

Julius-Maximilians-Universität

Würzburg

**LEWIS-BASEN-STABILISIERTE
BOR–BOR-MEHRFACHBINDUNGSSYSTEME**

—

**REAKTIVITÄTSSTUDIEN AN
DIBORACUMULENEN UND DICYANODIBORENEN**

*Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades*

vorgelegt von

Benedikt Tobias Ritschel

aus Leingarten

Würzburg 2021

Julius-Maximilians-Universität

Würzburg

LEWIS-BASEN-STABILISIERTE
BOR–BOR-MEHRFACHBINDUNGSSYSTEME

—

REAKTIVITÄTSSTUDIEN AN
DIBORACUMULENEN UND DICYANODIBORENEN

*Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades*

vorgelegt von

Benedikt Tobias Ritschel

aus Leingarten

Würzburg 2021

Eingereicht am: _____

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. Maik Finze

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. *Prüfer*: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. *Prüfer*: Prof. Dr. Maik. Finze

3. *Prüfer*: _____

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

meiner Familie

§.

Eve

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von November 2017 bis Dezember 2020 unter Anleitung von *Prof. Dr. Holger Braunschweig* am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II des Instituts für Anorganische Chemie der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg durchgeführt.

Danksagung

Allen voran möchte ich mich bei meinem Doktorvater **Prof. Dr. Holger Braunschweig** bedanken. Vielen Dank, dass Du mir die Möglichkeit gegeben hast, meine Dissertation in Deinem Arbeitskreis anfertigen zu können. Dein Vertrauen in mich und meine Arbeit, Dein allzeit offenes Ohr für Fragen und Diskussionen und Deine menschliche Art sorgten während meiner gesamten Promotionszeit für eine großartige Arbeitsatmosphäre. Danke Holger!

Als nächstes möchte ich **Birgit Zepke** danken, denn ohne Dich, Birgit, hätte ich vermutlich früher oder später den Überblick in den bürokratischen Angelegenheiten verloren. In diesem Sinne bedanke ich mich auch herzlichst beim weiteren Teil der organisatorischen Abteilung, namentlich **Cornelia Walter** und **Sabine Timmroth**.

Da die erhaltenen Verbindungen selbstverständlich auch auf die eine oder andere Weise charakterisiert werden mussten, bedanke ich mich bei den Abteilungen der CHN und der Massen- sowie der NMR-Analyse. Bei **Sabine Timmroth** und **Liselotte Michels** bedanke ich mich für die Messungen der Elementaranalysen, bei **Christoph Mahler** für die Aufnahme von HRMS-Spektren und bei **Dr. Rüdiger Bertermann**, **Marie-Luise Schäfer** und **Laura Wolz** für die (VT)-NMR-Messungen am 500 MHz-Gerät. In diesem Zusammenhang möchte ich zudem **Dr. Ivo Krummenacher** für die Aufnahme von EPR-Spektren und CV-Messungen meinen Dank aussprechen.

Ein weiterer Dank gebührt Dir, **Krzys**, für Deine stetige Hilfe in puncto Kristallfragen und den endlosen Stunden der Instandhaltung der XRay-Maschinen. Ohne Dich wäre der XRay-Raum, nehme ich an, weniger als halb so leer! Darüber hinaus bedanke ich mich für Deine stetige Hilfe in Sachen IT und bei quantenchemischen Fragen, wenn „RTFM“ mal wieder nicht ausreichend war. Was die quantenchemischen Rechnungen betrifft, bedanke ich mich neben **Krzys** außerdem bei **Prof. Dr. Ashwini Phukan**, **Dr. Arumugam Jayaraman** und **Dr. Felipe Fantuzzi**, die mir in Sachen Reaktionsmechanismen und jeglichen weiteren Fragen über Gaussian und allem, was damit verbunden ist, eine große Hilfe waren.

Ein weiteres großes Dankeschön gilt meinen ehemaligen Laborkollegen im alten Labor 207, **Dr. Alexander Matler** und **Dr. Dominic Prieschl**, die mich am Anfang meiner Promotion in ihrem Labor herzlich aufgenommen haben. Selbiges gilt für meine

Laborkollegen in meinem „neuen“ Labor 204 im Altbau, **Kai Hammond, Dr. Christian Saalfrank, Marcel Härterich, Dr. Conor Pranckevicius** und **Marcel Müller**. Danke für die großartige Arbeitsatmosphäre mit parallel zur Arbeit laufenden weiterbildenden Dokumentationen und diversen Videos, für die allzeit gute musikalische Untermalung und natürlich den kollegialen und lockeren Umgang miteinander! Es war schön, dass wir alle zusammen umziehen und im neuen Gebäude das Labor 02.020 bilden konnten. Danke, **Alex Hermann, Alex Matler, Kai, Nicola, Corinna, Peter, Carina, Saale, Tobi** und **Marcel** für die unvergessliche Zeit! Ich bin jeden Tag gerne ins Labor gekommen, da der Alltag stets durch diverse Gespräche, Videos und Lieder aufgelockert wurde. Ein zusätzlicher Dank geht hierbei an **Kai Hammond, Carina Heer** und **Marcel Müller** für die Bereitstellung von Edukten und für die Tipps und Hilfen in präparativen Fragen. Allen voran Dir, **Kai**: Du hältst den Laden am Laufen! Danke!

Neben den Laboren gilt natürlich ein außerordentlicher Dank dem gesamten **Arbeitskreis Braunschweig** sowie dem **Arbeitskreis Lichtenberg** für das hervorragende Arbeitsklima und die professionelle und freundschaftliche Zusammenarbeit. Die zahlreichen Weihnachtsfeiern, Sommerfeste, Promotionsfeiern, Feierabendbierchen, das Skifahren, etc. waren einfach unvergleichlich! Nicht zu vergessen: der grandiose ChemCup-Sieg!

Eine weitere schöne Zeit im Laufe meiner Promotion war der Arbeitsaufenthalt in Indien. Neben meinem Kooperationspartner **Prof. Dr. Ashwini Phukan** möchte ich mich insbesondere bei **Marcel, Bijoy** und **Shataz** bedanken, die meinen Aufenthalt in Tezpur zu einem super Erlebnis gemacht haben.

Dr. Merle Arrowsmith, Dr. Tobias Brückner und **Dr. Rian Dewhurst** danke ich herzlichst für die Arbeit und Mühe in Bezug auf gemeinsame Publikationen und Diskussionen sowie für die guten Ideen was weitere Versuche betraf. In diesem Sinne möchte ich auch **Marcel Härterich, Dr. Andreas Stoy** und **Alexander Matler** sowie zahlreichen weiteren Kollegen und Kolleginnen aus dem Arbeitskreis, mit denen ich allezeit über die Chemie diskutieren konnte, meinen Dank ausdrücken.

Für das Korrekturlesen meiner Arbeit danke ich **Marcel, Brüggi, Andy, Anna, Co, Ivo, Rian** und meiner Schwester **Juliane**. Vielen Dank für Eure kostbare Zeit, die ihr der äußerst gründlichen Korrektur meiner Arbeit gewidmet habt!

Ein außerordentlich großer Dank geht an meine mich seit dem Bachelorstudium begleitenden Kommilitoninnen und Kommilitonen **Regi (inklusive Dave), Jacky (inklusive**

Eike), **Sami** und **Niklas**. Ohne Euch hätte das Studium nur halb so viel Spaß gemacht – wenn überhaupt! Ohne dich, **Regi**, wäre das Busfahren und das Radeln sicherlich auch äußerst langweilig gewesen. Des Weiteren danke ich der Fitnessstudio-Gruppe, der Spikeballgruppe, der Wasengruppe sowie den diversen Spiele- und Essensgruppen für die gemeinsame Zeit außerhalb der Uni! Hierzu gehören natürlich auch **Anna und Denise**, die ich im ersten Semester durch meinen Mitbewohner **Julian** kennenlernen durfte und mit denen tonnenweise Raclettekäse und Grillgut verspeist wurde. Der lieben **Anna** bin ich zudem dankbar, dass ich durch sie im Zuge meiner Bachelorarbeit **Alex Rödle** und **Martin Lambov** kennengelernt habe. Obgleich wir uns auf „ein Wein!“, Hauspartys oder auf ähnliches getroffen haben – es entstanden überaus zahlreiche unvergessliche Abende. Die Film-/Essen-/Trinkabende mit Dir, **Popov**, waren eine willkommene Abwechslung vor allem in der Zeit des Schreibens sowie während Corona.

„Obwohl Zocken übrigens Zeitverschwendung ist“, danke ich **Sami/Saaamiii**, **Mätti/dayw** und insbesondere **Jonas/Sozzy**, **Kemal/Mukki** und **Tommy/Limited** für die ein oder andere Gamingssession, die an stressigen oder frustrierenden Tagen für Abwechslung gesorgt hat und hoffentlich weiterhin gelegentlich für Entspannung und Vergnügen sorgen wird. **Thomas Hagel**, ich bin froh, dass wir so viel miteinander erlebt und uns seit der Krabbelgruppe nicht auseinandergeliebt haben!

Eve, danke, dass du mich seit der Oberstufe aushältst und immer für mich da bist! Wir sind durch Höhen und Tiefen gegangen und konnten dabei immer aufeinander zählen.

Der größte Dank gebührt meiner Familie. Meine lieben **Eltern**, danke, dass ihr es mir ermöglicht habt, meinen Lebensweg bestmöglich beschreiten zu können, dass ihr mir in allen Lebenslagen mit Rat und Tat zur Seite steht, mir finanzielle Unterstützung geleistet habt und dass ihr einfach immer und bedingungslos für mich da seid! Ohne euch wäre mein Studium und meine Promotion nicht möglich gewesen. Dasselbe gilt auch für **David** und **Juliane** – ihr seid die besten Geschwister, die ich mir wünschen kann!

Abkürzungsverzeichnis

2e3c	2-Elektronen-3-Zentren
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
Å	Angström (10^{-10} m)
Ad	Adamantyl
An	Anthracenyl
arom.	aromatisch
Ar	Aryl
atm	Atmosphäre
Äquiv.	Äquivalente
BAr ^F ₄	Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
br.	breit (NMR)
bzw.	beziehungsweise
cAAC	cyclisches Alkyl(amino)carben
CycAAC	<i>N</i> -(2,6-Diisopropylphenyl)-3-cyclohexyl-5,5-dimethylpyrrolidin-2-yliden
Me _c AAC	<i>N</i> -(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden
ca.	circa/etwa
cat	Catecholato
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Center</i>
cif	<i>crystallographic information file</i>
cis	auf der gleichen Seite liegend
cm	Zentimeter
Cp	Cyclopentadienyl
Cp ^{3t}	1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butylcyclopentadien
C _q	quartäres Kohlenstoffatom
CuPf	Kupferpentafluorophenyl
Cy	Cyclohexyl
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett (NMR)
Dur	Duryl (2,3,5,6-Tetramethylphenyl)
E	Hauptgruppenelement
EPR	Elektronenspinresonanz (<i>Electron Paramagnetic Resonance</i>)

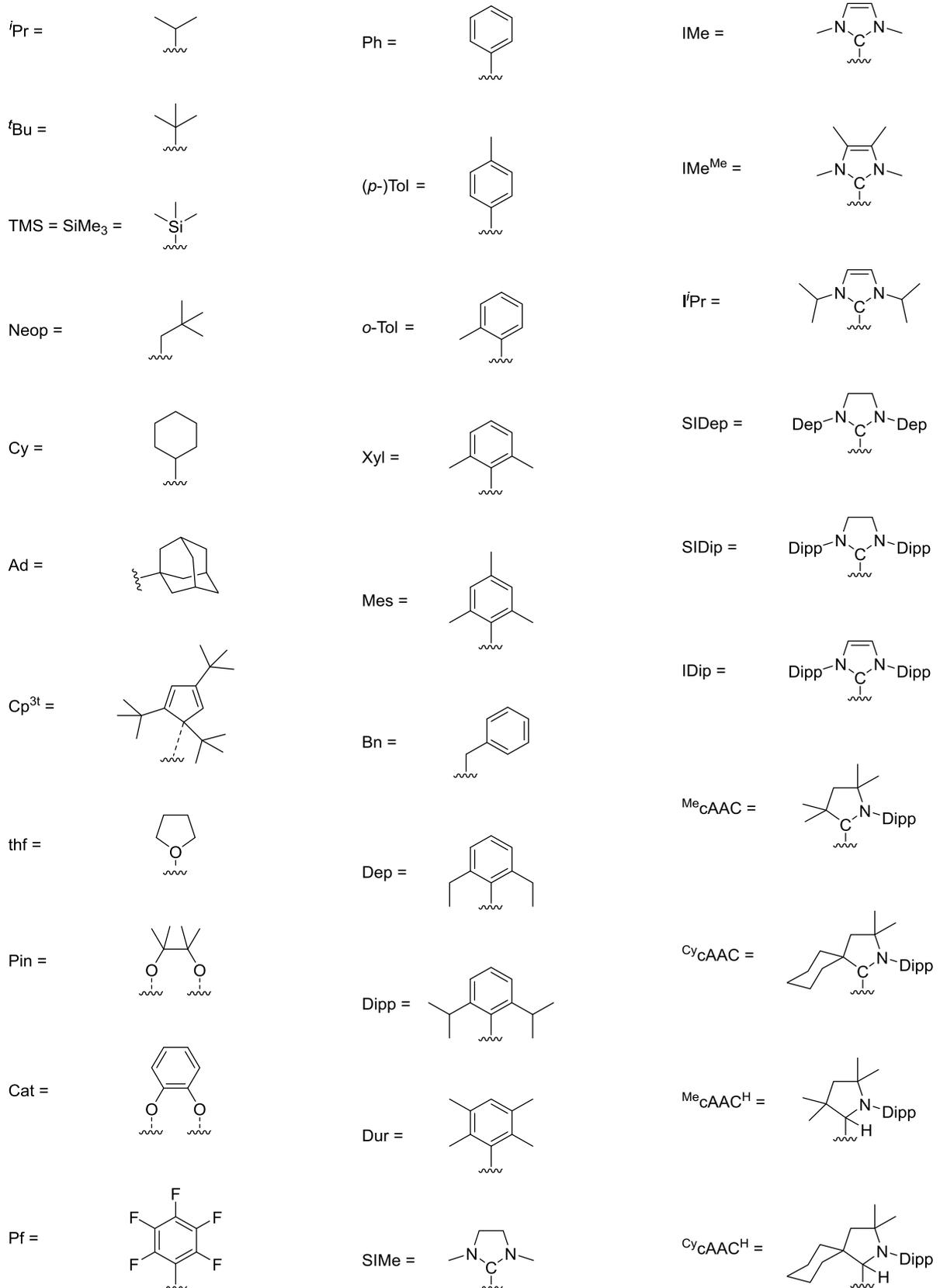
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (lat. und andere)
eV	Elektronenvolt
exp.	experimentell
Dep	2,6-Diethylphenyl
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
Dur	Duryl
Fc	Ferrocenyl
GIAO	<i>Gauge Independent Atomic Orbital</i>
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie
°	Grad
°C	Grad Celsius
g	Gramm
gef.	gefunden
GOF	<i>Goodness Of Fit</i>
h	Stunde(n)
Hal	Halogen
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HMQC	<i>Heteronuclear Multiple Quantum Correlation</i>
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (<i>Highest Occupied Molecule Orbital</i>)
HRMS	hochauflösende Massenspektroskopie (<i>High Resolution Mass Spectroscopy</i>)
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Correlation</i>
Hz	Hertz
ⁱ Bu	Isobutyl
IDipp	1,3-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
Int	Intermediat
IMe	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
IMe ^{Me}	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
<i>i</i>	<i>ipso</i>
ⁱ Pr	<i>iso</i> Propyl
l ⁱ Pr	1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden

IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
K	Kelvin
kcal	Kilokalorien
L	Neutralligand
LA	<i>lewis acid</i>
LB	Lewis-Base/ <i>lewis base</i>
LIFDI	<i>Liquid Injection Field Desorption Ionisation</i>
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (<i>Lowest Unoccupied Molecule Orbital</i>)
LS	Lewis-Säure
<i>m</i>	<i>meta</i>
m	Multiplett (NMR)
mbar	Millibar
Me	Methyl
Mes	Mesityl
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
n.a.	nicht vorhanden (<i>not available</i>)
μmol	Mikromol
μL	Mikroliter
<i>m</i>	<i>meta</i>
m	Multiplett (NMR)
min	Minute(n)
mL	Milliliter
mmol	Millimol
MO	Molekülorbital
mT	Millitesla
napht	Naphthalin
NBO	<i>Natural Bond Order</i>
NHC	<i>N-Heterocyclisches Carben</i>
NICS	<i>Nuclear Independent Chemical Shift</i>
nm	Nanometer
NMR	Kernspinresonanz (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy</i>
<i>o</i>	<i>ortho</i>

<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
pin	Pinacolato
pm	Pikometer
ppm	<i>parts per million</i>
Py	Pyridin
Pyr	Pyrrolidyl
q	Quartett (NMR)
R	beliebiger organischer Substituent/Rest (sofern nicht anders angegeben)
ROESY	<i>Rotating Frame Overhauser Enhancement Spectroscopy</i>
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
Scat	Thiocathecholato
Seg	Thioethylenglykolato
sept.	Septett (NMR)
SIDep	1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)imidazolin-2-yliden
SOMO	einfach besetztes Molekülorbital (<i>Single Occupied Molecule Orbital</i>)
t	Triplett (NMR)
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
(TD)-DFT	(zeitabhängige) Dichtefunktionaltheorie (<i>(Time Dependent)-Density Functional Theory</i>)
thf/THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
Tol	<i>ortho</i> -Tolyl (4-Methylphenyl)
<i>trans</i>	auf der entgegengesetzten Seite liegend
TS	Übergangszustand (<i>Transition State</i>)
US	Ultraschall
UV	Ultraviolett
UV/Vis	Ultraviolettes und sichtbares Licht
WBI	<i>Wiberg-Bindungsindex (Wiberg Bond Indices)</i>
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
vgl.	Vergleich/vergleiche
xs.	Überschuss (<i>excess</i>)
Xyl	Xylyl (2,6-Dimethylphenyl)
z. B.	zum Beispiel

Abkürzungsverzeichnis: Substituenten und Liganden

Wenn nicht anders deklariert, wurden folgende Abkürzungen für die jeweiligen Substituenten bzw. Liganden verwendet:



Inhaltsverzeichnis

I	VORBEMERKUNGEN	1
II	EINLEITUNG	3
1	CYCLISCHE CARBENE	3
2	ELEKTRONENPRÄZISE B–B-EINFACHBINDUNGEN.....	12
3	B–B-MEHRFACHBINDUNGEN	14
3.1	<i>B–B-Doppelbindungen</i>	14
3.2	<i>B–B-Dreifachbindungen</i>	19
3.3	<i>Das Diboracumulen</i>	23
4	VORARBEITEN ZUR REAKTIVITÄT DES DIBORACUMULENS.....	26
4.1	<i>Vergleich der Reaktivität des Diboracumulens mit der von Diborinen</i>	26
4.2	<i>Darstellung des Dicyanodiborens aus dem Diboracumulen</i>	31
III	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	34
1	REAKTIVITÄT GEGENÜBER KLEINEN MOLEKÜLEN	34
1.1	<i>Einleitung</i>	34
1.2	<i>Aktivierung kleiner Moleküle durch das ^{Me}Dicyanodiboren (C)</i>	36
1.3	<i>Reaktivität des ^{Me}Dicyanodiborens (C) gegenüber Acetylenen und Reduktion des Produkts</i>	42
1.4	<i>Reaktivität gegenüber terminalen und internen Acetylenen</i>	55
2	REAKTIVITÄT VON NIEDERVALENTEN B–B-MEHRFACHBINDUNGSSYSTEMEN GEGENÜBER ISONITRILEN	60
2.1	<i>Stand der Forschung</i>	60
2.2	<i>Reaktivität des ^{Me}Diboracumulens (A) gegenüber Pseudohalogeniden</i>	62
2.3	<i>Reaktivität des ^{Me}Dicyanodiborens (C) gegenüber Isonitrilen</i>	73
3	REAKTIVITÄT VON VERBINDUNGEN MIT EINER B–B-BINDUNG GEGENÜBER AZIDEN	82
3.1	<i>Stand der Forschung</i>	82
3.2	<i>Reaktivität des ^{Me}Diboracumulens (A) gegenüber Aziden</i>	85
3.3	<i>Darstellung von cAAC-stabilisierten Iminoboranen</i>	86
4	REAKTIVITÄT GEGENÜBER AMINEN	111
4.1	<i>Einleitung</i>	111
4.2	<i>Reaktivität des ^{Me}Diboracumulens (A) gegenüber Aminen</i>	113
4.3	<i>Reaktivität des ^{Me}Dicyanodiborens (C) gegenüber Aminen</i>	115
5	REAKTIVITÄT VON NITRIL-BORVERBINDUNGEN GEGENÜBER GRUPPE 13-ELEMENTEN, ERDALKALI- UND ÜBERGANGSMETALLEN	119
5.1	<i>Einleitung</i>	119
5.2	<i>Reaktivität des ^{Me}Dicyanodiborens (C) gegenüber Gruppe 13-Verbindungen</i>	121
5.3	<i>Reaktivität des ^{Me}Dicyanodiborens (C) gegenüber Alkali- und Übergangsmetal- verbindungen</i>	138
5.4	<i>Zusammenfassender Vergleich der charakteristischen Eigenschaften ausgewählter Produkte</i>	149
6	REAKTIVITÄT GEGENÜBER AUSGEWÄHLTEN LEWIS-BASEN	151
7	REAKTIVITÄT VON BOR–BOR-MEHRFACHBINDUNGS-SYSTEMEN GEGENÜBER BORANEN.....	157
7.1	<i>Reaktivität des ^{Me}Dicyanodiborens (C) gegenüber Diboranen(4)</i>	161

7.2	Reaktivität des ^{Me} Diboracumulens (A) gegenüber Boranen und Diboranen(4).....	164
8	REAKTIVITÄT VON BORVERBINDUNGEN GEGENÜBER NITRILEN	175
8.1	Reaktionen der Diboracumulene A und B mit aliphatischen Nitrilen	177
8.2	Reaktionen der Diboracumulene A und B mit aromatischen und olefinischen Cyaniden.....	201
8.3	Vergleich und theoretische Aspekte der in Kapitel 8.1 und 8.2 beschriebenen Produkte	214
9	REAKTIVITÄT GEGENÜBER N-HETEROAROMATEN	216
9.1	Reaktionen von ^{Me} Diboracumulen (A) mit einfachen N-Heteroaromaten.....	217
9.2	Reaktionen von ^{Me} Diboracumulen (A) mit mehrfach stickstoffhaltigen N-Heteroaromaten.....	227
IV	ZUSAMMENFASSUNG	234
V	SUMMARY.....	246
VI	EXPERIMENTELLER TEIL	258
1	ALLGEMEINES.....	258
1.1	Allgemeine Arbeitsmethoden.....	258
1.2	Analytische Methoden.....	259
1.3	Ausgangsverbindungen.....	261
2	REAKTIVITÄT DES ^{Me} DIBORACUMULENS (A).....	262
2.1	Umsetzung mit Isothiocyanat, Isocyanat und Isonitrilen	262
2.2	Umsetzung mit Boranen	265
2.3	Umsetzung mit Nitrilen.....	269
2.1	Umsetzung mit N-Heteroaromaten	278
3	REAKTIVITÄT DES ^{Cy} DIBORACUMULENS (B).....	285
3.1	Umsetzung mit Kohlenstoffmonoxid (1).....	285
3.2	Umsetzung mit Pyrrolidinboran (66).....	285
3.3	Umsetzung mit Nitrilen.....	285
4	REAKTIVITÄT DES ^{Me} DICYANODIBORENS (C)	289
4.1	Umsetzung mit Acetylenen und Folgereaktionen.....	289
4.2	Umsetzung mit Aziden und Aminen.....	293
4.3	Umsetzung mit Isonitrilen	304
4.4	Umsetzung mit Lewis-Basen.....	311
4.5	Umsetzung mit Verbindungen der Gruppe 13.....	313
4.6	Umsetzung mit Übergangsmetallen.....	319
4.7	Umsetzung mit chalkogenhaltigen Verbindungen.....	323
5	REAKTIVITÄT DES ^{Cy} DICYANODIBORENS (D)	326
5.1	Umsetzung mit Diisopropylphenylisonitril (19).....	326
5.2	Umsetzung mit 2-Azido-1,3-dibromo-5-methylbenzol (31).....	326
5.3	Umsetzung mit IMe ^{Me} (59).....	328
VII	ANHANG	329
1	SUBSTANZVERZEICHNIS.....	329
2	DATEN ZUR KRISTALLANALYSE.....	335
VIII	LITERATURVERZEICHNIS.....	357

I Vorbemerkungen

Erste grundlegende Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität der Diboracumulene und des Dicyanodiborens wurden von *Dr. Julian Böhnke* im Rahmen seiner Dissertation am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Leitung von *Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig* durchgeführt.

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit war es mitunter möglich, die Darstellung der Ausgangsverbindungen zu optimieren. Für einen allgemeinen Überblick in die Thematik befasst sich daher das *Kapitel II.3.3* der Einleitung mit der Darstellung und den Eigenschaften der Diboracumulene und Dicyanodiborene sowie vergleichbarer Moleküle. Weitere grundlegende Arbeiten der hier vorliegenden Dissertation im Bereich der Bor-Bor-Dreifachbindungen wurden für das Diboracumulen durch *Dr. Julian Böhnke* sowie für das NHC-stabilisierte Diborin durch *Dr. Jan Mies, Dr. Theresa Dellermann* und *Dr. Tobias Brückner* durchgeführt. Aus Gründen der Vollständigkeit und Vergleichbarkeit werden daher deren Ergebnisse in der Einleitung sowie der Diskussion auszugsweise erwähnt.

Aufgrund der hohen σ -Donorstärke und π -Acidität der cAAC-Liganden wird in dieser Arbeit auf die häufig in der Literatur anzutreffende „Pfeil-Schreibweise“ für dative Bindungen in den Lewis-Formeln verzichtet. Diese Bindungen weisen ein weitaus komplexeres Bild, über die Beschreibung mit Lewis-Strukturen hinaus, auf. Deshalb ist eine solche Darstellung häufig unzureichend, um die tatsächliche Bindungssituation zu repräsentieren.

Im Rahmen der Arbeit wurde eine Vielzahl an Substanzklassen verwendet und erhalten. Um die Einleitung nicht zu überfüllen und so prägnant wie möglich zu halten, wurden die Hinführungen zu den einzelnen Kapiteln im Teil „Ergebnisse und Diskussion“ ausführlicher gestaltet.

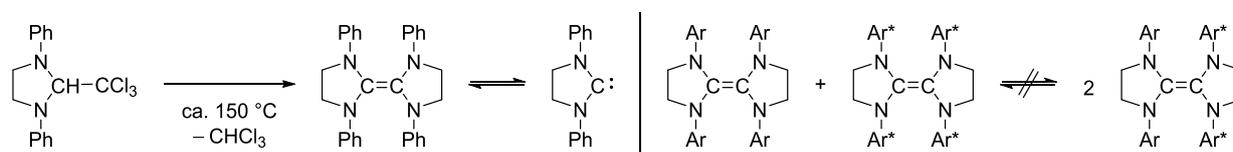
Als Weiteres kann angemerkt werden, dass alle Synthesen, soweit nicht anders beschrieben, unter Schutzgas an einer *Schlenklinie* oder innerhalb einer *Glovebox* durchgeführt wurden. Die kristallographischen Parameter können dem Anhang

entnommen werden. Die für die Bindungsdiskussion relevanten Ellipsoide der Abbildungen der Festkörperstrukturen sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Zudem sind Wasserstoffatome, wenn nicht anders beschrieben, aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

II Einleitung

1 Cyclische Carbene

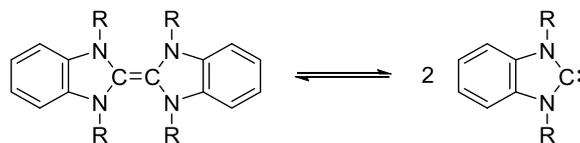
Die Arbeitsgruppe um *Wanzlick* beschrieb in ihrer Publikation aus dem Jahr 1960 mit dem Titel „Ein neuer Zugang zur Carben-Chemie“ die Abspaltung von Chloroform von 1,3-Diphenyl-2-trichlormethyl-imidazolidin.^[1] Die mit der dabei entstandenen dimeren Verbindung durchgeführten Umsetzungen führten zu Reaktionsprodukten, die sich von der monomeren Verbindung, einem nukleophilen Carben, ableiten ließen. *Wanzlick* und *Schikora* postulierten daher das in *Schema 1* abgebildete Gleichgewicht.^[1-2] In den Jahren 1964 und 1965 untersuchten *Lemal et al.* und *Winberg et al.* diese Hypothese mittels Kreuzmetathesen. Sie konnten jedoch keine gekreuzten Dimere ohne die Verwendung von Elektrophilen beobachten, was dem postulierten Gleichgewicht von Monomer und Dimer widersprach, weshalb das *Wanzlick-Gleichgewicht* Mitte der 1960er Jahre zunächst verworfen wurde (*Schema 1, rechts*).^[3-5]



Schema 1: Postuliertes Gleichgewicht von *Wanzlick* und *Schikora* (**links**) sowie die Kreuzmetathese von *Lemal et al.* und *Winberg et al.* zur Untersuchung der Hypothese des Gleichgewichts (**rechts**).^[1-4]

Um die Jahrtausendwende wurde die Hypothese von *Wanzlick* erneut untersucht und weitere Kreuzmetathesen durchgeführt. So konnten *Denk et al.* beobachten, dass sich Kreuzprodukte von Entetraaminen bei hohen Temperaturen in Abwesenheit von Elektrophilen bildeten. Aufgrund der Möglichkeit von [2+2]-Cycloadditionen und [2+2]-Cycloreversionen der Entetraamine, welche zudem bei hohen Temperaturen begünstigt ablaufen, stellte dies jedoch kein Beweis für die Richtigkeit des *Wanzlick-Gleichgewichts* dar.^[6] Letztendlich gelang es *Lemal et al.* und *Hahn et al.*, die Existenz des *Wanzlick-Gleichgewichts* nachzuweisen. Durch die Verwendung von benzannelierten Tetraazafulvalenen konnten sie die Bildung von Benzimidazolylienen bei Raumtemperatur ohne Verwendung eines Elektrophils beobachten. Im Falle der kleinen Substituenten Methyl und Ethyl liegt das Gleichgewicht dabei auf der Seite der Dimere, im

