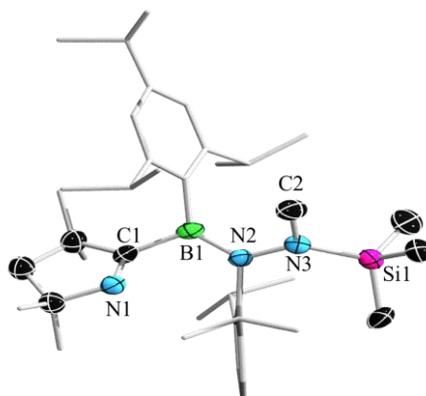
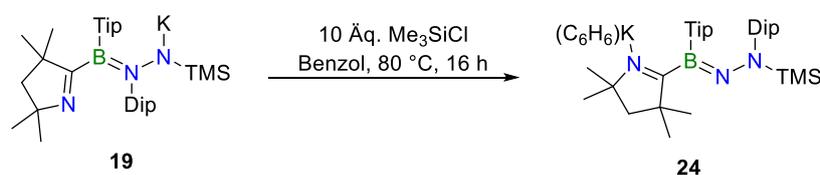


Abbildung 79. Molekülstruktur von **23** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1–C1 1.280(3), C1–B1 1.618(3), B1–N2 1.403(3), N2–N3 1.446(3), N3–Si1 1.762(2), N3–C2 1.453(3) $\Sigma(\angle B1) = 359.9(4)$, $\Sigma(\angle N2) = 359.0(2)$, $\Sigma(\angle N3) = 359.6(2)$, $\angle(N1-C1-B1-N2) = 52.0(3)$, $\angle(B1-N2-N3-Si1) = 144.4(2)$, $\angle(N2-N3-Si1) = 129.7(1)$.

Im Pyrrolidin-Substituenten von **23** werden identische Struktur motive wie beim protonierten Pendant **21** festgestellt. Die Bindungssituation des NCB-Fragments in **23** zeigt dementsprechend eine diskrete N1=C1-Iminbindung mit einer Länge von 1.280(3) Å, und der interatomare Abstand zwischen C1 und B1 (1.618(3) Å) bestätigt den kovalenten σ -Bindungscharakter dieser Einheit (**21**: 1.277(3) und 1.607(3) Å). Der N1–C1–B1–N2-Torsionswinkel belegt eine Verdrehung der NCB-Ebene um 52.0(3)° gegenüber dem zentralen B1N2N3-Gerüst. Das ehemalige Carbenkohlenstoffatom C1 hat im $^1\text{H},^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC-NMR-Spektrum bei $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 185.0$ ppm eine ähnliche $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Resonanz wie die äquivalenten ^{13}C -Kerne der Derivate **19**, **21** und **22** (ca. $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 183.0$ ppm). Die parallel zueinander ausgerichteten Substituenten des BN-Segments, zuzüglich seines deutlichen Mehrfachbindungscharakters mit einem Abstand von 1.403(3) Å, weisen Verbindung **23** ebenfalls als Aminoboran aus.^[98] Die N2–N3-Hydrazylfunktion in **23** (1.446(3) Å) zeigt lediglich geringe Abweichungen zu der des protonierten Vertreters **21** (1.435(2) Å). Daher besteht zwischen diesen Atomen eine Einfachbindung analog zu bekannten organischen Hydrazinen.^[225] Obwohl ein gegenüber **21**

räumlich anspruchsvolleres Methylelektrophil in **23** eingeführt wurde, liegt das β -Stickstoffatom weiterhin sp^2 -hybridisiert vor. Gemäß den bisherigen Erkenntnissen zu den analogen Strukturmotiven in **21** und **22**, zuzüglich dem Vergleich mit einem literaturbekannten Silylhydrazin der Arbeitsgruppe um Roesky, wird die Planarisierung von N3 den hyperkonjugativen Effekten des benachbarten Siliciumatoms zugeschrieben.^[227] Dies verringert die Elektronendichte am terminalen Stickstoffatom und damit die elektrostatische Abstoßung der an N2 sowie N3 lokalisierten Elektronenpaare.

In Anlehnung an bereits durchgeführte Funktionalisierungen endständiger Stickstoffatome entsprechender Übergangsmetallstickstoffkomplexe wurden ähnliche Umsetzungen auf Borylhydrazinid **19** übertragen. Beispielsweise gelang Lu et al. die zweifache Silylierung ihrer anionischen Eisen-Distickstoff-Spezies unter reduktiven Bedingungen in Gegenwart von Bis(chlordimethylsilyl)ethan.^[168] Unter Berücksichtigung des bereits vorhandenen Silylamid-Substituenten in **19** wurde dieses Prinzip überprüft, indem einer Lösung von **19** in Benzol ein Überschuss Chlor(trimethyl)silan zugegeben wurde. Entgegen den Erwartungen konnte nach der Reaktion eine erneute Aryl-Migration des Dip-Substituenten beobachtet werden, wobei Verbindung **24** gebildet wird (Schema 47).



Schema 47. Isomerisierung von **19** in Gegenwart von Chlor(trimethyl)silan zu Verbindung **24**.

Die Lösung zeigt während des Reaktionsverlaufs keine optischen Veränderungen, anhand derer auf eine vollständige Umsetzung geschlossen werden kann. Zusätzlich durchgeführte Versuche, die Umlagerung von **19** ohne Reaktionspartner zu reproduzieren, führten jedoch zu seiner thermischen Zersetzung. Darüber hinaus können aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum keine Aussagen über eine Reaktion getroffen werden, da mit $\delta(^{11}\text{B}) = 29.6$ ppm eine zur Vorstufe **19** ($\delta(^{11}\text{B}) = 29.7$ ppm) identische chemische Verschiebung für den Borkern gefunden wird. Bei anfänglichen Aufarbeitungsversuchen zersetzte sich Verbindung **24** vollständig unter vermindertem Druck. Nach Abdampfen des Lösungsmittels gelang es jedoch, **24** als intensiv gelben Feststoff in einer Ausbeute von 64% zu isolieren. Eindeutig von Borylhydrazinid **19** unterscheidbare Eigenschaften werden im ^1H -NMR-Spektrum von **24** festgestellt. Einerseits wird ein gegenüber **19** ($\delta(^1\text{H}) = -0.20$ ppm) signifikant tieffeldverschobenes ^1H -Singulett der neun Protonen des Trimethylsilyl-Substituenten bei $\delta(^1\text{H}) = 0.62$ ppm gefunden. Andererseits

deutet die Vielzahl von ^1H -Resonanzen unterschiedliche magnetische Eigenschaften für sämtliche ^1H -Kerne in **24** an. Veranschaulicht ist dieser Sachverhalt in den fünf Septetts der Methinprotonen, die in einem 1:1:1:1:1-Verhältnis aufspalten. Derartiges spiegelt sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wider, in welchem keine Koaleszenz chemisch äquivalenter ^{13}C -Kerne beobachtet wird. Die Aufklärung der Struktur von **24** im Festkörper mittels Röntgendiffraktometrie zeigt neben der 1,2-Arylmigration, ausgehend vom α - auf das β -Stickstoffatom, die Koordination des Kaliumkations an den Iminstickstoff des Pyrrolidin-Substituenten. Für die Messung geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von Verbindung **24** in Benzol erhalten werden (Abbildung 80).

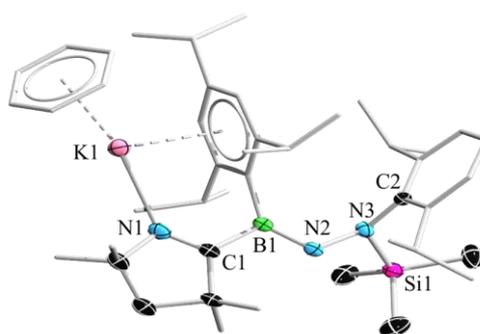


Abbildung 80. Molekülstruktur von **24** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): K1–N1 2.727(2), N1–C1 1.294(3), C1–B1 1.613(4), B1–N2 1.379(4), N2–N3 1.470(2), N3–Si1 1.739(2), N3–C2 1.426(3), $\Sigma(\angle\text{B1}) = 360.0(2)$, $\angle(\text{C1–B1–}i\text{C}^{\text{Tip}})$ 114.5(2), $\angle(i\text{C}^{\text{Tip}}\text{–B1–N2})$ 130.8(2), $\angle(\text{C1–B1–N2})$ 114.7(2), $\Sigma(\angle\text{N3}) = 349.3(2)$, $\angle(\text{N1–C1–B1–N2})$ 179.2(2), $\angle(\text{B1–N2–N3–Si1})$ 141.3(2), $\angle(\text{B1–N2–N3–C2})$ 73.6(3), $\angle(\text{N2–N3–Si1})$ 106.5(1).

Das Kaliumion koordiniert in einem Abstand von 2.727(2) Å an N1 und wird zusätzlich durch zwei η^6 -Wechselwirkungen ausgehend vom Tip-Substituenten sowie eines Benzolmoleküls stabilisiert. Während dieser Bindungsmodus im analogen Strukturmotiv von Dimer **6** durch Reduktion seiner Vorstufe **5** zustande kommt, lässt sich die Bildung von **24** nicht eindeutig auf intra- oder intermolekulare Prozesse zurückführen. Infolge der Umlagerung ordnet sich die N1–C1-Bindung parallel zur B1–N2–N3-Ebene an, ersichtlich am N1–C1–B1–N2-Torsionswinkel von 179.2(2)°. Dieser strukturelle Unterschied im Vergleich zu den bisherigen Verbindungen dieses Typus (vgl. **19**) ließ ähnliches für die Bindungssituation der NCB-Einheit vermuten. Allerdings besteht weiterhin eine diskrete N1=C1-Doppel- (1.294(3) Å) bzw. lokalisierte C1–B1-Einfachbindung (1.613(4) Å).^[59,99] Die für das Carbenkohlenstoffatom im ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC-NMR-Spektrum detektierte Resonanz bei

$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 204.6$ ppm belegt dagegen seine Entschirmung beim Übergang von **19** ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 183.8$ ppm) auf **24**. In seinen magnetischen Eigenschaften gleicht C1 vielmehr denen des äquivalenten ^{13}C -Kerns von Boryltriazen **18-Ph**, für welchen eine chemische Verschiebung bei $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 210.9$ ppm gefunden wurde. Der Wechsel zwischen kovalenten und dativen Bindungsmodi des Carbenkohlenstoff eines cAAC-Liganden konnte bereits in dieser Arbeitsgruppe beobachtet werden. Die initiale nucleophile Addition eines Organolithiumreagenz auf ein entsprechendes Boranaddukt erfolgt unter gleichzeitiger 1,2-Hydridwanderung auf das niedervalente Kohlenstoffzentrum. Der Carbencharakter des quarternisierten Kohlenstoffatoms kann durch anschließende Deprotonierung regeneriert werden.^[228] Auf vergleichbare Weise bildet sich in der Umsetzung von **19** zu **24** aus einem Aminoboran ein Lewis-Basen-stabilisiertes Iminoboran. Das Vorliegen einer solchen funktionellen Gruppe bestätigt sich beim zweifach substituierten α -Stickstoffatom, das mit 1.379(4) Å einen um ca. 2 pm verkürzten interatomaren Abstand zum Borzentrum aufweist (**19**: 1.395(3) Å). Ein derartiger Iminoborancharakter wurde bereits für die Stoffklasse der Boryltriazen **18-R** im vorangegangenen Kapitel beschrieben (**18-Mes**: 1.366(2) Å) und stimmt mit literaturbekannten Vertretern überein.^[153] Die 1,2-Arylmigration verursacht außerdem eine Aufweitung der N_2 -Einheit um 3.3 pm ausgehend von **19** (1.437(2) Å) zu 1.470(2) Å, vermutlich hervorgerufen durch die sterische Repulsion der räumlich nahen Arylsubstituenten an B1 und N3. Dies wirkt der Planarisierung des terminalen Stickstoffatoms entgegen, wodurch seine Pyramidalisierung erzwungen wird, erkenntlich an der vom Idealwert abweichenden Winkelsumme (349.3(2)°), mit der die Substituenten das Zentralatom umgeben. Im Regelfall zeigt das Stickstoffzentrum einer Aminosilangruppe eine trigonal planare Geometrie, analog zu den Derivaten **19**, **21** und **23**. Diese ist auf die negative Hyperkonjugation des freien Elektronenpaares auf das Siliciumatom zurückzuführen. In vergleichbaren Systemen von Murugavel *et al.* konnten ähnliche, durch sterische Abstoßung induzierte, Verzerrungen beschrieben werden.^[229] Obwohl Edukt **19** und Borylhydrazon **24** hinsichtlich ihrer strukturellen und magnetischen Eigenschaften signifikante Unterschiede zeigen, weisen beide Verbindungen im UV/Vis-Spektrum nahezu identische Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\text{max}} = 398$ nm (**24**, Abbildung 81, schwarz) bzw. $\lambda_{\text{max}} = 400$ nm (**19**, Abbildung 81, rot) auf. Dieser Befund erklärt das Ausbleiben eines erkennbaren Farbumschlags bei der durchgeführten Synthese.

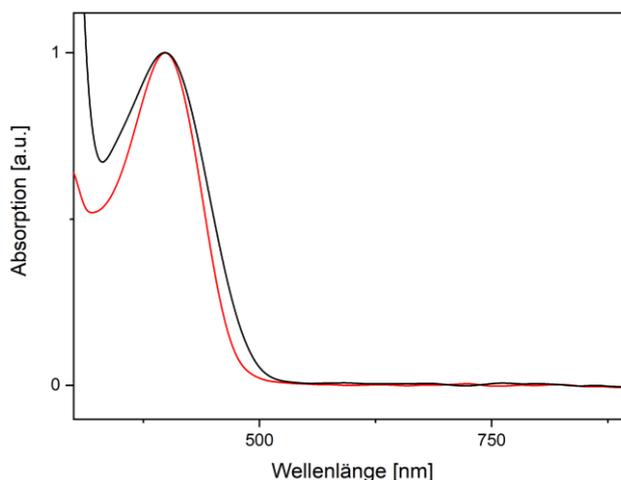
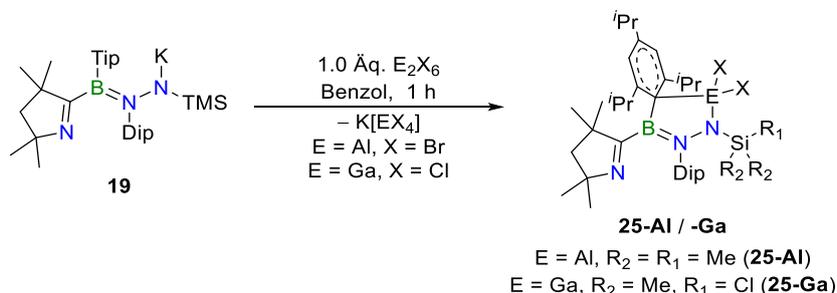


Abbildung 81. UV/Vis-Spektrum von **24** (schwarz) und **19** (rot) in Benzol mit Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\max} = 398$ nm (**24**) und $\lambda_{\max} = 400$ nm (**19**).

Die Bandbreite möglicher Funktionalisierungen des terminalen Stickstoffatoms wurde in weiteren Versuchen auf Gruppe 13 Elemente erweitert. Wohingegen eine selektive Borylierung durch Umsetzung mit diversen Halogenboranen nicht erzielt werden konnte, erwiesen sich die Trihalogenide der höheren Homologen, Aluminium und Gallium, als geeignete Substrate. Ein selektiver Reaktionsverlauf erfolgt unter Verwendung der entsprechenden Hexahalogenditriole (Schema 48).



Schema 48. Umsetzung von **19** mit Dialuminiumhexabromid bzw. Digalliumhexachlorid zu Verbindungen **25-Al** und **25-Ga**.

Der spontane Farbumschlag der Reaktionslösung von orange auf gelb wird durch die Bildung eines farblosen Niederschlags begleitet. Dieser konnte für die Umsetzung mit Dialuminiumhexabromid mittels Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Einkristalls als Tetrabromoaluminat identifiziert werden. In unpolaren Lösungsmitteln liegt das Gleichgewicht der Aluminium- bzw. Galliumspezies zumeist auf Seiten des dimeren Bindungsmotivs.^[230,231] Dementsprechend verläuft die beobachtete Salzmetathese über einen konzertierten Reaktionsmechanismus, bei dem eine Ladungstrennung und letztlich der Zerfall in ein Metallkation bzw. Metallat induziert wird. Ähnlich der beobachteten Zersetzung beim

Borylhydrazon **24** unter vermindertem Druck, erwiesen sich die hergestellten Spezies **25** als instabil im Vakuum sowie bei thermischer Belastung. Im Gegensatz zu Verbindung **25-Al**, die als fahl gelber Feststoff in einer Ausbeute von 75% isoliert wurde, konnte das Galliumderivat **25-Ga** nicht als Reinstoff erhalten werden. Eine massenspektrometrische Untersuchung des Rohproduktes deutet auf diverse Austauschprozesse zwischen den Methylgruppen des Siliciumatoms und den Chloriden des Gallans hin. Derartige Vorgänge wurden bereits 1964 von Schmidbaur und Findeiss gezielt genutzt, um Alkyldihalogenallane zu synthetisieren.^[232] Aus diesem Grund konnte lediglich **25-Al** durch NMR-spektroskopische Untersuchungen weiterführend charakterisiert werden. Im erhaltenen ¹¹B-NMR-Spektrum wird gegenüber der Resonanz der Vorstufe **19** ($\delta(^{11}\text{B}) = 29.7$ ppm) eine Tieffeldverschiebung auf $\delta(^{11}\text{B}) = 34.2$ ppm festgestellt. Ergänzend wurden weitere NMR-spektroskopische Messungen der Heterokerne von **25-Al** durchgeführt. Im Vergleich zu **19** werden tieffeldverschobene NMR-Resonanzen des ²⁹Si-Kerns und des Pyrrolidinstickstoffatoms bei $\delta(^{29}\text{Si}) = 0.3$ ppm, bzw. $\delta(^{15}\text{N}) = 16.2$ ppm (**19**: $\delta(^{29}\text{Si}) = -26.4$ ppm & $\delta(^{15}\text{N}) = 1.4$ ppm) gefunden, die des terminalen Stickstoffatoms um ca. 50 ppm hochfeldverschoben bei $\delta(^{15}\text{N}) = -251.1$ ppm (**19**: $\delta(^{15}\text{N}) = -206.2$ ppm). Mittels ²⁷Al-NMR-Spektroskopie konnte eine Resonanz bei $\delta(^{27}\text{Al}) = -5.6$ ppm detektiert werden, welche gegenüber Al₂Br₆ ($\delta(^{27}\text{Al}) = 178$ ppm) und Kaliumtetrabromoaluminat ($\delta(^{27}\text{Al}) = 80$ ppm) signifikant hochfeldverschoben ist.^[231,233] Darüber hinaus wurden detaillierte Erkenntnisse bezüglich der Bindungssituationen durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle der beiden Verbindungen **25-Al** und **25-Ga** gewonnen. Die Kristallisation wurde durch Eindampfen gesättigter Lösungen der beiden Produkte in Hexan erzielt. Zwischen den erhaltenen Strukturen im Festkörper werden deutliche Parallelen festgestellt, für **25-Ga** jedoch bestätigt sich die massenspektrometrisch identifizierte Problematik des Austauschprozesses von Alkyl- und Chlorsubstituenten. Dementsprechend beschreiben die Daten von **25-Ga** lediglich ein mögliches Substitutionsmuster (Abbildung 82).

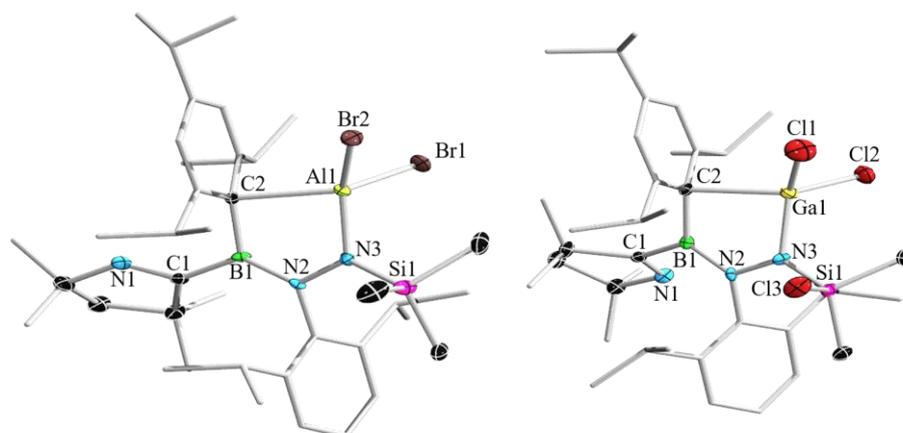


Abbildung 82. Molekülstruktur von **25-Al** (links) und **25-Ga** (rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): **25-Al**: N1–C1 1.286(3), C1–B1 1.609(3), B1–C2 1.633(3), B1–N2 1.400(3), N2–N3 1.464(2), N3–Si1 1.760(2), N3–Al1 1.826(2), C2–Al1 2.262(2), $\Sigma(\angle B1) = 359.7(2)$, $\Sigma(\angle N2) = 359.9(2)$, $\Sigma(\angle N3) = 360.0(1)$, $\angle(N2-N3-Al1) = 109.4(1)$, $\angle(B1-C2-Al1) = 93.7(1)$, $\angle(C2-Al1-N3) = 90.0(1)$, $\angle(N1-C1-B1-N2) = 134.6(2)$, $\angle(B1-N2-N3-Si1) = 158.6(2)$, $\angle(Al1-C2-B1-N2) = 21.0(2)$, $\Sigma(\angle B1N2N3Al1C2B1) = 531.2(2)$; **25-Ga**: N1–C1 1.281(4), C1–B1 1.601(4), B1–C2 1.621(4), B1–N2 1.395(4), N2–N3 1.454(3), N3–Si1 1.720(3), N3–Ga1 1.894(2), C2–Ga1 2.300(3), $\Sigma(\angle B1) = 359.9(3)$, $\Sigma(\angle N2) = 359.1(2)$, $\Sigma(\angle N3) = 360.0(2)$, $\angle(N2-N3-Ga1) = 110.0(2)$, $\angle(B1-C2-Ga1) = 93.7(2)$, $\angle(C2-Ga1-N3) = 88.3(1)$, $\angle(N1-C1-B1-N2) = 49.6(4)$, $\angle(B1-N2-N3-Si1) = 160.4(2)$, $\angle(Ga1-C2-B1-N2) = 26.9(2)$, $\Sigma(\angle B1N2N3Ga1C2B1) = 531.9(2)$.

Aufgrund der übereinstimmenden strukturellen Parameter von **25-Al** und **25-Ga** beschränkt sich die nachfolgende Diskussion auf das Aluminiumderivat. Das elektronenarme Aluminiumzentrum wird durch η^1 -Wechselwirkungen ausgehend vom *ipso*-Kohlenstoffatom des Tip-Substituenten stabilisiert. Dessen verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre sowie die zur Arylebene orthogonale C2–Al1-Bindung mit einer Länge von 2.262(2) Å sind typische Struktur motive solcher η^1 -Arenkomplexe.^[234] Diese Interaktion resultiert außerdem in aufgeweiteten interatomaren Abständen zwischen den *ipso*- und *ortho*-Kohlenstoffatomen des Aromaten (Tabelle 4).

Tabelle 4. Bindungslängen innerhalb des Tip-Substituenten von **21**, **25-Ga** und **25-Al** im Vergleich.

Bindung	21 in [Å]	25-Ga in [Å]	25-Al in [Å]
iC_q-oC_q	1.414(3)	1.445(4)	1.440(3)
	1.411(3)	1.440(4)	1.434(3)

Während ein von Stephan *et al.* dargestelltes Tris(2,3,5,6-tetrafluorophenyl)aluminium zwar eine nahezu identische Koordination mit einem Toluolmolekül eingeht, werden die entsprechenden C–C-Bindungen weitaus geringer beeinflusst ($iC-oC = 1.408(2) \text{ \AA}$).^[235] Dagegen stimmen die entsprechenden C–C-Bindungslängen (ca. 1.44 \AA) eines von Boyd *et al.* vorgestellten Carboran-stabilisierten Benzoniumions mit denen in **25-AI** überein.^[236] Neben den strukturellen Auswirkungen zeigt das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung deutlich von **19** abweichende magnetische Eigenschaften der ^{13}C -Kerne im Ring. In Relation zur $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Resonanz des *ipso*-Kohlenstoffatoms in **19** ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 139.1 \text{ ppm}$) liegt dieses in **25-AI** um 18 ppm hochfeldverschoben bei $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 121.2 \text{ ppm}$. Die fünf weiteren aromatischen Kohlenstoffatome des Tip-Substituenten werden aufgrund ihrer Entschirmung bei tieferem Feld gefunden. Infolge der η^1 -Koordination wird Elektronendichte aus der B1–C2-Bindung verlagert, weswegen dieser Abstand mit $1.633(3) \text{ \AA}$ um 3 pm im Vergleich zum analogen Strukturmotiv in Borylhydrazin **21** ($1.598(3) \text{ \AA}$) aufgeweitet ist. Das Molekülzentrum bildet ein fünfgliedriger B1–N2–N3–Al1–C2-Heterocyclus, dessen Innenwinkelsumme von $531.9(2)^\circ$ den Wert eines Pentagons (540°) unterschreitet. Dieser Sachverhalt liegt in der Cyclopentan-ähnlichen Briefumschlagstruktur dieses Rings begründet. Während ein nahezu planares C2–B1–N2–N3-Gerüst festgestellt wird, ist Al1 gegenüber dieser Ebene um $21.0(2)^\circ$ abgewinkelt. Die Abstände, in denen das Aluminium- und Siliciumatom N3 koordinieren ($1.826(2)$ bzw. $1.760(2) \text{ \AA}$), stimmen mit denen literaturbekannter σ -Bindungen überein.^[99,237] Die strukturellen Eigenschaften des NCBNN-Kernfragments sind nahezu identisch zu denen bereits ausführlich diskutierter Borylhydrazinderivate (**21** und **23**). Obgleich Verbindung **25-AI** nur eine schwache gelbe Farbe besitzt, wurden zusätzlich UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt (Abbildung 83).

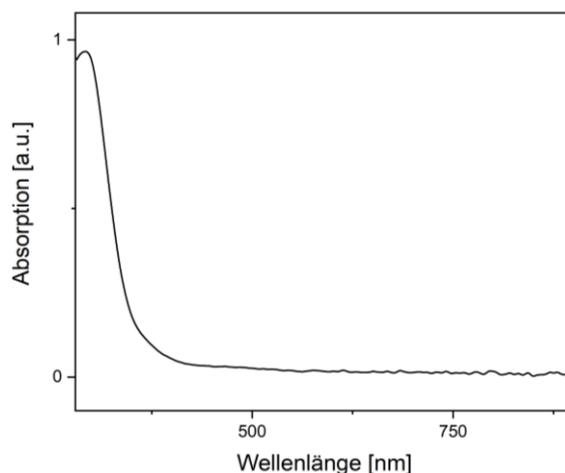
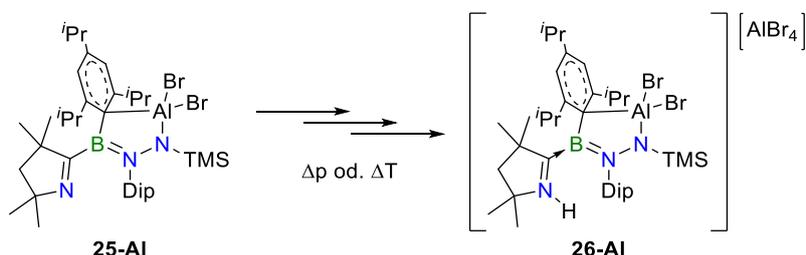


Abbildung 83. UV/Vis-Spektrum von **25-Al** in Benzol mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 292$ nm.

Im Einklang mit der beobachteten Gelbfärbung wird eine Absorptionsbande am Rande des sichtbaren Spektralbereichs gefunden, dessen Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 292$ nm liegt. Die bereits angesprochene Zersetzung des Aluminiumkomplexes **25-Al** bei thermischer Belastung oder unter vermindertem Druck geht einher mit einer Farbintensivierung. Anhand einer ^{11}B -NMR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktionslösung konnte die vollständige Abnahme der Resonanz von **25-Al** bei $\delta(^{11}\text{B}) = 34.2$ ppm festgestellt werden (Schema 49).



Schema 49. Zersetzung von **25-Al** unter vermindertem Druck oder thermischer Belastung zu Verbindung **26-Al**.

Das Ausbleiben weiterer Resonanzen deutet auf die Bildung einer paramagnetischen Spezies hin. Durch langsames Eindampfen der Reaktionslösung konnten geeignete Einkristalle des Zersetzungsproduktes **26-Al** für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Durch diese konnte **26-Al** als Produkt der Einelektronenoxidation eines protonierten **25-Al** identifiziert werden. Das Gegenion im radikalkationischen Komplex **26-Al** ist Tetrabromoaluminat, vermutlich gebildet bei einem komplexen Zerfallsmechanismus mehrerer Moleküle von **25-Al** (Abbildung 84).

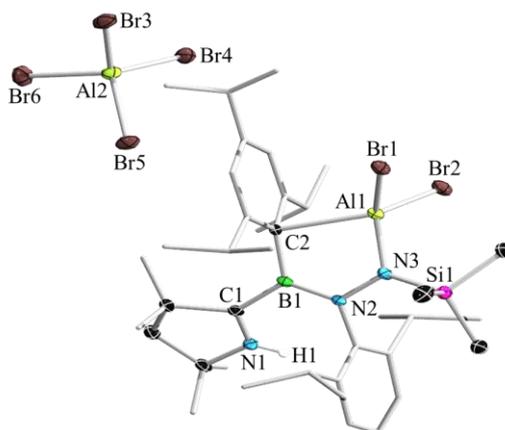


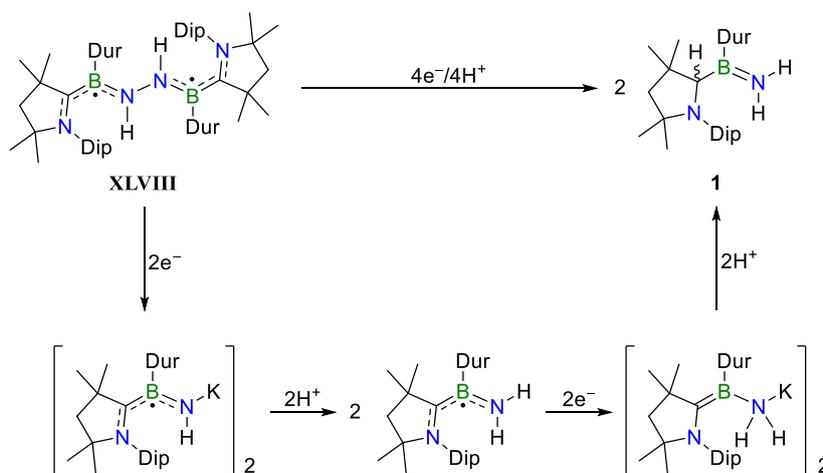
Abbildung 84. Molekülstruktur von **26-AI** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H1, sowie ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1–C1 1.293(3), C1–B1 1.621(3), B1–C2 1.600(3), B1–N2 1.398(3), N2–N3 1.433(2), N3–Si1 1.776(2), N3–Al1 1.846(2), C2–Al1 2.347(2), $\Sigma(\angle B1) = 360.0(2)$, $\Sigma(\angle N2) = 359.1(2)$, $\Sigma(\angle N3) = 359.7(1)$, $\angle(N2-N3-Al1)$ 114.1(1), $\angle(B1-C2-Al1)$ 95.9(1), $\angle(C2-Al1-N3)$ 86.6(1), $\angle(N1-C1-B1-N2)$ 30.6(3), $\angle(B1-N2-N3-Si1)$ 160.2(2), $\angle(Al1-C2-B1-N2)$ 14.5(2), $\Sigma(\angle B1N2N3Al1C2B1) = 535.8(2)$.