Falle der sterisch anspruchsvollen Substituenten Isobutyl und Neopentyl auf der Seite der freien Carbene (*Schema 2*).^[5, 7-9]



R = Me, Et, ^tBu, Neop

Schema 2: Beweis der Existenz des Wanzlick-Gleichgewichts durch die Verwendung von Dibenzotetraazafulvalenen.^[7-8]

Im Jahr 1991 führte die Beobachtung von *Arduengo et al.* – der Synthese eines nukleophilen Carbens – zu einem Umdenkprozess in Bezug auf die Ergebnisse von *Wanzlick*, was zu einer erneuten Überprüfung des postulierten *Wanzlick-Gleichgewichts* führte.^[10] Der Arbeitsgruppe *Arduengo* gelang es, durch die Deprotonierung von 1,3-Di-1-adamantylimidazoliumchlorid mit Natriumhydrid, das erste stabile Diaminocarben zu isolieren und röntgenkristallographisch zu untersuchen.^[11] Durch diese bahnbrechende Entdeckung des ersten *N*-heterocyclischen Carbens (NHCs), bzw. *Arduengo*-Carbens, wurde die Erforschung neuer stickstoffhaltiger Carbene angestoßen. Zu den meist untersuchten und verwendeten Vertretern dieser Klasse zählen dabei unter anderem die NHCs.^[12] Neben dem ersten NHC, einem Imidazol-2-yliden, gelang es *Arduengo et al.* 1995 auch, das erste Imidazolin-2-yliden darzustellen – ein NHC bei welchem das Rückgrat gesättigt vorliegt.^[13] Ein Jahrzehnt später synthetisierte die Arbeitsgruppe um *Bertrand* das erste Pyrrolidinylyden, ein cyclisches Alkyl(amino)carben (cAAC), und erweiterte somit die Substanzklasse der stickstoffhaltigen Carbene.^[14]

Die elektronischen Eigenschaften der cyclischen Carbene sind in *Abbildung 1* schematisch abgebildet. Die *N*-heterocyclischen Carbene besitzen zwei dem Carbenkohlenstoff α -ständige Stickstoffatome. Diese haben aufgrund ihrer Elektronegativität einen negativen induktiven (-I) Effekt (*Abbildung 1, rot*). Hierdurch werden Bindungselektronen der N-C-Bindung zum Stickstoff gezogen, was zu einer induktiven Absenkung und somit zu einer Stabilisierung des σ -Orbitals führt. Zudem besitzen die Stickstoffatome aufgrund ihres freien Elektronenpaares einen mesomeren (+M) Effekt (*Abbildung 1, blau*). Dies führt dazu, dass Elektronendichte in das freie p_{π} -Orbital des Kohlenstoffatoms doniert werden kann, wodurch es zu einer Stabilisierung dieses Orbitals kommt. Die cyclische Natur der NHCs begünstigt ein gewinkeltes Singulett-Carben. Dieser gewinkelte Grundzustand wird in Kombination mit der induktiven

Absenkung des σ -Orbitals und der mesomeren Donation von Elektronendichte in das p_{π} -Orbital zusätzlich stabilisiert (Abbildung 1, links).^[12, 15-16]

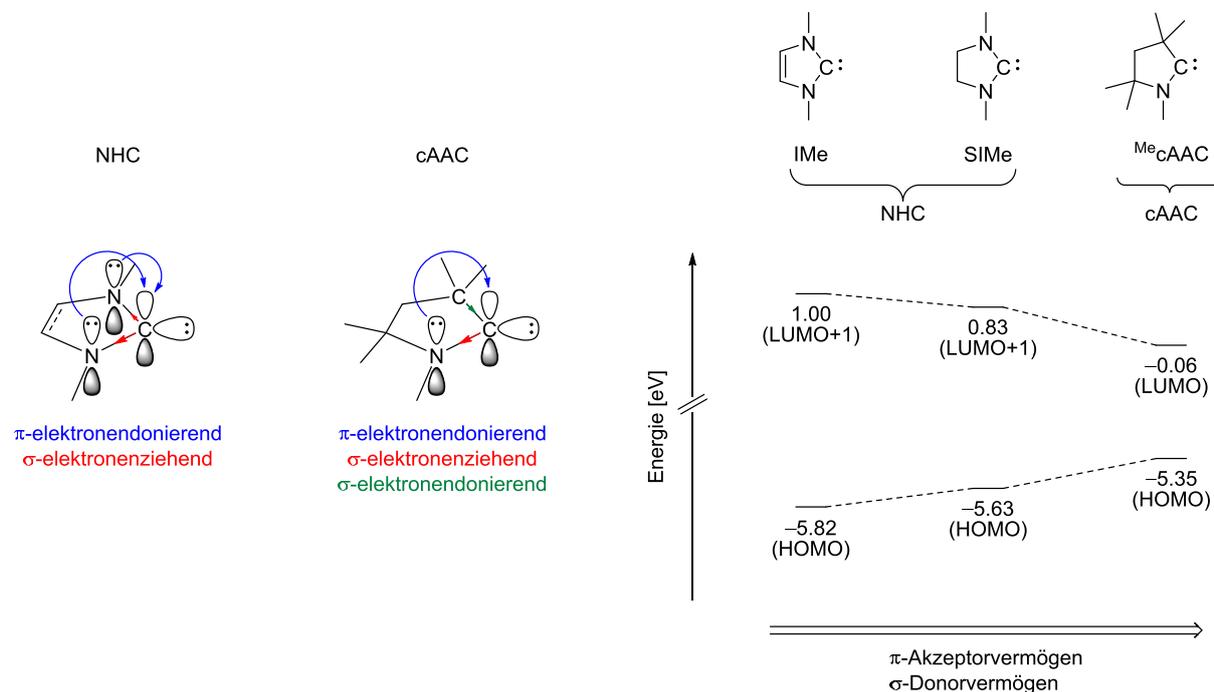


Abbildung 1: links: Veranschaulichung der elektronischen Grundstrukturen der NHCs und cAACs; rechts: Berechnete Energien der HOMO und LUMO bzw. LUMO+1 der NHCs IMe und SIMe sowie $^{Me}cAAC$ auf B3LYP/Def2-TZVPP-Niveau zum Vergleich der NHCs und cAAC nach aufsteigendem π -Akzeptor- und σ -Donorvermögen.^[17]

Durch die beschriebenen elektronischen Eigenschaften stellen ungesättigte NHCs gute σ -Donoren jedoch schlechte π -Akzeptoren dar. Eine Absättigung des Rückgrats führt zu einer Verringerung der Delokalisierung des π -Systems. Dies hat zur Folge, dass die π -Donation der α -Stickstoffatome (+M-Effekt) in das freie p_{π} -Orbital des Kohlenstoffatoms erhöht wird, was das LUMO zusätzlich stabilisiert. Die gesättigten N -heterocyclischen Carbene sind daher bessere π -Akzeptoren als ihre ungesättigten Vertreter. Durch die vermindert elektronenziehende Eigenschaft der α -Stickstoffatome (-I-Effekt) kommt es zudem zu einer Anhebung des HOMOs, weshalb die gesättigten NHCs bessere σ -Donoren als die ungesättigten NHCs darstellen (Abbildung 1, rechts).^[18-19]

Aus dem Austausch eines der α -Stickstoffatome durch ein quaternäres Kohlenstoffatom resultiert eine Absenkung des LUMOs, wodurch die cAAC-Liganden stärkere Elektrophile verglichen mit den NHCs darstellen. Zudem wird durch die Absenz einer zweiten N -C-Bindung weniger Elektronendichte aus dem σ -Orbital abgezogen und durch den +I-Effekt des α -Kohlenstoffs das HOMO weiter angehoben. Folglich sind die cAAC-Liganden stärkere Nukleophile als die NHCs sind. Der Austausch eines Stickstoffatoms durch ein Kohlenstoffatom bewirkt somit eine Verringerung des

Singulett-Triplett-Abstandes bzw. des HOMO-LUMO-Abstandes, wodurch die cAAC-Liganden im Vergleich zu den NHCs sowohl als stärkere σ -Donoren als auch als stärkere π -Akzeptoren fungieren. Der Vergleich der Lage der relevanten Grenzorbitale ist in *Abbildung 1 (rechts)* veranschaulicht. [12, 15, 17-18]

Eine Beschreibung von Molekülen gemäß *Gilbert Newton Lewis* aus dem Jahr 1923 besagt, dass ein Molekül Elektronenpaare akzeptieren (Lewis-Säure) oder donieren (Lewis-Base) kann.^[20] Die Kombination aus einer Lewis-Säure, beispielsweise Gruppe 13-Verbindungen mit einem freien p-Orbital, und einer Lewis-Base, beispielsweise Gruppe 15-Verbindungen mit einem freien Elektronenpaar, ergibt somit ein Lewis-Säure-Base-Paar. Da sowohl NHCs als auch cAACs, wie in *Abbildung 1 (links)* zu sehen ist, ein freies Elektronenpaar in einem sp^2 -Hybridorbital besitzen und dazu ein unbesetztes p-Orbital aufweisen, können ihnen sowohl Lewis-saure als auch Lewis-basische Eigenschaften zugeschrieben werden.^[21] Zur Beschreibung der Bindungssituation in Carben-Übergangsmetallkomplexen kann daher das *Dewar-Chatt-Duncanson-Modell* angewendet werden, das in den 1950er Jahren für Olefin-Metall- π -Komplexe entwickelt wurde. Dieses Donor-Akzeptor-Modell besagt, dass die Bindung durch Beiträge beider Bindungspartner – dem Metall und dem Liganden – geknüpft wird.^[22-25]

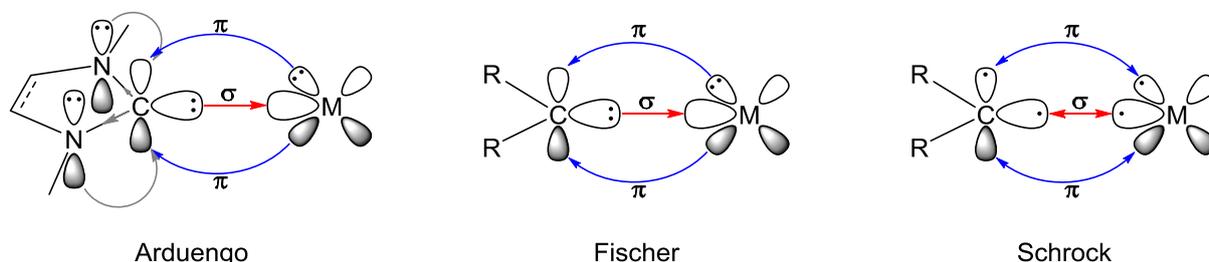


Abbildung 2: Schematische Darstellung von Arduengo-, Fischer- und Schrock-Carben-Komplexen gemäß dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell.^[26]

Im Bereich der Carbenkomplexe mit Übergangsmetallen können die Carbenliganden größtenteils in drei Gruppen eingeteilt werden. In *Abbildung 2* sind daher die *Dewar-Chatt-Duncanson-Modelle* von Arduengo-, Fischer- und Schrock-Carben-Komplexen schematisch dargestellt.^[26]

Die σ -Hinbindung (*Abbildung 2, rot*) erfolgt hierbei aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in ein unbesetztes d-Orbital des Metallatoms mit passender Symmetrie, während das Metallatom aus einem besetzten d-Orbital gleichzeitig eine π -Rückbindung durch das Transferieren (Donieren) von Elektronendichte in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des Liganden ausbildet (*Abbildung 2, blau*).

Aufgrund des Ladungstransfers vom Liganden zum Metallatom (σ -Hinbindung) in Kombination mit dem Ladungstransfer vom Metallatom zum Liganden (π -Rückbindung) kann von einem Bindungssynergismus gesprochen werden. Dieser führt zu einer Verstärkung der Bindung, wodurch theoretisch eine M-L-Doppelbindung ausgebildet wird.^[21, 25] Im Falle des Metallzentralatoms sind hierbei, wie beschrieben, in den meisten Fällen die d-Orbitale beteiligt. Die Molekülorbitale der Liganden können dagegen variieren. So wird die π -Rückbindung beispielsweise im Falle von Olefinen oder CO durch ein antibindendes π^* -Orbital aufgenommen, im Falle von Phosphanen oder Diwasserstoff (H_2) dagegen in ein antibindendes σ^* -Orbital der P-R- bzw. der H-H-Bindung.^[27-30]

Schrock-Carbene stellen Triplett-Carbene dar und besitzen ein nukleophiles Zentrum und liegen lediglich in Komplexen und nicht als freie Liganden vor.^[25] Die Bindungssituation in diesen Übergangsmetallkomplexen kann als eine Art kovalente Bindung zwischen dem Triplett-Carben und einem Triplett-Metallfragment angesehen werden (*Abbildung 2, rechts*). Da hierbei keine Donor-Akzeptor-Interaktionen zwischen dem Metall und dem Carben beschrieben werden, trifft die Bezeichnung von Schrock-Carbenen als Alkylidene ebenfalls zu.^[25] Schrock-Carben Komplexe werden daher z. B. als Alkylierungsreagenzien wie in der *Tebbe-Methylierung* oder in der Olefinmetathese durch die Verwendung von *Grubbs I-Katalysatoren* eingesetzt.^[31-33] Fischer-Carbene besitzen dagegen ein elektrophiles Carbenkohlenstoffatom und liegen als Singulett-Carben vor. Auch sie existieren ausschließlich in Komplexen und nicht als freie Liganden. Zudem können Fischer-Carbene gut durch das Donor-Akzeptor-Modell beschrieben werden. Ihr Anwendungsgebiet ist breit gefächert und beinhaltet z. B. Cycloadditionen, Benzannellierungen oder auch katalytische Carben-Transfer-Reaktionen.^[25, 34-35] Bei den Arduengo-Carbenen handelt es sich um eine Unterklasse der Fischer-Carbene und somit liegen diese ebenfalls als Singulett-Carbene vor. Im Vergleich zu den Fischer-Carbenen benötigen sie jedoch ein geringeres Maß an π -Rückbindung zur Stabilisierung und können zudem als freie Carbene vorliegen.^[25-26] Die cyclischen Alkyl(amino)carbene können ebenfalls in die Rubrik der Arduengo-Carbene, und somit der Fischer-Carbene, eingeordnet werden. Aufgrund der besseren σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeit kommt es im Vergleich zu NHCs zu einer stärkeren Ausprägung der σ -Hin- und π -Rückbindung, woraus stabilere Metallkomplexe resultieren. NHCs wie auch cAACs finden dadurch zum Beispiel in der Homogenkatalyse und zur Stabilisierung niedervalenter Übergangsmetallkomplexe Anwendung (*Abbildung 3*).^[21, 36]