Der oxidative Zerfall des Eduktes **25-AI** verursacht einen vergrößerten interatomaren Abstand zwischen C2 und Al1 von 2.347(2) Å (**25-AI**: 2.262(2) Å). Während demnach schwächere koordinative Wechselwirkungen zum elektronenarmen Aluminiumzentrum ausgebildet werden, erfolgt für die B1–C2-Bindung eine Kontraktion auf 1.600(3) Å (**25-AI**: 1.633(3) Å). Vermutlich wird so die positive Ladung des kationischen Fragments stabilisiert. Die B1–N2-Bindungslänge ist zwar identisch mit der von **25-AI** (1.398(3) Å), der interatomare Abstand der Stickstoffatome im Hydrazyl-Substituenten verringert sich jedoch um 3 pm von 1.464(3) (**25-AI**) auf 1.433(3) Å (**26-AI**). Im Gegensatz zur Ausgangsverbindung **25-AI** besteht zwischen den beiden N2- / N3-Elektronenpaaren demnach eine geringere elektrostatische Abstoßung.^[181] Die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der N–N-Einheit von **26-AI** in Relation zu **25-AI**, zeigen sich zudem in den aufgeweiteten σ -Bindungen zwischen N3 und den benachbarten Atomen Al1 und Si1 mit einer Länge von 1.846(2), bzw. 1.776(2) Å (**25-AI**: 1.826(2) und 1.760(2) Å).^[99,237] Demnach ist die positive Ladung vermutlich auf dem zentralen BNN-Fragment lokalisiert. Außerdem planarisiert der fünfgliedrige B1–N2–N3–Al1–C2-Heterocyclus im Zuge der Oxidation teilweise, ersichtlich durch den kleineren Al1–C2–B1–N2-Torsionwinkel von 14.5(2)° (**25-AI**: 21.0(2)°). Dieser Sachverhalt spiegelt sich in der größeren Innenwinkelsumme von 535.8(2)° des Fünfrings (**25-AI**: 531.9(2)°) wider, die sich dem Wert eines Pentagons (540°) annähert. Der komplizierte

Zersetzungsmechanismus bestätigt sich zusätzlich beim Betrachten des protonierten Liganden. Obwohl keine signifikant veränderten Bindungslängen in der NCB-Einheit festgestellt werden (**26-AI**: N1–C1 1.293(3) und C1–B1 1.621(3) Å; **25-AI**: N1–C1 1.286(3) und C1–B1 1.609(3) Å), deutet der Vergleich des cAAC-Liganden von **26-AI** mit den analogen Strukturmotiven der Alkylidenborane **8-H**, **8-Me** und **8-TMS** auf eine Regeneration seiner Lewis-Basen-Eigenschaften hin. Folglich beschreibt der Übergang von **25-AI** zu **26-AI** die Umwandlung eines Aminoborans in ein entsprechendes Lewis-Basen-stabilisiertes Radikalkation. Aufgrund des komplexen Zerfallsmechanismus wurde auf zusätzliche Versuche, Produkt **26-AI** rational zu synthetisieren, verzichtet. Die in diesem Kapitel durchgeführte Silylierung eines metastabilen Borylen(distickstoff)komplexes nach Vorbild literaturbekannter Übergangsmetallanaloga liefert die neuartige Hauptgruppen-N₂-Verbindung **19**. Wohingegen die Übergangsmetall-vermittelte Verwertung von Distickstoff zumeist durch dessen Spaltung erzielt wird, konnte **19** unter Erhalt des N₂-Fragments derivatisiert werden.^[238] Aufgrund der Stabilität einiger seiner Folgeprodukte gegenüber nicht-inerten Bedingungen, bieten sich Möglichkeiten an, diesen aktivierten N₂-Baustein in der organischen Chemie einzusetzen.

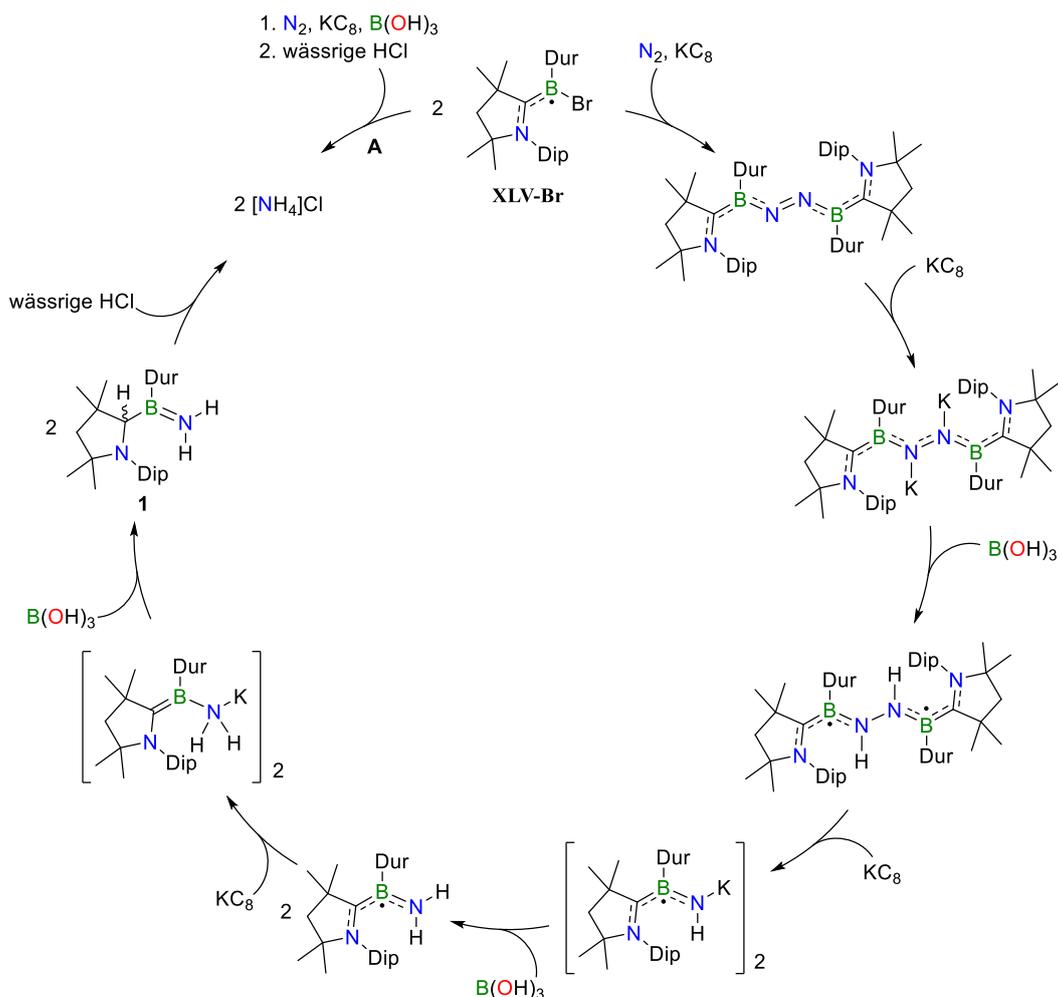
3 ZUSAMMENFASSUNG

Das erste Themengebiet der vorliegenden Arbeit orientiert sich an vorangegangenen Forschungen der Gruppe um Braunschweig zu der Hauptgruppenelement-vermittelten Aktivierung von Distickstoff.^[73] Ausgehend von Diborylhydrazin **XLVIII** konnte durch alternierende Reduktions- und Protonierungsschritte die Spaltung des aktivierten N₂-Moleküls erzielt werden. Der mechanistische Ablauf dieser Reaktionskaskade wurde durch die Isolierung der einzelnen Intermediate aufgedeckt (Schema 50).



Schema 50. Schrittweise Reduktion und Protonierung von Diborylhydrazin **XLIII** zu Aminoboran **1**.

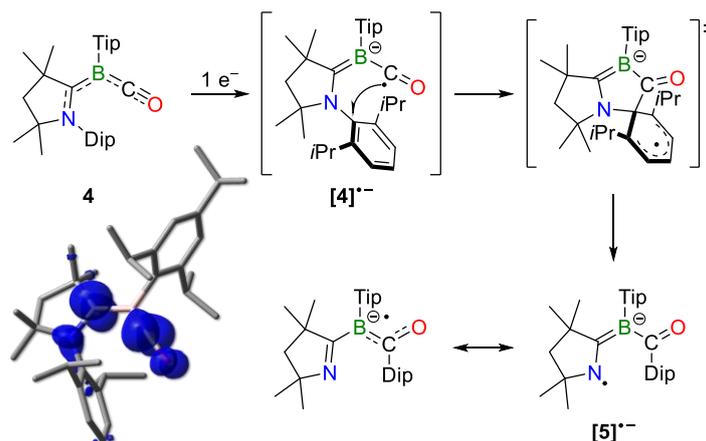
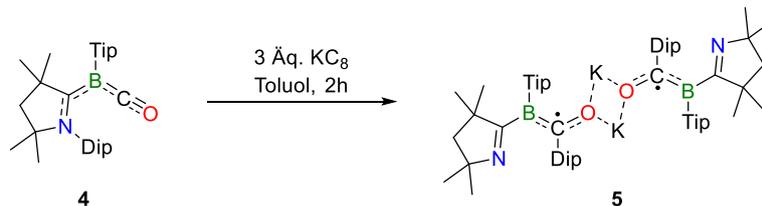
Im Zuge weiterer Untersuchungen, um Wasser durch eine alternative Protonenquelle zu ersetzen, konnte Borsäure als geeignetes Reagenz ermittelt werden. Abgesehen von einer exzellenten Kontrolle über die eingesetzten Äquivalente, ist Borsäure zudem inert gegenüber Kaliumgraphit und dem reaktiv generierten Borylen [(cAAC^{Me})BDur] (**Dur-1**). Aufgrund dessen war es möglich, ein Eintopfprotokoll zu entwickeln, bei dem Radikal [(cAAC^{Me})B(Dur)Br][•] (**XLV-Br**) direkt in Aminoboran **1** überführt wird. Durch Säurehydrolyse des erhaltenen Aminoborans **1** mit wässriger HCl konnte Ammoniumchlorid erzeugt und quantitativ mittels Berthelot-Methode bestimmt werden. Die Darstellung der ¹⁵N-isotopenmarkierten Derivate sämtlicher Verbindungen ermöglichte tieferegehende NMR-spektroskopische Untersuchungen des Reaktionsmechanismus (Schema 51).



Schema 51. Reaktionsmechanismus ausgehend von Borylradikal **XLV-Br** mit KC_8 und $B(OH)_3$ unter 4 atm N_2 -Atmosphäre. Der Reaktionspfad im Uhrzeigersinn zeigt alle durchlaufenen Intermediate in alternierenden Reduktions- und Protonierungsschritten sowie die gesamte Reaktion **A** (oben links).

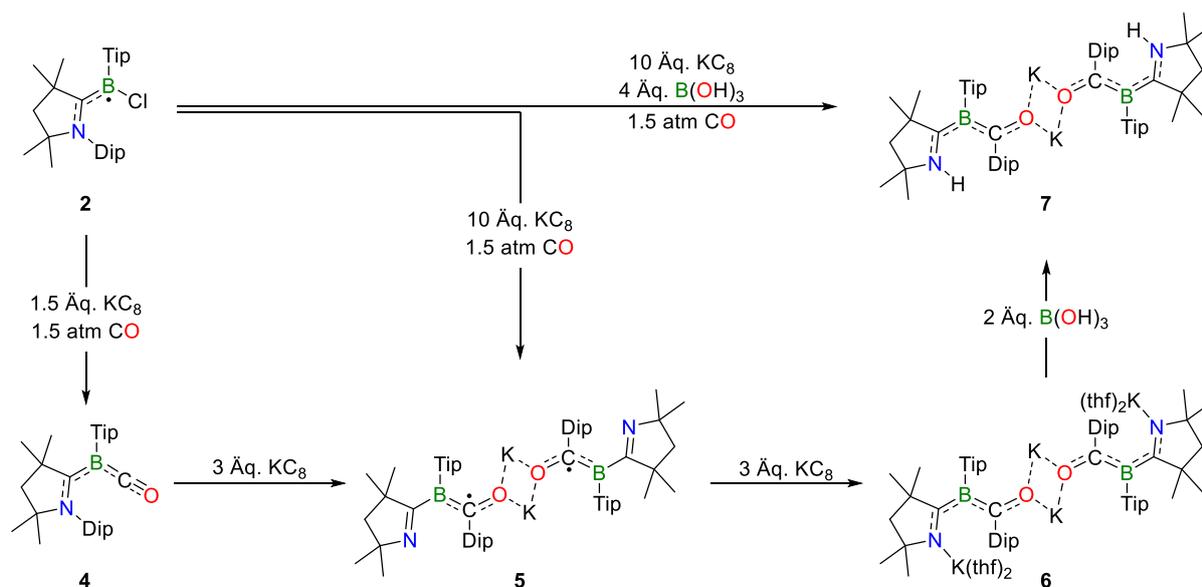
Der zweite Abschnitt befasst sich mit der Synthese eines Tip-substituierten Borylencarbonyls **4** und der detaillierten Aufklärung seiner Redox Eigenschaften. Durch eine weitere Einelektronenreduktion von Verbindung **4** wird eine 1,4-Arylmigration der Dip-Gruppe vom $cAAC^{Me}$ -Stickstoffatom auf das Carbonylkohlenstoffatom induziert. In dieser Reaktion erfolgt zunächst ein Einelektronentransfer (SET) auf das elektrophile Carbonylkohlenstoffatom, welches daraufhin das *ipso*-Kohlenstoffatom des Dip-Substituenten radikalisch angreift (Schema 52). Diese Cyclisierung führt zur Bildung von Verbindung **5**, ein über zwei Kaliumkationen verbrücktes Dimer mit biradikaloidem Charakter. Die erhaltenen ESR-spektroskopischen Daten stimmen mit der theoretischen Betrachtung des Systems überein, nach deren Auswertung **5** bei tiefen Temperaturen im OS-Singulettgrundzustand vorliegt. Beide analytischen Methoden bestätigen eine außerordentlich geringe

Singulett-Triplett-Separierung von $\Delta E_{ST} = 0.14 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ESR) bzw. $\Delta E_{ST} = 0.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Rechnung).



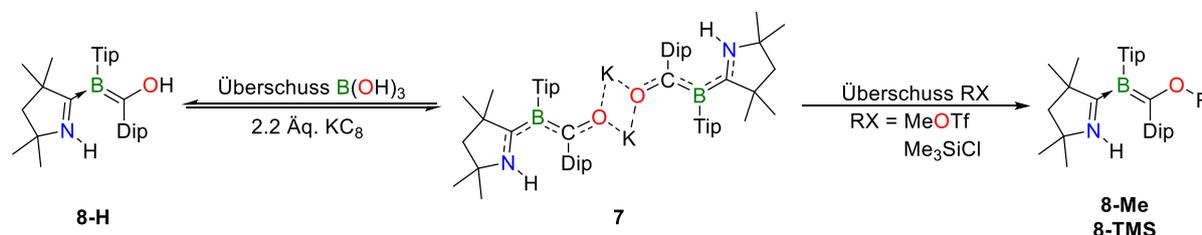
Schema 52. Reduktion von Borylen **4** mit KC_8 zu Dikaliumkomplex **5** (oben); postulierter Bildungsmechanismus von **5** ausgehend von einer radikal-anionischen Zwischenstufe $[\mathbf{4}]^{\bullet-}$, und Darstellung der Mulliken-Spindichte von $[\mathbf{4}]^{\bullet-}$ (UB3LYP-D3(BJ)/6-31++G**). Spindichteverteilung: N1 +0.03, C1 +0.64, B1 -0.09, C2 +0.38, O1 +0.10 (unten).

Eine weitere chemische Reduktion von Verbindung **5** lieferte den diamagnetischen Komplex **6**. Neben dem bereits in **5** vorhandenen K_2O_2 -Strukturmotiv koordinieren in **6** zwei weitere Kaliumkationen an die Stickstoffatome des Pyrrolidinrestes. In einer Umsetzung von Tetraanion **6** mit Borsäure ließen sich diese Stickstoffatome selektiv protonieren. Analog zu den Vorstufen **5** und **6** dimerisiert die erhaltene Verbindung **7** über Kaliumbrücken zwischen zwei Alkoxyatgruppen. Darüber hinaus ermöglichte die Anpassung der Reaktionsparameter einen alternativen, direktsynthetischen Zugang zu Verbindungen **5** und **7** ausgehend von Borylradikal **2** (Schema 53).



Schema 53. Ein- und Zweielektronenreduktion von Borylradikal **2** mit unterschiedlichen Reaktionsparametern, sowie die Darstellung sämtlicher isolierbarer Zwischenstufen.

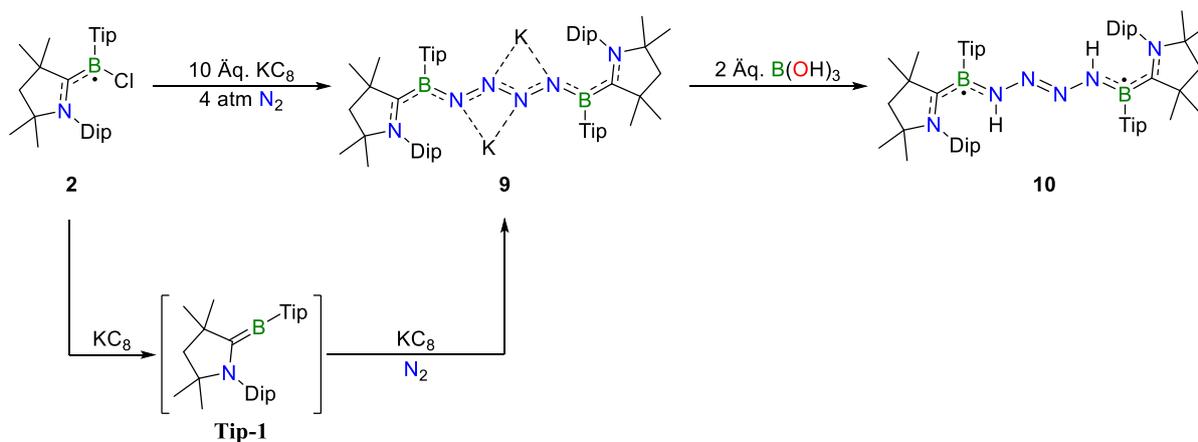
Das zentrale K_2O_2 -Fragment von Verbindung **7** konnte in einem nachfolgenden Schritt mit unterschiedlichen Elektrophilen derivatisiert werden. Auf diese Weise wurden drei Lewis-Basen-stabilisierte Alkyldenborane durch erneute Protonierung (**8-H**), Methylierung (**8-Me**) und Silylierung (**8-TMS**) dargestellt. Während die beiden letztgenannten Reaktionen irreversibel ablaufen, bildet sich Verbindung **7** bei der Reduktion von **8-H** zurück (Schema 54).



Schema 54. Umsetzung von Verbindung **7** mit B(OH)_3 , MeOTf und Me_3SiCl zu **8-H**, **8-Me** und **8-TMS**.

Im dritten Abschnitt, dem Hauptbestandteil dieser Arbeit, werden Studien hinsichtlich der Reaktivität zweibindiger Borylenintermediate gegenüber Distickstoff behandelt. Die transiente Generierung des Borylens $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BTip}]$ (**Tip-1**) in Gegenwart von Distickstoff bildet $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{B(Tip)N}_2]$ (**Tip-2**), jedoch wird die Anlagerung einer zweiten Einheit **Tip-1** durch den sterisch anspruchsvollen Arylrest verhindert. Diese kinetische Stabilisierung verlängert die Lebenszeit der transienten BN_2 -Zwischenstufe in Lösung und ermöglicht die reduktive Homokupplung zu Tetrazenid **9** (Schema 55). Mittels Röntgenstrukturanalyse wurde dessen ungewöhnliche Bindungssituation aufgeklärt, in welcher die π -Elektronendichte über das gesamte $(\text{NCBNN})_2$ -Fragment delokalisiert wird. Dianion **9** konnte in Gegenwart von Wasser

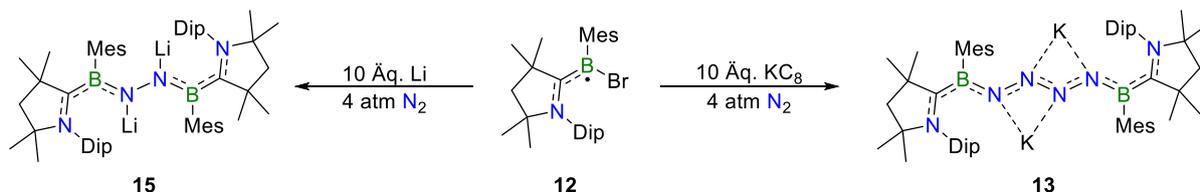
bzw. Borsäure selektiv in sein zweifach protoniertes Analogon **10** überführt werden (Schema 55). Anstatt eines gänzlich delokalisierten π -Elektronensystems wird in **10** eine lokalisierte Doppelbindung zwischen den zentralen Stickstoffatomen festgestellt ($N=N$ 1.281(2) Å). Die beobachteten paramagnetischen Eigenschaften von Verbindung **10** wurden ESR-spektroskopisch untersucht und eine kleine energetische Separierung von $\Delta E_{ST} = 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ des Singulett-Grundzustands zum angeregtem Triplett-Zustand ermittelt. Quantenmechanische Rechnungen bestätigen die empirischen Befunde ($\Delta E_{ST} = 0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) und beschreiben eine vergleichbare elektronische Konfiguration für das diamagnetische Tetrazenid **9**. Die verbreiterten Signalsätze der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **9** würden zwar einer solchen Betrachtung entsprechen, jedoch konnten hierzu keine eindeutigen experimentellen Beweise erhalten werden. Die gefundene Homokupplung zweier Distickstoffmoleküle wurde dazu genutzt, eine ^{15}N -isotopenmarkierte N_4 -Einheit zu erzeugen, die eine detaillierte ^{15}N -NMR-spektroskopische Charakterisierung ermöglicht. Die auftretenden Kreuzsignale im $^{15}\text{N}, ^{15}\text{N}\{^{11}\text{B}\}$ -COSY-NMR-Spektrum sind Merkmale eines AA'XX'-Spinsystems der vier magnetisch nicht äquivalenten Stickstoffkerne.



Schema 55. Darstellung von Tetrazenid **9** durch Reduktion von Borylradikal **2** zu **Tip-1** unter 4 atm N_2 und Protonierung von **9** mit Borsäure zu Tetrazen **10**.

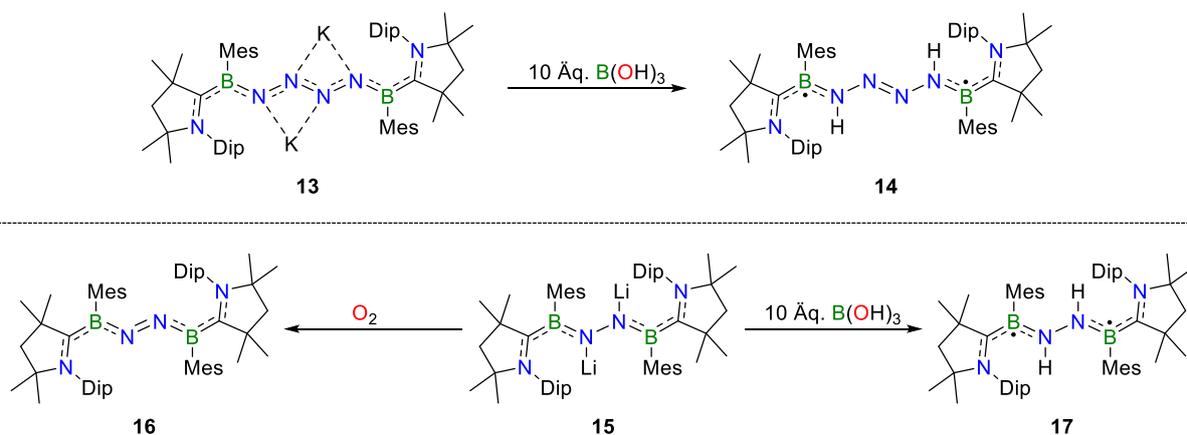
Daran anknüpfend wurden analoge Umsetzungen mit einem kleineren, Mesityl-substituierten Borylen durchgeführt, um die Gemeinsamkeiten in den Reaktionsmechanismen der N_2 - und N_4 -Verbrückung aufzuklären. Im Unterschied zu der von Braunschweig *et al.* beschriebenen Darstellung von $[\mu_2\text{-N}_2\text{-}((\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BDur})_2]$ (**XLVI**), konnte bei Reduktionen des Borylradikals **12** die Bildung beider Bindungsmodi beobachtet werden.^[73] Während die selektive Synthese des Mesityl-Derivates von **XLVI** mit Kaliumgraphit als Reduktionsmittel nicht realisiert werden konnte, machte eine Optimierung der Reaktionsparameter Tetrazenid **13** auf diesem Weg zugänglich (Schema 56, rechts). Für eine gezielte Darstellung der N_2 -verbrückten

Verbindungen wurde Lithiumsand als Alternative zu Kaliumgraphit herangezogen. Bei diesem Reduktionsmittel bleibt trotz seines höheren Reduktionspotentials die Bildung eines terminalen B–N₂Li-Komplexes aus. Die Konkurrenzreaktion wurde auf diese Weise unterbunden und die selektive Umsetzung zu Dilithiokomplex **15** erreicht (Schema 56, links). Auffällig ist die deutlich verlängerte N–N-Bindung (1.387(2) Å) von **15** verglichen mit dem analogen Strukturmotiv in K₂[μ₂-N₂-((cAAC^{Me})BDur)₂] (**XLVII**: 1.304(3) Å).



Schema 56. Darstellung von Dilithiokomplex **15** durch Reduktion von Borylradikal **12** mit Lithium unter 4 atm N₂ (links) und von Tetrazenid **13** durch Reduktion von Borylradikal **12** mit KC₈ unter 4 atm N₂ (rechts).

Die Protonierung und Oxidation der beiden Derivate **13** bzw. **15** wurde nach etablierter Methodik durchgeführt. Dies ermöglichte die Synthese des Distickstoffbisborylens **16** und der beiden paramagnetischen Spezies **14** und **17** (Schema 57), wobei die zwei letztgenannten Verbindungen zusätzlich mittels ESR-Spektroskopie untersucht wurden. Ähnlich seines Tip-substituierten Analogons **10** konnte für **14** eine geringe energetische Separierung des Singulettgrundzustands zum thermisch angeregten Triplettzustand von $\Delta E_{ST} = 0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ermittelt werden. Darüber hinaus ließen sich der verbotene Doppelquanten-Übergang bei halbem Feld sowie die Nullfeldaufspaltung für Diborylhydrazin **17** beobachten, wodurch dessen Triplettzustand verifiziert wurde.



Schema 57. Darstellung von Tetrazen **14** durch Protonierung von Tetrazenid **13** mit Borsäure (oben); Darstellung von Verbindung **16** durch Oxidation von Dilithiokomplex **15** mit Umgebungsluft und von Verbindung **17** durch Protonierung von **15** mit Borsäure (unten).

Diese Reaktionsparameter wurden auf $[(cAAC^{Me})B(Dur)Br]^*$ (**XLV-Br**) übertragen und dadurch sämtliche, Duryl-substituierten Derivate der N_2 - und N_4 -verbrückten Verbindungen dargestellt. Anhand quantenmechanischer Rechnungen der Gruppe um Holthausen konnten die Abläufe beider Reaktionstypen nachvollzogen werden. Laut theoretischer Betrachtung erfolgt auf die Bildung der kleineren BN_2 -Intermediate eine stark exergone, irreversible Anlagerung eines zweiten Borylens ($\Delta G^\ddagger = -31.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Dur); $\Delta G^\ddagger = -28.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Mes)). Im Gegensatz dazu ist der Übergangszustand des Tip-Derivats (**Tip-TS3**) in seiner relativen energetischen Lage signifikant angehoben, die Entstehung eines angenommenen $[\mu_2-N_2-(cAAC^{Me})BTip)_2]$ (**Tip-3**) nur geringfügig exergon gegenüber der Tip- BN_2 -Zwischenstufe ($\Delta G = -1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) (Abbildung 85).

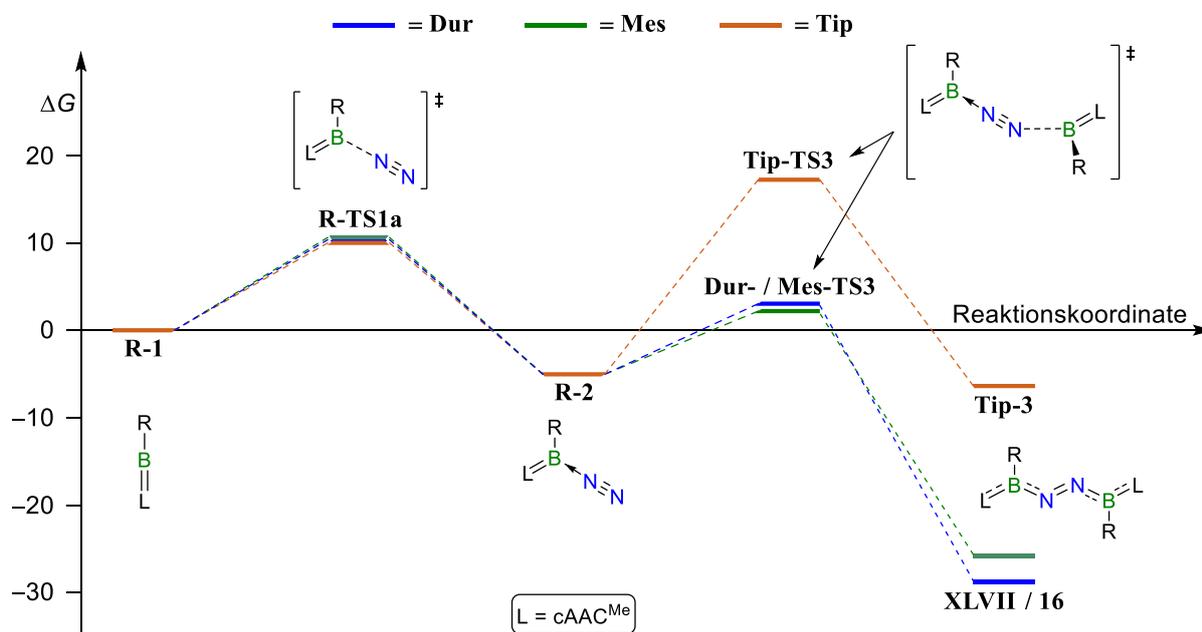


Abbildung 85. Energieprofil der Reaktionsmechanismen der N_2 -Verbrückung von $R = \text{Dur}$ (blau), Mes (grün) und Tip (orange) mit den relativen freien Energien der Intermediate in $[\text{kcal mol}^{-1}]$, berechnet auf $M06-2X-D3+SMD(\text{Et}_2\text{O})/6-311++G(2d,2p)//M06-2X-D3/6-31+G(d,p)$ -Niveau.

Die Konkurrenzreaktion hierzu ist eine Einelektronenreduktion der terminalen BN_2 -Intermediate, welche die Homokupplung zweier radikal-anionischer Fragmente induziert. Rechnungen zufolge stellt ein Übergang von einem σ - (**Tip-I1**) zu einem π -Typ Biradikal **9** den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dieser Verkettung dar (Abbildung 86). Im Vergleich der drei verschiedenen Substitutionsmuster wird eine merklich geringere Barriere für den sterisch anspruchsvolleren Rest festgestellt ($\Delta G^\ddagger = 18.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Dementsprechend ist die Bildung des Tetrazenids **9** gegenüber **13** ($\Delta G^\ddagger = 27.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) und $K_2[\mu_2-N_4-(cAAC^{Me})BDur)_2]$ (**Dur-4**) ($\Delta G^\ddagger = 27.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) kinetisch bevorzugt.

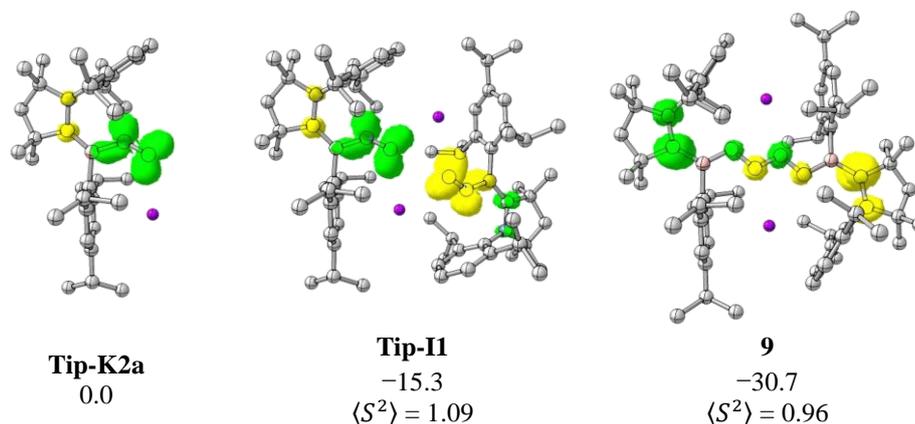
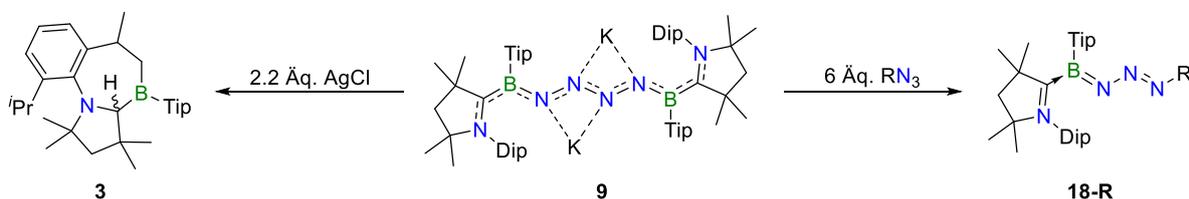


Abbildung 86. Spindichteverteilung (α -Spin: gelb, β -Spin: grün) und relative freie Energien in [kcal mol⁻¹] von **Tip-K2a**, **Tip-I1** und **9** berechnet auf M062X-D3+SMD(Et₂O)/6-311++G(2d,2p)//M062X-D3/6-31+G(d,p)-Niveau.

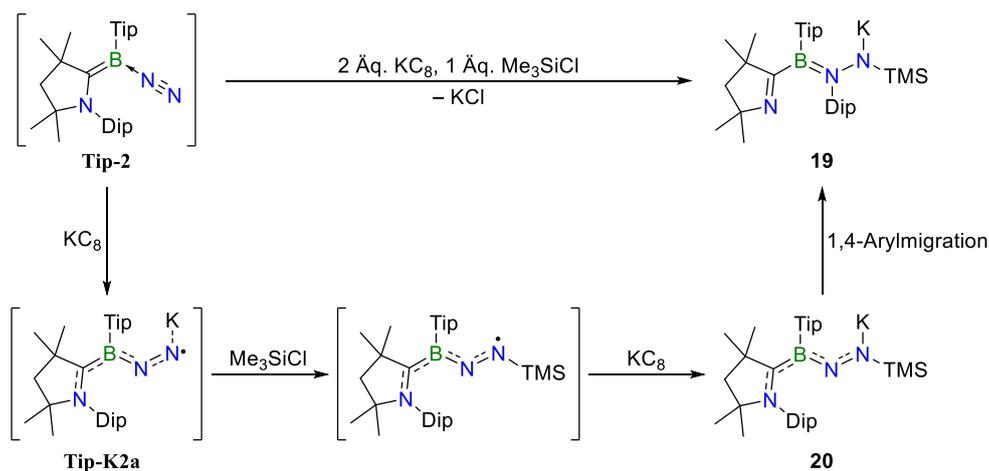
Ein weiterer Teilabschnitt dieses Kapitels behandelt die experimentelle und theoretische Untersuchung der Zerfallsreaktionen von **9**. Während unter thermischer Belastung zwar die Zersetzung der Verbindung auftrat, konnten keine definierten Reaktionsprodukte gefunden werden. Demgegenüber lieferte die Oxidation von **9** mit Silber(I)chlorid selektiv C–H-Bindungsaktivierungsprodukt **3** (Schema 58, links). Hierzu angefertigte quantenmechanische Rechnungen bestätigen einen entropischen Zerfall der Verbindung in jeweils zwei Moleküle Distickstoff und **Tip-1**, wobei letzteres zu **3** reagiert. Dieser Prozess wurde anschließend in Umsetzungen mit unterschiedlichen, organischen Aziden dazu genutzt, drei neuartige Boryltriazenen (**18-Ph**, **18-Mes**, **18-FTB**) darzustellen (Schema 58, rechts). Die verwendeten Azide fungieren in diesen Reaktionen gleichzeitig als Oxidationsmittel und Reaktanden, welche nach Freisetzung von **Tip-1** eine γ -Addition an das reaktive Borzentrum eingehen. Weiter konnten die UV/Vis-Übergänge von **18-Ph** mittels TD-DFT-Rechnungen auf dem CAM-B3LYP/6-311G**^{*}-Niveau näher untersucht werden.



Schema 58. Oxidation von Tetrazenid **9** durch Silber(I)chlorid zu Verbindung **3** (links); Umsetzung von Tetrazenid **9** mit Phenyl-, Mesityl-azid bzw. 1-Azido-4-fluoro-2-(trifluoromethyl)benzol (FTB) zu den entsprechenden Boryltriazenen **18-R** (rechts).

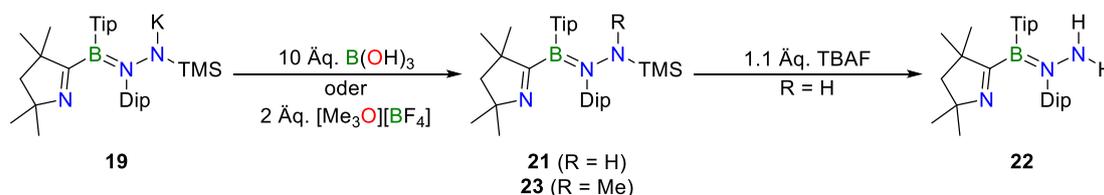
Im letzten Abschnitt dieser Arbeit wird eine Möglichkeit vorgestellt, den Mechanismus der Distickstoff-Verkettung gezielt zu unterbrechen. Dazu wurde sich an vorangegangen

Erkenntnissen aus der Übergangsmetallchemie orientiert und Chlor(trimethyl)silan als geeignetes Abfangreagenz ermittelt. Wird die Reduktion von Borylradikal **2** unter Distickstoffatmosphäre in Gegenwart von Me_3SiCl durchgeführt, erfolgt eine Silylierung des terminalen BN_2K -Komplexes (Schema 59). Die zunächst gebildete, metastabile Verbindung **20** konnte röntgenstrukturanalytisch untersucht werden, jedoch erfolgt in Lösung spontan eine Umlagerung zu **19**. Dabei durchläuft das System eine analoge 1,4-Dip-Migration, wie sie bereits beim Übergang von **4** nach **5** beobachtet werden konnte (Schema 52).



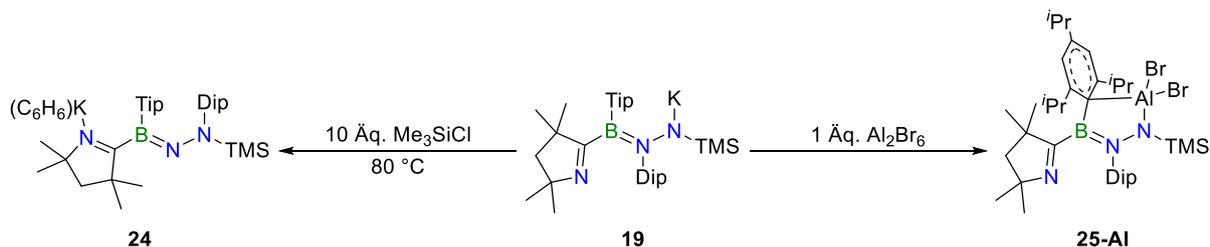
Schema 59. Postulierter Reaktionsmechanismus zur Bildung von **19** ausgehend von einem intermediär auftretenden terminalen Distickstoffkomplex von **Tip-2**.

Aufgrund der Schwierigkeiten, **20** zu isolieren, wurden weiterführende Reaktivitätsstudien an Verbindung **19** unternommen. Durch dessen Umsetzung mit Borsäure sowie Methylmerweinsalz konnte das terminale Stickstoffatom selektiv protoniert (**21**) bzw. methyliert (**23**) werden (Schema 60). Diese neuartigen Borylhydrazine konnten als inert gegenüber Hydrolyse und Oxidation identifiziert werden. Diese Eigenschaft wurde für **21** genutzt, um in einem weiteren Schritt die Trimethylsilyl-Gruppe mit TBAF zu abstrahieren. Auf derartige Weise gelang es, Derivat **22** zu synthetisieren, welches eine primäre Aminogruppe in β -Position zum Boratom aufweist (Schema 60).



Schema 60. Umsetzung von Verbindung **19** mit Borsäure oder Methylmerweinsalz zu Borylhydrazin **21** ($\text{R} = \text{H}$) bzw. **23** ($\text{R} = \text{Me}$) und anschließende Abstraktion der Trimethylsilylgruppe von **21** mit TBAF zu **22**.

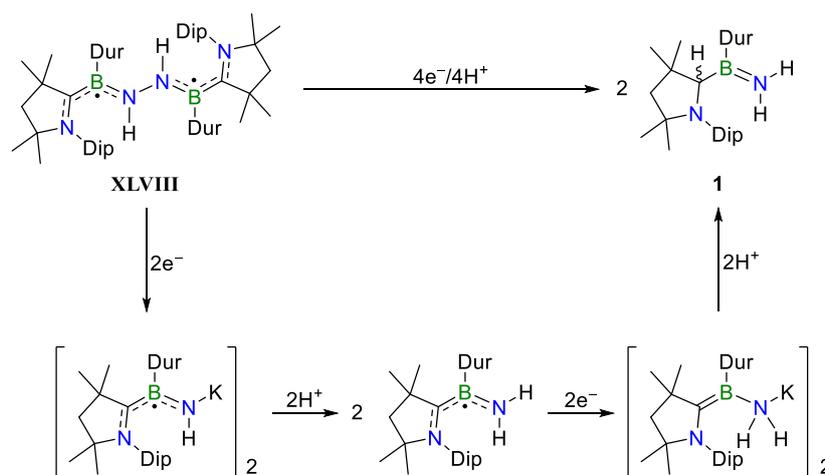
Beim Erhitzen von **19** in Gegenwart von Chlor(trimethyl)silan konnte dessen unerwartete Isomerisierung zu Borylhydrazon **24** beobachtet werden (Schema 61, links). Im Gegensatz zu Vorstufe **19** trägt das β -ständige Stickstoffatom in **24** den Dip-Substituenten und das Kaliumkation koordiniert an den Stickstoff des cAAC^{Me}-Liganden. Die Funktion des Halogensilans während der Reaktion konnte nicht aufgeklärt werden. Schließlich wurde **19** mit Dialuminiumhexabromid sowie Digalliumhexachlorid in Salzmetathesereaktionen umgesetzt, welche über Eliminierung des entsprechenden Kaliumtetrahalogenmetallates verlaufen (Schema 61, rechts). Während die gezielte Darstellung von **25-AI** gelang, konnte sein Gallium-Kongener nicht isoliert werden. Sowohl röntgendiffraktometrische als auch ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen eine η^1 -Koordination des Tip-*ipso*-Kohlenstoffatoms an das eingeführte Aluminiumzentrum. Die Zerfallsreaktion von **25-AI** konnte ebenfalls mittels Röntgenstrukturanalyse nachvollzogen werden. Allerdings bildet der vermessene radikalkationische Komplex [(cAAC^H)B(Tip)N₂(AlBr₂)TMS][AlBr₄] lediglich das Endprodukt einer komplexen Zersetzungskaskade.



Schema 61. Isomerisierung von Verbindung **19** in Gegenwart von Chlor(trimethyl)silan bei 80 °C zu Borylhydrazon **24** (links); Umsetzung von Verbindung **19** mit Dialuminiumhexabromid zu Komplex **25-AI** (rechts).

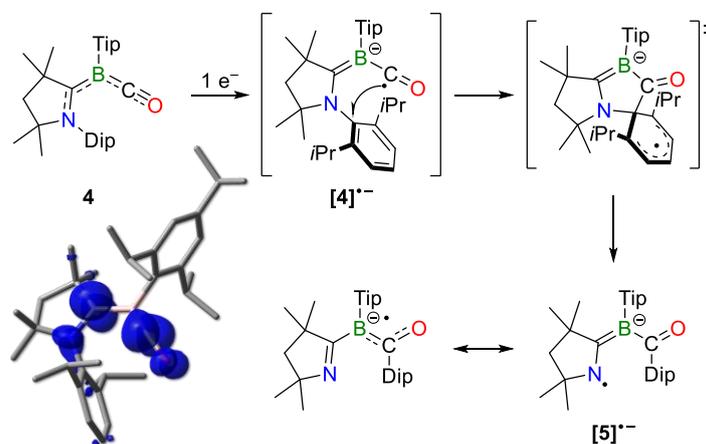
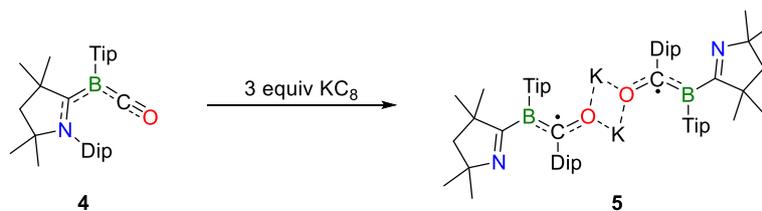
4 SUMMARY

The first topic discussed in this thesis is based on previous research of Braunschweig and co-workers, concerning main-group-element-mediated dinitrogen activation.^[73] Starting with diborylhydrazine **XLVIII**, cleaving the activated N₂ molecule was achieved through alternating reduction and protonation steps. The mechanistic sequence underlying this reaction cascade was uncovered by isolating the individual intermediates (Scheme 1).



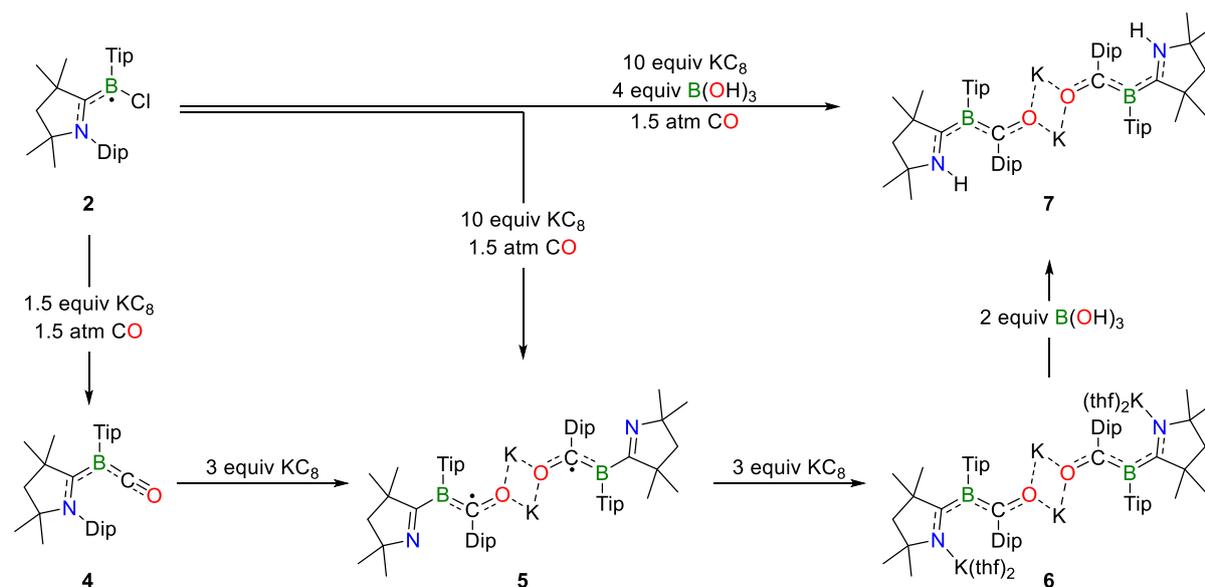
Scheme 1. Individual reduction and protonation steps in the reaction cascade starting from diborylhydrazine **XLVIII** and forming aminoborane **1**.

During further investigations to replace water with an alternative proton source, boric acid was identified as a suitable reagent. Apart from providing excellent stoichiometric control, it was also determined to be inert towards potassium graphite and the reductively-generated borylene [(cAAC^{Me})BDur] (**Dur-1**). This in turn allowed the development of a one-pot protocol, in which radical [(cAAC^{Me})B(Dur)Br][•] (**XLV-Br**) is directly converted into aminoborane **1**. Acid hydrolysis of the ammonia precursor **1** with aqueous HCl generated ammonium chloride, the yield of which was ascertained using the Berthelot method. Preparing the ¹⁵N-labeled derivatives of all compounds enabled in-depth NMR spectroscopic studies of the reaction mechanism (Scheme 2).



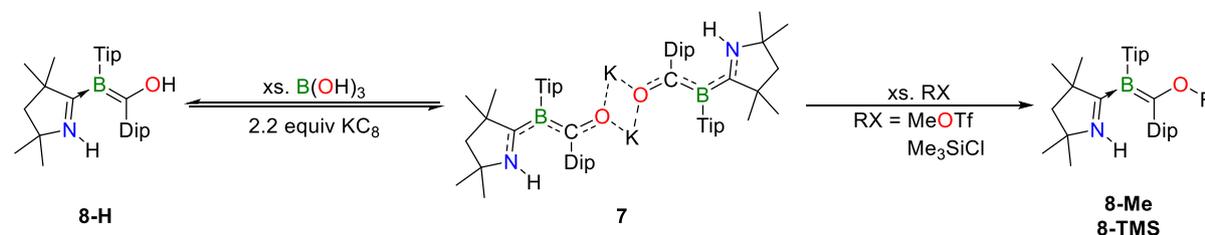
Scheme 3. Reduction of borylene **4** with 3 equivalents of KC_8 affording dipotassium complex **5** (top); proposed mechanism for the formation of **5** from intermediate $[\text{4}]^{\bullet-}$ and plot of Mulliken spin density of $[\text{4}]^{\bullet-}$ (UB3LYP-D3(BJ)/6-31++G**). Spin density distribution: N1 +0.03, C1 +0.64, B1 -0.09, C2 +0.38, O1 +0.10 (bottom).

Further chemical reduction of compound **5** afforded the diamagnetic complex **6**. Besides the K_2O_2 structural motif, which is already present in **5**, two additional potassium cations coordinate to the nitrogen atoms of the pyrrolidine residues in **6**. These nitrogen atoms could be selectively protonated with boric acid. In analogy to precursors **5** and **6**, the resulting compound **7** dimerizes *via* potassium bridges between two alkoxylate groups. Moreover, adjusting the reaction parameters allowed an alternative, direct synthetic approach to derivatives **5** and **7** starting from boryl radical **2** (Scheme 4).



Scheme 4. One- and two-electron reduction of boryl radical **2** under different reaction conditions, including all isolable products.

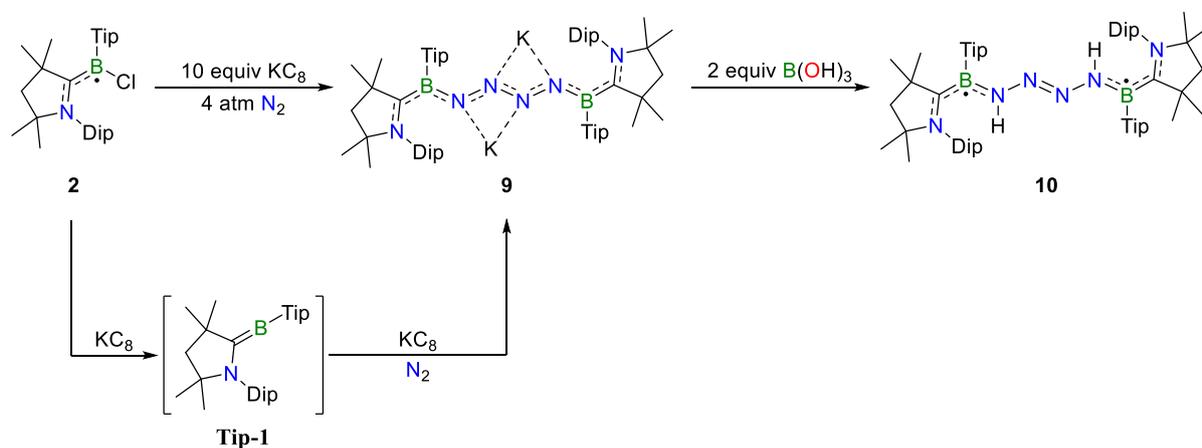
Furthermore, the central K_2O_2 fragment of compound **7** was derivatized with different electrophiles. Using this approach, three Lewis-base-stabilized alkylidene boranes were synthesized upon protonation (**8-H**), methylation (**8-Me**) and silylation (**8-TMS**) of **7**. While the latter two reactions represent irreversible processes, dimer **7** could be regenerated by reducing **8-H** (Scheme 5).



Scheme 5. Conversion of compound **7** with B(OH)_3 , MeOTf and Me_3SiCl affording **8-H**, **8-Me** and **8-TMS**.

The main contribution to this work comprises studies concerning the reactivity of dicoordinate borylene intermediates towards dinitrogen. The transient generation of borylene $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BTip}]$ (**Tip-1**) in the presence of dinitrogen forms $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{B(Tip)N}_2]$ (**Tip-2**), the sterically demanding aryl moiety preventing the coordination of a second unit of **Tip-1**. The steric protection extends the lifetime of the transient BN_2 intermediate **Tip-2** in solution, which facilitates reductive homocoupling to tetrazenide **9** (Scheme 6). X-ray diffraction analysis revealed the unusual bonding situation, which involves delocalization of π -electron density over the entire $(\text{NCBNN})_2$ framework. Dianion **9** could be selectively converted to the doubly protonated congener **10** in the presence of distilled water or boric acid. Rather than a fully

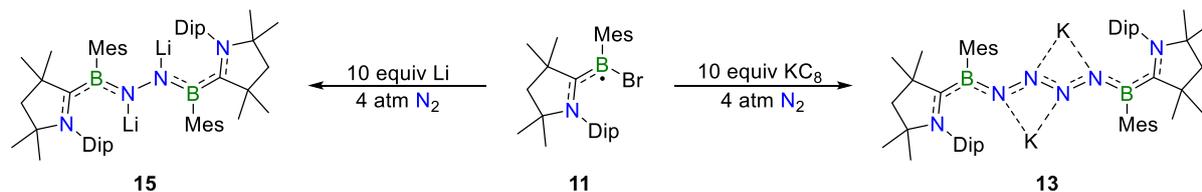
delocalized π -electron system, localized double bonding between the central nitrogen atoms is observed in **10** ($N=N$: 1.281(2) Å). The innate paramagnetic properties of tetrazene **10** were investigated with EPR spectroscopy, revealing a singlet ground state and triplet excited state separated by a small energetic gap of $\Delta E_{ST} = 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Quantum chemical calculations confirmed these experimental results ($\Delta E_{ST} = 0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) and describe a comparable electronic configuration for the diamagnetic tetrazenide **9**. Broadened resonances in the ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra would be consistent with this depiction, yet no conclusive experimental evidence could be obtained in this regard. The uncovered homocoupling of two dinitrogen molecules was utilized to generate a ^{15}N -labeled N_4 -unit, enabling its detailed characterization by ^{15}N NMR spectroscopy. The cross-peaks in the $^{15}\text{N}, ^{15}\text{N}\{^{11}\text{B}\}$ COSY NMR spectrum correspond to an AA'XX' spin system of four magnetically inequivalent nitrogen nuclei.



Scheme 6. Reduction of boryl radical **2** with KC_8 under 4 atm N_2 to **Tip-1** and subsequent conversion to tetrazenide **9**, as well as the protonation of **9** with $\text{B}(\text{OH})_3$ yielding tetrazene **10**.

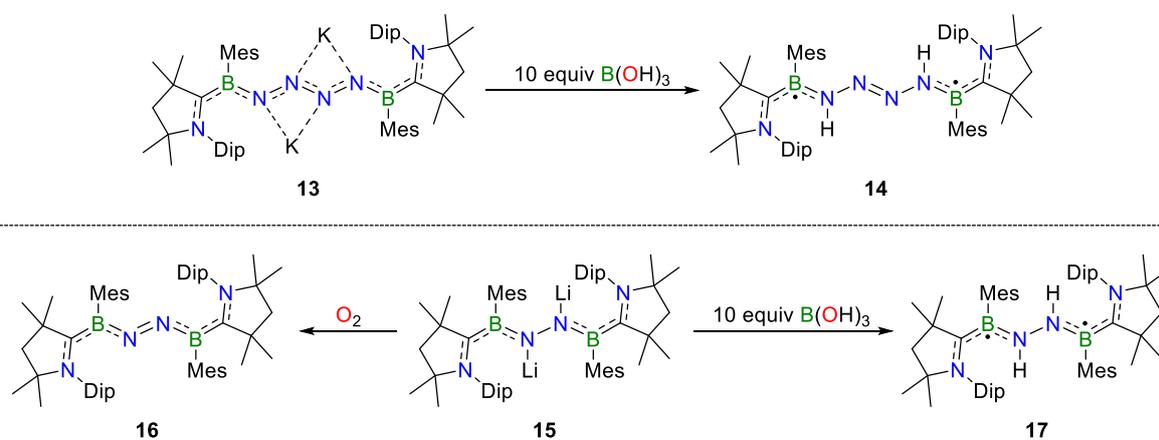
Building on this, analogous reactions were carried out with a smaller, mesityl-substituted borylene to elucidate the similarities between the mechanisms of N_2 and N_4 bridging. In contrast to the synthesis of $[\mu_2\text{-N}_2\text{-}((\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BDur})_2]$ (**XLVI**) described by Braunschweig *et al.*, the formation of both bonding modes was observed during initial reductions of boryl radical **12** (Scheme 7).^[73] Whereas selective generation of the mesityl derivative of **XLVI** could not be realized using potassium graphite as a reducing agent, optimizing the reaction parameters provided access to tetrazenide **13**. Lithium sand was considered as an alternative to potassium graphite, in an effort to establish a targeted route to the N_2 -bridged compound. Indeed, when employing lithium as a reducing agent, the formation of a terminal BN_2Li complex is avoided despite its higher reduction potential. Without a competing reaction, the selective conversion to dilithio complex **15** could be achieved (Scheme 7). Strikingly, the

N–N bond of **15** is significantly longer than (1.387(2) Å) that of the analogous structural motif in $K_2[\mu_2-N_2-((cAAC^{Me})BDur)_2]$ (**XLVII**: 1.304(3) Å).



Scheme 7. Reduction of boryl radical **12** with lithium under 4 atm N_2 affording dilithio complex **15** (left) and with KC_8 under 4 atm N_2 affording tetrazenide **13** (right).

Protonation and oxidation of **13** and **15** was carried out according to established methodology. This allowed the synthesis of the neutral dinitrogen bisborylene **16** and the paramagnetic species **14** and **17** (Scheme 8). The latter two compounds were additionally investigated by EPR spectroscopy. The low energetic separation of the singlet ground state and excited triplet state determined for tetrazenide **14** ($\Delta E_{ST} = 0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) closely resembles that found in its Tip-substituted analogue **10**. For diborylhydrazine **17**, the forbidden double quantum transition at half-field as well as zero-field splitting could be observed, confirming its triplet state.



Scheme 8. Protonation of tetrazenide **13** with $B(OH)_3$ yielding tetrazenide **14** (top); oxidation and protonation of dilithio complex **15** with ambient air or $B(OH)_3$ yielding compounds **16** and **17**, respectively (bottom).

These reaction parameters were transferred onto $[(cAAC^{Me})B(Dur)Br]^*$ (**XLV-Br**) thereby obtaining all remaining, duryl-substituted N_2 - and N_4 -bridged compounds. Quantum-mechanical calculations by Holthausen and co-workers provided in-depth insight into the mechanism of both reaction types. According to these mechanistic calculations, the formation of the sterically less encumbered BN_2 intermediates is followed by a strongly exergonic, irreversible coordination of a second borylene ($\Delta G^\ddagger = -31.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Dur);

$\Delta G^\ddagger = -28.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Mes)). Conversely, the transition state of the Tip congener (**Tip-TS3**) is significantly higher in energy, and the generation of a putative $[\mu_2\text{-N}_2\text{-}((\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BTip})_2]$ (**Tip-3**) only slightly exergonic compared to the intermediate ($\Delta G = -1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) (Figure 1).