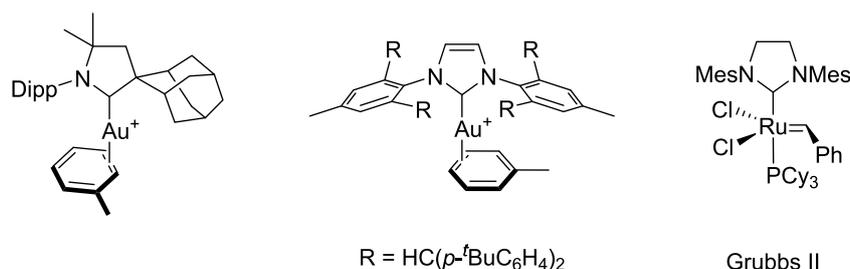


Abbildung 3: Beispiele für Arduengo-Carben-Komplexe; **links** und **Mitte:** Stabilisierung niedervalenter Übergangsmetallkomplexe; **rechts:** Anwendung in der Homogenkatalyse als Bestandteil des Grubbs II-Katalysators.^[36]

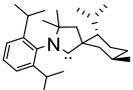
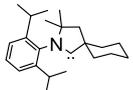
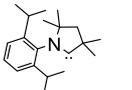
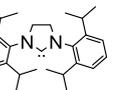
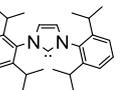
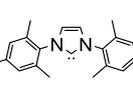
Die in *Abbildung 3* dargestellten Gold(I)-Komplexe stellen Übergangsmetallkomplexe mit einem Carbenliganden dar. Weitaus häufiger finden sich in der Übergangsmetallchemie jedoch Komplexe aus einem Zentralatom mit mehreren Liganden. Da die Metall-Ligand-Bindung gemäß des *Dewar-Chatt-Duncanson-Modells* aus einer σ -Hin- und π -Rückbindung besteht, konkurrieren die Liganden um die freien Orbitale bzw. um die Elektronendichte des Zentralatoms. Da, wie im Falle des *Grubbs II*-Katalysators, die Liganden unterschiedliche elektronische Eigenschaften aufweisen, sind die jeweiligen M-L-Bindungen unterschiedlich stark ausgeprägt. Der NHC-Ligand bildet hierbei aufgrund der besseren σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeit eine stärkere Bindung zum Metallatom aus als der Phosphanligand. Folglich dissoziiert der Phosphanligand bei der Bildung des für die Olefinmetathese essenziellen katalytisch aktiven intermediären Komplexes $[\text{NHC}(\text{Cl}_2)\text{Ru}=\text{CHPh}]$.^[33]

Um einen Anhaltspunkt für die elektronenschiebenden und elektronenziehenden Eigenschaften der Liganden zu erhalten, entwickelte *Chadwick Tolman* eine Möglichkeit, diese zu erfassen und zu katalogisieren.^[21] Basierend auf den Untersuchungen von Metallcarbonylderivaten mit Phosphanen als co-Liganden von *Strohmeier* und *Müller* untersuchte *Tolman* im Jahr 1970 die Donor-Akzeptor-Eigenschaften zahlreicher Phosphanliganden mit zwei Valenzelektronen durch die Messung der A_1 -Carbonyl-Streckschwingung von Komplexen der Formel $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ (L = Phosphan) in Dichlormethan.^[37-38] Mithilfe von Infrarot-Spektroskopie ist es möglich, die auf Veränderungen der elektronischen Umgebung sehr empfindlichen A_1 -CO-Streckschwingungen präzise zu erfassen. Gemäß des *Dewar-Chatt-Duncanson-Modells* verschiebt ein Ligand sowohl Elektronendichte auf das Metallatom als auch in das π^* -Orbital der gebundenen Carbonylliganden aufgrund deren π -Akzeptorfähigkeit. Je höher hierbei das Maß an Elektronendonation des koordinierenden Liganden im $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$, desto stärker ausgebildet ist die π -Rückbindung der M-CO-Fragmente, was zu

einer Reduzierung der C≡O-Bindungsordnung führt. Im freien CO liegt die A₁-Carbonyl-Streckschwingung bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$. Durch die Stärkung der M–CO-Rückbindung und der einhergehenden Schwächung der CO-Bindung liegen die gemessenen A₁-Streckschwingungsfrequenzen bei geringeren Wellenzahlen.^[21, 38] Anzumerken ist im Falle der hierbei beschriebenen *Tolman electronic parameter* (TEP), dass aufgrund der synergistischen Effekte von σ -Hin- und π -Rückbindung lediglich die Gesamtelektronendichte am Metallatom widerspiegelt wird. Es kann daher keine genaue Information über die σ -Donorstärke der Phosphanliganden oder den Beitrag der π -Rückbindung gegeben werden. Da die Nickelkomplexe eine hohe Toxizität aufweisen, wurde die Untersuchung der CO-Streckschwingungen auf weniger toxische Metallkomplexe, wie z. B. $[\text{M}(\text{L})(\text{CO})_2\text{Cl}]$ (M = Rh, Ir), ausgeweitet.^[21, 39-41] Angesichts der Tatsache, dass neben den elektronischen Eigenschaften der Liganden auch der sterische Anspruch eine Auswirkung auf die Metallkomplexe ausübt, wurde anhand von Phosphanliganden zudem der sogenannte *Tolman cone angle* (TCA) erarbeitet.^[42-44]

Aufbauend auf diese Forschung wurde der sterische Anspruch von NHCs im Jahr 1999 von *Nolan et al.* basierend auf röntgenkristallographischen Daten in einem ähnlichen Modell untersucht und im Jahr 2010 von derselben Arbeitsgruppe das sogenannte *buried volume* (%V_{Bur}) für Phosphan- und NHC-Liganden beschrieben.^[45-46] Im Jahr 2017 verglich die Arbeitsgruppe *Radius* die elektronischen und sterischen Eigenschaften von cyclischen Alkyl(amino)carbenen mit denen der N-heterocyclischen Carbene (*Tabelle 1*).^[36]

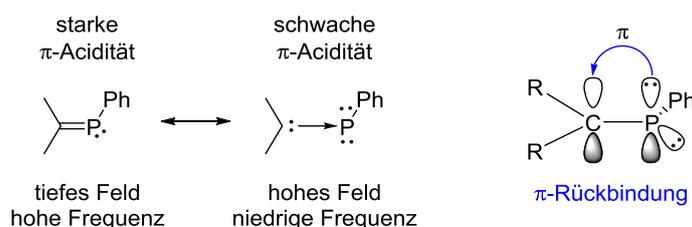
Tabelle 1: Vergleich der elektronischen und sterischen Eigenschaften von NHCs und cAACs.^[36]

						
Verbindung	MenthylcAAC	CycAAC	MecAAC	SIDip	IDip	IMes
TEP [cm⁻¹]	2042	2046	2046	2052	2052	2050
%V_{Bur}	42	38	38	30	29	26

Es konnte herausgefunden werden, dass die TEP-Werte der Nickelverbindungen, die cAAC-Liganden tragen, Wellenzahlen bei $\tilde{\nu} = 2042$ bis 2046 cm^{-1} aufweisen. Die Nickelverbindungen, die NHC-Liganden tragen, weisen dagegen leicht höhere Wellenzahlen bei $\tilde{\nu} = 2050$ bis 2052 cm^{-1} auf. Dies deutet auf eine höhere Elektronendichte am Nickelatom in den cAAC-Komplexen und dadurch auf eine stärkere

Donation der cAAC-Liganden im Vergleich zu den NHC-Liganden hin. Zudem konnte anhand der Daten beschrieben werden, dass cAACs im Vergleich zu den NHCs einen größeren sterischen Anspruch haben ($\%V_{\text{Bur}}(\text{cAAC})$: 38 bis 42; $\%V_{\text{Bur}}(\text{NHC})$: 26 bis 30). Es sei jedoch angemerkt, dass die verwendete Software zur Ermittlung der *buried volume* für NHCs ausgelegt ist und damit den Wert des verdeckten Volumens der cAAC-Liganden überschätzt.^[36]

Um einen genaueren Einblick in die π -Akzeptorfähigkeit der Liganden zu erhalten und so in Kombination mit den TEP die σ -Donorfähigkeit besser abschätzen zu können, untersuchten *Bertrand et al.* im Jahr 2013 die ^{31}P -NMR-Verschiebungen von Carben-Phosphiniden-Addukten als Indikator für die π -Akzeptorfähigkeit von Carbenen. Diese beruhen auf den zwei Extrema der kanonischen, in *Schema 3* abgebildeten, Strukturen, die einem typischen Phosphaalken mit einer formalen P–C-Doppelbindung sowie einem Carben-Phosphiniden-Addukt mit einer dativen C–P-Bindung entsprechen.^[47]



Schema 3: Extrema der kanonischen Strukturen sowie die Bindungsbeschreibung von Carben-Phosphiniden-Addukten.^[47]

Die in *Schema 3* abgebildete Phosphaalkenstruktur bewirkt im ^{31}P -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung bei hohen Frequenzen, wohingegen die Struktur des Carben-Phosphiniden-Addukts durch die beiden freien Elektronenpaare eine chemische Verschiebung bei niedrigen Frequenzen bewirkt. Auf diese Weise konnte herausgefunden werden, dass cAACs einen ^{31}P -NMR-Verschiebungsbereich von $\delta(^{31}\text{P}) = 56$ bis 69 ppm besitzen, gesättigte NHCs um $\delta(^{31}\text{P}) = -10$ ppm und ungesättigte NHCs bei $\delta(^{31}\text{P}) = -18$ bis -23 ppm, was auf einen starken Unterschied des π -Akzeptorvermögens der Carbene hinweist.^[47-49] Vergleichbare Ergebnisse konnten von *Ganter et al.* durch ^{77}Se -NMR-spektroskopische Experimente erhalten werden, welche auf einem analogen Prinzip zu den ^{31}P -NMR-Experimenten beruhen.^[50] Im Jahr 2016 beschrieben *Roesky et al.* eine Methode zur Einschätzung der Anteile von π -Rückbindung und σ -Donation in Element/Metall-cAAC-Verbindungen *via* ^{15}N -NMR-Spektroskopie (*Abbildung 4*). Dieser Ansatz beruht jedoch auf der Variation der Hauptgruppenelemente (E) bzw. der Metalle (M) bei gleichbleibendem Carben (cAAC), weshalb kein Vergleich zwischen den

elektronischen Eigenschaften der Carbenklassen, sondern lediglich zwischen den Eigenschaften von E bzw. M gezogen werden kann.^[49, 51-52]

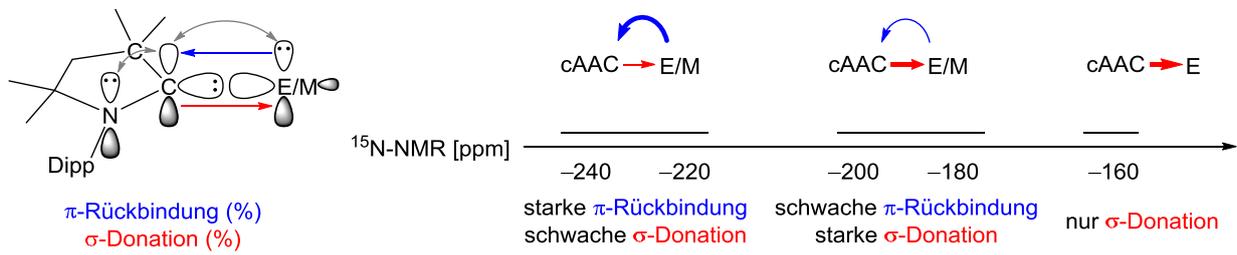


Abbildung 4: links: σ -Donation (rot) des cAACs und π -Rückbindung (blau) von E/M; rechts: Ermittlung der Anteile mittels ¹⁵N-NMR-Spektroskopie.^[49, 51-52]

2 Elektronenpräzise B–B-Einfachbindungen

Die Möglichkeiten zum Aufbau bzw. Knüpfen von C–C-Bindungen sind nahezu unbegrenzt und gut kontrollierbar. Der Aufbau von B–B-Bindungen erweist sich indes als weitaus komplexer. Aufgrund der hohen B–B-Bindungsenthalpie, die der des Kohlenstoffs recht nahe ist (B–B: $D_0 = 293$ kJ/mol; C–C: $D_0 = 345$ kJ/mol), ist eine B–B-Bindung in Bezug auf eine Bindungsspaltung thermodynamisch relativ stabil. Die Boratome besitzen jedoch eine hohe Affinität zur Ausbildung von Bindungen mit Sauerstoff-, Stickstoff- oder Kohlenstoffatomen, wodurch B–B-Bindungen weniger bevorzugt ausgebildet werden. Ein weiterer Aspekt, weshalb die Anzahl der C–C-Bindungen weitaus verbreiteter ist als die der B–B-Bindungen, ist, dass es sich bei Bor um ein Element der Gruppe 13 handelt. Dies bedeutet, dass es bei vier Valenzorbitalen drei Valenzelektronen besitzt. Durch eine Ausbildung von B–B-Bindungen besitzen die Boratome jeweils ein freies p-Orbital, welches einen guten Angriffspunkt für Nucleophile bietet, was zu einer gewissen kinetischen Instabilität führt. Diese freien p-Orbitale können jedoch auch von π -Donoren besetzt und die Verbindungen damit stabilisiert werden, was im Verlauf dieses Abschnitts näher beschrieben wird.^[53] Der herrschende Elektronenmangel der Borverbindungen ist z. B. ausschlaggebend für die Dimerisierung von BH_3 zum stabileren Diboran(6) (B_2H_6), bei welcher es zur sp^3 -Hybridisierung der Boratome sowie zu einer Verbrückung von Wasserstoffatomen kommt. Es werden somit häufig nicht elektronenpräzise $2e3c$ -Bindungen ausgebildet.^[54] Die Meilensteine der Entwicklung von elektronenpräzisen B–B-Einfachbindungen sind in *Abbildung 5* als Zeitstrahl zusammengefasst.