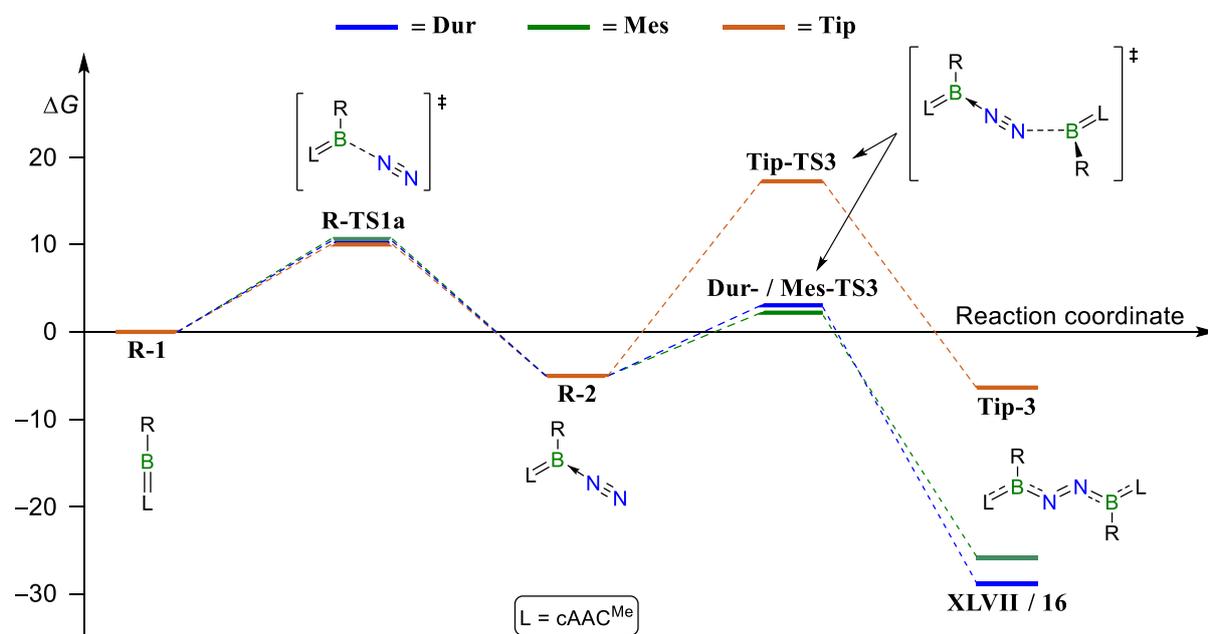


Figure 1. Energy profile of N_2 -bridging starting from the corresponding dicoordinate borylenes calculated at M062X-D3+SMD(Et_2O)/6-311++G(2d,2p)//M062X-D3/6-31+G(d,p)-level with R = Dur (blue), Mes (green) and Tip (red) (relative free energies in $[\text{kcal mol}^{-1}]$).

The competing reaction is a one-electron reduction of the terminal BN_2 complex, which in turn induces the homocoupling of two radical anionic fragments. Calculations unveiled a transition from a σ - (**Tip-I1**) to a π -type biradical (**9**) to be the rate-determining step of this catenation (Figure 2). Moreover, a noticeably lower barrier was found for the more sterically demanding of the three possible substitution patterns ($\Delta G^\ddagger = 18.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Hence, the formation of tetrazenide **9** is kinetically preferred over **13** ($\Delta G^\ddagger = 27.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) and $\text{K}_2[\mu_2\text{-N}_4\text{-}((\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BDur})_2]$ ($\Delta G^\ddagger = 27.6 \text{ kcal mol}^{-1}$).

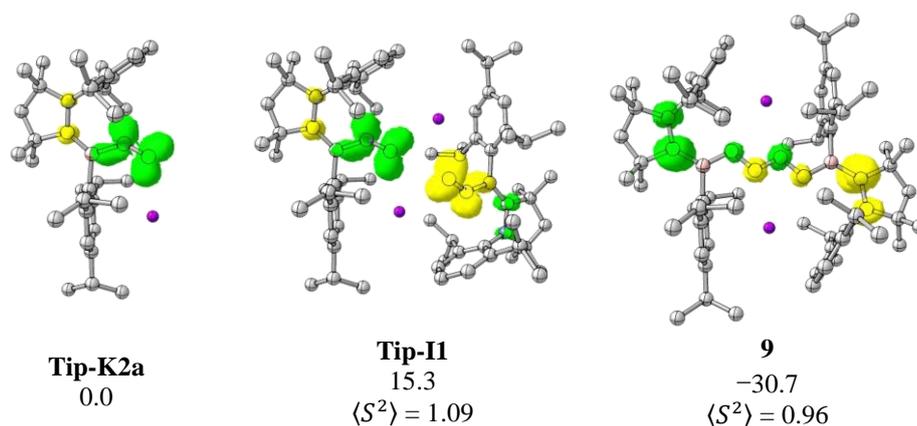
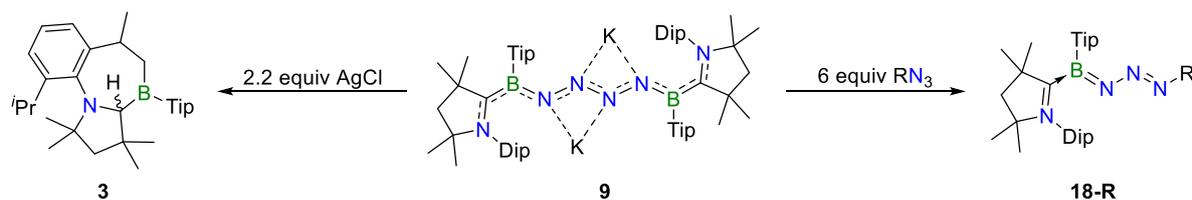


Figure 2. Spin density distribution (α -spin: yellow, β -spin: green) calculated at M062X-D3+SMD(Et₂O)/6-311++G(2d,2p)//M062X-D3/6-31+G(d,p)-level of **Tip-K2a**, **Tip-I1** and **9** (relative free energies in [kcal mol⁻¹]).

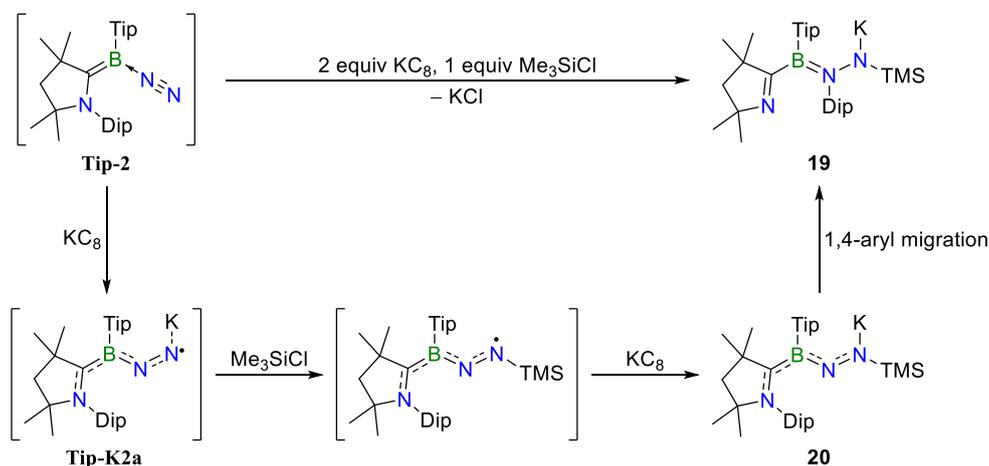
Another subsection of this chapter deals with the experimental and theoretical investigation of the decomposition reactions of compound **9**. While **9** rapidly degrades when exposed to elevated temperatures, products of this process remained intractable. In contrast, oxidation of **9** with silver(I) chloride selectively leads to C–H-bond activation, yielding compound **3** (Scheme 9, left). A theoretical study confirmed the entropic decomposition of tetrazenide **9** into two equivalents of both dinitrogen and **Tip-1**, which reacts further to **3**. Applying this process in reactions with different organic azides, three novel boryltriazenes (**18-Ph**, **18-Mes**, **18-FTB**) could be synthesized (Scheme 9, right). The azides used simultaneously act as oxidants and reactants, undergoing γ -addition to the reactive boron center upon release of **Tip-1**. Furthermore, the UV/Vis transitions of **18-Ph** were evaluated in detail by means of TD-DFT calculations at the CAM-B3LYP/6-311G** level.



Scheme 9. Oxidation of tetrazenide **9** with silver(I) chloride yielding compound **3** (left); reaction of tetrazenide **9** with phenyl, mesityl azide or 1-azido-4-fluoro-2-(trifluoromethyl)benzene (FTB) yielding the corresponding boryltriazenes **18-R** (right).

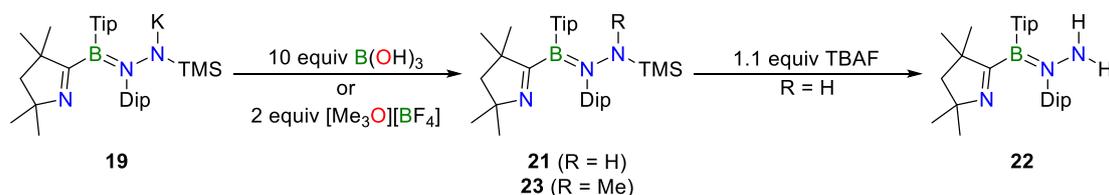
Finally, this work introduces a suitable way to interrupt the mechanism of dinitrogen catenation in a controlled manner. For this purpose, previous findings from transition metal chemistry were used as a guideline and chloro(trimethyl)silane was identified as a viable trapping reagent. When the reduction of boryl radical **2** was carried out under a dinitrogen atmosphere in the

presence of Me_3SiCl , silylation of the terminal BN_2K complex occurs (Scheme 10). While initially generated, metastable compound **20** could be characterized by X-ray diffraction analysis, it spontaneously rearranges to borylhydrazenide **19** in solution. This involves the system undergoing an analogous 1,4-Dip migration to that previously described for the reduction of **4** (Scheme 3).



Scheme 10. Proposed mechanism for the formation of **19** starting from a transient terminal dinitrogen complex of **Tip-2**.

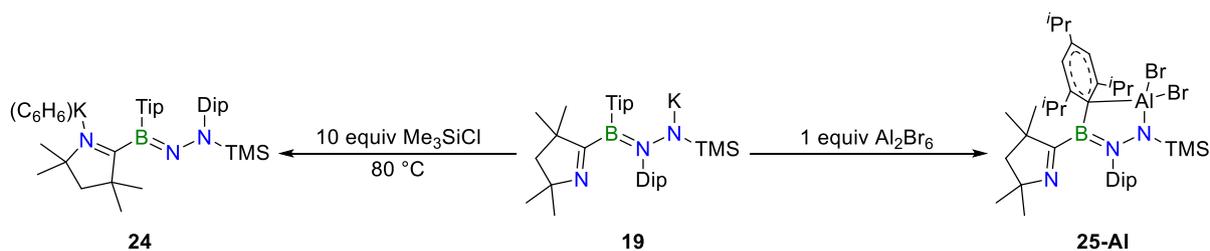
Owing to the difficulties in isolating **20**, further reactivity studies were conducted on compound **19**. When exposed to boric acid or $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$, the distal nitrogen atom could be selectively protonated (**21**) or methylated (**23**), respectively (Scheme 11). These novel borylhydrazines proved to be inert to hydrolysis and oxidation. This property was exploited for **21**, abstracting the trimethylsilyl group with TBAF in a second step, yielding derivative **22**, which features a primary amino group at the β position with respect to the boron atom (Scheme 11).



Scheme 11. Reaction of compound **19** with $\text{B}(\text{OH})_3$ or $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ to provide borylhydrazines **21** ($\text{R} = \text{H}$) and **23** ($\text{R} = \text{Me}$), respectively, and subsequent abstraction of the trimethylsilyl group of compound **21** with TBAF to borylhydrazine **22**.

Upon heating **19** in the presence of chloro(trimethyl)silane, the unexpected isomerization to borylhydrazone **24** was observed (Scheme 12, left). In contrast to precursor **19**, the terminal nitrogen atom in **24** now bears the Dip substituent, and the potassium cation coordinates to the nitrogen atom of the cAAC^{Me} ligand. The role of the halosilane during the reaction could not

be elucidated. Finally, **19** was treated with dialuminium hexabromide as well as digallium hexachloride in salt metathesis reactions (Scheme 12, right). These proceed *via* elimination of a potassium tetrahalogen metallate. Whereas a selective conversion to **25-AI** was achieved, its gallium congener remained elusive. Both X-ray diffraction analysis and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopic studies verify the η^1 coordination of the Tip *ipso*-carbon atom to aluminium. Furthermore, the decomposition of **25-AI** to the radical cationic complex $[(\text{cAAC}^{\text{H}})\text{B}(\text{Tip})\text{N}_2(\text{AlBr}_2)\text{TMS}][\text{AlBr}_4]$, which merely constitutes the end product of a complex decomposition cascade, could be identified by X-ray diffraction analysis.



Scheme 12. Isomerization of compound **19** in presence of Me_3SiCl at $80\text{ }^\circ\text{C}$ yielding borylhydrazone **24** (left); reaction of compound **19** with dialuminium hexabromide yielding complex **25-AI** (right).

5 EXPERIMENTALTEIL

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen wurden, sofern nicht anders angegeben, alle Arbeiten unter inerten Bedingungen (Argon 5.0, Stickstoff 5.5X) durchgeführt. Arbeiten mit erhöhtem Stickstoff-Druck (4 atm) wurden in Dickwandglaskolben mit *Young*-Verschluss und Stickstoff 5.3 der Firma *Linde* durchgeführt. Die üblichen Schlenk- und Kanülentechniken wurden dabei angewandt. Die verwendeten Gloveboxen sind Produkte der Firmen *MBraun*, *Vigor* und *Inert*. Alle Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet, entgast und über Molekularsieb (4 Å) unter einer Argon- oder Stickstoffatmosphäre gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden durch drei *freeze-pump-thaw* Cyclen entgast, über Molekularsieb getrocknet und unter Argonatmosphäre gelagert.

Alle NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an NMR-Spektrometern der Firma *Bruker* durchgeführt: *Bruker Avance III HD 300* (^1H : 300.2 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 75.5 MHz), *Bruker Avance I 400* (^1H : 400.6 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 100.6 MHz, ^{11}B : 128.5 MHz, $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$: 155.7 MHz), *Bruker Avance I 500* (^1H : 500.1 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 125.8 MHz, ^{15}N : 50.7 MHz, ^{11}B : 160.5 MHz, ^{19}F : 470.6 MHz, ^{27}Al : 130.3 MHz, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$: 99.4 MHz). Alle NMR-Versuche wurden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur (293 K) durchgeführt. Die Angaben der chemischen Verschiebungen (δ) in ppm beziehen sich auf den verwendeten externen Standard Tetramethylsilan (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$), $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (^{11}B), $\text{Al}(\text{D}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3$ (^{27}Al), 90% Nitromethan + 10% CDCl_3 (^{15}N) und 1 M LiCl in D_2O ($^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$). Mittels ein- und zweidimensionaler ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^1H -, ^{15}N -, ^1H -, ^1H -Korrelationsspektroskopie (HMBC, HSQC, COSY, NOESY/EXSY) konnten Protonen-, Kohlenstoff- und Stickstoffverschiebungen zusätzlich zugeordnet werden.

Die eindimensionalen $^{15}\text{N}\{^1\text{H}, ^{11}\text{B}\}$ - und zweidimensionalen ^{15}N -, $^{15}\text{N}\{^{11}\text{B}\}$ -COSY-NMR-Experimente der ^{15}N isotopenmarkierten Verbindungen wurden auf einem *Bruker Avance III HD 300* NMR-Spektrometer, mit einem *Bruker* 5 mm TBO Probenkopf und einer auf ^1H und ^{11}B eingestellte Entkopplerspule (^1H : 300.2 MHz, ^{11}B : 96.3 MHz, ^{15}N : 30.4 MHz), durchgeführt. Für NMR-Messungen bei tiefen Temperaturen wurde das Thermoelement zuvor mit einer Probe aus 4% Methanol in d_4 -Methanol kalibriert und die Temperatur der Probe mit dem AU-Programm *calctemp* des *Bruker TopspinTM 3.5.7* Softwarepakets berechnet. Die ^{15}N -NMR-Verschiebungen wurden extern referenziert, indem das ^{15}N -NMR-Signal auf 90% Formamid in d_6 -DMSO (-268.0 ppm) kalibriert wurde. Für die

eindimensionalen $^{15}\text{N}\{^1\text{H},^{11}\text{B}\}$ -Experimente wurden 2500 Scans, mit einer Relaxationsverzögerung von 7 s und einer Aufnahmezeit von 0.6 s, gesammelt. $^{15}\text{N},^{15}\text{N}\{^{11}\text{B}\}$ -COSY-NMR-Messungen wurden mit 64 Scans und 64 Inkremente in F1 Richtung, unter Verwendung einer Relaxationsverzögerung von 2 s, durchgeführt.

Die röntgenkristallographischen Daten wurden entweder mit einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator, mit einem *Bruker D8-QUEST* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator, jeweils unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) oder mit einem *XtaLAB Synergy* Diffraktometer mit einem *Hybrid Pixel Array*-Detektor und einem Mehrspiegelmonochromator, unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.184 \text{ pm}$) gesammelt. Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (*ShelXT*) gelöst, mit dem *ShelX-Software*-Paket verfeinert und durch Fourier-Techniken entwickelt.^[239,240] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden, sofern nicht anderweitig angegeben, anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen oder, sofern möglich, anhand entsprechender Restelektronendichte lokalisiert. Die in Veröffentlichungen verwendeten kristallographischen Daten wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/> abrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der *POV-Ray-Software* erstellt.

UV/Vis-Absorptionsspektren wurden an einem Spektrometer der Firma *Jasco* (*JASCO V-660*) und *Mettler Toledo* (*UV/VIS-Excellence UV5*) aufgenommen. Im Falle des *JASCO V-660* wurden die Proben in einer Glovebox gemessen und die Messeinheit um eine Lichtleiteranordnung erweitert. Die Auswertung und Normierung der erhaltenen Datenpunkte erfolgte mithilfe des Programmes *Origin 2020*.

IR-Spektren wurden an einem *JASCO FT/IR-6200* oder einem *Bruker ALPHA II* Spektrometer aufgenommen. Die Substanzen wurden als Feststoff auf einem ATR-Probenkopf in einer Glovebox gemessen.

Die hochauflösende Massenspektrometrie wurde auf einem Massenspektrometer der Firma *Thermo Scientific* (*Exactive Plus spectrometer*) unter der Verwendung einer *LIFDI 700* Einheit der Firma *Linden CMS* ausgeführt. Die Spannung am Emitter beträgt 10 kV und die Beschleunigungsspannung 5 V, der Heizstrom wird als Rampe ab 30 mA bis 100 mA gefahren.

X-Band ESR-Spektroskopie (9.38 GHz) wurde auf einem ESR-Spektrometer der Firma Bruker (Bruker ELEXSYS E580 CW EPR) mit einem Oxford Instruments Helium Cryostat (ESR900) und einem MercuryTC Temperaturregler durchgeführt. Die Simulationen der Spektren wurden über MATLAB 8.6.0.267246 (R2015b) und der EasySpin 5.1.9 toolbox angefertigt.^[241] Das ESR-Spektrometer wurde über 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl (dpph) kalibriert mit einem *g*-Wert von 2.0037 als Standard.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden an einem Gamry Instruments Reference 600 Potentiostaten durchgeführt. Hierfür wurde ein Standard-Dreielektroden Aufbau genutzt, welcher eine Platinarbeits Elektrode, einen Platindraht als Gegenelektrode sowie einen Silberdraht, welcher durch eine Vycor-Membran getrennt wird, verwendet. Als interner Standard zur Referenzierung des gemessenen Potentials wurde das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar benutzt. Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (TBAHFP) fungierte als Leitsalz. Die Cyclovoltammogramme wurden qualitativ aufgenommen, d. h. eine genaue Einwaage der gemessenen Substanz erfolgt hierbei nicht. Zur Berechnung der HOMO- und LUMO-Energien wurden die (Halbstufen-)Potentiale des Cyclovoltammogramms auf die Normalwasserstoffelektrode referenziert, dessen absolute Energie gegenüber Vakuum bekannt ist. Das Potential des Fc/Fc⁺ in TBAHFP/THF liegt dabei bei 0.56 eV gegenüber der gesättigten Kalomelektrode (SCE).^[242] Diese wiederum zeigt ein Potential von 0.244 V gegenüber der Normalwasserstoffelektrode,^[243] welche ein Potential von 4.46 eV aufweist.^[244] Insgesamt ergibt dies für die Berechnung der HOMO- bzw LUMO-Energie (in THF): $E_{\text{HOMO/LUMO}} = -5.26 \text{ eV} - E_{1/2}^{\text{Ox/Red}}$. Die Bandlücke berechnet sich aus der Differenz der Energie des LUMOs und der des HOMOs, bzw. aus der Differenz der beiden Halbstufenpotentiale der (ersten) Reduktion und der (ersten) Oxidation.

Folgende Verbindungen wurden gemäß literaturbekannter Syntheserouten dargestellt:

Dibrom(2,4,6-trimethylphenyl)boran,^[245] 1-Lithium-2,4,6-trimethylbenzol,^[246]
 Kaliumgraphit,^[247] Borylradikal **XLV-Br**,^[73] Diborylhydrazin **XLVIII**,^[73]
 1-Lithium-2,4,6-triisopropylbenzol,^[248] 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethyl-
 pyrrolidin-2-yliden.^[29]

Folgende Verbindungen wurden von Mitarbeitern des Arbeitskreises Braunschweig zur Verfügung gestellt:

Hexamethyldisilazan, Chlor(trimethyl)silan, Lithiumsand, Trimethyloxoniumtetrafluoroborat, 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-2,2,4,4-tetramethyl-3,4-dihydro-2*H*-pyrrol-1-iumtetrafluoroborat,

Gallium(III)chlorid, Aluminium(III)chlorid, BBr₃, 1-Azidobenzol,
1-Azido-2,4,6-trimethylbenzol, 1-Azido-4-fluor-2-(trifluormethyl)benzol.

Folgende Verbindungen wurden käuflich erworben und eingesetzt wie erhalten:

2,4,6-Triisopropylbrombenzol, *tert*Butyllithium, *n*Butyllithium, BCl₃, B(OH)₃,
Methyltrifluormethansulfonat, Silber(I)chlorid.

5.1 SYNTHESEN AUS KAPITEL 2.1

5.1.1 Synthese von Verbindung 1

a) Ausgehend von **XLVI**

Zu einem Gemisch aus **XLVI** (20.0 mg, 22.5 μmol), $\text{B}(\text{OH})_3$ (14.0 mg, 225 μmol , 10 Äq.) und KC_8 (30.5 mg, 225 μmol , 10 Äq.) wurden zügig und unter Rühren 1.5 ml Toluol gegeben. Die Suspension wurde über Nacht gerührt, filtriert und der Rückstand mit 0.5 ml Toluol extrahiert. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff durch Eindampfen einer gesättigten Pentanlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert. Verbindung **1** konnte als farbloser, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 67% (13.0 mg, 30.3 μmol) isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten auf identische Weise erhalten werden.

b) Ausgehend von **XLV-Br**

In einem Dickwandkolben mit Young-Verschluss wurde **XLV-Br** (150 mg, 295 μmol), $\text{B}(\text{OH})_3$ (273 mg, 4.42 mmol, 15 Äq.) und KC_8 (598 mg, 4.42 mmol, 15 Äq.) vorgelegt und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde die Argonatmosphäre durch N_2 ersetzt, langsam und ohne Rühren 25 ml Toluol hinzugegeben und der N_2 -Druck auf 4 atm erhöht. Die Reaktionsmischung wurde dann kräftig gerührt, langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und für weitere 4 Stunden gerührt. Die Suspension wurde daraufhin filtriert, der Rückstand mit 15 ml Toluol extrahiert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde durch Eindampfen einer gesättigten Pentanlösung umkristallisiert, woraufhin Verbindung **1** analysenrein in einer Ausbeute von 65% (80.0 mg, 179 μmol) isoliert werden konnte.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.20$ (m, 2H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}} + p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.14 (m, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 6.87 (s, 1H, $p\text{-CH}^{\text{Dur}}$) 4.29 (sept., $^3J = 6.8$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 4.08 (s, 1H, NCHB), 3.60 (sept., $^3J = 6.7$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 3.52 (d, $^3J = 1.6$ Hz, 1H, NH_2), 3.09 (d, $^2J = 1.6$ Hz, 1H, NH_2), 2.25 (s, 3H, CH_3^{Dur}), 2.21 (s, 3H, CH_3^{Dur}), 2.13 (s, 6H, CH_3^{Dur}), 1.84 (d, $^2J = 12.4$ Hz, 1H, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 1.71 (d, $^2J = 12.4$ Hz, 1H, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 1.44 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.38 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.37 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 1.34 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 3H,

$\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$, 1.32 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.26 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 1.10 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 0.92 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 153.1$ ($o\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 152.2 ($o\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 144.4 (br, $i\text{-C}_q^{\text{Dur}}$), 141.8 ($i\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 134.7 (C_q^{Dur}), 134.2 (C_q^{Dur}), 133.7 (C_q^{Dur}), 132.7 (C_q^{Dur}), 130.9 ($p\text{-CH}^{\text{Dur}}$), 127.2 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 125.1 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 124.9 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 68.4 (br, NCHB), 61.8 (C_q^{cAAC}), 60.1 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 40.7 (C_q^{cAAC}), 30.8 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 29.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 28.9 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 28.3 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 28.2 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 27.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 26.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 26.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 24.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 24.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 21.5 (CH_3^{Dur}), 20.6 (CH_3^{Dur}), 20.1 (CH_3^{Dur}), 20.0 (CH_3^{Dur}) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 46.2$ ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $[\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{BN}_2]^+ = [\text{M}]^+$: 446.3838; gefunden: 446.3821.

IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3474$ und 3379 cm^{-1} .

5.1.2 Synthese von Verbindung **1- ^{15}N**

In einen Glasreaktor mit Teflonverschluss wurde **XLV-Br** (75.0 mg, 147 μmol), KC_8 (299 mg, 2.20 mmol, ca. 15 Äq) und Borsäure (136 mg, 2.20 mmol, ca. 15 Äq) vorgelegt, auf -196 °C eingefroren und anschließend evakuiert. In einem weiteren J. Young Kolben wurden 20 ml Toluol auf -196 °C eingefroren, bei vermindertem Druck entgast und in das Reaktionsgefäß kondensiert. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung auf -80 °C aufgetaut, das Reaktionsgefäß mit $^{15}\text{N}_2$ begast und das eingetretene Gas bei -196 °C kondensiert bis ein Druck von ca. 3.3 bar erreicht wurde (gemessen bei RT nach Ablauf der Reaktion). Die Suspension wurde daraufhin aufgetaut, 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit vier Portionen Benzol (jeweils ca. 3 ml) extrahiert und alle flüchtigen Bestandteile erneut unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit 2 ml Pentan gewaschen, woraufhin Verbindung **1- ^{15}N** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 30% (20.0 mg, 44.7 μmol) isoliert werden konnte.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.51$ (dd, 1H, $^1J_{\text{H-}^{15}\text{N}} = 80$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, NH_2), 3.09 (dd, 1H, $^1J_{\text{H-}^{15}\text{N}} = 80$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, NH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 134.7$ (d, $^3J_{\text{C-}^{15}\text{N}} = 0.8$ Hz, $o\text{-C}_q^{\text{Dur}}$), 40.7 (d, $^3J_{\text{C-}^{15}\text{N}} = 0.8$ Hz, C_q^{cAAC}) ppm.

^{15}N -NMR (50.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -321.0$ (N^{cAAC}), -282.1 (NH_2) ppm.

Für Verbindung 1- ^{15}N sind nur die von 1 abweichenden chemischen Verschiebungen aufgeführt.

HRMS (LIFDI): berechnet für $[\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{NB}^{15}\text{N}]^+ = [\text{M}]^+$: 447.3797; gefunden: 447.3790.

IR (Festkörper): $\tilde{\nu}({}^{15}\text{NH}) = 3465$ und 3374 cm^{-1} .

5.2 SYNTHESSEN AUS KAPITEL 2.2

5.2.1 Synthese von Verbindung 2

In ein Schlenkrohr wurde das cAAC^{Me}-Addukt von Dichlor(2,4,6-triisopropylphenyl)boran (5.00 g, 8.80 mmol) und KC₈ (2.38 g, 16.6 mmol, 2.0 Äq) vorgelegt, mit einem Wasserbad auf 10 °C gekühlt und in 50 ml Toluol suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert und der Rückstand mit 15 ml Toluol extrahiert. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, woraufhin Verbindung **2** in einer Ausbeute von 90% (4.22 g, 7.89 mmol) als orangefarbener Feststoff erhalten werden konnte. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **2** in Hexan erhalten werden. Aufgrund ihrer paramagnetischen Eigenschaften konnte Verbindung **2** nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden.

ESR (CW, X-band, Toluol, RT): $g_{\text{iso}} = 2.004$; $a(^{14}\text{N}) = 18.9$ MHz, $a(^{11}\text{B}) = 2.5$ MHz, $a(^{35}\text{Cl}) = 1.5$ MHz.

HRMS (LIFDI): berechnet für [C₃₅H₅₄BNCl]⁺ = [M]⁺: 534.4032; gefunden: 534.4026.

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} = 300$ nm.

5.2.2 Synthese von Verbindung 3

a) ausgehend von Verbindung 2

In einem Schlenkrohr wurden **2** (50.0 mg, 93.0 μmol) und KC_8 (19.0 mg, 140 μmol , 1.5 Äq.) vorgelegt, mit 2 ml Toluol suspendiert und die Reaktionsmischung vier Stunden gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert, der Rückstand mit 1 ml Toluol extrahiert und das Lösungsmittel daraufhin unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbe Rückstand wurde in 2 ml Pentan gelöst und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert, woraufhin Verbindung **3** als farbloser, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 93% (43.0 mg, 86.0 μmol) isoliert werden konnte. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Pentanlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

b) ausgehend von Verbindung 9

In einem Schlenkrohr wurde **9** (20.0 mg, 17.6 μmol) und Silber(I)chlorid (5.56 mg, 38.8 μmol) vorgelegt und unter Rühren mit 1 ml Benzol versetzt. Die Suspension wurde zwei Tage gerührt, bis eine komplette Entfärbung der Reaktionslösung festgestellt wurde, anschließend filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Verbindung **3** konnte als farbloser, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 71% (12.4 mg, 24.8 μmol) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.24 - 7.04$ (m, CH^{Ar}), 4.35 (m, $\text{BCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$), 4.19 (d, $^3J = 3.8$ Hz, B-CH-N), 3.95 (sept., $^3J = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 3.86 (m, B-CH-N), 3.84 - 3.77 (m, $\text{BCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$), 3.70 (sept., $^3J = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 2.91 (sept., $^3J = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 2.81 (sept., $^3J = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 2.78 (sept., $^3J = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 2.70 (sept., $^3J = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 2.44 - 2.38 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.34 (dd, $^2J = 19.5$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, BCH_2CH), 1.99 (d, $^2J = 12.1$ Hz, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 1.96 (dd, $^2J = 18.74$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, BCH_2CH), 1.81 (d, $^2J = 12.0$ Hz, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 1.65 (d, $^2J = 12.6$ Hz, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 1.52 (d, $^4J = 12.5$ Hz, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 1.59 - 0.80 ppm (Multipletts).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 152.0, 150.7, 149.6, 149.3, 148.7, 148.6, 148.2, 147.9, 147.7, 140.7, 139.8, 128.2, 126.7, 126.1, 124.5, 124.2, 121.4, 121.3, 121.1, 121.0, 120.8, 120.0, 90.7, 78.0, 63.8, 62.8, 60.7, 57.3, 45.3, 44.3, 42.4, 41.0, 35.9, 34.7, 34.6, 34.5, 34.4, 33.5, 33.4, 33.4, 32.0, 30.8, 30.7, 30.0, 29.6, 29.2, 29.0, 28.8, 28.6, 28.2, 27.5, 27.5, 27.5, 27.2, 26.7, 25.6, 24.7, 24.5, 24.4, 24.4, 24.3, 24.3, 24.2, 24.1, 23.8, 23.5, 23.1, 22.7, 22.4, 22.2, 21.8, 14.4, 14.3$ ppm.

*Anmerkung: Die ^1H -NMR-Resonanzen der Diastereomere von **3** wurden bestmöglich zugeordnet. Eine Auswertung der Integrale konnte wegen einer Vielzahl an Überlappungen der chemischen Verschiebungen nicht vorgenommen werden. Zusätzlich führte das diastereomeren Gemisch zu einem sehr komplexen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, weswegen die Resonanzen nicht eindeutig zugeordnet werden konnten.*

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 89.1$ (br), 70.4 (br) ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $[\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{NB}]^+ = [\text{M}]^+$: 499.4344; gefunden: 499.4333.

5.2.3 Synthese von Verbindung **4**

In einem Schlenkrohr wurden **2** (400 mg, 748 μmol) und KC_8 (152 mg, 1.12 mmol, 1.5 Äq.) vorgelegt, auf -78°C gekühlt und langsam mit 30 ml Toluol versetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in flüssigem Stickstoff eingefroren, entgast, dann bis zum Zeitpunkt des Auftauens erwärmt und daraufhin das Reaktionsgefäß mit 1.5 atm CO begast. Die Suspension wurde kräftig zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene orangefarbene Feststoff wurde aus 2 ml Hexan bei -30°C umkristallisiert, wobei **4** in einer Ausbeute von 65% (250 mg, 483 μmol) isoliert werden konnte. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **4** in Hexan bei -30°C erhalten werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.28$ (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, 1H, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.24 (s, 2H, $m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 7.18 (dd, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 0.5$ Hz, 2H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 3.80 (sept., $^3J = 6.9$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 3.09 (sept., $^3J = 6.7$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 2.92 (sept., $^3J = 6.9$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.63 (s, 2H, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 1.51 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.51 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.33 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.22 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.18 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.17 (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 1.05 (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$) ppm. *Die Kopplungskonstanten des Dubletts bei 1.18 ppm können aufgrund von Überlappung mit der Verschiebung bei 1.17 ppm nicht ermittelt werden.*

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 205.0$ ($\text{C}_q\text{-Carben}^{\text{cAAC}}$), 154.6 ($o\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 149.6 ($o\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 148.6 ($p\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 134.7 ($i\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 133.0 ($i\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 130.3 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 126.0 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 120.5 ($m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 68.6 (C_q^{cAAC}), 55.2 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 48.6 (C_q^{cAAC}), 35.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 34.9

(CH(CH₃)₂^{Tip}), 30.4 (CH₃^{cAAC}), 30.2 (CH₃^{cAAC}), 28.8 (CH(CH₃)₂^{Dip}), 28.0 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 26.9 (CH(CH₃)₂^{Dip}), 25.3 (CH(CH₃)₂^{Dip}), 24.5 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 22.7 (CH(CH₃)₂^{Tip}) ppm. Die Resonanz des quartären Carbonylkohlenstoffatoms kann aufgrund von Quadrupolverbreiterung nicht detektiert werden.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -15.1$ (s) ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für [C₃₆H₅₄BNO]⁺ = [M]⁺: 527.4293; gefunden: 527.4282.

UV/Vis (THF): $\lambda_{\max} = 388$ nm.

IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1945$ cm⁻¹.

5.2.4 Synthese von Verbindung 5

In einem Schlenkrohr wurden **2** (300 mg, 561 μ mol) und KC₈ (758 mg, 5.61 mmol, 10 Äq.) vorgelegt, auf -78 °C gekühlt und langsam mit 30 ml Toluol versetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in flüssigem Stickstoff eingefroren, entgast, dann bis zum Zeitpunkt des Auftauens erwärmt und daraufhin das Reaktionsgefäß mit 1.5 atm CO begast. Die Suspension wurde kräftig weitere 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Die Rohausbeute des erhaltenen, dunkelroten Feststoffes belief sich auf 71% (225 mg, 199 μ mol). Zur weiteren Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in Benzol gelöst und durch Eindampfen des Lösungsmittels kristallisiert. Der kristalline, rote Feststoff wurde mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet, woraufhin Verbindung **5** in einer Ausbeute von 47% (150 mg, 132 μ mol) analysenrein isoliert werden konnte. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen der Diethylether Waschlösung bei -30 °C erhalten werden.

ESR (CW, X-Band, Toluol, RT): $g_{\text{iso}} = 2.0040$, $a(^{11}\text{B}) = 11.7$ MHz (4.2 G), $a(^{14}\text{N}) = 9.8$ MHz (3.5 G).

HRMS (LIFDI): *Trotz der massenspektrometrischen Untersuchung unter Inertbedingungen trat die Protonierung von 5 auf, weshalb das Hauptsignal Verbindung 8-H zuzuordnen ist;* berechnet für [C₃₆H₅₆BNO]⁺ = [M - K + 2H]⁺: 529.4449; gefunden: 529.4442.

UV/Vis (THF): $\lambda_{\max} = 443$ nm.

5.2.5 Synthese von Verbindung 6

Zu einem Gemisch aus **5** (20.0 mg, 17.6 μmol) und KC_8 (7.20 mg, 52.9 μmol , 3 Äq.) wurden zügig und unter Rühren 0.8 ml THF gegeben. Die Reaktionsmischung wurde kräftig gerührt, bis eine dunkle Suspension erhalten wurde, dann filtriert und mit 1.5 ml Hexan überschichtet. Verbindung **6** wurde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus diesem Lösungsmittelgemisch kristallisiert, die Mutterlauge dekantiert und verbliebenes Lösungsmittel bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ verdampft, woraufhin Verbindung **6** als roter, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 57% (15.0 mg, 10.0 μmol) isoliert werden konnte. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten auf identische Weise erhalten werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, d_8 -THF): $\delta = 6.80 - 6.76$ (m, 10H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$, $m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 4.40 (sept., $^3J = 6.7$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 4.34 (sept., $^3J = 6.7$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 2.80 (sept., $^3J = 6.8$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.25 (s, 2H, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 1.25 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.12 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.09 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.00 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 0.97 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 0.91 (s, 12H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 0.88 (s, 12H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$) ppm. *Die Resonanzen der $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$ und $i\text{Pr}^{\text{Tip}}$ Gruppen überlappen.*

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, d_8 -THF): $\delta = 200.6$ (C_q -Carben^{cAAC}), 168.9 ($\text{C}_q^{\text{Alkyldiene}}$), 158.8 ($i\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 154.9 ($o\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 146.0 ($o\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 143.5 ($p\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 123.3 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 121.9 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 118.1 ($m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 67.7 (C_q^{cAAC}), 58.0 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 53.8 (C_q^{cAAC}), 34.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 33.2 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 33.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 31.8 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 30.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 29.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 25.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 25.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 25.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 23.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$) ppm. *Die Resonanz des $i\text{-C}_q^{\text{Tip}}$ Kohlenstoffatoms konnte aufgrund von Quadrupolverbreiterung nicht zugeordnet werden.*

^{14}B -NMR (160.5 MHz, d_8 -THF): $\delta = 14.5$ (s) ppm.

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} = 438$ nm.

IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2237$ cm^{-1} und 2087 cm^{-1} .

*Weiterführende Charakterisierungen (HRMS, Elementaranalyse) konnten aufgrund der Empfindlichkeit von **6** nicht durchgeführt werden.*

5.2.6 Synthese von Verbindung 7

Ein Gemisch aus **2** (200 mg, 374 μmol), KC_8 (505 mg, 3.74 mmol, 10 Äq.) und $\text{B}(\text{OH})_3$ (93.0 mg, 1.50 mmol, 4 Äq.) wurde vorgelegt, auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und langsam mit 20 ml Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend in flüssigem Stickstoff eingefroren, entgast, dann bis zum Zeitpunkt des Auftauens erwärmt und daraufhin das Reaktionsgefäß mit 1.5 atm CO begast. Die Suspension wurde daraufhin weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur kräftig gerührt, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene orangefarbene Feststoff wurde mit 2 ml Hexan gewaschen und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert, woraufhin sich eine erste Charge von **7** in einer Ausbeute von 25% (52.0 mg, 45.8 μmol) isolieren ließ. Der übrige Feststoff wurde in 3 ml Benzol gelöst und lyophilisiert, um weitere 27% (58.0 mg, 51.1 μmol) von **7** zu erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Pentanlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. *Alternativ konnte 7 auch durch a) Reduktion von 4 mit 4 Äq. KC_8 und 4 Äq. $\text{B}(\text{OH})_3$ in Toluol bei Raumtemperatur (58%), b) Protonierung von 6 mit 2 Äq. $\text{B}(\text{OH})_3$ in Benzol bei Raumtemperatur (NMR zeigt quantitativen Umsatz) oder c) Reduktion von 8-H mit 2.2 Äq. KC_8 in Toluol bei Raumtemperatur (61%) erhalten werden.*

^1H -NMR (400.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.96$ (s, 4H, $m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 4.05 (sept., $^3J = 6.7$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 3.82 (s, 2H, NH^{cAAC}), 3.73 (sept., $^3J = 6.9$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 2.64 (sept., $^3J = 6.9$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.45 (s, 4H, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 1.43 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.41 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.17 (m, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.16 (s, 12H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 1.13 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.05 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 0.96 (s, 12H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$) ppm. *Die Resonanzen der Aryl-CH Protonen des Dip-Substituenten überlappen mit der Resonanz der Restprotonen des deuterierten Lösungsmittels.*

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 177.2$ ($\text{C}_q\text{-Carben}^{\text{cAAC}}$), 154.0 ($o\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 152.8 ($i\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 151.4 ($i\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 145.7 ($p\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 144.4 ($o\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 126.5 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 123.7 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 118.8 ($m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 58.2 (C_q^{cAAC}), 54.5 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 47.9 (C_q^{cAAC}), 34.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 34.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 31.3 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 30.8 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 28.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 27.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 25.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 24.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 24.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 22.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$) ppm. *Die Resonanz des quartären Carbonylkohlenstoffatoms konnte aufgrund von Quadrupolverbreiterungen nicht detektiert werden.*

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 15.0$ (s) ppm.

HRMS (LIFDI): *Obwohl Verbindung 7 sehr vorsichtig in das Massenspektrometer injiziert wurde, ist das Hauptsignal 8-H zuzuordnen; berechnet für $[C_{36}H_{56}BNO]^+ = [M - K + H]^+$: 529.4449; gefunden: 529.4443.*

UV/Vis (THF): $\lambda_{\max} = 441 \text{ nm}$.

IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3399 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1975 \text{ cm}^{-1}$.

5.2.7 Synthese von Verbindung 8-H

Verbindung 7 (45 mg, 39.6 μmol) wurde in 10 ml Benzol gelöst, mit einem Überschuss $\text{B}(\text{OH})_3$ versetzt und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag von intensiv orange nach gelb beobachtet werden konnte. Die Reaktionsmischung wurde anschließend filtriert und lyophilisiert, woraufhin 8-H als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 90% (38.0 mg, 71.7 μmol) isoliert werden konnte. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von 8-H in Pentan bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.36$ (s, 2H, $m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 7.29 (dd, $^3J = 8.6 \text{ Hz}$, $^3J = 6.3 \text{ Hz}$, 1H, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.24 (dd, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, $^4J = 1.7 \text{ Hz}$, 2H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 5.84 (s, 1H, OH), 5.56 (s, 1H, NH), 3.93 (sept., $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 3.66 (sept., $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 2.99 (sept., $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.51 (d, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.38 (d, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.31 (d, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.28 (d, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.14 (s, 2H, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 0.99 (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 0.65 (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 199.3$ ($\text{C}_q\text{-Carben}^{\text{cAAC}}$), 154.5 ($o\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 148.4 ($o\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 148.2 ($p\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 142.4 ($i\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 128.6 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 124.2 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 121.0 ($m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 62.2 (C_q^{cAAC}), 51.9 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 51.5 (C_q^{cAAC}), 35.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 34.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 30.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 30.1 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 29.4 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 28.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 25.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 24.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 24.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 23.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$) ppm. *Die Resonanz des Alkylidenboran- und $i\text{-C}_q^{\text{Tip}}$ -Kohlenstoffatoms konnten aufgrund von Quadrupolverbreiterungen nicht detektiert werden.*

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 15.3$ (s) ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $[C_{36}H_{56}BNO]^+ = [M]^+$: 529.4449; gefunden: 529.4445.

UV/Vis (THF): $\lambda_{\max} = 430 \text{ nm}$.

IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{OH}) = 3477 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3329 \text{ cm}^{-1}$.

5.2.8 Synthese von Verbindung **8-Me**

Verbindung **7** (28.0 mg, 26.4 μmol) wurde in 1 ml Benzol gelöst und langsam mit Methyltrifluormethansulfonat (15.6 mg, 105 μmol) versetzt, wobei ein Farbumschlag von intensiv orange nach gelb, einhergehend mit der Bildung eines Niederschlags, beobachtet werden konnte. Anschließend wurde die Reaktionsmischung eine weitere Stunde gerührt, filtriert, der Rückstand mit 0.5 ml Benzol extrahiert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde in Pentan aufgenommen und bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ durch Eindampfen des Lösungsmittels umkristallisiert. Der kristalline Feststoff wurde anschließend im Vakuum getrocknet, woraufhin Verbindung **8-Me** in einer Ausbeute von 52% (15.0 mg, 27.6 μmol) isoliert werden konnte. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten auf identische Weise erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.33$ (s, 2H, $m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 7.23 (dd, $^3J = 8.6 \text{ Hz}$, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, 1H, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.18 (dd, 2H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 5.35 (s, 1H, NH^{cAAC}), 3.77 (sept., $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 3.64 (sept., $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 3.09 (s, 3H, OCH_3), 2.99 (sept., $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.61 (d, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.59 (d, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.36 (d, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.24 (d, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.23 (d, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.12 (s, 2H, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 1.00 (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 0.64 (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$) ppm. Die Resonanz der $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$ Protonen überlappt teilweise mit der Resonanz der Restprotonen des deuterierten Lösungsmittels, daher können diesen keine Kopplungskonstanten zugeordnet werden.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 200.8$ ($\text{C}_q\text{-Carben}^{\text{cAAC}}$), 175.5 (BC_qO), 152.3 ($o\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 148.4 ($o\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 146.3 ($p\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 143.0 ($i\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 140.8 ($i\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 128.8 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 124.5 ($m\text{ CH}^{\text{Dip}}$), 119.6 ($m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 61.8 (C_q^{cAAC}), 54.6 (OCH_3), 52.3 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 52.1 (C_q^{cAAC}), 35.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 34.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 30.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 30.2 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 29.3 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 27.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 25.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 24.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 23.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 23.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 16.7$ (s) ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $[C_{37}H_{58}BNO]^+ = [M]^+$: 543.4606; gefunden: 543.4601.

UV/Vis (THF): $\lambda_{\max} = 444$ nm.

IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3354$ cm^{-1} .

5.2.9 Synthese von Verbindung **8-TMS**

Verbindung **7** (10.0 mg, 8.81 μmol) wurde in 1 ml Benzol gelöst und langsam mit Chlortrimethylsilan (3.83 mg, 35.2 μmol) versetzt, wobei ein Farbumschlag von intensiv orange nach gelb, einhergehend mit der Bildung eines Niederschlags, beobachtet werden konnte. Anschließend wurde die Reaktionsmischung eine weitere Stunde gerührt und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 2 ml Benzol extrahiert, dann lyophilisiert, woraufhin **8-TMS** als gelber Feststoff erhalten werden konnte. **8-TMS** wurde anschließend in 0.5 ml Pentan gelöst und durch langsames Eindampfen des Lösungsmittels bei -30 °C umkristallisiert, woraufhin Verbindung **8-TMS** in einer Ausbeute von 85% (9.00 mg, 15.0 μmol) als gelber kristalliner Feststoff isoliert werden konnte. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten auf identische Weise erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.30$ (s, 2H, $m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 7.22 (dd, $^3J = 8.8$ Hz, $^3J = 6.2$ Hz, 1H, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.17 (dd, $^4J = 0.6$ Hz, 2H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 5.41 (s, 1H, NH^{cAAC}), 3.77 (sept., $^3J = 6.9$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 3.57 (sept., $^3J = 6.8$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 3.00 (sept., $^3J = 6.9$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.61 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.56 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.38 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.36 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.25 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.10 (s, 2H, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 0.98 (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 0.64 (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), -0.10 (s, 9H, CH_3^{TMS}) ppm. *Die Resonanz der $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$ Protonen wird teilweise durch die Resonanz der Restprotonen des deuterierten Lösungsmittels überlagert, weswegen für diese die 3J -Kopplungskonstante nicht ermittelt werden konnte.*

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 203.0$ ($\text{C}_q\text{-Carben}^{\text{cAAC}}$), 152.4 ($o\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 147.6 ($o\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 146.4 ($i\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 145.2 ($p\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 143.0 ($i\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 128.4 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 124.9 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 119.5 ($m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 62.2 (C_q^{cAAC}), 52.5 (C_q^{cAAC}), 52.2 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 35.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 34.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 30.2 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 30.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 29.3 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 28.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 26.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 24.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 23.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 23.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 2.6

(CH₃^{TMS}) ppm. *Die Resonanz des Alkylidenboran-Kohlenstoffatoms kann aufgrund von Quadrupolverbreiterungen nicht zugeordnet werden.*

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 18.1$ (s) ppm.

²⁹Si{¹H}-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.7$ (s) ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für: [C₃₉H₆₄BNOSi]⁺ = [M]⁺: 601.4845; gefunden: 601.4837.

UV/Vis (THF): $\lambda_{\max} = 440$ nm.

IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3336$ cm⁻¹.

5.3 SYNTHESEN AUS KAPITEL 2.3

5.3.1 Synthese von Verbindung 9

In einem Dickwandkolben mit Young-Verschluss wurden **2** (1.00 g, 1.90 mmol) und KC_8 (2.53 g, 19.0 mmol, 10 Äq.) vorgelegt. Das Reaktionsgefäß wurde anschließend auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, die Argonatmosphäre durch N_2 ersetzt und langsam, ohne Rühren, mit 50 ml kaltem Diethylether ($-60\text{ }^\circ\text{C}$) versetzt. Direkt nach Zugabe des Lösungsmittels wurde der N_2 -Druck auf 4 atm. erhöht und die Suspension intensiv unter Kühlen gerührt. Nach 15 min wurde die Kühlung entfernt und die Reaktionsmischung weitere vier Stunden gerührt, wobei noch während des Auftauens ein Farbumschlag von Rot auf Dunkelblau eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin filtriert, der Rückstand mit 15 ml Diethylether extrahiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei **9** als blauer Feststoff erhalten wurde. Das Rohprodukt wurde mit 6 ml Hexan gewaschen, in 10 ml Benzol gelöst und dann lyophilisiert, woraufhin **9** analysenrein in einer Ausbeute von 50% (537 mg, 474 μmol) isoliert werden konnte. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **9** in Hexan oder Diethylether bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

^1H -NMR (300.2 MHz, $-70\text{ }^\circ\text{C}$, d_8 -Toluol): $\delta = 7.02$ (s, 4H, $p\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 6.93 (br. t, $^3J = 7.3$ Hz, 2H, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 6.79 (br. d, $^3J = 7.3$ Hz, 4H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 3.86 (br. sept., 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 3.67 (br. sept., 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 2.83 (br. sept., $^3J = 6.4$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.83 (s, 4H, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 1.60 (br. d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.42 (br. s, 12H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 1.35 (br. d, $^3J = 6.4$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.25 (br. d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.21 (br. d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.02 (br. m, 24H, ($o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$ und $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$) ppm. *Einige Multipletts konnten aufgrund signifikant verbreiteter Resonanzen nicht bestimmt werden. Die Verschiebungen der $o\text{-}^i\text{Pr}$ -Gruppen des Tip-Substituenten und die der Methylgruppen des cAAC^{Me} -Liganden bei 1.02 ppm überlappen.*

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, $-70\text{ }^\circ\text{C}$, d_8 -Toluol): $\delta = 157.8$ (br., $\text{C}_q\text{-Carben}^{\text{cAAC}}$), 156.0 (br., $i\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 151.4 ($o\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 151.2 ($o\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 145.3 ($p\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 143.4 ($i\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 125.5 ($m\text{-CH}^{\text{Tip}}$ und $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 122.6 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 118.0 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 65.1 (C_q^{cAAC}), 58.0 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 45.7 (C_q^{cAAC}), 34.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 34.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 32.6 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 29.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 29.2 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 27.9 ($\text{Tip}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 27.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 25.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 23.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 23.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 27.9$ (br) ppm.

HRMS (LIFDI): *Trotz der massenspektrometrischen Untersuchung unter Inertbedingungen trat die Protonierung von 9 auf, weshalb das Hauptsignal Verbindung 10 zuzuordnen ist; berechnet für $[\text{C}_{70}\text{H}_{110}\text{B}_2\text{N}_6]^+ = [\text{M} - 2\text{K} + 2\text{H}]^+$: 1056.8978; gefunden: 1056.8971; Das Produkt selbst konnte in sehr geringen Mengen detektiert werden: berechnet für $[\text{C}_{70}\text{H}_{108}\text{B}_2\text{N}_6\text{K}_2]^+ = [\text{M}]^+$: 1132.8090; gefunden: 1132.8113.*

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} = 787$ (br) nm.

5.3.2 Synthese von Verbindung 10

In einem Schlenkrohr wurden **9** (40.0 mg, 35.3 μmol) und $\text{B}(\text{OH})_3$ (4.40 mg, 71.2 μmol , ca. 2 Äq.) vorgelegt und anschließend in 2 ml Benzol suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde gerührt, anschließend filtriert, der Rückstand mit 1 ml Benzol extrahiert und die gesammelten organischen Fraktionen lyophilisiert. Verbindung **10** konnte als blauer Feststoff in einer Ausbeute von 75% (28.0 mg, 26.5 μmol) erhalten werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **10** in Pentan bei -30 °C erhalten werden. Aufgrund ihrer paramagnetischen Eigenschaften konnte Verbindung **10** nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden.

ESR (CW, X-band, Toluol, RT): $g_{\text{iso}} = 2.003$.

HRMS (LIFDI): berechnet für $[\text{C}_{70}\text{H}_{110}\text{B}_2\text{N}_6]^+ = [\text{M}]^+$: 1056.8978; gefunden: 1056.8976.

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} = 606$ nm.

IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3315$ cm^{-1} .

5.3.3 Synthese von Verbindung **9-¹⁵N**

In einen Glasreaktor mit Teflonverschluss wurden **2** (100 mg, 190 μ mol) und KC_8 (250 mg, 1.85 mmol) vorgelegt, auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und anschließend evakuiert. In einem weiteren J. Young Kolben wurden 20 ml Toluol auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren, bei vermindertem Druck entgast und in das Reaktionsgefäß kondensiert. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut, mit $^{15}\text{N}_2$ versetzt und das eingetretene Gas bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ kondensiert bis ein Druck von 3.3 bar erreicht wurde (gemessen bei RT nach Ablauf der Reaktion). Die Suspension wurde daraufhin wieder auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut, dann in einem thermostatischen Bad bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 18 Stunden gerührt, im Anschluss filtriert und der Rückstand zweimal mit 6 ml Toluol extrahiert. Unter vermindertem Druck wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und Verbindung **9-¹⁵N** als blauer Feststoff erhalten. Nachdem das Rohprodukt einmal mit Pentan, Hexan und Toluol gewaschen wurde, konnte **9-¹⁵N** als dunkelblauer, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 12% (13.0 mg, 11.4 μ mol) isoliert werden. Die organischen Fraktionen wurden kombiniert und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}, ^{11}\text{B}\}$ -NMR (30 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, d_8 -Toluol): $\delta = 13.2$ und 69.3 ppm.

HRMS (LIFDI): *Trotz der massenspektrometrischen Untersuchung unter Inertbedingungen trat die Protonierung von **9-¹⁵N** auf, weshalb das Hauptsignal Verbindung **10-¹⁵N** zuzuordnen ist; berechnet für $[\text{C}_{70}\text{H}_{110}\text{B}_2\text{N}_2^{15}\text{N}_4]^+ = [\text{M} - 2\text{K} + 2\text{H}]^+$: 1060.8859; gefunden: 1060.8823.*

5.3.4 Synthese von Verbindung **10-¹⁵N**

Die kombinierten organischen Fraktionen aus der unter 5.3.3 genannten Synthese zeigten in einer NMR-spektroskopischen Untersuchung neben **9-¹⁵N** kaum Verunreinigungen und wurden in ein Schlenkrohr überführt. Die Lösung wurde mit 3 Tropfen entgastem, vollentsalztem Wasser versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktion unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit 4 ml Toluol extrahiert und das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt. Der erhaltene blaue Feststoff wurde anschließend mit wenig Pentan gewaschen.

HRMS (LIFDI): berechnet für $[\text{C}_{70}\text{H}_{110}\text{B}_2\text{N}_2^{15}\text{N}_4]^+ = [\text{M}]^+$: 1060.8859; gefunden: 1060.8821.

5.3.5 Synthese von Verbindung **11**

Zu einer Lösung von Dibrom(2,4,6-trimethylphenyl)boran (1.11 g, 3.80 mmol) in 20 ml Hexan wurde eine Lösung von $cAAC^{Me}$ (1.10 g, 3.80 mmol) in 20 ml Hexan gegeben, wobei die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet werden konnte. Die Reaktionsmischung wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel anschließend dekantiert, der Feststoff zweimal mit 15 ml Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Addukt **11** konnte in einer Ausbeute von 87% (1.90 g, 3.30 mmol) als farbloser Feststoff isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten mittels Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **11** in Benzol erhalten werden.

1H NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.14 - 7.09$ (m, 3H, *o*- und *p*- CH^{Mes}), 6.87 (s, 2H, *m*- CH^{Mes}), 3.25 (br, 2H, $CH(CH_3)_2^{Dip}$), 2.82 (br, 6H, *o*- CH_3^{Mes}), 2.23 (s, 3H, *p*- CH_3^{Mes}), 1.59 (br, 6H, $CH(CH_3)_2^{Dip}$), 1.47 (br, 2H, CH_2^{cAAC}), 1.34 (s, 6H, CH_3^{cAAC}), 1.18 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2^{Dip}$), 0.89 (s, 6H, CH_3^{cAAC}) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 214.8$ (C_q -Carben cAAC), 147.1 (*o*- C_q^{Dip}), 138.4 (*o*- C_q^{Mes}), 135.9 (*p*- C_q^{Mes}), 134.1 (*i*- C_q^{Dip}), 129.8 (*m*- CH^{Mes}), 128.4 (*p*- CH^{Dip}), 126.2 (*m*- CH^{Dip}), 78.9 (C_q^{cAAC}), 54.3 (C_q^{cAAC}), 53.0 (CH_2^{cAAC}), 31.3 (CH_3^{cAAC}), 30.2 ($CH(CH_3)_2^{Dip}$), 29.5 (CH_3^{cAAC}), 28.9 ($CH(CH_3)_2^{Dip}$), 28.7 (*o*- CH_3^{Mes}), 25.6 ($CH(CH_3)_2^{Dip}$), 20.8 (*p*- CH_3^{Mes}) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.5$ (br) ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $[C_{29}H_{42}BBrN]^+ = [M]^+$: 494.2588/ 496.2568; gefunden: 494.2586/ 496.2563.

5.3.6 Synthese von Verbindung **12**

In einem Schlenkrohr wurden **11** (1.00 g, 1.74 mmol) und KC_8 (353.0 mg, 2.61 mmol, 1.5 Äq.) vorgelegt, in 20 ml Toluol suspendiert und die Reaktionsmischung vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde anschließend filtriert, der Rückstand mit 10 ml Toluol extrahiert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Borylradikal **12** konnte in einer Ausbeute von 86% (741.0 mg, 1.49 mmol) als orangefarbener Feststoff erhalten werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **12** in Hexan bei -30 °C erhalten werden. Aufgrund ihrer paramagnetischen Eigenschaften konnte Verbindung **12** nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden.

ESR (CW, X-band, Toluol, RT): $g_{\text{iso}} = 2.0089$; $a(^{14}\text{N}) = 19.1\text{ MHz}$, $a(^{11}\text{B}) = 7.1\text{ MHz}$, $a(^{79/81}\text{Br}) = 6.2\text{ MHz}$.

HRMS (LIFDI): berechnet für $[\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{BBrN}]^+ = [\text{M}]^+$: 494.2588/ 496.2568; gefunden: 494.2584/ 496.2562.

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} = 303\text{ nm}$.

5.3.7 Synthese von Verbindung **13**

In einem Dickwandkolben mit Young-Verschluss wurden **12** (200 mg, 404 μmol) und KC_8 (600 mg, 4.04 mmol, 10 Äq.) vorgelegt und auf -80 °C gekühlt. Die Argonatmosphäre wurde durch N_2 ersetzt, langsam, ohne Rühren 30 ml Diethylether in das Reaktionsgefäß gegeben und anschließend der N_2 -Druck auf 4 atm erhöht. Die Suspension wurde 30 min bei -80 °C kräftig gerührt, wobei ein Farbumschlag von Gelb auf Rot beobachtet werden konnte. Während der Kolben daraufhin langsam auf Raumtemperatur aufgetaut wurde, konnte ein weiterer Farbumschlag von Rot auf Fahlblau beobachtet werden. Die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde gerührt, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene blaue Feststoff wurde dann mit 3 ml Pentan gewaschen, in 6 ml Benzol aufgenommen und lyophilisiert, wonach **13** als bräunlicher Feststoff in einer Ausbeute von 43% (125 mg, 130 μmol) isoliert werden konnte. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **13** in Pentan bei -30 °C erhalten werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.83$ (br, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 6.70 (br, $m\text{-CH}^{\text{Dip \& Mes}}$), 3.65 (br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 2.44 (s, $o\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 2.28 ($p\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 1.88 (s, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 1.48 (s, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 1.20 (br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.13 (br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.00 (s, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$) ppm. Die Integrale konnten aufgrund signifikanter Signalverbreiterungen nicht ausgewertet werden.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 157.8$ ($\text{C}_q\text{-Carben}^{\text{cAAC}}$), 157.7 ($i\text{-C}_q^{\text{Mes}}$), 151.7 ($o\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 144.0 ($i\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 141.7 ($o\text{-C}_q^{\text{Mes}}$), 132.5 ($p\text{-C}_q^{\text{Mes}}$), 125.7 ($m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 125.1 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 122.7 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 65.2 (C_q^{cAAC}), 58.0 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 45.6 (C_q^{cAAC}), 31.6 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 29.5 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 29.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 25.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 23.5 ($o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 23.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 21.2 ($p\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 27.7$ (br) ppm.

HRMS (LIFDI): Obwohl Verbindung **13** sehr vorsichtig in das Massenspektrometer injiziert wurde, ist das Hauptsignal **14** zuzuordnen; berechnet für $[\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{B}_2\text{N}_6]^+ = [\text{M} - 2 \text{K} + 2 \text{H}]^+$: 888.7095; gefunden: 888.7089.