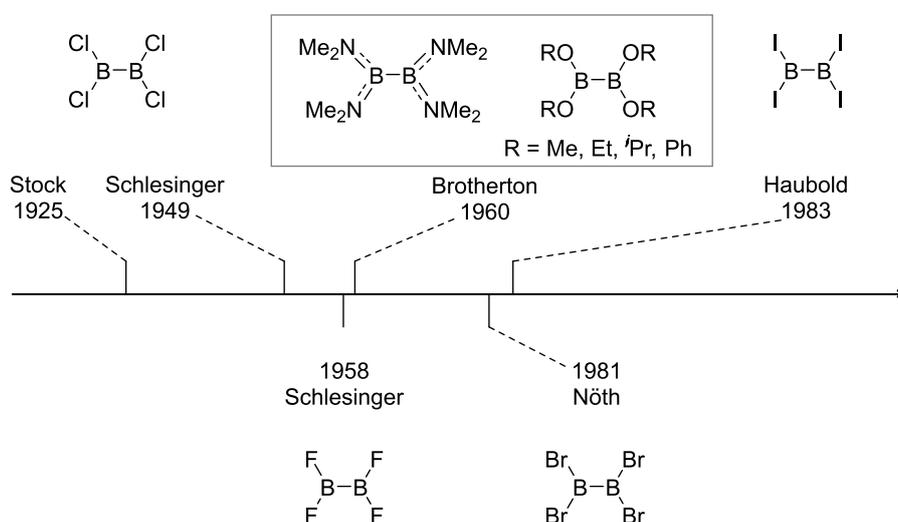


Abbildung 5: Meilensteine der Entwicklung von elektronenpräzisen B–B-Einfachbindungen.^[55-61]

Im Jahr 1925 gelang es *Stock*, Tetrachlordiboran(4) durch die Reduktion von BCl_3 zwischen einer Zn-Anode und einer Al-Kathode darzustellen und so den Weg für die B–B-Chemie zu ebnen.^[55] Der Arbeitsgruppe um *Schlesinger* gelang es 1949, diese Synthese zu verbessern sowie im Jahr 1958 Tetrafluordiboran(4) darzustellen.^[56-57, 62] Zwei Jahre später berichtete *Brotherton* über die reduktive Diamino(halogen)boran-Kupplung. Hierbei wurden Bis(dimethylamino)(brom)- bzw. -(chlor)borane mithilfe von Natrium zu Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) reduziert, was als erste nasschemische Darstellung von Diboranen(4) gilt. Durch die Umsetzung des Tetrakis(dimethylamino)diborans(4) mit Aminen, Amiden und Alkoholen war es zudem möglich, weitere Tetraaminodiborane(4) sowie Tetraalkoxydiborane(4) darzustellen.^[58-59] Diese Entdeckungen waren ein wichtiger Schritt in der Borchemie, da sie die Synthese weiterer Tetraalkoxyborane(4), wie z. B. dem Bis(pinacolato)diboran(4) oder Bis(catecholato)diboran(4), inspirierten. Letztere führten mitunter zu einem starken Anstieg der Publikationen in der Chemie von Diboranen(4). Zudem spielen sie bis heute in großtechnischen Anwendungen eine tragende Rolle, wie z. B. der *Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung*, wofür *Suzuki*, neben *Heck* und *Negishi*, im Jahr 2010 einen Nobelpreis erhielt.^[63-64] Im Rahmen der von *Brotherton* erhaltenen Verbindungen kann zudem die anfangs erwähnte Stabilisierung von B–B-Bindungen durch π -Donoren verdeutlicht werden. Die Verwendung von π -donierenden Liganden wie NR_2 oder OR ermöglicht die Ausbildung von klassischen B–B-Einfachbindungssystemen, die sogar stabil genug sind, um an Luft gelagert und gehandhabt werden zu können.^[63] Zur Vervollständigung der Tetrahalogendiborane(4) gelang den Arbeitsgruppen *Nöth* und *Haubold* in den 1980er Jahren die Synthese der verbleibenden Tetrahalogendiborane(4) B_2Br_4 und B_2I_4 .^[60-61]

3 B-B-Mehrfachbindungen

Die für die nachfolgenden Unterkapitel relevanten Meilensteine der Entwicklung der B-B-Mehrfachbindungen sind in *Abbildung 6* als Zeitstrahl zusammengefasst, welcher in den folgenden Unterkapiteln näher erläutert wird.

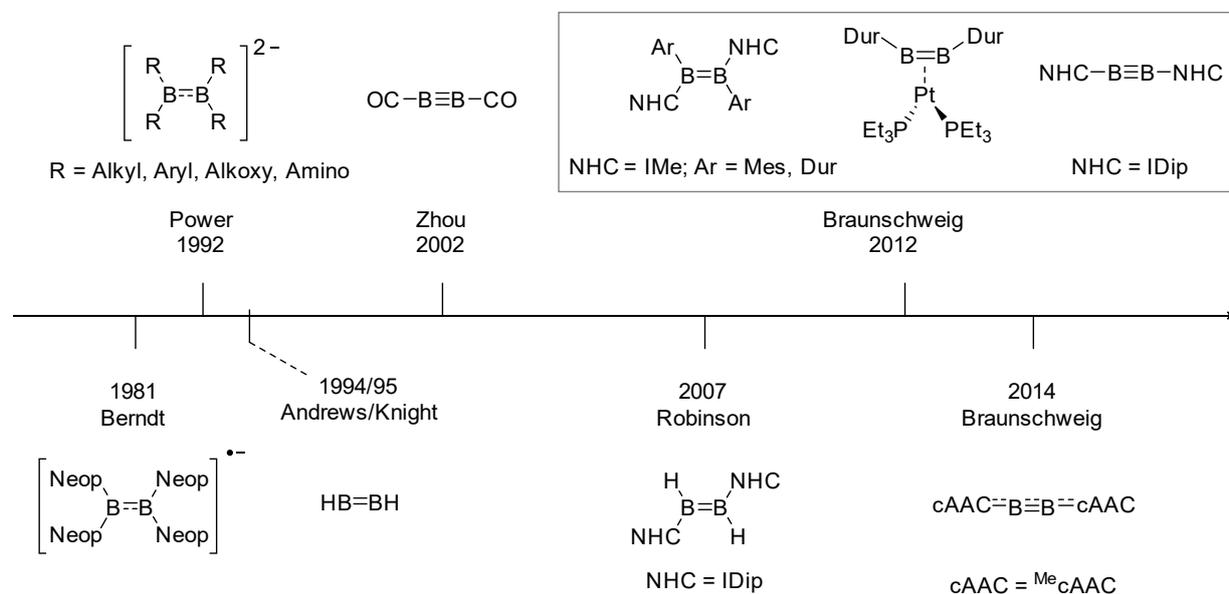


Abbildung 6: Meilensteine der Entwicklung der B-B-Mehrfachbindungen.^[65-76]

3.1 B-B-Doppelbindungen

Im Gegensatz zur Erforschung der B-B-Einfachbindungen benötigte es nach der Darstellung des B_2Cl_4 mehr als ein halbes Jahrhundert, bis die ersten Schritte auf dem Weg zur B-B-Mehrfachbindungschemie gemacht wurden. Ein Diboran(4) in D_{2h} -Symmetrie weist dasselbe MO-Schema wie Ethen auf, besitzt jedoch zwei Elektronen weniger und daher ein leeres, bindendes p_z -Orbital mit π -Symmetrie. Eine Besetzung dieses Orbitals zu einer Erhöhung der B-B-Bindungsordnung war daher seit langem ein Bestreben in der Forschung (*Abbildung 7, links*). Im Jahr 1981 gelang *Berndt et al.* ein erster experimenteller Beweis für die Besetzung dieses p_z -Orbitals. Durch die Reduktion von Tetraneopentylidiboran(4) gelang es ihnen, das abgeleitete Radikal anion zu isolieren, dieses EPR-spektroskopisch zu untersuchen und mit dem isoelektronischen Tetraneopentylethylen Radikalkation zu vergleichen (*Abbildung 7, links, rot*).^[65] Im selben Jahr konnten *Berndt et al.* weitere Radikal anionen von Organoboranen – $[B_2Neop_2^tBu_2]^{-\bullet}$ und $[B_2OMe_2^tBu_2]^{-\bullet}$ – synthetisieren. Dessen verwandte Radikal anionen $[B_2Mes_3Ph]^{-\bullet}$ und $[B_2OMe_2Mes_2]^{-\bullet}$ konnten von der Arbeitsgruppe um *Power* in den Jahren 1996 und 1997 kristallographisch nachgewiesen werden.^[77-79] Im

Jahr 1988 prognostizierten *Schleyer* und *Kaufmann* basierend auf quantenchemischen Rechnungen die Existenz eines thermodynamisch stabilen Diborat(4)-Dianions.^[80] Bereits vier, respektive elf Jahre später gelang es den Arbeitsgruppen um *Power* und *Nöth*, derartige Verbindungen darzustellen, zu isolieren und zu untersuchen. Die vollständige Besetzung des p_z -Orbitals führte, wie erwartet, zu einer Erhöhung der B-B-Bindungsordnung und der damit einhergehenden Verkürzung der B-B-Bindung (*Abbildung 7, links, rot und blau*).^[53, 66-69, 81]

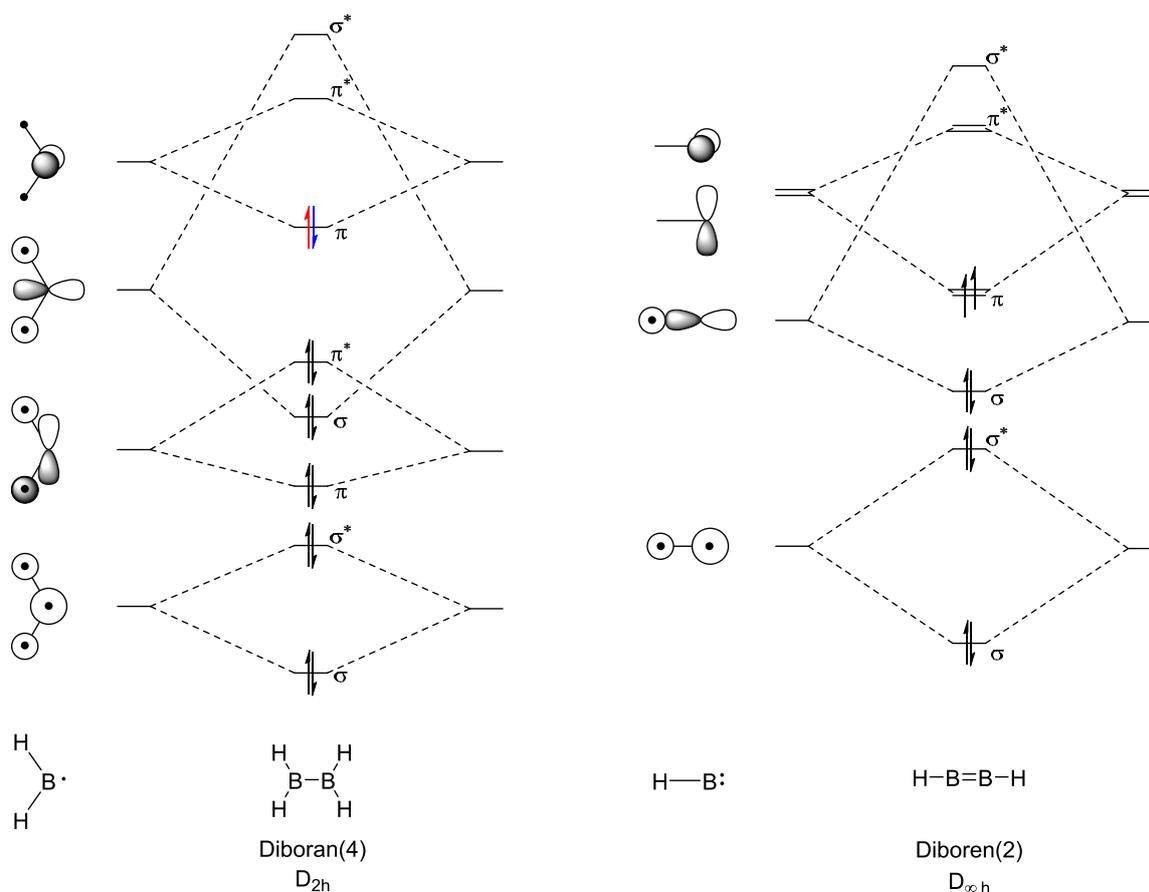


Abbildung 7: MO-Schemata von Diboran(4) in D_{2h} -Symmetrie (*links*) und Diboren(2) in $D_{\infty h}$ -Symmetrie (*rechts*).^[53]

Während das Diboran(4), wie oben ausgeführt, als Ethylen mit zwei fehlenden Elektronen beschrieben werden kann, handelt es sich bei einem Diboren(2) in Ermangelung zweier Elektronen um ein Acetylen mit zwei entarteten SOMO- π -Orbitalen (*Abbildung 7, rechts*). Der Arbeitsgruppe um *Knight* gelang im Jahr 1995 die erste experimentelle Charakterisierung eines solchen linearen, neutralen $\text{HB}=\text{BH}$ -Moleküls in Neon- und Argon-Matrices durch EPR-Spektroskopie. Diese Entdeckungen bestätigten die ein Jahr zuvor von *Andrews* und *Tague Jr.* beschriebenen ersten Beobachtungen dieser Verbindung. In den Experimenten von *Andrews* und *Tague Jr.*, bei denen Puls laser- verdampfte Boratome mit Wasserstoff zur Reaktion gebracht wurden, konnte unter

anderem HB=BH als Produkt mittels IR-Spektroskopie gefunden werden. Anhand quantenchemischer Rechnungen wurde die niedrigste Energie der Verbindung in einem Triplett-Grundzustand beschrieben, wie durch die zuvor aufgeführte Analogie zum Acetylen illustriert (*Abbildung 7, rechts*).^[53, 70-71]

Ein Jahrzehnt später gelang *Robinson et al.* die Darstellung des ersten isolierbaren Diborens(2) als zweifach Basen-stabilisiertes Dihydrodiboren ($H_2B_2L_2$). Durch die Reduktion des IDip- BBr_3 -Addukts mit Kaliumgraphit konnte ein Produktgemisch aus dem zweifach Basen-stabilisierten Tetrahydrodiboran(4) und dem zweifach Basen-stabilisierten Dihydrodiboren(2) erhalten werden (*Abbildung 8, links*). Die an die Boratome gebundenen Wasserstoffe stammen hierbei vermutlich von einer radikalischen Wasserstoffabstraktion aus dem etherischen Lösungsmittel durch die Präsenz von Alkalimetallen.^[73]

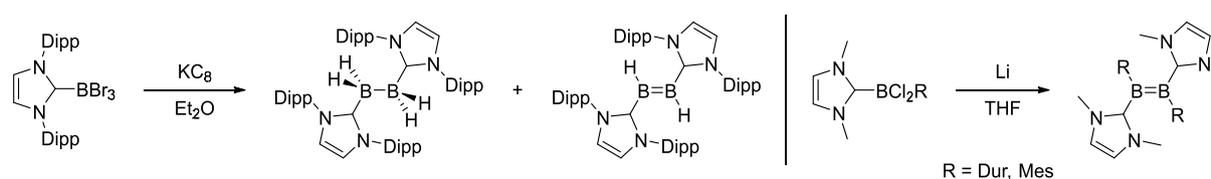


Abbildung 8: *links:* Erste Isolation eines zweifach Basen-stabilisierten Diborens(2) durch *Robinson et al.*; *rechts:* Selektive Darstellung von zweifach Basen-stabilisierten Diborenen(2) durch *Braunschweig et al.*^[73, 82]

Anhand dieser Entdeckung wird die in den vorherigen Kapiteln beschriebene Fähigkeit zur Stabilisierung von Lewis-Basen mittels π -Donation abermals verdeutlicht. Der Elektronenmangel der Boratome im HB=BH ermöglicht den Lewis-basischen Liganden die Möglichkeit zur Komplexbildung.^[73]