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} = 774$ nm.

5.3.8 Synthese von Verbindung **14**

In einem Schlenkrohr wurden **13** (22.0 mg, 22.8 μmol) und $\text{B}(\text{OH})_3$ (17.0 mg, 275 μmol , ca. 10 Äq.) vorgelegt und langsam in 3 ml Benzol suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt, die Suspension filtriert, der Rückstand mit 5 ml Benzol extrahiert und anschließend lyophilisiert. Das erhaltene blaue Rohprodukt wurde in Pentan aufgenommen und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ durch langsames Eindampfen des Lösungsmittels umkristallisiert. Verbindung **14** konnte als dunkelblauer, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 74% (15.0 mg, 16.9 μmol) isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten auf identische Weise erhalten werden. Aufgrund ihrer paramagnetischen Eigenschaften konnte Verbindung **14** nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden.

ESR (CW, X-Band, Toluol, RT): $g_{\text{iso}} = 2.0028$.

HRMS (LIFDI): berechnet für $[\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{B}_2\text{N}_6]^+ = [\text{M}]^+$: 888.7095; gefunden: 888.7089.

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} = 598\text{ nm}$.

IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3319\text{ cm}^{-1}$.

5.3.9 Synthese von Verbindung 15

In einem Dickwandkolben mit Young-Verschluss wurden **12** (500 mg, 1.01 mmol) und Lithium-Sand (70.0 mg, 10.1 mmol, 10 Äq.) vorgelegt und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Die Argonatmosphäre des Reaktionsgefäßes wurde durch N_2 ersetzt und daraufhin 30 ml Diethylether langsam und ohne Rühren zugegeben. Der N_2 -Druck wurde anschließend auf 4 atm erhöht und die Reaktionsmischung zehn min bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ kräftig gerührt, wobei ein Farbumschlag von Gelb auf Rot zu beobachten war. Während der Kolben dann langsam auf Raumtemperatur aufgetaut wurde konnten zwei weitere Farbumschläge, zunächst von Rot auf Magenta und dann nach Dunkelblau, beobachtet werden. Anschließend wurde die Reaktionsmischung eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene blaue Feststoff wurde mit 3 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei Verbindung **15** als dunkelblauer Feststoff in einer Ausbeute von 64% (280 mg, 321 μmol) isoliert werden konnte. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **15** in Pentan oder Diethylether bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.6 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$): $\delta = 6.96 - 6.91$ (m, 2H, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 6.85 – 6.83 (m, 4H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 6.78 (s, 4H, $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 3.47 (sept., $^3J = 6.9$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 2.39 (s, 6H, $p\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 2.14 (s, 12H, $o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 1.73 (s, 4H, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 1.21 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.10 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.04 (s, 12H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 0.80 (br, 12H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$) ppm. Die $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebung bei 1.73 ppm überlappt mit der Resonanz der Restprotonen des deuterierten Lösungsmittels.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$): $\delta = 152.4$ ($i\text{-C}_q^{\text{Mes}}$), 150.7 ($o\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 143.4 ($i\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 142.4 ($o\text{-C}_q^{\text{Mes}}$), 135.8 ($p\text{-C}_q^{\text{Mes}}$), 130.3 ($m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 128.7 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 124.0 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 63.3 (C_q^{cAAC}), 62.3 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 46.1 (C_q^{cAAC}), 32.1 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 29.0 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 28.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 26.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 25.1 ($o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 24.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 21.2 ($p\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$) ppm. Der quartäre Carbenkohlenstoffkern konnte nicht detektiert werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$): $\delta = 28.6$ (br) ppm.

$^7\text{Li-NMR}$ (155.7 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$): $\delta = 0.4$ (s), -2.3 (s), -4.4 (s, Hauptresonanz), -5.8 (s) ppm.

HRMS (LIFDI): Trotz der massenspektrometrischen Untersuchung unter Inertbedingungen trat die Protonierung von **15** auf, weshalb das Hauptsignal Verbindung **17** zuzuordnen ist; berechnet für $[\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{B}_2\text{N}_4]^+ = [\text{M} - 2\text{Li} + 2\text{H}]^+$: 860.7033; gefunden: 860.7014.

UV/Vis (THF): $\lambda_{\max} = 741 \text{ nm}$; $\lambda = 532 \text{ nm}$ kann Verbindung **16** zugeordnet werden und entsteht durch Oxidation mit in Spuren vorhandenem O_2 im Lösungsmittel.

5.3.10 Synthese von Verbindung **16**

Ein mit einer Lösung von **15** (140 mg, 160 μmol) in 6 ml Benzol versehener Schlenkkolben wurde unter Rühren geöffnet, um Umgebungsluft in das Reaktionsgefäß strömen zu lassen. Die Lösung verfärbte sich spontan von Tiefblau zu Magenta und wurde weitere fünf min gerührt, um vollständigen Umsatz zu gewährleisten. Anschließend wurde der Kolben wieder verschlossen und die Reaktionsmischung lyophilisiert. Der erhaltene Feststoff wurde mit 5 ml Benzol extrahiert, filtriert und daraufhin ein weiteres Mal lyophilisiert. Verbindung **16** konnte als violetter Feststoff in einer Ausbeute von 84% (116 mg, 135 μmol) isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **16** in Pentan bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, $-40 \text{ }^\circ\text{C}$, d_8 -Toluol): (Haupt)**Konformer A**: $\delta = 7.14$ (m, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.12 (m, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.07 (dd, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$, $^4J = 1.7 \text{ Hz}$, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$ + m, 1H, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.06 (s, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 7.00 (s, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 6.82(br, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 6.71 (dd, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, $^4J = 2.3 \text{ Hz}$, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$ + m, 1H, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 6.52 (s, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 3.31 (sept., $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.93 – 2.85 (sept., 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.80 (s, 3H, CH_3^{Mes}), 2.67 (sept., 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.55 – 2.47 (sept., 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.36 (s, 3H, CH_3^{Mes}), 2.28 (s, 3H, CH_3^{Mes}), 2.04 (s, 3H, CH_3^{Mes}), 2.00 (s, 3H, CH_3^{Mes}), 1.71 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 1.62 – 1.60 (m, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.38 (d, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.37 (d, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 1.22 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 1.22 – 1.16 (m, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.21 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 0.98 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$) (s, 3H, CH_3^{Mes}), 0.91 0.84 (d, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.60 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 0.23 (d, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm; (Neben)**Konformer B**: $\delta = 7.27$ – 7.21 (m, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.12 (m, 1H, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.08 (m, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 6.91 (dd, $^3J = 9.1 \text{ Hz}$, $^3J = 7.7 \text{ Hz}$, 1H, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 6.90 (s, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 6.87 (s, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 6.83 (br, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 6.76 (dd, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, $^4J = 1.4 \text{ Hz}$, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 6.67 (dd, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J = 1.2$, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 6.56 (s, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 3.17 (sept., $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.93 – 2.85 (sept., 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.73 (sept., $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.66 (s, 3H, CH_3^{Mes}), 2.64 (sept., $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.33 (s, 3H, CH_3^{Mes}), 2.29 (s, 3H, CH_3^{Mes}), 2.24 (s, 3H, CH_3^{Mes}), 2.24 (s, 3H, CH_3^{Mes}), 1.89 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 1.78 (d, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.62 (s, 3H,

$\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$, 1.39 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 1.35 (m, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22 – 1.16 (m, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.12 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 1.12 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.98 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 0.91 – 0.90 (m, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.81 (s, 3H, CH_3^{Me}), 0.63 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 0.56 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.26 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, -40 °C, d_8 -Toluol): $\delta = 149.0, 147.9, 147.4, 147.3, 147.0, 147.0, 146.7, 146.5, 143.1, 143.1, 143.0, 142.8, 142.0, 141.2, 140.4, 139.9, 138.6, 138.5, 136.7, 136.2, 134.4, 134.3, 133.9, 133.8, 133.8, 129.3, 128.3, 127.6, 127.5, 127.4, 127.4, 127.1, 126.8, 126.5, 125.7, 125.6, 125.5, 124.7, 124.5, 124.4, 124.3, 124.1, 123.9, 69.9, 69.5, 69.3, 69.2, 55.2, 55.1, 54.8, 54.3, 51.3, 51.1, 48.4, 48.3, 34.6, 33.8, 33.3, 32.1, 31.8, 31.1, 30.9, 30.6, 30.5, 30.0, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 28.9, 28.6, 28.5, 28.3, 28.2, 28.0, 27.1, 26.7, 26.5, 25.9, 25.7, 25.6, 25.6, 25.4, 25.4, 25.3, 25.3, 25.1, 25.0, 24.8, 24.7, 24.3, 24.3, 23.9, 23.1, 23.0, 22.8, 21.7, 21.7, 21.5, 21.5, 21.1$ ppm.

Anmerkung: Die Konformere A und B von Verbindung 16 liegen bei -40 °C in einem Verhältnis von 1(A):0.67(B) vor. Aufgrund der Vielzahl an Resonanzen sowohl im ^1H - als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum überlagern diverse Verschiebungen. Die ^1H -NMR-Resonanzen wurden bestmöglich zugeordnet, allerdings konnten einige Protonen nicht gefunden werden. Zusätzlich führte das Vorliegen zweier Konformere mit je zwei magnetisch nicht äquivalenten Borylenfragmenten zu einem komplexen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, weswegen eine eindeutige Zuordnung der Resonanzen nicht durchgeführt werden konnte.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.7$ (br) ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $[\text{C}_{58}\text{H}_{84}\text{B}_2\text{N}_4]^+ = [\text{M}]^+$: 858.6877; gefunden: 858.6862.

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} = 528$ nm.

5.3.11 Synthese von Verbindung **17**

In einem Schlenkrohr wurden **15** (50.0 mg, 57.3 μmol) und $\text{B}(\text{OH})_3$ (35.4 mg, 573 μmol , 10 Äq.) vorgelegt und langsam in 3 ml Benzol suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt, die blaue Suspension anschließend filtriert, der Rückstand mit 5 ml Benzol extrahiert und lyophilisiert. Das erhaltene grüne Rohprodukt wurde mit 2 ml Pentan extrahiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Verbindung **17** konnte als blauer Feststoff in einer Ausbeute von 73% (36.0 mg, 41.8 μmol) isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **17** in Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Aufgrund ihrer paramagnetischen Eigenschaften konnte Verbindung **17** nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden.

ESR (CW, X-Band, Toluol, RT): Simulationsparameter für den $S = 1$ Zustand $g_1 = 2.001$, $g_2 = 2.002$, $g_3 = 2.003$, $|D/hc| = 0.0227\text{ cm}^{-1}$, $|E/hc| = 0.0005\text{ cm}^{-1}$.

HRMS (LIFDI): berechnet für $[\text{C}_{58}\text{H}_{87}\text{B}_2\text{N}_4]^+ = [\text{M} + \text{H}]^+$: 861.7111; gefunden: 861.7111; berechnet für $[\text{C}_{58}\text{H}_{85}\text{B}_2\text{N}_4]^+ = [\text{M} - \text{H}]^+$: 859.6955; gefunden: 859.6949.

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} = 681\text{ nm}$.

IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3405\text{ cm}^{-1}$.

5.3.12 Synthese von Verbindung **18-Ph**

Zu einer Lösung von **9** (50.0 mg, 44.1 μmol) in 5 ml Toluol wurde zügig Azidobenzol (30.5 mg, 250 μmol) hinzugegeben, woraufhin ein Farbumschlag von Tiefblau nach Rotbraun, einhergehend mit spontaner, heftiger Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene rote Feststoff wurde mit 2 ml Pentan gewaschen, im Vakuum getrocknet und Verbindung **18-Ph** daraufhin in einer Ausbeute von 75% (41.2 mg, 66.6 μmol) als roter Feststoff isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **18-Ph** in Pentan erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.40 - 7.38$ (m, 2H, *o*-CH^{Phenyl}), $7.07 - 7.00$ (m, 8H, *m*-CH^{Dip}, *m*-CH^{Phenyl}, *p*-CH^{Phenyl}), $6.79 - 6.76$ (m, 1H, *p*-CH^{Dip}), 3.34 (sept., ³*J* = 6.7 Hz, 2H, CH(CH₃)₂^{Tip}), 2.86 (sept., ³*J* = 6.9 Hz, 1H, CH(CH₃)₂^{Tip}), 2.71 (sept., ³*J* = 6.6 Hz, 2H, CH(CH₃)₂^{Dip}), 1.81 (d, ³*J* = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂^{Dip}), 1.59 (d, ³*J* = 6.5 Hz, 6H, CH(CH₃)₂^{Tip}), 1.52 (d, ³*J* = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂^{Tip}), 1.35 (s, 2H, CH₂^{cAAC}), 1.26 (d, ³*J* = 6.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂^{Tip}), 1.23 (d, ³*J* = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂^{Dip}), 1.13 (s, 6H, CH₃^{cAAC}), 0.87 (s, 6H, CH₃^{cAAC}) ppm. *Zwei m-CH Protonen des Tip-Substituenten sind durch die Resonanz der Restprotonen des deuterierten Lösungsmittels überlagert.*

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = 210.9$ (C_q-Carben^{cAAC}), 154.0 (*i*-C_q^{Phenyl}), 151.9(*o*-C_q^{Tip}), 148.0(*p*-C_q^{Tip}), 143.6 (*o*-C_q^{Dip}), 134.4(*i*-C_q^{Dip}), 128.9 (*p*-CH^{Dip}), 128.5 (*m*-CH^{Phenyl}), 125.1 (*m*-CH^{Dip}), 123.6 (*p*-CH^{Phenyl}), 121.3 (*o*-CH^{Phenyl}), 120.0 (*m*-CH^{Tip}), 77.1 (C_q^{cAAC}), 51.8 (C_q^{cAAC}), 51.7 (CH₂^{cAAC}), 36.0 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 34.7 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 30.0 (CH(CH₃)₂^{Dip}), 28.9 (CH₃^{cAAC}), 28.2 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 26.9 (CH(CH₃)₂^{Dip}), 24.6 (CH(CH₃)₂^{Dip}), 24.4 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 23.2 (CH(CH₃)₂^{Tip}) ppm. *Das quartäre i-Kohlenstoffatom des Tip-Substituenten konnte aufgrund von Quadrupolverbreiterungen nicht detektiert werden.*

¹¹B-NMR (160.5 MHz): $\delta = 15.3$ (s) ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für [C₄₁H₆₀BN₄]⁺ = [M + H]⁺: 619.4906; gefunden: 619.4903.

UV/Vis (THF): $\lambda_{\max} = 324$ nm, $\lambda_{\max \text{ lokal}} = 448$ nm.

5.3.13 Synthese von Verbindung **18-Mes**

Zu einer Lösung von **9** (50.0 mg, 44.1 μ mol) in 5 ml Toluol wurde zügig eine Lösung von 1-Azido-2,4,6-trimethylbenzol (42.0 mg, 260 μ mol) in 2 ml Toluol hinzugegeben, woraufhin ein Farbumschlag von Tiefblau nach Grün und anschließend auf Braun, einhergehend mit spontaner, heftiger Gasentwicklung, beobachtet werden konnte. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene orangerote Feststoff wurde mit 2 ml Pentan gewaschen, im Vakuum getrocknet und Verbindung **18-Mes** daraufhin in einer Ausbeute von 93% (54.1 mg, 81.9 μ mol) als roter Feststoff isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **18-Mes** in Pentan erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.09 (s, 1H, CH^{Dip}), 7.07 (m, 1H, CH^{Dip}), 6.70 (m, 2H, *m*-CH^{Mes}), 3.21 (sept., ³*J* = 6.7 Hz, 2H, CH(CH₃)₂^{Tip}), 2.90 (sept., ³*J* = 6.9 Hz, 1H, CH(CH₃)₂^{Tip}), 2.71 (sept., ³*J* = 6.6 Hz, 2H, CH(CH₃)₂^{Dip}), 2.10 (s, 6H, *p*-CH₃^{Mes}), 1.77 (s, 6H, *o*-CH₃^{Mes}), 1.68 (d, ³*J* = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂^{Dip}), 1.51 (d, ³*J* = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂^{Tip}), 1.48 (d, ³*J* = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂^{Tip}), 1.39 (s, 2H, CH₂^{cAAC}), 1.33 (d, ³*J* = 6.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂^{Tip}), 1.23 – 1.21 (m, 6H, CH(CH₃)₂^{Dip}), 1.21 (s, 6H, CH₃^{cAAC}), 0.89 (s, 6H, CH₃^{cAAC}) ppm. *Zwei m-CH Protonen des Tip-Substituenten und ein CH Proton des Dip-Substituenten sind durch die Resonanz der Restprotonen des deuterierten Lösungsmittels überlagert.*

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 210.8 (C_q-Carben^{cAAC}), 151.2 (*o*-C_q^{Tip}), 149.6 (*i*-C_q^{Mes}), 147.6 (*p*-C_q^{Tip}), 143.5 (*o*-C_q^{Dip}), 134.4 (*i*-C_q^{Dip}), 131.9 (*o*-C_q^{Mes}), 130.2 (*p*-C_q^{Mes}), 129.0 (*m*-CH^{Mes}), 128.4 (*p*-CH^{Dip}), 124.6 (*m*-CH^{Dip}), 120.2 (*m*-CH^{Tip}), 76.7 (C_q^{cAAC}), 51.5 (C_q^{cAAC}), 51.4 (CH₂^{cAAC}), 35.5 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 34.6 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 29.7 (CH(CH₃)₂^{Dip}), 28.8 (CH₃^{cAAC}), 28.6 (CH₃^{cAAC}), 27.3 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 26.8 (CH(CH₃)₂^{Dip}), 24.3 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 24.0 (CH(CH₃)₂^{Dip}), 23.6 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 20.6 (*p*-CH₃^{Mes}), 17.7 (*o*-CH₃^{Mes}) ppm.

¹⁴B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 16.2 (s) ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für [C₄₄H₆₆BN₄]⁺ = [M + H]⁺: 661.5375; gefunden: 661.5363.

UV/Vis (THF): λ_{\max} = 434 nm.

5.3.14 Synthese von Verbindung **18-FTB**

Zu einer Lösung von **9** (50.0 mg, 44.1 μ mol) in 5 ml Toluol wurde zügig 1-Azido-4-fluor-2-(trifluormethyl)benzol (54.0 mg, 263 μ mol) hinzugegeben, woraufhin ein Farbumschlag von Blau nach Rot, einhergehend mit spontaner, heftiger Gasentwicklung, beobachtet werden konnte. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene rote Feststoff wurde mit 2 ml Pentan gewaschen, im Vakuum getrocknet und Verbindung **18-FTB** daraufhin in einer Ausbeute von 81% (50.0 mg, 71.0 μ mol) als roter Feststoff isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **18-FTB** in Pentan erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.21$ (dd, $^4J_{\text{HF}} = 5.4$ Hz, $^3J = 9.1$ Hz, 1H, *o*-CH), 7.17 (s, 2H, *m*-CH^{Tip}), 7.08 – 7.07 (m, 2H, *m*-CH^{Dip}), 7.04 – 7.01 (m, 1H, *p*-CH^{Dip}), 6.53 (ddd, $^4J = 2.8$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 8.5$ Hz, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, *m*-CH), 3.24 (sept., $^3J = 6.7$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂^{Tip}), 2.85 (sept., $^3J = 6.9$ Hz, 1H, CH(CH₃)₂^{Tip}), 2.62 (sept., $^3J = 6.6$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂^{Dip}), 1.77 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂^{Dip}), 1.52 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂^{Tip}), 1.49 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂^{Tip}), 1.32 (s, 2H, CH₂^{cAAC}), 1.26 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂^{Tip}), 1.20 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂^{Dip}), 1.08 (s, 6H, CH₃^{cAAC}), 0.85 (s, 6H, CH₃^{cAAC}) ppm. *Ein m-CH Proton des 4-Fluor-2-(trifluormethyl)phenyl-Substituenten ist durch die Resonanz der Restprotonen des deuterierten Lösungsmittels überlagert.*

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = 213.0$ (C_q-Carben^{cAAC}), 158.3 (d, $^1J_{\text{CF}} = 240.8$ Hz, *p*-CF), 152.0 (*o*-C_q^{Tip}), 148.6 (*o*-CCF₃), 148.5 (*p*-C_q^{Tip}), 143.4 (*o*-C_q^{Dip}), 133.8 (*i*-C_q^{Dip}), 129.2 (*p*-CH^{Dip}), 125.5 (*m*-CH^{Dip}), 124.6 (qd, $^1J_{\text{CF}} = 273.5$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 2.7$ Hz, *o*-CF₃), 123.6 (m, *i*-C_q), 120.2 (*o*-CH), 120.1 (*m*-CH^{Tip}), 118.7 (d, $^2J_{\text{CF}} = 22.3$ Hz, *m*-CH), 112.8 (qd, $^2J_{\text{CF}} = 24.3$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 5.7$ Hz, *m*-CH), 77.7 (C_q^{cAAC}), 51.9 (C_q^{cAAC}), 51.6 (CH₂^{cAAC}), 36.2 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 34.8 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 30.0 (CH(CH₃)₂^{Dip}), 28.9 (CH₃^{cAAC}), 28.7 (CH₃^{cAAC}), 28.3 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 26.8 (CH(CH₃)₂^{Dip}), 24.7 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 24.4 (CH(CH₃)₂^{Dip}), 22.9 (CH(CH₃)₂^{Tip}) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 14.0$ (s) ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -59.2$ (s, *m*-CF₃), -121.7 (ddd, $^4J_{\text{HF}} = 5.5$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 8.5$ Hz, *p*-CF) ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für [C₄₂H₅₈BF₄N₄]⁺ = [M + H]⁺: 705.4685; gefunden: 705.4672.

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} = 338$ nm, $\lambda_{\text{max lokal}} = 435$ nm.

5.4 SYNTHESSEN AUS KAPITEL 2.4

5.4.1 Synthese von Verbindung 19

In einem Dickwandkolben mit Young-Verschluss wurden **2** (400 mg, 748 μmol) und KC_8 (1.01 g, 7.48 mmol, 10 Äq.) vorgelegt und in einem Diethylether Kühlbad auf $-100\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde die Argonatmosphäre durch N_2 ersetzt, die Mischung langsam in 30 ml $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kaltem Diethylether suspendiert und daraufhin Chlortrimethylsilan (300 μl , ca. 3 Äq.) hinzugegeben. Der N_2 -Druck wurde zügig auf 4 atm erhöht und die Reaktionsmischung kräftig gerührt. Das Reaktionsgefäß wurde langsam über ca. 1.5 Stunden auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut und im Anschluss weitere 2.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei zunächst ein Farbumschlag von Orange nach Rot und dann wieder nach Orange beobachtet werden konnte. Danach wurde die Reaktionsmischung filtriert, der Rückstand mit 20 ml Diethylether extrahiert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das verbliebene rote Rohprodukt wurde mit 5 ml Hexan gewaschen, dann in 6 ml Benzol aufgenommen und lyophilisiert, woraufhin **19** in einer Ausbeute von 61% (291 mg, 455 μmol) als gelber bis orangefarbener Feststoff isoliert werden konnte. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **19** in Hexan erhalten werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.32$ (dd, 1H, $^3J = 7.0$ Hz, $^3J = 8.1$ Hz, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.23 (dd, 2H, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 0.6$ Hz, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 6.92 (s, 2H, $m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 3.87 (sept., $^3J = 6.9$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 3.69 (sept., $^3J = 6.7$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 2.68 (sept., $^3J = 6.9$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.64 (d, 6H, $^3J = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.53 (d, 6H, $^3J = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.46 (d, 6H, $^3J = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.40 (d, 6H, $^3J = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.32 (s, 2H, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 1.15 (d, 6H, $^3J = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.07 (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 0.97 (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), -0.20 (s, 9H, CH_3^{TMS}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 183.8$ ($\text{C}_q\text{-Carben}^{\text{cAAC}}$), 153.2 ($o\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 150.7 ($i\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 147.8 ($p\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 143.6 ($o\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 125.4 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 123.5 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 119.8 ($m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 71.3 (C_q^{cAAC}), 56.2 (C_q^{cAAC}), 54.1 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 34.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 34.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 31.0 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 29.7 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 27.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 27.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 25.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 25.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 24.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 23.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 6.1 (CH_3^{TMS}) ppm. Die Resonanz des $i\text{-C}_q^{\text{Tip}}$ Kohlenstoffatoms konnte aufgrund von Quadrupolverbreiterungen nicht detektiert werden.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 29.7$ (s) ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -26.4$ (s) ppm.

^{15}N -NMR (50.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.4$ (N^{cAAC}), -206.2 (KN Si) ppm.

HRMS (LIFDI): *Trotz der massenspektrometrischen Untersuchung unter Inertbedingungen trat die Protonierung von 19 auf, weshalb das Hauptsignal Verbindung 21 zuzuordnen ist; berechnet für $[\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{BN}_3\text{Si}]^+ = [\text{M} - \text{K} + \text{H}]^+$: 601.4957; gefunden: 601.4952.*

UV/Vis (C_6H_6): $\lambda_{\text{max}} = 400$ nm.

5.4.2 Abfangen des metastabilen Intermediats **20**

In einem Dickwandkolben mit Young-Verschluss wurden **2** (200 mg, 374 μmol) und KC_8 (505 mg, 3.74 mmol, 10 \AA q.) vorgelegt und in einem Diethylether K \ddot{u} hlbad auf -100 $^\circ\text{C}$ gek \ddot{u} hlt. Anschließend wurde die Argonatmosphäre durch N_2 ersetzt, die Mischung langsam mit 25 ml -78 $^\circ\text{C}$ kaltem Diethylether versetzt und der N_2 -Druck daraufhin z \ddot{u} gig auf 4 atm erh \ddot{o} ht. Die Suspension wurde 15 min bei -90 $^\circ\text{C}$ ger \ddot{u} hrt, danach langsam auf -30 $^\circ\text{C}$ aufgetaut und weitere vier Stunden ger \ddot{u} hrt, wobei ein Farbumschlag von Orange auf Dunkelrot beobachtet werden konnte. Die noch kalte Reaktionsmischung wurde filtriert und alle fl \ddot{u} chtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der rote R \ddot{u} ckstand wurde mit 4 ml Pentan extrahiert und bei -30 $^\circ\text{C}$ umkristallisiert, wobei **20** in Form weniger roter Einkristalle erhalten werden konnte. Verbindung **20** stellt ein metastabiles Zwischenprodukt dar und lagert mit der Zeit in L \ddot{o} sung zu **19** um. Der R \ddot{u} ckstand nach Extraktion mit Pentan besteht gr \ddot{o} ßtenteils aus Produkt **19**.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.1$ (br) (**20**), 29.6 (br) (**19**) ppm

5.4.3 Synthese von Verbindung **21**

In einem Schlenkrohr wurden **19** (50.0 mg, 78.1 μmol) und $\text{B}(\text{OH})_3$ (48 mg, 776 μmol , ca. 10 Äq.) vorgelegt und unter Rühren zügig mit 2 ml Benzol suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde gerührt, wobei ein Farbumschlag von Orange nach Fahlot beobachtet werden konnte. Anschließend wurde die Suspension filtriert, der Rückstand mit 1 ml Benzol extrahiert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Verbindung **21** konnte als fahlgelber Feststoff in einer Ausbeute von 79% (37.0 mg, 61.5 μmol) isoliert werden und erwies sich als inert gegenüber Luft und Wasser. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung aus **21** in Aceton bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.22$ (s, 2H, $m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 7.20 (dd, 1H, $^3J = 7.3$ Hz, $^3J = 8.0$ Hz, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.09 (d, 2H, $^3J = 7.6$ Hz, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 4.58 (s, 1H, NH), 3.72 (sept., $^3J = 6.8$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 3.44 (sept., $^3J = 6.7$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 2.84 (sept., $^3J = 6.9$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.57 (d, 6H, $^3J = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.46 (d, 6H, $^3J = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.45 (d, 6H, $^3J = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.44 (d, 6H, $^3J = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.24 (d, 6H, $^3J = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.24 (s, 2H, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 0.96 (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 0.95 (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), -0.25 (s, 9H, CH_3^{TMS}) ppm. Die Resonanzen der $i\text{Pr}^{\text{Tip}}$ und der $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$ Gruppe bei 1.24 ppm überlagern teilweise.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 183.0$ ($\text{C}_q\text{-Carben}^{\text{cAAC}}$), 151.5 ($o\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 149.5 ($p\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 146.0 ($o\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 143.4 ($i\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 127.7 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 123.9 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 121.4 ($m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 72.5 (C_q^{cAAC}), 56.2 (C_q^{cAAC}), 53.7 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 34.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 34.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 30.6 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 29.2 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 28.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 28.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 25.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 25.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 24.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 24.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.6 (CH_3^{TMS}) ppm. Die Resonanz des $i\text{-C}_q^{\text{Tip}}$ Kohlenstoffatoms konnte aufgrund von Quadrupolverbreiterungen nicht detektiert werden.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 36.5$ (s) ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.8$ (s) ppm.

^{15}N -NMR (50.7 MHz, C_6D_6): 6.4 (N^{cAAC}), -280.0 (HNSi) ppm.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.7 MHz, C_6D_6): -280.0 ($^1J_{\text{NH}} = -76.1$ Hz, HNSi) ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $[\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{BN}_3\text{Si}]^+ = [\text{M}]^+$: 601.4957; gefunden: 601.4952.

UV/Vis (C₆H₆): $\lambda_{\max} = 277$ nm.

IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3353$ cm⁻¹.

5.4.4 Synthese von Verbindung 22

In einem Schlenkrohr wurden **21** (68.0 mg, 113 μmol) vorgelegt, in 10 ml THF gelöst und mit 5 Tropfen vollentsalztem Wasser versetzt. Nach fünf min Rühren wurde TBAF (33.2 mg, 127 μmol , 1.1 Äq.) hinzugegeben und anschließend über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert. Die flüchtigen Bestandteile wurden erneut unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin ein leicht bräunliches Öl übrigblieb. Dieses wurde in 5 ml Methanol aufgenommen und mit 10 Tropfen vollentsalztem Wasser versetzt, wodurch **22** als farbloser Feststoff ausgefällt werden konnte. Die Suspension wurde anschließend filtriert und der Feststoff im Vakuum getrocknet, wobei **22** in einer Ausbeute von 55% (38.3 mg, 62.2 μmol) isoliert werden konnte. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **22** in Methanol erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.23$ (s, 2H, *m*-CH^{Tip}), 7.19 (dd, 1H, ³J = 7.0 Hz, ³J = 8.2 Hz, *p*-CH^{Dip}), 7.11 (dd, 2H, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, *m*-CH^{Dip}), 3.84 (s, 2H, NH₂), 3.66 (sept., ³J = 6.9 Hz, 2H, CH(CH₃)₂^{Dip}), 3.54 (sept., ³J = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂^{Tip}), 2.89 (sept., ³J = 7.0 Hz, 1H, CH(CH₃)₂^{Tip}), 1.48 (d, 6H, ³J = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂^{Tip}), 1.47 (d, 6H, ³J = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂^{Dip}), 1.42 (d, 6H, ³J = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂^{Tip}), 1.31 (d, 6H, ³J = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂^{Tip}), 1.30 (d, 6H, ³J = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂^{Dip}), 1.22 (s, 2H, CH₂^{cAAC}), 0.98 (s, 6H, CH₃^{cAAC}), 0.93 (s, 6H, CH₃^{cAAC}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = 184.7$ (C_q-Carben^{cAAC}), 151.3 (*o*-C_q^{Tip}), 149.5 (*p*-C_q^{Tip}), 146.0 (*o*-C_q^{Dip}), 143.3 (*i*-C_q^{Dip}), 135.1 (*i*-C_q^{Tip}), 127.5 (*p*-CH^{Dip}), 123.2 (*m*-CH^{Dip}), 121.5 (*m*-CH^{Tip}), 73.4 (C_q^{cAAC}), 56.0 (C_q^{cAAC}), 53.2 (CH₂^{cAAC}), 34.8 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 34.6 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 30.7 (CH₃^{cAAC}), 29.2 (CH₃^{cAAC}), 28.8 (CH(CH₃)₂^{Dip}), 27.1 (CH(CH₃)₂^{Dip}), 26.7 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 24.9 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 24.4 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 23.0 (CH(CH₃)₂^{Dip}) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 38.2$ (s) ppm.