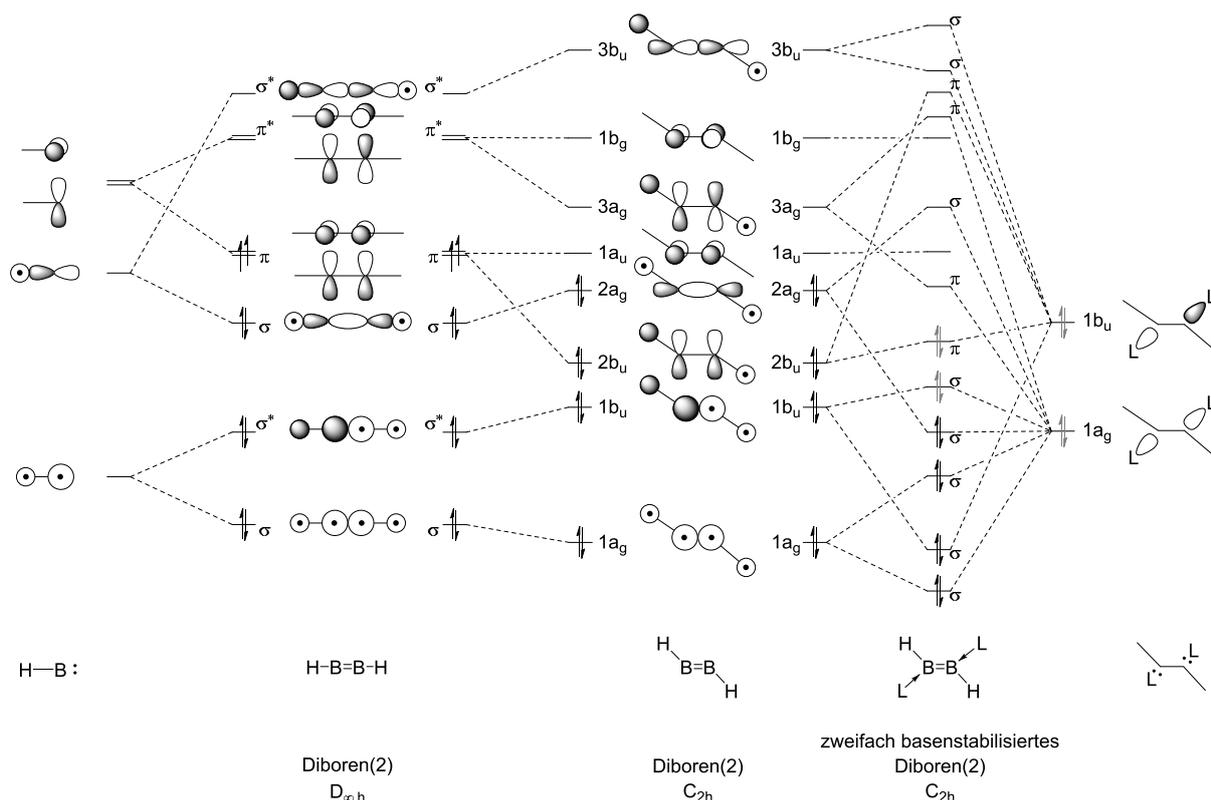


Abbildung 9: Molekülorbitalschema des zweifach Basen-stabilisierten Diborens(2) ($\text{H}_2\text{B}_2\text{L}_2$) in C_{2h} -Symmetrie nach Symmetrierniedrigung des linearen Diborens(2) und der Linearkombination mit den Orbitalen der Liganden.^[83]

Die Koordination der Lewis-Basen führt zu einer Symmetrierniedrigung von $D_{\infty h}$ zu C_{2h} , wodurch die energetische Entartung der Molekülorbitale aufgehoben wird. Aus der Linearkombination von Gruppenorbitalen passender Symmetrie des B_2H_2 -Fragments und den Orbitalen der Donorliganden kommt es durch die Besetzung des HOMO-1 in σ -Symmetrie sowie des HOMO in π -Symmetrie mit den zusätzlichen Elektronen der Lewis-Basen zu einer formalen Bindungsordnung von zwei (Abbildung 9).^[83] Der erste rationale, hochselektive Zugang zu neutralen Basen-stabilisierten Diborenen konnte durch die Arbeitsgruppe um *Braunschweig* im Jahr 2012 ermöglicht werden. Durch die reduktive Kupplung von $\text{IME-BCl}_2\text{R}$ -Addukten ($\text{R} = \text{Mes}, \text{Dur}$) mit Lithium konnten entsprechende Basen-stabilisierte Diborene in Ausbeuten von bis zu 94% realisiert werden (Abbildung 8, rechts). Durch die Wahl der geeigneten Ligandensphären konnten so die von *Robinson et al.* beobachtete Wasserstoffabstraktion und anderen Nebenreaktionen, wie die C-H-Aktivierung, vermieden werden. Zudem konnte die B-B-Doppelbindung der erhaltenen Diborene experimentell durch NMR- und UV/Vis-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse sowie mittels quantenchemischer Berechnungen eindeutig belegt werden.^[82] Im selben Jahr gelang es *Braunschweig et al.*, einen basenfreien Platin-stabilisierten π -Diboren(2)-Komplex darzustellen. Dieser weist einen

Triplett-Grundzustand auf und lässt sich somit mit dem HB=BH von *Knight* vergleichen. Durch die Koordination an das Platin kann das Diboren(2) eine π -Rückbindung der Elektronendichte des Platins in ein π -Orbital ausbilden, wodurch die B-B-Bindung gestärkt wird. Zudem liegt das DurB=BDur durch die Koordination gewinkelt vor, was zu einer weiteren Stabilisierung gemäß *Abbildung 9* führt.^[75, 83] In den darauffolgenden Jahren konnte die Arbeitsgruppe zudem Thienyl- und Furanyl-substituierte Diborene(2) darstellen. Diese weisen im Gegensatz zu den Aryl-substituierten Diborenen(2) eine coplanare Anordnung der Substituenten zur zentralen B_2 -Einheit auf und zeigen so eine π -Konjugation.^[84-85]

3.2 B-B-Dreifachbindungen

Die sogenannte Doppelbindungsregel besagt, dass es Elementen der 3. Periode vermeintlich nicht möglich ist, stabile Mehrfachbindungen auszubilden. Die Bindungsordnung zwischen zwei p-Block-Hauptgruppenelementen sollte daher immer niedriger sein als die Anzahl der Valenzelektronen des Elements.^[72, 86] Für Elemente der Gruppe 13 bedeutet dies, dass die Ausbildung einer Dreifachbindung höchst unwahrscheinlich ist. Seit den 1990er Jahren wird diese grundsätzlich anerkannte Regel jedoch zunehmend auf die Probe gestellt, da es unter anderem den Arbeitsgruppen um *West, Robinson* und *Power* gelang, Mehrfachbindungssysteme für die höheren Homologe der Gruppen 13 und 14 zu synthetisieren.^[87-95] Nachdem die erste neutrale B-B-Mehrfachverbindung (HB=BH), wie bereits beschrieben, im Jahr 1995 experimentell beobachtet wurde, gelang *Zhou et al.* im Jahr 2002 der erste Beweis für eine B-B-Dreifachbindung. Ähnlich wie bei den Experimenten von *Andrews et al.* im Jahr 1994 konnte die Arbeitsgruppe um *Zhou* das Molekül OC-B≡B-CO durch das Laserverdampfen von Boratomen in einer CO-Atmosphäre in einer Argonmatrix bei 8 K darstellen und *via* Infrarotspektroskopie nachweisen. Zudem ergaben verschiedene Rechnungen sehr kurze B-B-Bindungslängen von 1.453 bis 1.519 Å, die kürzer ausfielen als die bis dahin erhaltenen experimentellen Bindungslängen von B-B-Doppelbindungen (1.57 bis 1.59 Å).^[70, 72] Die Arbeitsgruppe um *Li* berichtete sechs Jahre später von der Erzeugung eines dianionischen OB-B≡B-BO-Moleküls in der Gasphase, welches durch Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen wurde. Quantenchemische Berechnungen der Verbindung ergaben für die zentrale B≡B-Einheit B-B-Bindungslängen von 1.455 bis 1.504 Å.^[53, 96] Diese experimentellen Beobachtungen von Verbindungen mit einer B-B-Dreifachbindung wurden durch diverse theoretische Arbeiten verschiedener Arbeitsgruppen begleitet.^[97-103]

Die Arbeitsgruppen um *Jones* und *Frenking* berechneten hierbei unter anderem die relevanten Zustände für E₂-Moleküle (E = B bis In). Für das B₂-Molekül wurden dabei die in *Abbildung 10* abgebildeten Orbitalschemata beschrieben. Es wurde davon ausgegangen, dass der elektronische Referenzzustand für das B₂-Fragment von NHC-B≡B-NHC durch den dritten angeregten Zustand (3)¹Σ_g⁺ beschrieben wird (*Abbildung 10, Mitte*). Der ligandfreie Triplett-Grundzustand von B₂ X³Σ_g⁻ besitzt zwei doppelt besetzte bindende Orbitale (*Abbildung 10, links, blau*), jedoch auch ein besetztes antibindendes Orbital (*Abbildung 10, links, rot*). Dies ergibt eine Bindungsordnung von

eins und daher eine Einfachbindung. Durch die Anregung der Elektronen des antibindenden σ^* -Orbitals in die bindenden π -Orbitale ergibt sich eine Dreifachbindung (Abbildung 10, Mitte, blau).^[101-103] Durch die Besetzung des tiefliegenden leeren σ -Orbitals im dritten angeregten Zustand $(3)^1\Sigma_g^+$ sowie dem leeren σ^* -Orbital durch vier Elektronen von donierenden Liganden wird das NHC-B \equiv B-NHC stabilisiert (Abbildung 10, rechts, grün).^[83]

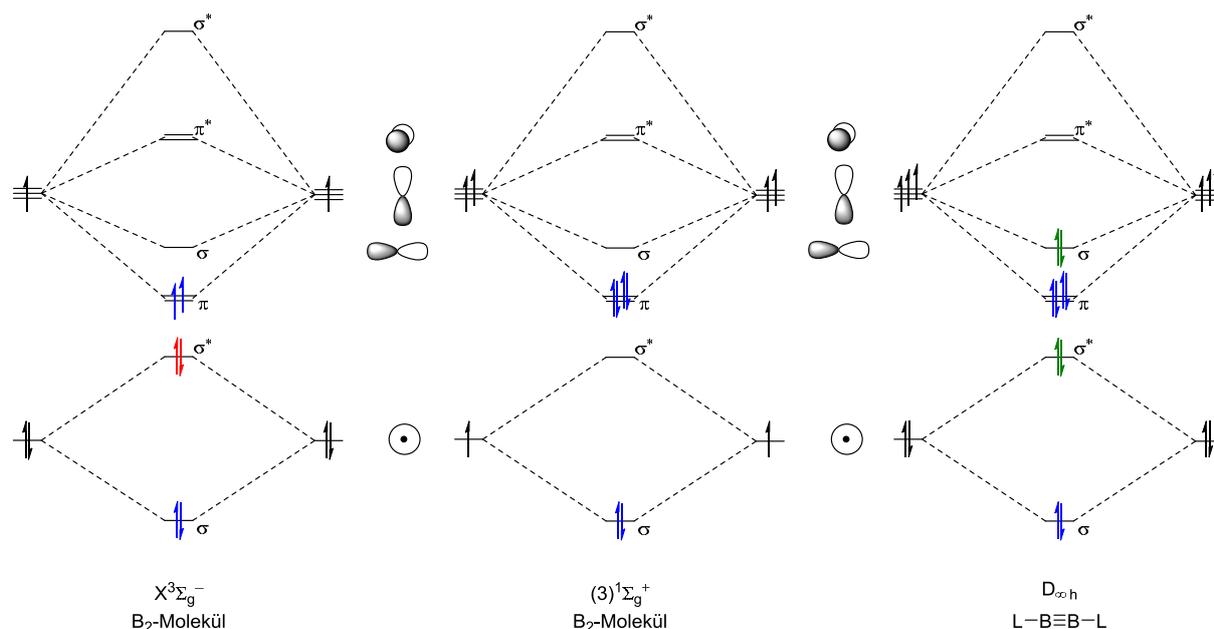
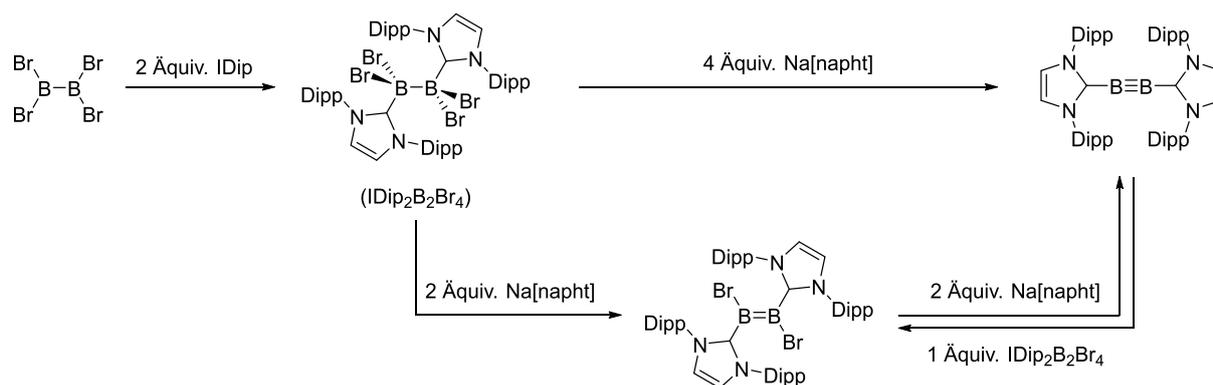


Abbildung 10: Schematische Darstellung der elektronischen Zustände des B₂-Moleküls mit Elektronen in bindenden Orbitalen (blau), mit Elektronen in antibindenden Orbitalen (rot) und vier Extrad Elektronen durch die Liganden in bindenden Orbitalen (grün); **links:** Triplett-Grundzustand; **Mitte:** Dritter angeregter Singulett-Zustand; **rechts:** Zustand mit stabilisierenden Donorliganden L.^[83, 101-103]

Experimentell gelang diese Stabilisierung der Arbeitsgruppe Braunschweig im Jahr 2012. Durch die Zugabe des freien NHCs IDip zu einer *in situ* hergestellten Lösung von Tetrabromdiboran(4) und anschließender Reduktion mit zwei, respektive vier Äquivalenten Natriumnaphthalid bei tiefer Temperatur konnte das zweifach NHC-stabilisierte Dibromdiboren bzw. das zweifach stabilisierte Diborin erhalten werden (Schema 4).^[74]



Schema 4: Darstellung des ersten, bei Raumtemperatur stabilen NHC-stabilisierten Diborins sowie Darstellung des NHC-stabilisierten Dibromdiborens.^[74]