¹⁵N-NMR (50.7 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.0$ (N^{cAAC}), -282.0 (¹J_{1H15N} = 61.8 ppm, NH₂) ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für [C₃₅H₅₆BN₃]⁺ = [M]⁺: 529.4562; gefunden: 529.4555.

5.4.5 Synthese von Verbindung **23**

In einem Schlenkrohr wurden **19** (50.0 mg, 78.1 μmol) und $[\text{BF}_4][\text{OMe}_3]$ (23.1 mg, 156 μmol) vorgelegt und mit 5 ml Diethylether suspendiert. Die Reaktion wurde zwei Stunden gerührt, anschließend filtriert und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in 3 ml Benzol aufgenommen und lyophilisiert, woraufhin Verbindung **23** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 75% (36.0 mg, 58.5 μmol) isoliert werden konnte. Das Produkt erwies sich inert gegenüber Luft und Wasser. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **23** in Aceton bei 6 °C erhalten werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.17$ (s, 2H, $m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 7.13 (dd, 1H, $^3J = 6.7$ Hz, $^3J = 8.3$ Hz, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.05 (dd, 2H, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 3.58 (sept., $^3J = 6.9$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 3.50 (sept., $^3J = 6.6$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 2.99 (s, 3H, NCH_3), 2.87 (sept., $^3J = 6.9$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.49 (d, 6H, $^3J = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.45 (d, 6H, $^3J = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.40 (d, 6H, $^3J = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.38 (d, 6H, $^3J = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.29 (d, 6H, $^3J = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.25 (s, 2H, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 0.93 (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 0.92 (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), -0.09 (s, 9H, CH_3^{TMS}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 185.0$ ($\text{C}_q\text{-Carben}^{\text{cAAC}}$), 149.9 ($o\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 148.8 ($p\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 146.2 ($o\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 145.5 ($i\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 139.1 ($i\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 127.1 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 124.3 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 121.6 ($m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 72.4 (C_q^{cAAC}), 56.4 (C_q^{cAAC}), 53.1 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 43.6 (NCH_3), 34.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 34.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 30.0 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 29.2 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 28.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 27.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 26.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 25.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 25.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 24.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 3.2 (CH_3^{TMS}) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 39.4$ (s) ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.4$ (s) ppm.

^{15}N -NMR (50.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.7$ (N^{cAAC}), -215.8 (BNN), -290.9 (BNN) ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $[\text{C}_{39}\text{H}_{66}\text{BN}_3\text{Si}]^+ = [\text{M}]^+$: 615.5114; gefunden: 615.5113.

5.4.6 Synthese von Verbindung **24**

In einem J. Young NMR-Rohr wurde **19** (30.0 mg, 46.9 μmol) vorgelegt, in 0.5 ml Benzol gelöst und anschließend auf 0 °C gekühlt. Daraufhin wurde Chlortrimethylsilan (100 μl , 788 μmol) auf die noch gefrorene Reaktionsmischung gegeben, die danach langsam aufgetaut und über Nacht bei 80 °C geheizt wurde. Die gelbe Lösung wurde daraufhin filtriert, das Lösungsmittel durch Verdampfen bei Raumtemperatur entfernt und der erhaltene gelbe Rückstand mit 3 ml Hexan gewaschen. Der Feststoff wurde mit offenem Deckel stehen gelassen, um verbliebenes Lösungsmittel zu verdampfen, woraufhin **24** als intensiv gelber Feststoff in einer Ausbeute von 64% (21.5 mg, 30.0 μmol) isoliert werden konnte. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **24** in Benzol erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.31 - 7.17$ (m, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.10 (dd, 1H, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.00 – 6.95 (m, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 6.72 (s, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 6.45 (s, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 4.68 (sept., br, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 4.06 (sept., br, 1H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 3.55 (sept., br, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 2.94 (sept., br, 1H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 2.50 (sept., $^3J = 7.0$ Hz, 1H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 2.24 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 2.20 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 1.61 – 1.60 (m, 5H, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$ und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.52 (d, 3H, $^3J = 6.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.50 (d, 3H, $^3J = 6.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.39 (m, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.06 (d, 6H, $^3J = 6.9$ Hz, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 0.97 – 0.95 (m, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 0.89 – 0.86 (m, 3H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 0.85 (d, 3H, $^3J = 6.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 0.75 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 0.62 (s, 9H, CH_3^{TMS}), 0.51 (m, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 0.12 (d, 3H, $^3J = 6.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$) ppm. Aufgrund von signifikanten Verbreiterungen einiger Resonanzen konnten diesen keine Kopplungskonstanten zugeordnet werden.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 204.6$ ($\text{C}_q\text{-Carben}^{\text{cAAC}}$), 153.1 ($o\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 152.7 ($o\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 150.8 ($i\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 149.8 ($o\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 146.9 ($p\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 145.6 ($o\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 124.4 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 124.0 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 123.0 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 119.3 ($m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 118.5 ($m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 69.9 (C_q^{cAAC}), 57.4 (C_q^{cAAC}), 54.6 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 34.5 ($p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 34.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 32.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 32.2 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 31.7 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 31.1 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 30.7 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 28.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 28.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 27.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 25.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$ und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 25.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 25.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 24.7 ($p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 24.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 23.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 23.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 2.0 (CH_3^{TMS}) ppm. Das quartäre $i\text{-C}_q^{\text{Tip}}$ konnte aufgrund von Quadrupolverbreiterungen nicht detektiert werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 29.6$ (br) ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.7$ (s) ppm.

HRMS (LIFDI): *Trotz der massenspektrometrischen Untersuchung unter Inertbedingungen trat die Protonierung von 24 auf, weshalb das Hauptsignal einer noch unbekanntem protonierten Spezies zuzuordnen ist; berechnet für $[\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{BN}_3\text{Si}]^+ = [\text{M} - \text{K} + \text{H}]^+$: 601.4957; gefunden: 601.4950.*

UV/Vis (C_6H_6): $\lambda_{\text{max}} = 398$ nm.

5.4.7 Synthese von Verbindung **25-AI**

In einem Schlenkrohr wurden **19** (30.0 mg, 46.9 μmol) und Al_2Br_6 (25.0 mg, 46.9 μmol) vorgelegt und unter Rühren zügig mit 3 ml Benzol versetzt, wobei ein Farbumschlag von Orange nach Gelb, einhergehend mit der Bildung eines Niederschlags, beobachtet werden konnte. Die Suspension wurde eine Stunde gerührt, danach filtriert und das Lösungsmittel durch Verdampfen entfernt. Der erhaltene fahlgelbe Feststoff wurde mit 3 ml HMDSO gewaschen und anschließend durch Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur getrocknet, woraufhin Verbindung **25-AI** in einer Ausbeute von 75% (27.7 mg, 35.2 μmol) als fahlgelber, kristalliner Feststoff isoliert werden konnte. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **25-AI** in Hexan erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.46$ (s, 2H, $m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 7.13 (dd, 1H, $^3J = 7.7$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.05 (dd, 2H, $^3J = 7.6$ Hz, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 3.90 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 3.51 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 2.64 (sept., $^3J = 6.9$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.85 (d, 6H, $^3J = 6.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.50 (d, 6H, $^3J = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.41 (d, 6H, $^3J = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 1.27 (br, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 1.25 (s, 2H, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 1.14 (d, 6H, $^3J = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 0.97 (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 0.62 (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 0.18 (s, 9H, CH_3^{TMS}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 186.0$ ($\text{C}_q\text{-Carben}^{\text{cAAC}}$), 167.0 ($o\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 161.9 ($p\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 147.2 ($o\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 144.1 ($i\text{-C}_q^{\text{Dip}}$), 129.5 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 128.6 ($m\text{-CH}^{\text{Tip}}$), 125.5 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 121.2 ($i\text{-C}_q^{\text{Tip}}$), 73.2 (C_q^{cAAC}), 56.9 (C_q^{cAAC}), 55.2 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}}$), 35.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 35.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 29.6 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 29.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Dip}}$), 28.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{Tip}}$), 27.8 ($\text{CH}_3^{\text{cAAC}}$), 27.0

(CH(CH₃)₂^{Dip}), 25.6 (CH(CH₃)₂^{Dip}), 24.6 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 23.2 (CH(CH₃)₂^{Tip}), 4.7 (CH₃^{TMS}) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 34.2 (s) ppm.

²⁹Si{¹H}-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 0.3 (s) ppm.

¹⁵N-NMR (50.7 MHz, C₆D₆): 16.2 (*N*^{cAAC}), -251.1 (BNN) ppm.

²⁷Al-NMR (130.3 MHz, C₆D₆): -5.6 (br) ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für [C₃₈H₆₃BN₃SiAlBr₂]⁺ = [M]⁺: 785.3061/787.3040; gefunden: 785.3049/787.3030.

UV/Vis (C₆H₆): λ_{max} = 292 nm.

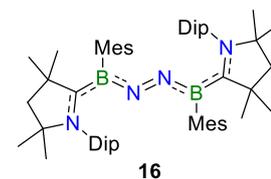
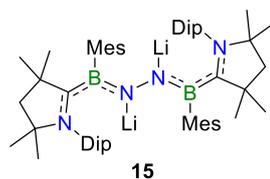
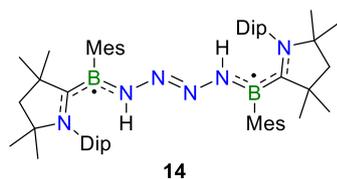
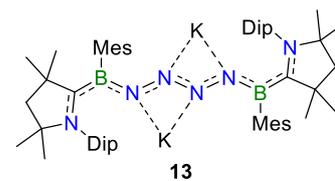
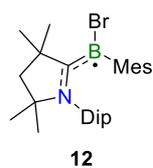
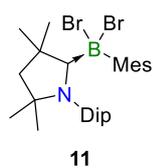
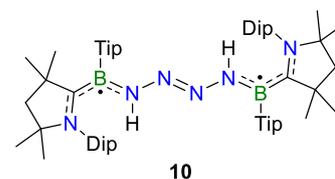
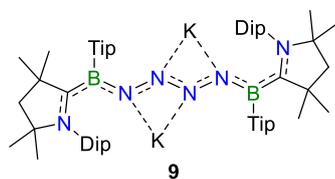
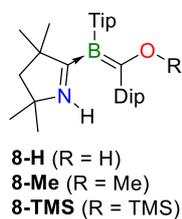
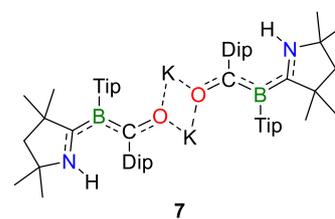
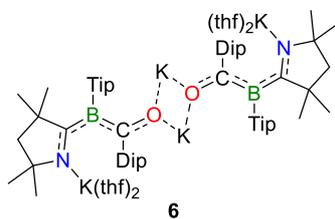
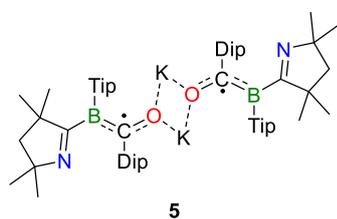
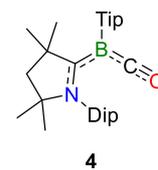
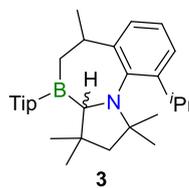
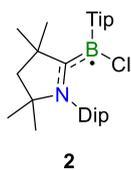
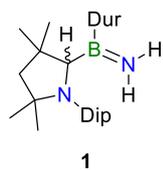
5.4.8 Synthese von Verbindung **25-Ga**

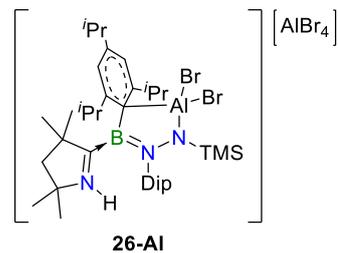
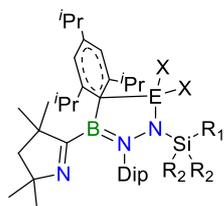
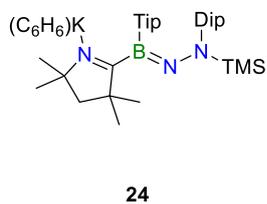
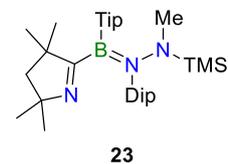
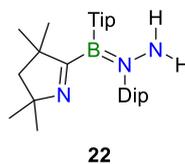
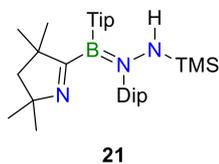
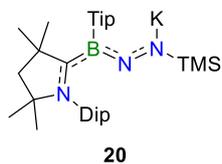
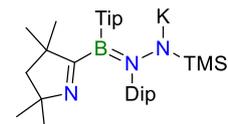
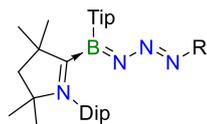
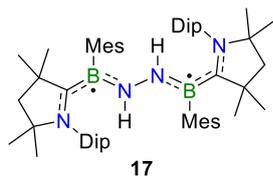
In einem Schlenkrohr wurden **19** (30.0 mg, 46.9 μmol) und Al₂Br₆ (18.2 mg, 51.6 μmol) vorgelegt und unter Rühren zügig mit 3 ml Benzol versetzt, wobei ein Farbumschlag von Orange nach Gelb, einhergehend mit der Bildung eines Niederschlags, beobachtet werden konnte. Die Suspension wurde eine Stunde gerührt, danach filtriert und das Lösungsmittel durch Verdampfen entfernt. Der erhaltene fahlgelbe Feststoff wurde mit 3 ml HMDSO gewaschen und anschließend durch Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von **25-Ga** in Hexan erhalten werden.

¹¹B-NMR (128.5 MHz, C₆D₆): δ = 35.0 (br) ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für [C₃₉H₆₆BN₃SiGaCl]⁺ = [M]⁺: 719.4065 / 721.4056; gefunden: 719.4047 / 721.4028; berechnet für [C₃₈H₆₃BN₃SiGaCl₂]⁺ = [M]⁺: 739.3519 / 741.3505; gefunden: 739.3501 / 741.3478, berechnet für [C₃₇H₆₀BN₃SiGaCl₃]⁺ = [M]⁺: 761.2955; gefunden: 761.2931.

6.1 VERBINDUNGSVERZEICHNIS





6.2 DATEN ZUR EINKRISTALLRÖNTGENSTRUKTURANALYSE

Verbindung	1	2	3
CCDC-Nummer	1971191	1876963	1876962
Empirische Formel	C ₃₀ H ₄₇ BN ₂	C ₃₅ H ₅₄ BCIN	C ₃₅ H ₅₄ BN
M [g mol ⁻¹]	446.50	535.08	499.60
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	9.372(4)	10.664(1)	10.7230(8)
<i>b</i> [Å]	11.500(4)	19.214(2)	14.7836(11)
<i>c</i> [Å]	13.271(9)	24.215(3)	19.8435(13)
α [°]	88.76(2)	96.472(2)	90
β [°]	76.074(17)	93.060(2)	91.872(3)
γ [°]	77.292(11)	90.934(2)	90
Volumen [Å ³]	1353.6(12)	4921.8(9)	3144.0(4)
Z	2	6	4
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.096	1.083	1.055
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.062	0.139	0.059
<i>F</i> (000)	492	1758	1104
Beugungsbereich	1.816 bis 26.372°	1.695 bis 27.103°	0.720 bis 25.68
Gemessene Reflexe	9257	89896	25017
Unabhängige Reflexe	5549	21797	5955
minimale/maximale Transmission	0.565/0.746	0.601/0.746	0.680/0.745
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	5549 / 419 / 357	21797 / 1128 / 846	5955 / 416 / 180
GOF von <i>F</i> ²	1.010	1.067	1.029
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0517 ωR ² = 0.1184	R ₁ = 0.0644 ωR ² = 0.1260	R ₁ = 0.0540 ωR ² = 0.1103
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0692 ωR ² = 0.1293	R ₁ = 0.1079 ωR ² = 0.1422	R ₁ = 0.0995 ωR ² = 0.1266
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.340 / -0.313	0.607 / -0.343	0.222 / -0.223

Verbindung	4	5	6
CCDC-Nummer	2036994	2036988	2036992
Empirische Formel	C ₃₆ H ₅₄ BNO	C ₇₈ H ₁₁₄ B ₂ K ₂ N ₂ O ₂	C ₈₈ H ₁₄₀ B ₂ K ₄ N ₂ O ₆
M [g mol ⁻¹]	527.64	1211.53	1500.03
Temperatur [K]	100(3)	100(2)	99.97(13)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} 1.54184	Mo _{Kα} 0.71073	Cu _{Kα} 1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 21/ <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	48.8856(5)	19.554(9)	10.50870(10)
<i>b</i> [Å]	9.71906(6)	18.666(7)	21.0103(2)
<i>c</i> [Å]	16.7786(2)	20.416(9)	23.9386(3)
α [°]	90	90	67.8400(10)
β [°]	118.983(1)	95.249(13)	88.7730(10)
γ [°]	90	90	88.5880(10)
Volumen [Å ³]	6973.54(11)	7421(5)	4893.11(10)
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.074	1.084	1.018
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.461	0.172	1.956
<i>F</i> (000)	2488	2640	1632
Beugungsbereich	3.1210 bis 77.2990°	1.511 bis 25.513°	1.993 bis 68.247°
Gemessene Reflexe	74930	31929	86300
Unabhängige Reflexe	12244	6798	17843
minimale/maximale Transmission	0.512/1.000	0.670/0.745	0.468/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	13685 / 778 / 0	6798 / 521 / 306	17843 / 987 / 122
GOF von <i>F</i> ²	1.312	1.017	1.030
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0444 ωR ² = 0.1545	R ₁ = 0.0418 ωR ² = 0.0990	R ₁ = 0.0481 ωR ² = 0.1143
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0492 ωR ² = 0.1585	R ₁ = 0.0578 ωR ² = 0.1093	R ₁ = 0.0570 ωR ² = 0.1187
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.280 / -0.269	0.384 / -0.198	0.419 / -0.447

Verbindung	7	8-H	8-Me
CCDC-Nummer	2036989	2036993	2036991
Empirische Formel	C ₇₂ H ₁₁₀ B ₂ K ₂ N ₂ O ₂	C ₃₆ H ₅₆ BNO	C ₃₇ H ₅₈ BNO
M [g mol ⁻¹]	1135.43	529.62	543.65
Temperatur [K]	100(10)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} 1.54184	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Trigonal	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 3 ₂ 21	<i>Cmc</i> 2 ₁	<i>P</i> 1̄
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	21.1161(1)	16.342(3)	14.448(4)
<i>b</i> [Å]	21.1161(1)	9.9713(18)	14.453(3)
<i>c</i> [Å]	14.8243(1)	19.790(4)	16.639(3)
α [°]	90	90	88.629(12)
β [°]	90	90	88.869(8)
γ [°]	120	90	89.508(8)
Volumen [Å ³]	5724.43(7)	3224.9(10)	3472.6(13)
Z	3	4	4
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	0.988	1.091	1.040
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.383	0.063	0.060
<i>F</i> (000)	1860	1168	1200
Beugungsbereich	2.4161 bis 77.5884°	2.605 bis 26.018°	2.344 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	63524	28774	100744
Unabhängige Reflexe	8081	3276	13666
minimale/maximale Transmission	0.589/1.000	0.700/0.722	0.691/0.745
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	8081 / 379 / 0	3276 / 232 / 19	13666 / 853 / 276
GOF von <i>F</i> ²	1.036	1.066	1.083
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0324 ωR ² = 0.0881	R ₁ = 0.0372 ωR ² = 0.0982	R ₁ = 0.0532 ωR ² = 0.1324
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0327 ωR ² = 0.0883	R ₁ = 0.0377 ωR ² = 0.0987	R ₁ = 0.0638 ωR ² = 0.1400
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.265 / -0.221	0.228 / -0.154	0.277 / -0.230

Verbindung	8-TMS	9	10
CCDC-Nummer	2036995	1876965	1876967
Empirische Formel	C ₃₉ H ₆₄ BNOSi	C ₇₇ H ₁₁₆ B ₂ K ₂ N ₆	C ₇₀ H ₁₁₀ B ₂ N ₆
M [g mol ⁻¹]	601.81	1225.57	1057.25
Temperatur [K]	100.01(10)	100(2)	101(2)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} 1.54184	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pca</i> 21	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	20.4738(1)	23.2823(7)	19.3628(18)
<i>b</i> [Å]	9.8408(1)	20.6331(5)	14.6967(14)
<i>c</i> [Å]	18.8336(1)	16.6834(4)	23.740(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	113.190(1)	100.650(3)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	3794.57(5)	7366.9(3)	6639.4(11)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.053	1.105	1.058
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.742	0.173	0.061
<i>F</i> (000)	1328	2627	2328
Beugungsbereich	4.319 bis 72.130°	2.379 bis 26.714°	2.043 bis 27.198°
Gemessene Reflexe	132858	55830	35798
Unabhängige Reflexe	7456	7813	7334
minimale/maximale Transmission	0.772/1.000	0.687/0.745	0.5668/0.7455
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	7455 / 409 / 1	7813 / 519 / 456	7334 / 368 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.035	1.016	1.038
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0285 ωR ² = 0.0702	R ₁ = 0.0473 ωR ² = 0.1189	R ₁ = 0.0581 ωR ² = 0.1324
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0298 ωR ² = 0.0707	R ₁ = 0.0532 ωR ² = 0.1244	R ₁ = 0.1028 ωR ² = 0.1526
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.223 / -0.167	0.662 / -0.363	0.253 / -0.209

Verbindung	11	12	13
CCDC-Nummer	/	/	/
Empirische Formel	C ₂₉ H ₄₂ BBr ₂ N	C ₂₉ H ₄₂ BBrN	C ₅₈ H ₈₄ B ₂ K ₂ N ₆
M [g mol ⁻¹]	575.26	495.35	965.13
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 1̄
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	19.2739(6)	10.0676(4)	9.857(2)
<i>b</i> [Å]	16.5988(5)	14.3505(6)	10.457(3)
<i>c</i> [Å]	18.7710(6)	18.3934(9)	14.547(4)
α [°]	90	90	69.301(9)
β [°]	113.6940(10)	101.153(2)	82.137(10)
γ [°]	90	90	84.406(15)
Volumen [Å ³]	5499.1(3)	2607.2(2)	1387.4(7)
Z	8	4	1
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.390	1.262	1.155
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.966	1.593	0.213
<i>F</i> (000)	2384	1052	522
Beugungsbereich	2.308 bis 26.370°	1.813 bis 27.166°	2.437 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	117963	29451	57121
Unabhängige Reflexe	11229	5770	5464
minimale/maximale Transmission	0.5948/0.7454	0.595/0.745	0.6982/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	11229 / 617 / 0	5770 / 300 / 0	5464 / 318 / 0
GOF von <i>F</i> ²	0.627	1.020	1.068
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0299 ωR ² = 0.0642	R ₁ = 0.0355 ωR ² = 0.0677	R ₁ = 0.0461 ωR ² = 0.1032
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0466 ωR ² = 0.0769	R ₁ = 0.0547 ωR ² = 0.0735	R ₁ = 0.0632 ωR ² = 0.1138
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.396 / -0.423	0.460 / -0.371	0.748 / -0.448

Verbindung	14	15	16
CCDC-Nummer	/	/	/
Empirische Formel	C ₅₈ H ₈₆ B ₂ N ₆	C ₆₃ H ₉₆ B ₂ Li ₂ N ₄	C ₅₈ H ₈₄ B ₂ N ₄
M [g mol ⁻¹]	888.94	944.93	858.91
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	99.9(5)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	CuKα 1.54184
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	10.6812(18)	19.882(12)	11.18060(9)
<i>b</i> [Å]	12.8541(16)	13.880(3)	14.74970(12)
<i>c</i> [Å]	12.932(3)	22.344(14)	17.07288(10)
α [°]	67.811(16)	90	90.4504(6)
β [°]	67.546(13)	108.39(2)	102.9261(6)
γ [°]	70.422(13)	90	106.7478(7)
Volumen [Å ³]	1481.1(5)	5851(5)	2619.85(3)
Z	1	4	2
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	0.997	1.073	1.089
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.057	0.060	0.461
<i>F</i> (000)	486	2072	940
Beugungsbereich	2.332 bis 26.021°	2.417 bis 26.021°	2.6634 bis 72.120°
Gemessene Reflexe	35620	66032	107958
Unabhängige Reflexe	5816	11481	10297
minimale/maximale Transmission	0.7079/0.7454	0.5924/0.7454	0.628/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	5816 / 309 / 0	11481 / 664 / 0	10297 / 667 / 289
GOF von <i>F</i> ²	1.017	1.031	1.040
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0454 ωR ² = 0.1347	R ₁ = 0.0536, ωR ² = 0.1446	R ₁ = 0.0459 ωR ² = 0.1203
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0483 ωR ² = 0.1385	R ₁ = 0.0637, ωR ² = 0.1533	R ₁ = 0.0489 ωR ² = 0.1225
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.323 / -0.341	0.570 / -0.317	0.322 / -0.208

Verbindung	17	18-Ph	18-Mes
CCDC-Nummer	/	/	/
Empirische Formel	C ₁₂₁ H ₁₈₄ B ₂ N ₄	C ₄₁ H ₅₉ BN ₄	C ₄₄ H ₆₅ BN ₄
M [g mol ⁻¹]	1794.00	618.73	660.81
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	12.319(5)	9.959(2)	10.5315(2)
<i>b</i> [Å]	12.566(3)	10.779(4)	16.4623(3)
<i>c</i> [Å]	18.593(6)	18.206(6)	23.1574(5)
α [°]	87.103(11)	81.921(18)	90
β [°]	83.468(11)	74.267(17)	96.2090(10)
γ [°]	74.92(2)	88.188(15)	90
Volumen [Å ³]	2760.4(15)	1862.4(10)	3991.31(14)
<i>Z</i>	2	2	4
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.079	1.103	1.100
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.061	0.064	0.063
<i>F</i> (000)	986	676	1448
Beugungsbereich	1.679 bis 26.021°	2.690 bis 26.022°	2.305 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	40225	42323	65402
Unabhängige Reflexe	10870	7267	7847
minimale/maximale Transmission	0.7062/0.7454	0.6467/0.7454	0.6987/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	10870 / 647 / 75	7267 / 511 / 463	7847 / 499 / 116
GOF von <i>F</i> ²	1.023	1.035	1.033
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0556 ωR ² = 0.1171	R ₁ = 0.0474 ωR ² = 0.0991	R ₁ = 0.0462 ωR ² = 0.1061
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1044 ωR ² = 0.1337	R ₁ = 0.0715 ωR ² = 0.1126	R ₁ = 0.0708 ωR ² = 0.1208
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.561 / -0.285	0.230 / -0.223	0.341 / -0.366

Verbindung	18-FTB	19	20
CCDC-Nummer	/	/	/
Empirische Formel	C ₄₂ H ₅₇ BF ₄ N ₄	C ₃₈ H ₆₃ BKN ₃ Si	C ₃₈ H ₆₃ BKN ₃ Si
M [g mol ⁻¹]	704.72	639.91	639.91
Temperatur [K]	100(10)	100(10)	100(10)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} 1.54184	Cu _{Kα} 1.54184	Cu _{Kα} 1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁	<i>I</i> 2/ <i>a</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	10.53006(13)	14.78931(10)	16.5152(2)
<i>b</i> [Å]	16.4842(2)	11.65812(8)	13.46334(19)
<i>c</i> [Å]	22.8501(4)	22.74485(15)	38.9408(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	97.3552(13)	93.2270(6)	98.5405(11)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	3933.66(10)	3915.35(5)	8562.5(2)
<i>Z</i>	4	4	8
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.190	1.086	0.933
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.665	1.674	1.531
<i>F</i> (000)	1512	1400	2800
Beugungsbereich	1.9495 bis 78.6968°	1.9455 bis 77.586°	2.2946 bis 77.509°
Gemessene Reflexe	41436	83361	46030
Unabhängige Reflexe	8219	16462	8910
minimale/maximale Transmission	0.381/1.000	0.305/1.000	0.354/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	8219 / 483 / 0	16462 / 828 / 1	8910 / 423 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.071	1.053	1.087
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0471 ωR ² = 0.1233	R ₁ = 0.0407 ωR ² = 0.1097	R ₁ = 0.0416 ωR ² = 0.1134
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0511 ωR ² = 0.1271	R ₁ = 0.0416 ωR ² = 0.1106	R ₁ = 0.0457 ωR ² = 0.1161
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.609 / -0.600	0.507 / -0.468	0.401 / -0.408

Verbindung	21	22	23
CCDC-Nummer	/	/	/
Empirische Formel	C ₃₈ H ₆₄ BN ₃ Si	C ₃₅ H ₅₆ BN ₃	C ₃₉ H ₆₆ BN ₃ Si
M [g mol ⁻¹]	601.82	529.63	615.84
Temperatur [K]	101(2)	100(2)	101(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>Pn</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	10.811(6)	16.972(3)	17.326(6)
<i>b</i> [Å]	14.585(3)	11.845(2)	19.772(8)
<i>c</i> [Å]	24.316(7)	18.006(6)	22.577(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	109.694(11)	91.901(17)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	3834(2)	3408.1(14)	7730(4)
Z	4	4	8
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.043	1.032	1.058
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.089	0.059	0.090
<i>F</i> (000)	1328	1168	2720
Beugungsbereich	2.062 bis 26.022°	1.427 bis 26.022°	2.249 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	31764	60508	82336
Unabhängige Reflexe	7539	13201	15216
minimale/maximale Transmission	0.6971/0.7454	0.6297/0.6940	0.6505/0.6940
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	7539 / 427 / 96	13201 / 1008 / 1445	15216 / 1262 / 2056
GOF von <i>F</i> ²	1.049	1.014	1.033
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0344 ωR ² = 0.0811	R ₁ = 0.0386 ωR ² = 0.0902	R ₁ = 0.0673 ωR ² = 0.1870
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0394 ωR ² = 0.0844	R ₁ = 0.0504 ωR ² = 0.0965	R ₁ = 0.0944 ωR ² = 0.2112
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.201 / -0.244	0.226 / -0.162	0.725 / -0.398

Verbindung	24	25-Al	25-Ga
CCDC-Nummer	/	/	/
Empirische Formel	C ₄₇ H ₇₂ BKN ₃ Si	C ₃₈ H ₆₃ AlBBr ₂ N ₃ Si	C ₃₇ H ₆₀ BCl ₃ GaN ₃ Si
M [g mol ⁻¹]	757.07	787.61	761.85
Temperatur [K]	99.98(15)	100(2)	101(2)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} 1.54184	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁2₁2</i>	<i>P2₁</i>	<i>Pbca</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	23.9593(3)	10.812(3)	18.265(6)
<i>b</i> [Å]	15.1046(3)	16.725(2)	19.304(2)
<i>c</i> [Å]	12.76778(17)	11.2164(14)	22.457(4)
α [°]	90.0	90	90
β [°]	90.0	90.427(15)	90
γ [°]	90.0	90	90
Volumen [Å ³]	4620.60(12)	2028.1(7)	7918(3)
Z	4	2	8
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.088	1.290	1.278
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.488	2.079	0.957
<i>F</i> (000)	1652	828	3232
Beugungsbereich	2.9256 bis 77.3049°	2.243 bis 26.019°	1.783 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	18519	98556	63657
Unabhängige Reflexe	8331	7919	7802
minimale/maximale Transmission	0.58147/1.000	0.6051/0.6940	0.5502/0.6940
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	8331 / 612 / 865	7919 / 433 / 1	7802 / 431 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.059	1.045	1.051
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0423 ωR ² = 0.1051	R ₁ = 0.0162 ωR ² = 0.0409	R ₁ = 0.0456 ωR ² = 0.1188
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0454 ωR ² = 0.1067	R ₁ = 0.0168 ωR ² = 0.0413	R ₁ = 0.0649 ωR ² = 0.1305
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.239 / -0.425	0.364 / -0.371	0.609 / -1.704

Verbindung	26-Al
CCDC-Nummer	/
Empirische Formel	C ₄₄ H ₇₀ Al ₂ BBr ₆ N ₃ Si
M [g mol ⁻¹]	1213.35
Temperatur [K]	100.00(14)
Strahlung, λ [Å]	CuK _α 1.54184
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Abmessung der Einheitszelle	
<i>a</i> [Å]	17.20319(13)
<i>b</i> [Å]	21.20911(16)
<i>c</i> [Å]	28.6617(2)
<i>α</i> [°]	90.0
<i>β</i> [°]	90.0
<i>γ</i> [°]	90.0
Volumen [Å ³]	10457.63(13)
Z	8
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.541
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.321
<i>F</i> (000)	4880
Beugungsbereich	2.5684 bis 77.3097°
Gemessene Reflexe	44296
Unabhängige Reflexe	10663
minimale/maximale Transmission	0.56716/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	10663 / 563 / 90
GOF von <i>F</i> ²	1.055
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0285 ωR ² = 0.0671
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0318 ωR ² = 0.0685
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.420 / -0.660

7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Rang, Masterthesisthesis, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2018**.
- [2] C. Andreini, I. Bertini, G. Cavallaro, G. L. Holliday, J. M. Thornton, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2008**, *13*, 1205–1218.
- [3] D. H. Brown, W. E. Smith, in *Enzyme Chemistry: Impact and applications* (Ed.: C. J. Suckling), Springer Netherlands, Dordrecht, **1990**, pp. 227–264.
- [4] I. Bertini, A. Rosato, in *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology* (Ed.: K. N. Timmis), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**, pp. 1025–1044.
- [5] R. Jana, T. P. Pathak, M. S. Sigman, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1417–1492.
- [6] R. A. Collins, A. F. Russell, P. Mountford, *Appl. Petrochem. Res.* **2015**, *5*, 153–171.
- [7] M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4963–5050.
- [8] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490–4527.
- [9] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc., Trans.* **1890**, *57*, 749–753.
- [10] J. W. Cable, R. K. Sheline, *Chem. Rev.* **1956**, *56*, 1–26.
- [11] L. J. Taylor, D. L. Kays, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 12365–12381.
- [12] F.-G. Fontaine, D. W. Stephan, *Philos. Trans. R. Soc., A* **2017**, *375*: 20170004.
- [13] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171–177.
- [14] H. Braunschweig, I. Krummenacher, M. A. Legare, A. Matler, K. Radacki, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1802–1805.
- [15] B. Carboni, L. Monnier, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 1197–1248.
- [16] G. Wittig, E. Benz, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1999–2013.
- [17] D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440–9441.
- [18] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072–5074.

- [19] J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4968–4971.
- [20] G. Erker, D. W. Stephan, *Frustrated Lewis Pairs I: Uncovering and Understanding*, **2013**.
- [21] G. Erker, D. W. Stephan, *Frustrated Lewis Pairs II: Expanding the Scope*, **2013**.
- [22] M. Sajid, A. Lawzer, W. Dong, C. Rosorius, W. Sander, B. Schirmer, S. Grimme, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18567–18574.
- [23] M.-A. Légaré, C. Pranckevicius, H. Braunschweig, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8231–8261.
- [24] R. Dasgupta, S. Khan, in *Adv. Organomet. Chem.*, Vol. 74 (Ed.: P. J. Pérez), Academic Press, **2020**, pp. 105–152.
- [25] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580–581.
- [26] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6577–6578.
- [27] F. Z. Dörwald, *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, Wiley, **2008**.
- [28] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [29] V. Lavallo, Y. Canac, C. Prasang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709.
- [30] U. S. D. Paul, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 3362–3375.
- [31] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488–3491.
- [32] D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389–399.
- [33] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496.
- [34] S. Nolan, T. Rovis, *Synlett* **2013**, *24*, 1188–1189.
- [35] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479–3511.
- [36] K. Hobson, C. J. Carmalt, C. Bakewell, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 6942–6956.
- [37] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10282–10292.
- [38] M. Krasowska, M. Edelmann, H. F. Bettinger, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 6332–6341.

-
- [39] M. Krasowska, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17094–17103.
- [40] C. A. Thompson, L. Andrews, J. M. L. Martin, J. El-Yazal, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13839–13849.
- [41] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632.
- [42] M. Nomoto, T. Okabayashi, T. Klaus, M. Tanimoto, *J. Mol. Struct.* **1997**, *413-414*, 471–476.
- [43] L. Andrews, P. Hassanzadeh, J. M. L. Martin, P. R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5839–5847.
- [44] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4585–4589.
- [45] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 454–455.
- [46] A. Meller, U. Seebold, W. Maringgele, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8299–8300.
- [47] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981–7988.
- [48] M. Ito, N. Tokitoh, T. Kawashima, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5557–5560.
- [49] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825–826.
- [50] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96–115.
- [51] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337.
- [52] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044–19047.
- [53] P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704–4707.
- [54] C. Hall, R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3125–3146.
- [55] A. E. Shilov, A. A. Shteinman, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *24*, 97–143.
- [56] S. Conejero, M. Paneque, M. L. Poveda, L. L. Santos, E. Carmona, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 572–580.

- [57] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, 333, 610–613.
- [58] 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.
- [59] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 7360–7363.
- [60] D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 7837–7839.
- [61] S. Hagspiel, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Hermann, V. Paprocki, R. Drescher, I. Krummenacher, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 551–555.
- [62] C. Prankevicius, C. Herok, F. Fantuzzi, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 12893–12897.
- [63] M. Arrowsmith, J. I. Schweizer, M. Heinz, M. Härterich, I. Krummenacher, M. C. Holthausen, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 5095–5103.
- [64] T. E. Stennett, J. D. Mattock, I. Vollert, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 4098–4102.
- [65] L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, D. Vidovic, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9280–9283.
- [66] H. Wang, J. Zhang, Z. Lin, Z. Xie, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 16817–16820.
- [67] M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, G. Bringmann, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Finze, M. Grune, M. Hailmann, T. Hertle, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 14464–14468.
- [68] S. Hagspiel, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Vargas, A. Rempel, A. Hermann, T. Brückner, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60, 6446–6450.
- [69] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 13159–13163.
- [70] A. D. Ledet, T. W. Hudnall, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 9820–9826.
- [71] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, 522, 327–330.

-
- [72] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2701–2703.
- [73] M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, H. Braunschweig, *Science* **2018**, 359, 896–900.
- [74] K. Edel, M. Krieg, D. Grote, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 15151–15159.
- [75] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Henkelmann, C. Kliche, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 295–296.
- [76] Q. Wang, S. Pan, S. Lei, J. Jin, G. Deng, G. Wang, L. Zhao, M. Zhou, G. Frenking, *Nat. Commun.* **2019**, 10, 3375–3382.
- [77] G. Deng, S. Pan, G. Wang, L. Zhao, M. Zhou, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 10603–10609.
- [78] H.-J. Himmel, N. Hebben, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4096–4102.
- [79] B. Rösch, T. X. Gentner, J. Langer, C. Färber, J. Eyselien, L. Zhao, C. Ding, G. Frenking, S. Harder, *Science* **2021**, 371, 1125–1128.
- [80] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2 ed., Butterworth-Heinemann, **1997**.
- [81] J. Yin, J. Li, G.-X. Wang, Z.-B. Yin, W.-X. Zhang, Z. Xi, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 4241–4247.
- [82] M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, M. Mylvaganam, D. H. McConville, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2782–2792.
- [83] J. M. Smith, A. R. Sadique, T. R. Cundari, K. R. Rodgers, G. Lukat-Rodgers, R. J. Lachicotte, C. J. Flaschenriem, J. Vela, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 756–769.
- [84] G. P. Connor, P. L. Holland, *Catal. Today* **2017**, 286, 21–40.
- [85] Y. Nakanishi, Y. Ishida, H. Kawaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 9193–9197.
- [86] M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Science* **2011**, 334, 780–783.
- [87] J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, *Nature* **1975**, 253, 39–40.
-

- [88] J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* **1978**, 78, 589–625.
- [89] E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102. Auflage*, Walter de Gruyter & Co, Berlin, **2007**.
- [90] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 255–263.
- [91] J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nature* **2004**, 427, 527–530.
- [92] H. Tanaka, Y. Nishibayashi, K. Yoshizawa, *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 987–995.
- [93] R. J. Burford, M. D. Fryzuk, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, 1, 0026.
- [94] C. J. Pickett, *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry* **1996**, 1, 601–606.
- [95] Y. Zhang, Q. Tang, M. Luo, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2011**, 9, 4977–4982.
- [96] I. Sapountzis, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 897–900.
- [97] K. Niedenzu, J. W. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 5553–5555.
- [98] R. Boese, N. Niederprüm, D. Bläser, *Struct. Chem.* **1992**, 3, 399–406.
- [99] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [100] G. R. Bishop, E. J. Valente, T. L. Whitehead, K. L. Brown, R. P. Hicks, V. L. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12868–12869.
- [101] A. Eckert, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2002, 2064–2068.
- [102] R. E. Williams, H. D. Fisher, C. O. Wilson, *J. Phys. Chem.* **1960**, 64, 1583–1584.
- [103] B. Wrackmeyer, O. L. Tok, *Z. Naturforsch. B* **2005**, 60, 259–264.
- [104] A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 352–354.
- [105] J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3723–3725.
- [106] H. Wang, L. Wu, Z. Lin, Z. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 13680–13683.
- [107] J. Demaison, A. G. Császár, *J. Mol. Struct.* **2012**, 1023, 7–14.
- [108] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 454–455.

-
- [109] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044–19047.
- [110] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981–7988.
- [111] W. Beck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 168–169.
- [112] W. B. Walter Hieber, Gerhard Braun, *Angew. Chem.* **1960**, 795–874.
- [113] E. W. Abel, F. G. A. Stone, *Chem. Soc. Rev.* **1970**, *24*, 498–552.
- [114] A. Bartyzel, A. A. Kaczor, *Polyhedron* **2018**, *139*, 271–281.
- [115] H. Ünver, A. Karakaş, A. Elmali, T. N. Durlu, *J. Mol. Struct.* **2005**, *737*, 131–137.
- [116] P. A. Tucker, A. Hoekstra, J. M. ten Cate, A. Vos, *Acta Cryst. B* **1975**, *31*, 733–737.
- [117] N. Wang, Z. M. Hudson, S. Wang, *Organometallics* **2010**, *29*, 4007–4011.
- [118] M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2541–2542.
- [119] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14287–14292.
- [120] T. A. Scott, B. A. Ooro, D. J. Collins, M. Shatruk, A. Yakovenko, K. R. Dunbar, H.-C. Zhou, *Chem. Commun.* **2009**, 65–67.
- [121] K. R. Walczyk, G. S. Popkirov, R. N. Schindler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1028–1036.
- [122] N. Hirota, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 32–41.
- [123] B. O. Roos, in *Advances in Chemical Physics: Ab Initio Methods in Quantum Chemistry Part 2, Vol. 69* (Ed.: K. P. Lawley), John Wiley & Sons, **1987**, pp. 399–445.
- [124] C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10252–10264.
- [125] C. Angeli, R. Cimiraglia, J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9138–9153.
- [126] C. Angeli, R. Cimiraglia, J.-P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *350*, 297–305.
- [127] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
-

- [128] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [129] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [130] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [131] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [132] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [133] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [134] C. Saalfrank, F. Fantuzzi, T. Kupfer, B. Ritschel, K. Hammond, I. Krummenacher, R. Bertermann, R. Wirthensohn, M. Finze, P. Schmid, V. Engel, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19338–19343.
- [135] F. Weinhold, C. R. Landis, E. D. Glendening, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2016**, *35*, 399–440.
- [136] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1988**, *169*, 41–62.
- [137] J. E. Ellis, *Organometallics* **2003**, *22*, 3322–3338.
- [138] Y. A. Belousov, T. A. Belousova, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2605–2608.
- [139] C. Amatore, P. J. Krusic, S. U. Pedersen, J.-N. Verpeaux, *Organometallics* **1995**, *14*, 640–649.
- [140] F. Ragaini, D. L. Ramage, S. Song, Jeong, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12183–12184.
- [141] B. M. Peake, B. H. Robinson, J. Simpson, D. J. Watson, *Chem. Commun.* **1974**, 945–946.
- [142] T. Berclaz, B. Ndiaye, S. Bhat, A. Jouaiti, M. Geoffroy, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *440*, 224–228.
- [143] B. A. Narayanan, C. Amatore, J. K. Kochi, *Organometallics* **1986**, *5*, 926–935.
- [144] R. S. Ghadwal, C. J. Schürmann, F. Engelhardt, C. Steinmetzger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 4921–4926.
- [145] Y. Wang, H. P. Hickox, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16109–16112.

-
- [146] P. S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra (Organometallic chemistry)*, Academic Press, London, **1975**.
- [147] R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, P. von Ragué Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 781–784.
- [148] D. Yang, Z.-Q. Cheng, L. Yang, B. Hou, J. Yang, X.-N. Li, C.-T. Zi, F.-W. Dong, Z.-H. Liu, J. Zhou, Z.-T. Ding, J.-M. Hu, *J. Nat. Prod.* **2018**, *81*, 227–235.
- [149] B. Timm, *Chem. Ing. Tech.* **1963**, *35*, 817–823.
- [150] R. J. Burford, A. Yeo, M. D. Fryzuk, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 84–99.
- [151] C. D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3020–3030.
- [152] N. E. Stubbs, T. Jurca, E. M. Leitao, C. H. Woodall, I. Manners, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9098–9100.
- [153] H.-J. Li, S. K. Møllerup, X. Wang, S. Wang, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8245–8248.
- [154] J. Harada, K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3539–3544.
- [155] R. L. Collin, W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **1951**, *4*, 10–14.
- [156] J. Zhou, L. L. Liu, L. L. Cao, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 8589–8595.
- [157] A. C. Bowman, A. M. Tondreau, E. Lobkovsky, G. W. Margulieux, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9634–9643.
- [158] O. N. Witt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, *9*, 522–527.
- [159] S. F. Nelsen, R. T. Landis, J. C. Calabrese, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 4192–4197.
- [160] E. Kober, Z. Janas, J. Jezierska, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10888–10898.
- [161] S. Grimme, A. Hansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12308–12313.
- [162] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [163] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
- [164] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- [165] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109.
- [166] Y. Guo, K. Sivalingham, E. F. Valeev, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 094111.
-

- [167] V. Bachler, G. Olbrich, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4179–4193.
- [168] P. A. Rudd, N. Planas, E. Bill, L. Gagliardi, C. C. Lu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 3898–3906.
- [169] 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.
- [170] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934.
- [171] R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613.
- [172] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, in *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules* (Eds.: D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli), Academic Press, San Diego, **1991**, pp. 155–178.
- [173] S. F. McWilliams, K. R. Rodgers, G. Lukat-Rodgers, B. Q. Mercado, K. Grubel, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2960–2968.
- [174] I. Aprahamian, D. Eisenberg, R. E. Hoffman, T. Sternfeld, Y. Matsuo, E. A. Jackson, E. Nakamura, L. T. Scott, T. Sheradsky, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9581–9587.
- [175] K. Bläsing, J. Bresien, R. Labbow, D. Michalik, A. Schulz, M. Thomas, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6540–6544.
- [176] P. Schmid, F. Fantuzzi, J. Klopff, N. B. Schröder, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, V. Engel, B. Engels, *Chem. Eur. J.* **2020**, *27*, 5160–5170.
- [177] A. Hoekstra, A. Vos, P. B. Braun, J. Hornstra, *Acta Cryst. B* **1975**, *31*, 1708–1715.
- [178] M. D. Fryzuk, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4866–4868.
- [179] F. Gerson, W. Huber, *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*, Wiley-VCH, **2003**.
- [180] A. Deissenberger, E. Welz, R. Drescher, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1842–1846.

- [181] H. N. P. C. Bharara, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 1352–1357.
- [182] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory, Vol. 7*, Wiley, New York, **1986**.
- [183] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [184] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Constants of Diatomic Molecules, Vol. IV*, Springer, Prentice-Hall: New York, **1979**.
- [185] W. B. Schneider, G. Bistoni, M. Sparta, M. Saitow, C. Riplinger, A. A. Auer, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 4778–4792.
- [186] M. Schütz, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318*, 370–378.
- [187] C. Riplinger, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 034106.
- [188] L. Goerigk, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6670–6688.
- [189] S. Bräse, K. Banert, *Organic Azides: Syntheses and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, U.K., **2010**.
- [190] H.-U. Meier, P. Paetzold, E. Schröder, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1954–1964.
- [191] D. Prieschl, G. Bélanger-Chabot, X. Guo, M. Dietz, M. Müller, I. Krummenacher, Z. Lin, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1065–1076.
- [192] G. Wang, J. Walley, D. Dickie, A. Molino, D. Wilson, R. J. Gilliard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 9407–9411.
- [193] T. Thiess, G. Bélanger-Chabot, F. Fantuzzi, M. Michel, M. Ernst, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15480–15486.
- [194] M. Nutz, B. Borthakur, R. D. Dewhurst, A. Deißberger, T. Dellermann, M. Schäfer, I. Krummenacher, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7975–7979.
- [195] W. Fraenk, T. Habereeder, T. M. Klapötke, H. Nöth, K. Polborn, *Dalton Trans.* **1999**, 4283–4286.
- [196] F. G. Perrin, G. Kiefer, L. Jeanbourquin, S. Racine, D. Perrotta, J. Waser, R. Scopelliti, K. Severin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13393–13396.

- [197] D. M. Khramov, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2005**, 4958–4960.
- [198] L. Xie, J. Zhang, H. Hu, C. Cui, *Organometallics* **2013**, *32*, 6875–6878.
- [199] R. Böser, L. Denker, R. Frank, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 10575–10579.
- [200] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635–646.
- [201] D. M. Khramov, C. W. Bielawski, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9407–9417.
- [202] S. Patil, K. White, A. Bugarin, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 4826–4829.
- [203] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997–1000.
- [204] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
- [205] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3540.
- [206] Y. Liu, P. Kilby, T. J. Frankcombe, Timothy W. Schmidt, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6809–6814.
- [207] Z.-H. Guo, Z.-X. Jin, J.-Y. Wang, J. Pei, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6088–6090.
- [208] C. J. Pickett, J. Talarmin, *Nature* **1985**, *317*, 652–653.
- [209] A. Rempel, S. K. Møllerup, F. Fantuzzi, A. Herzog, A. Deißberger, R. Bertermann, B. Engels, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 16019–16027.
- [210] C. J. Pickett, G. J. Leigh, *Chem. Commun.* **1981**, 1033–1035.
- [211] T. E. Glassman, M. G. Vale, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8098–8109.
- [212] G. E. Greco, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3861–3878.
- [213] M. Kol, R. R. Schrock, R. Kempe, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4382–4390.
- [214] Y. Gao, G. Li, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2239–2250.
- [215] G. Ung, J. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 532–535.
- [216] H. Tanaka, A. Sasada, T. Kouno, M. Yuki, Y. Miyake, H. Nakanishi, Y. Nishibayashi, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3498–3506.
- [217] Q. Liao, N. Saffon-Merceron, N. Mézailles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14206–14210.

- [218] T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, Butterworths, **1958**.
- [219] H. C. Marsmann, in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (Ed.: J. C. Lindon), Elsevier, Oxford, **1999**, pp. 2031–2042.
- [220] T. Brückner, T. E. Stennett, M. Heß, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14898–14903.
- [221] A. M. Domingos, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. B* **1974**, *30*, 517–519.
- [222] K. F. Tesh, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1584–1586.
- [223] S. F. McWilliams, D. L. J. Broere, C. J. V. Halliday, S. M. Bhutto, B. Q. Mercado, P. L. Holland, *Nature* **2020**, *584*, 221–226.
- [224] N. W. Mitzel, B. A. Smart, A. J. Blake, S. Parsons, D. W. H. Rankin, *Dalton Trans.* **1996**, 2095–2100.
- [225] S. F. Nelsen, M. T. Ramm, R. F. Ismagilov, M. A. Nagy, D. A. Trieber, D. R. Powell, X. Chen, J. J. Gengler, Q. Qu, J. L. Brandt, J. R. Pladziewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5900–5907.
- [226] S. Hünig, M. Kemmer, H. Wenner, F. Barbosa, G. Gescheidt, I. F. Perepichka, P. Bäuerle, A. Emge, K. Peters, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2618–2632.
- [227] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, P. P. Samuel, *Organometallics* **2009**, *28*, 6574–6577.
- [228] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, T. Kupfer, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7066–7071.
- [229] R. Murugavel, N. Palanisami, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *675*, 65–71.
- [230] J. Derouault, P. Granger, M. T. Forel, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3214–3218.
- [231] V. B. Murachev, A. I. Nesmelov, *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 73–77.
- [232] H. Schmidbaur, W. Findeiss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 696–696.
- [233] D. E. H. Jones, *Dalton Trans.* **1972**, 567–570.
- [234] J. Chen, E. Y. X. Chen, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6105–6110.
- [235] G. Ménard, L. Tran, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13685–13691.

- [236] C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1796–1804.
- [237] T. Habereeder, H. Nöth, R. T. Paine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 4298–4305.
- [238] Y. Nishibayashi, *Transition Metal-Dinitrogen Complexes: Preparation and Reactivity*, © 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2019**.
- [239] G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [240] G. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [241] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55.
- [242] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [243] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97–102.
- [244] D. Tsiplakides, D. Archonta, C. G. Vayenas, *Top. Catal.* **2007**, *44*, 469–479.
- [245] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2701–2703.
- [246] A. Hübner, T. Bernert, I. Säger, E. Alig, M. Bolte, L. Fink, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7528–7533.
- [247] K. Fredenhagen, G. Cadenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *158*, 249–263.
- [248] R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 1–9.

DANKSAGUNG

Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Braunschweig für die Möglichkeit bedanken, die vorliegende Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen. Holger, danke für das interessante Thema, mit dem ich mich befassen durfte, für die Freiheiten und dein Vertrauen in meine Fähigkeiten. Für Fragen hast du stets eine offene Tür und begegnest mir mit Rat, Tat und Begeisterung. Viel wichtiger war allerdings dein Verständnis für meine Verpflichtungen außerhalb des Instituts als Familienvater. Gab es einmal Notfälle oder Schwierigkeiten konnte ich immer auf deine Unterstützung zählen. Das war für mich von unschätzbarem Wert – Vielen Dank!

Außerdem geht ein großes Dankeschön an Birgit Zepke für Hilfestellungen mit organisatorischen Angelegenheiten.

Ebenfalls möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die für mich unzählige Stunden in Messungen investiert haben. Danke an Marie-Luise Schäfer und Laura Wolz für eine Vielzahl an NMR-spektroskopischen Experimenten und Dr. Rüdiger Bertermann, der bei Extrawünschen und Rückfragen immer gerne Ansprechpartner war. Ein weiteres großes Dankeschön gilt Christoph Mahler, den ich oft mit Proben für eine massenspektrometrische Analyse und diversen Fragen dazu behelligt habe. Vielen Dank Ivo, für die Zeit, die du im ESR- / Ofenraum verbracht hast, um bei meinen Verbindungen Indizien eines Tripletzustands nachzuweisen. Auch Alfred Schertzer, Gertrud Wunderling und Cornelia Walter ein Dankeschön für das Aufrechterhalten des Arbeitsflusses, sowie Berthold Fertig und Bernhard Werner für ihre Dienste als Glasbläser.

Kai Hammond und Marcel Müller, euch danke ich vielmals für Ratschläge zum präparativen Vorgehen, das Bereitstellen von dem essentiellsten aller Güter, $cAAC^{Me}$ (heimlicher VIP dieser Arbeit), und die vielen fachkundlichen, manchmal abstrusen, Gespräche.

Hier möchte ich zudem all den Menschen danken, die ihr Wissen mit mir geteilt und meine Ausbildung nachhaltig geprägt haben. Danke Marc-André, dass du auch danach weiterhin interessiert diese Chemie mitverfolgt und mir in komplizierten Fragestellungen immer ein offenes Ohr geschenkt hast. Michael (Schlonzi), danke für die spontane Bachelorarbeit damals und danke für deine freundschaftliche Art. Felix, wie viel du zu meinem Werdegang

beigetragen hast steht außer Frage. Danke für deine Begeisterung, die wissenschaftlichen Diskussionen und einiges mehr, aber insbesondere für deine Freundschaft!

Ein großes Dankeschön an alle die sich eingehend mit meiner Chemie beschäftigt haben, sei es in Form von Diskussionen, Manuskripten oder den, mir sehr fremden, theoretischen Untersuchungen. Marc, Merle, Rian, Guillaume, ihr habt euch die allergrößten Mühen gemacht Sinn in meinen Verbindungen zu finden, um diese in schöne Publikationen zu verpacken. Felipe Fantuzzi, Marcel Härterich und der Crew aus Frankfurt vielen, vielen Dank für die Rechnungen. Nicht nur waren diese bis ins letzte Detail ausgearbeitet, sondern ihr habt euch auch die Zeit genommen mir, zumindest soweit mein Verständnis fähig war, Erklärungen dafür zu liefern. Dr. Julia Schweizer, Uhut, Myron und Prof. Dr. Max Holthausen gilt ein besonderer Dank, für ihr Interesse, die Diskussionen und das unermüdliche Arbeiten an den Systemen der vorliegenden Arbeit.

Dank gilt auch meinen Kommilitonen Robert, Stephan, Fabi, Annalena und Melanie; geteiltes Leid ist halbes Leid und ich hätte mir keine besseren Mitstreiter wünschen können. Durch euch war der Ansporn da, diesen langen Weg zu beschreiten und trotzdem nicht den Spaß an der Sache zu verlieren.

Ich möchte mich auch bei vielen Xray-minions für Messungen und ihr *know-how* bedanken, vor allem bei dir Anna. Neben der Unsumme an Versuchen, die du der Suche eines geeigneten Einkristalls in meinen anstandslosen Kristallisationsansätzen gewidmet hast, konnte ich dich immer um Rat beim Lösen von Strukturen aufsuchen. An dieser Stelle will ich auch dir, Krzys, den gebührenden, riesigen Dank zollen. Es ist nicht zu weit aus dem Fenster gelehnt zu sagen, ohne deine Aufopferung wäre dieses Institut wahrscheinlich noch in der Steinzeit.

Vielen Dank an meine Laborkollegen aus dem Labor 02.019, für die richtige Zusammensetzung aus seriösem und unterhaltsamem Arbeitsumfeld. Besonders Andy, Lukas, Marcel, Torsten, Lisa, Silvia und dem Nachzügler Maxi haben zum nötigen Abwechslungsreichtum beigetragen. Tobi, auch wenn unsere Zeit im Labor 02.019 nur von kurzer Dauer war, war es mir doch eine Freude mit dir am Abzug zu stehen.

Hier auch danke an meine drei fleißigen Schützlinge, Robert, Eva und Sonia, die mit Herzblut bei der Sache waren und mich tatkräftig unterstützt haben.

Jacky, Merlin und Mätti vielen Dank für die lockere Atmosphäre im Office, das Brainstorming über die korrekten Formulierungen, Formatierungen usw. Selbst wenn der schriftliche Teil

einer Promotion wohl eine der größten Strapazen im Studium darstellt, war es doch deutlich erträglicher mit euch.

Danke an die akribischen Korrektoren/-innen Tobi, Stephan, Merle, Rian, Ivo, Uhut und meinem Vater. Vielen Dank für den Fleiß und die Mühen die ihr in meine Arbeit gesteckt habt!

Ich möchte mich auch herzlich bei allen Kollegen dieses Instituts bedanken. Durch euch wurde die Zeit am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II zu einem unvergesslichen Lebensabschnitt. Ich werde mich immer an diverse Feierlichkeiten, das unterhaltsame Arbeitsklima, die Hilfsbereitschaft, Zusammenarbeit, Diskussions- bzw. Schafkopfrunden und natürlich das ein oder andere Bier am Feierabend erinnern. Ein großes Dankeschön an Tobi, Domi, Felix, Anna, Valerie, Jacky, Alex O., Merlin, Mätti, Saale, Fabi, Annalena, Stephan, Robert, Marcel, Lukas, Andy und Torsten für die entstandenen Freundschaften, die Abendgestaltungen nach den harten Arbeitstagen, die Skiausflüge, um nur wenige Sachen zu nennen.

Mom, Pa ihr habt mir das Studium überhaupt erst ermöglicht. Alle Erfolge, Misserfolge, diverse Schwierigkeiten und den gelegentlichen Unmut habt ihr miterlebt und mich stets unterstützt, seid immer für mich da. Fabi, ich bin stolz auf dich. Als großer Bruder sollte man selbst ein Vorbild sein, aber du bist meins. Ulli und Günter, ich kann mir keine besseren Schwiegereltern vorstellen, unser Wohlbefinden ist das Wichtigste für euch. Emily und Henry, wenn ich euch lachen sehe und mit „Papa!“ begrüßt werde, sind alle Frustrationen und Anstrengungen direkt vergessen; ihr seid mein Leben. Ich danke euch allen von Herzen.

Zuletzt gebührt der größte Dank meiner Frau, Lisa. Ich kann nicht in Worte fassen, was du alles für mich getan hast und tust. Fast elf Jahre lang begleitest du mich schon auf meinem Weg, teilst alle meine Emotionen, gibst mir Halt und stärkst mir den Rücken in jeder erdenklichen Lebenslage. Danke für dein Vertrauen, deine Zuneigung, deine Hingabe, danke einfach für alles, ohne dich wäre ich niemals so weit gekommen und all das hier wäre nicht möglich gewesen.