Hierbei konnte die ^{11}B -NMR-Resonanz des Diborens bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 20$ ppm beobachtet werden. Die B–B-Bindungslänge der Festkörperstruktur betrug $1.546(6)$ Å. Beide Daten sind vergleichbar mit denen des IDip-stabilisierten Dihydrodiborens von *Robinson et al.* ($\delta(^{11}\text{B}) = 25.3$ ppm; B–B: $1.561(18)$ Å).^[73-74] Das erhaltene ^{11}B -NMR-Signal des Diborins bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 39$ ppm zeigte die für die Abnahme der Koordinationszahl des Bors erwartete Verschiebung in Richtung des tiefen Feldes. Die B–B-Bindungslänge des NHC–B \equiv B–NHC wies mit $1.449(3)$ Å die bislang kürzeste strukturell erhaltene B–B-Bindung auf. Die Bindungslänge lag sowohl im Bereich der experimentell erhaltenen B–B-Bindungslängen des OC–B \equiv B–CO als auch im Bereich der berechneten Werte für die Modellverbindungen der Biscarben- und Bisphosphan-stabilisierten Diborine, der SC–B \equiv B–CS- und N $_2$ –B \equiv B–N $_2$ -Diborine sowie unerwarteterweise auch des OB–B \equiv B–BO-Diborin Dianions.^[72, 74, 96-97, 100, 102] Die Isolation einer bei Raumtemperatur stabilen Verbindung mit einer B–B-Dreifachbindung wurde daraufhin von *Köppe* und *Schnöckel* infrage gestellt. Sie begründeten ihre Zweifel durch die hauptsächlich experimentellen und orbitalbasierten Interpretationen der Verbindung und prüften die thermodynamischen Eigenschaften und die Molekülschwingungen des Diborins. Sie kamen zu dem Schluss, dass der in *Abbildung 10 (Mitte)* eingenommene angeregte Zustand $(3)^1\Sigma_g^+$ nur durch eine Änderung der Bindungssituation erklärt werden kann. Dies würde auf C–B-Bindungen mit erheblichen Mehrfachbindungscharakter und einer einhergehenden B–B-Einfachbindung und nicht auf dative Bindungen der NHCs schließen lassen. Weiterhin beschrieben sie eine Verteilung der Elektronendichte über das C–B–B–C-Gerüst gemäß einer $4e4c$ - π -Bindung.^[81, 104] Weiterführende Raman-spektroskopische Untersuchungen der Arbeitsgruppe *Braunschweig* in Kooperation mit der Arbeitsgruppe

Fischer sowie theoretische Studien, unter anderem von *Frenking et al.*, widerlegten jedoch die Aussagen von *Köppe* und *Schnöckel*.^[81, 105-106] Zudem gelang es *Braunschweig et al.* anhand der in *Schema 4* dargestellten Synthesestrategie, weitere Diborane mit den NHCs IDep, SIDip, SIDep sowie SIDipMes darzustellen.^[105, 107-109]

3.3 Das Diboracumulen

Als weiterer Meilenstein der B–B-Mehrfachbindungschemie gilt die erfolgreiche Synthese eines Diboracumulens.^[76] Dieses nimmt im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine essenzielle Rolle ein, weshalb auf dessen Synthese und Eigenschaften sowie im folgenden Kapitel auf eine Auswahl der bereits durchgeführten Reaktivitätsstudien eingegangen wird.

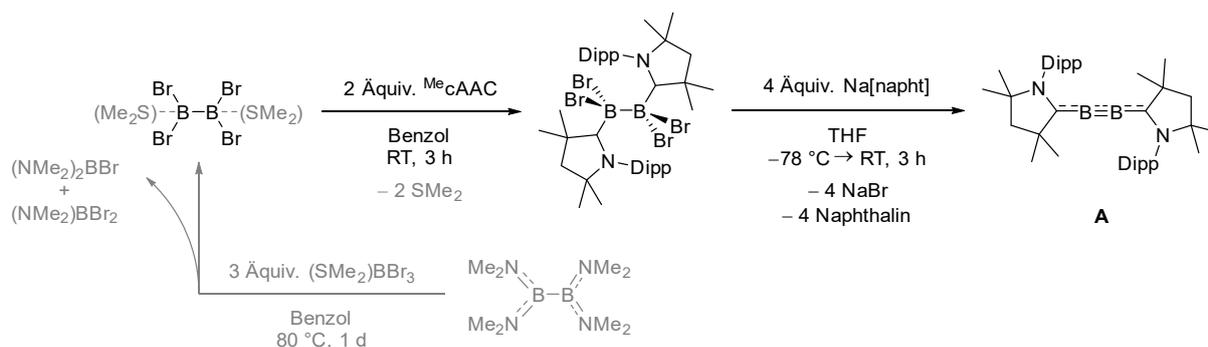


Abbildung 11: Darstellung des ^{Me}Diboracumulens (**A**) (schwarz) mit alternativer Syntheseroute (grau).^[76, 83]

Durch eine analoge Syntheseroute zur Darstellung der, bei Raumtemperatur stabilen, Diborine konnte die Arbeitsgruppe *Braunschweig 2014* Tetrabromdiboran(4) anstelle von *N*-heterocyclischen Carbenen (NHC) mit einem cyclischen Alkyl(amino)carben (cAAC) umsetzen. Die anschließende Reduktion mit Natriumnaphthalid führte zur Bildung des cAAC-stabilisierten linearen ^{Me}Diboracumulens (**A**). Im Vergleich zu den zuvor synthetisierten Diborinen konnte im ¹¹B-NMR-Spektrum des Produkts eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 80$ ppm beobachtet werden, was einer signifikanten Verschiebung in Richtung des tiefen Feldes gegenüber der der Diborine ($\text{B}_2(\text{IDip}_2)$: $\delta(^{11}\text{B}) = 39$ ppm) entspricht. Neben den ¹¹B-NMR-Signalen konnten auch anhand der Festkörperstrukturen deutliche Unterschiede zwischen $\text{B}_2(\text{NHC})_2$ und $\text{B}_2(\text{cAAC})_2$ ausgemacht werden. Während die B–B-Bindung des Diborins mit $1.449(3)$ Å, wie beschrieben, die *bis dato* kürzeste B–B-Bindung darstellt, liegt die B–B-Bindung des Diboracumulens mit einer Länge von $1.489(2)$ Å zwischen der B–B-Dreifachbindung des Diborins und der B–B-Doppelbindung der Diborens $\text{NHC}_2\text{B}_2\text{Br}_2$ (B–B: $1.546(6)$ Å). Bei der Betrachtung der B–C_{Carben}-Bindungen handelt es sich dagegen im Diboracumulen, mit Bindungslängen von $1.458(2)$ Å und $1.459(2)$ Å, um kürzere Bindungen als die vergleichbaren B–C_{Carben}-Bindungen des Diborins (B–C_{Carben}: $1.487(3)$ Å; $1.495(3)$ Å) und des Diborens (B–C_{Carben}: $1.569(6)$ Å; $1.586(7)$ Å) (*Abbildung 12*).^[74, 76]

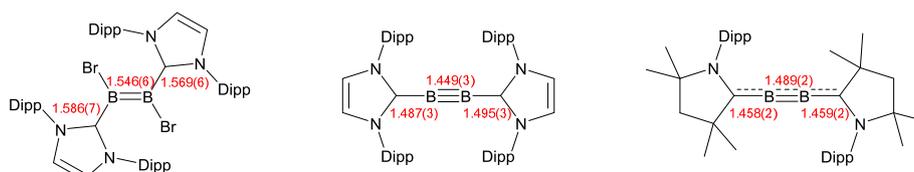


Abbildung 12: Vergleich der experimentell erhaltenen Verbindungen $IDip_2B_2Br_2$, $B_2(IDip)_2$ und $B_2(cAAC)_2$ inklusive der gemessenen B-B- und B-C_{Carben}-Bindungslängen.^[74, 76]

Der Unterschied der Bindungslängen kann hier auf die größere π -Acidität bzw. die höhere π -Akzeptorfähigkeit des cAACs im Vergleich zum NHC zurückgeführt werden (siehe Kapitel 1). Während sowohl das Diborin als auch das Diboracumulen eine starke π -Bindung über die zentrale B-B-Einheit aufweisen, ist lediglich im Diboracumulen die π -Elektronendichte auch über die gesamte C-B-B-C-Einheit – als kumulierte Doppelbindungen – verteilt (Abbildung 13). Daraus erklärt sich die verkürzte B-C_{Carben}- sowie die verlängerte B-B-Bindung im Diboracumulen gegenüber den entsprechenden Bindungen des Diborins.^[74, 76]

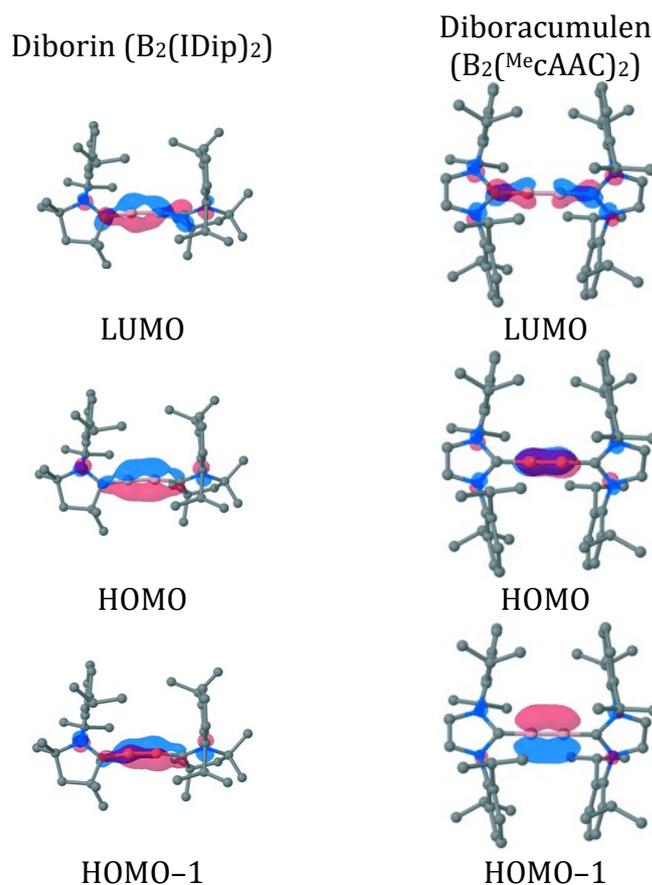


Abbildung 13: Darstellung der Grenzorbitale des Diborins (*links*) und des Diboracumulens (*rechts*) auf B3LYP/6-311G*-Niveau.^[74, 76]

Die Diborine mit den ungesättigten NHC-Liganden IDip und IDep konnten erfolgreich synthetisiert und isoliert werden. Eine Verkleinerung der Stickstoff-gebundenen

Substituenten führte dazu, dass die Dreifachbindung nicht ausreichend stabilisiert werden konnte. Im Falle des IMes wurde daher das Diborin lediglich in Lösung beobachtet. Reine σ -Donoren, wie Phosphane, waren ebenfalls nicht in der Lage die B–B-Dreifachbindung zu stabilisieren. Diese Beobachtungen zeigten, dass sowohl die Fähigkeit eine π -Rückbindung auszubilden sowie ein gewisser sterischer Anspruch der Liganden einen essenziellen Aspekt für dessen Stabilisierung darstellen.^[74, 110] Für einen genaueren Einblick wurden von der Arbeitsgruppe *Braunschweig* im Zuge der folgenden Jahre diverse weitere cyclische Carbene zur Stabilisierung der B–B-Dreifachbindung verwendet. Es konnte festgestellt werden, dass die Verwendung von gesättigten NHCs zu B_2L_2 -Verbindungen führen, die als ein Bindeglied zwischen den Diborinen und den Diboracumulenen betrachtet werden können. Eine vergleichende Zusammenfassung der Verbindungen ist in *Tabelle 2* dargestellt.^[74, 76, 105, 107-109, 111]

Tabelle 2: oben: Übersicht der bei Raumtemperatur stabilen, isolierbaren Diborine und Diboracumulene nach aufsteigender π -Acidität der verwendeten Carbene; **unten:** Bindungssituation ausgewählter B_2L_2 -Verbindungen. ^[74, 76, 105, 107-109, 111]

Verbindung Carben	$B_2(\text{NHC}_{\text{ungesättigt}})_2$		$B_2(\text{NHC}_{\text{gesättigt}})_2$			$B_2(\text{cAAC})_2$		
	IDip	IDep	SIDipMes	SIDep	SIDip	^{Me} cAAC	^{Cy} cAAC	^{Bi} cAAC
$\delta(^{11}\text{B})$	39	41	55	56	58	80	82	85
B–B [Å]	1.449(3)	1.446(3)	1.454(4)	1.452(4)	1.465(2)	1.489(2)	1.480(7)	1.492(5)
B–C _{Carben} [Å]	1.487(3) 1.495(3)	1.484(3) 1.487(3)	1.473(3) 1.473(3)	1.475(3) 1.475(3)	1.480(2) 1.482(2)	1.458(2) 1.459(2)	1.463(7) 1.458(7)	1.456(5) 1.458(5)

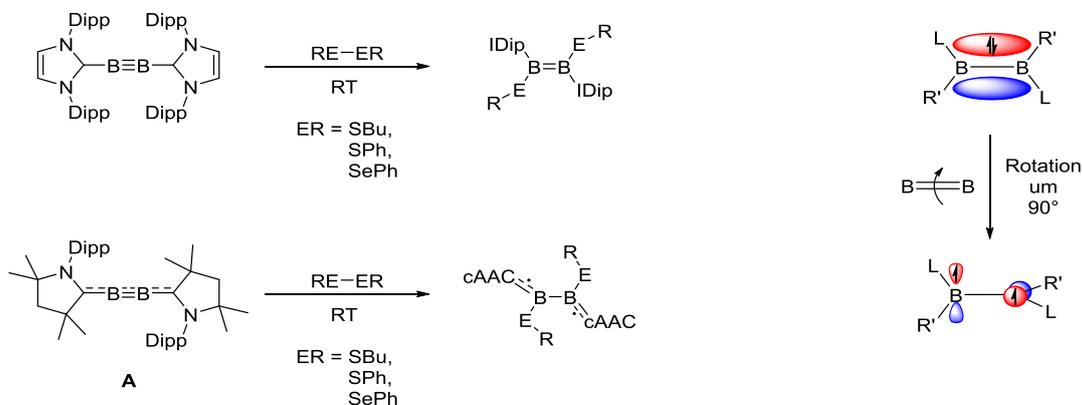
Die aufgeführten Daten verdeutlichen die Auswirkung der π -Akzeptorfähigkeit der Carbenliganden auf die Stabilität sowie die jeweiligen elektronischen und strukturellen Eigenschaften der L_2B_2 -Verbindungen. Auffällig ist vor allem die Verschiebung der ^{11}B -NMR-Resonanzen in Richtung des tiefen Feldes wie auch die Verlängerung der B–B- bzw. die Verkürzung der B–C_{Carben}-Bindungen in der Reihe der ungesättigten über die gesättigten NHCs hin zu den cAAC-Liganden.^[74, 76, 105, 107-109, 111]

4 Vorarbeiten zur Reaktivität des Diboracumulens

4.1 Vergleich der Reaktivität des Diboracumulens mit der von Diborinen

Zum einen kann die Verwandtschaft zwischen den NHC- und den cAAC-stabilisierten B–B-Mehrfachbindungssystemen durch ein ähnliches Reaktionsverhalten offengelegt werden, zum anderen kann der Einfluss der Carbenliganden durch unterschiedliche Reaktionsmuster und -produkte beschrieben werden. Im Folgenden wird dies anhand von Beispielen, welche durch die Arbeitsgruppe *Braunschweig* beobachtet wurden, erörtert.

Die Reaktion des IDip-Diborins und des Diboracumulens gegenüber Dichalkogeniden führt bei Raumtemperatur jeweils zu einer E–E-Bindungsspaltung ($E = S, Se$) unter Ausbildung von B–E-Bindungen und einer dadurch resultierenden Reduktion der Bindungsordnung der B–B-Bindung. Während im Falle der Diborinreaktion Diborene gebildet werden, handelt es sich bei den Produkten der Diboracumulenreaktion um Diradikale (*Schema 5*).^[112]

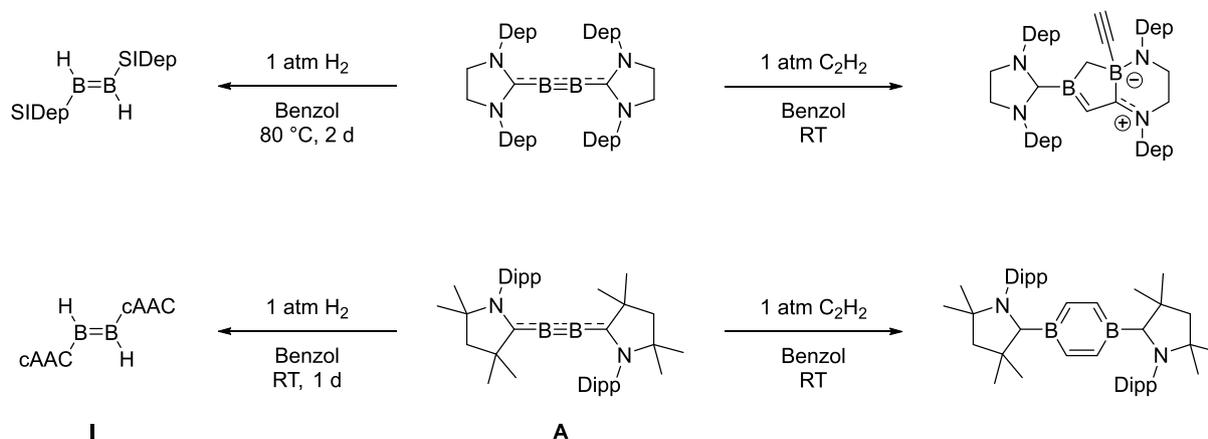


Schema 5: links: Reaktivität des Diborins und Diboracumulens gegenüber Dichalkogeniden; rechts: Veränderung der Orbitale durch die konzeptionelle Verdrehung der B–B-Doppelbindung.^[112]

Die Diborene liegen vollständig planar und mit *trans*-ständigen Substituenten bzw. Liganden vor, während die Diradikale orthogonal zueinanderstehende C–B–E-Einheiten mit Torsionswinkeln von nahezu 90° für das E–B–B–E-Gerüst aufweisen. Anhand dieser Reaktionen konnte erstmals gezeigt werden, dass durch die Verdrehung einer Doppelbindung um 90° eine π -Bindung vollständig bricht und dadurch ein Triplett-Diradikal ausgebildet wird. Die *bis dato* größte Verdrillung konnte in der organischen

Chemie von der Arbeitsgruppe um *Ballester* beobachtet werden. Das dargestellte Perchloro-9,9'-bifluoroenyliden wies hierbei eine Verdrehung von 66° um die C-C-Doppelbindung auf, lag jedoch immer noch als diamagnetische Verbindung vor.^[112-113]

Die Aktivierung kleiner Moleküle stellt in der Chemie einen Gegenstand der Forschung dar. Auch die Diborine und das Diboracumulen wurden daher unter anderem mit Gasen wie z. B. H_2 oder Acetylen umgesetzt. Bei der unkatalysierten Hydrogenierung konnte festgestellt werden, dass die in *Kapitel II.3* beschriebenen elektronischen und strukturellen Eigenschaften der L_2B_2 -Verbindungen ($L = NHC, cAAC$) entscheidend für den Reaktionsverlauf gegenüber der Umsetzung mit elementarem Wasserstoff sind. Die Diborine mit den NHC-Liganden geringster π -Acidität (IDip und IDep) sowie dem sterisch anspruchsvollen SIDip zeigten bei der Umsetzung mit Wasserstoff keine Reaktion. Durch die Verwendung von L_2B_2 -Verbindungen, bei welchen der Ligand (L) einen geringeren sterischen Anspruch ($L = SIDep$) bzw. eine stärkere π -Acidität ($L = cAAC$) besitzt, konnte dagegen die Bildung von Dihydrodiborenen (z.B. Verbindung **I**) beobachtet werden. Die Stärke der π -Acidität zeigte hierbei zudem einen Einfluss auf die Wahl der Reaktionsbedingungen (*Schema 6, links*).^[108]

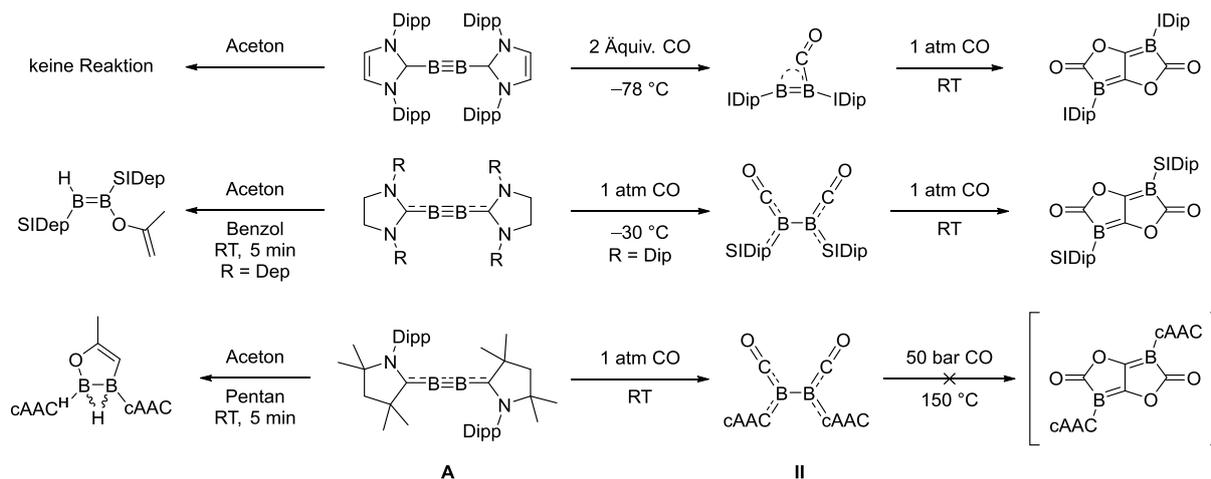


Schema 6: Reaktionen nach links: Reaktivität von SIDep-Diborin und des Diboracumulens **A** gegenüber Wasserstoff;
Reaktionen nach rechts: Reaktivität von SIDep-Diborin und des Diboracumulens **A** gegenüber Acetylen.^[108, 111, 114]

Ähnliche Ergebnisse konnten bei der Umsetzung der L_2B_2 -Verbindungen mit Acetylen beobachtet werden. Wie auch bei den Reaktionen gegenüber Wasserstoff konnte für $L = IDip, IDep$ und $SIDip$ auch bei harschen Reaktionsbedingungen keine Reaktion beobachtet werden. Die Verwendung von $B_2(SIDep)_2$ führte dagegen bei Raumtemperatur instantan unter Verbrauch von zwei Äquivalenten Acetylen zu einem zwitterionischen $C_5B_2N_2$ -Heterocyclus.^[111] Eine Umsetzung des Diboracumulens führte ebenfalls zum Verbrauch zweier Äquivalente Acetylen. Innerhalb eines Tages konnte ein Farbumschlag

der violetten Reaktionslösung zu einer tiefblauen beobachtet werden. Als Produkt wurde ein cAAC-stabilisiertes 1,4-Diborabenzol identifiziert, was zu dieser Zeit die erste isolierte neutrale 6π -aromatische Diborabenzolverbindung darstellte (*Schema 6, rechts*). Die berechneten Grenzorbitale des Diborabenzols wiesen hierbei eine beeindruckende Ähnlichkeit zu denen von Benzol auf, was auf eine hohe Aromatizität der Verbindung schließen ließ. Zur Bestimmung der Aromatizität wurden daher Berechnungen sogenannter NICS-Werte auf B3LYP/Def2-TZVPP//Def2-SVP-Niveau (*Nuclear Independent Chemical Shift*) durchgeführt. Die negativen NICS(0)- sowie NICS(1)-Werte von -2.86 und -6.01 (Benzol: NICS(0): -8.17 und NICS(1): -9.99) bestätigten hierbei die Beschreibung als anorganisches neutrales aromatisches 1,4-Diborabenzol.^[114]

Die Hydrogenierung des SIDep-Diborins und des Diboracumulens stellt eine 1,2-Addition des unpolaren H_2 -Moleküls dar. Die Bildung des 1,4-Diborabenzols ergibt sich aus einer [2+2]- und einer anschließenden [4+2]-Cycloaddition mit dem unpolaren Acetylen.^[108, 111, 114] Neben diesen kleinen unpolaren Mehrfachbindungssystemen wurden die Diborine und das Diboracumulen mit polaren Verbindungen wie Aceton, Kohlenstoffmonoxid oder Isonitrilen umgesetzt. Im Gegensatz zu den unpolaren Mehrfachbindungen konnten bei den polaren keine Cycloadditionen beobachtet werden. Im Falle des Acetons zeigten die Dipp-substituierten Diborine $B_2(\text{IDip})_2$ und $B_2(\text{SIDip})_2$ – wie bei den unpolaren Substraten – keine Reaktion. Die Umsetzung der Verbindungen $B_2(\text{SIDep})_2$ und $B_2(\text{cAAC})_2$ führte dagegen zu verwandten Produkten. Wie in *Schema 7* links gezeigt, bildet sich bei der Umsetzung des SIDep-Diborins ein 1,2-Enoldiboren, beim Diboracumulen ein Basen-stabilisiertes 1,2,3-Oxadiborol. Durch quantenchemische Berechnungen der Reaktionsmechanismen konnte für die Reaktion des Diboracumulens mit Aceton ein 1,2-Enoldiborenintermediat gefunden werden, welches jedoch aufgrund der höheren π -Akzeptorfähigkeit des cAAC-Liganden nicht isolierbar ist und zum entsprechenden 1,2,3-Oxadiborol weiter reagiert.^[111, 115] Eine solche Analogie der Reaktionsverläufe bei abweichenden isolierten Produkten, aufgrund der π -Akzeptorfähigkeit der Liganden, konnte auch durch Reaktivitätsstudien gegenüber Kohlenstoffmonoxid beobachtet werden.



Schema 7: Reaktionen nach links: Reaktivität von Diborinen und des Diboracumulens **A** gegenüber Aceton; **Reaktionen nach rechts:** Reaktivität von Diborinen und des Diboracumulens **A** gegenüber Kohlenstoffmonoxid.^[83, 107, 111, 115-116]

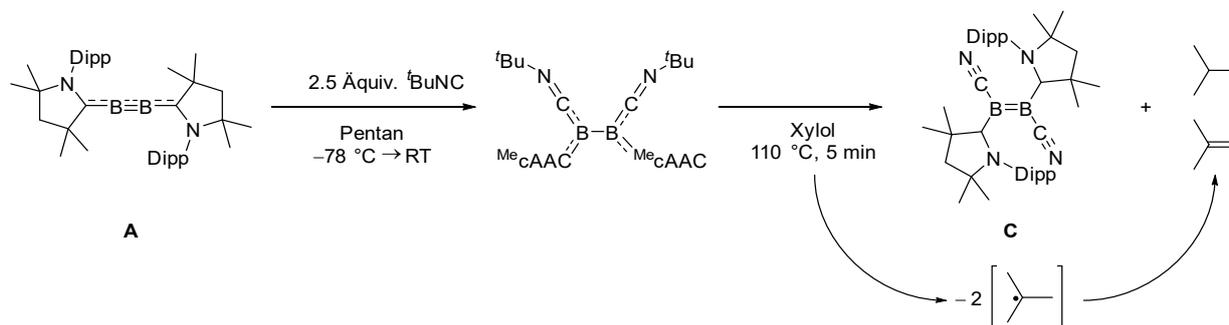
Bei der Umsetzung des IDip-Diborins mit zwei Äquivalenten CO bei tiefer Temperatur konnte ein mono-CO-Addukt röntgenkristallographisch nachgewiesen werden. Zwei Jahre später konnte bei der Umsetzung des SIDip-Diborins ein Bisaddukt – ein Bis(boraketene) – isoliert werden. Die Bildung des Monoaddukts wurde hierbei auf die geringe Löslichkeit von CO im Lösungsmittel und/oder der hohen Stabilität des Monoaddukts gegenüber von Dicarbonylverbindungen zurückgeführt. Die Reaktion beider NHC-stabilisierten Diborine bei Raumtemperatur führte hingegen zu den jeweiligen thermodynamisch begünstigten Bis(boraketenen). Eine Umsetzung des Diboracumulens führte dagegen ausschließlich zur Bildung eines Bis(boraketens), welches trotz hohen CO-Drucks und harscher Bedingungen nicht zum entsprechenden Bis(boralacton) weiterreagierte (*Schema 7, rechts*). Zur Erklärung dieser Beobachtungen führte die Arbeitsgruppe theoretische, mechanistische Studien auf M05-2x/6-311G*-Niveau durch. Diese zeigten, dass die Bildung der Bis(boraketene) für das Diboracumulen in Bezug auf die relative freie Gibbsenergie am energetisch günstigsten ist, da das hinzugefügte weitere Elektronenpaar durch Rückbindungen sowohl in das Carbonyl als auch in das cAAC stabilisiert werden kann (–34.1 kcal/mol). Aufgrund der geringeren π -Acidität der NHC-Liganden kann die Elektronendichte schlechter über das System verteilt werden (SIDip: –29.6 kcal/mol; IDip: –27.8 kcal/mol). Hinzu kommt zum einen, dass die Umwandlung der Bis(boraketene) in die Bis(boralactone) in entgegengesetzter Tendenz bevorzugt wird. Während die Bildung der cAAC-Verbindung im Wesentlichen thermoneutral (–0.2 kcal/mol) abläuft, laufen diese bei der Bildung der NHC-Analoga exergonisch, und daher begünstigt, ab (SIDip: –26.1 kcal/mol; IDip: –30.5 kcal/mol). Zum anderen besitzt die Bildung des cAAC-Bis(boralactons) aus dem cAAC-Bis(boraketene)

eine hohe Aktivierungsenergie (+36.5 kcal/mol) und ist entsprechend energetisch ungünstig. Bei den NHC-Vertretern liegt diese Barriere bei -14.7 kcal/mol (SIDip) und -17.3 kcal (IDip), was dazu führt, dass beide Bis(boraketene) zum entsprechenden Bis(boralacton) weiter reagieren und es darüber hinaus möglich ist, das SIDip-Bis(boraketen), im Gegensatz zum IDip-Analogen, bei tiefen Temperaturen zu isolieren. [83, 107, 116]

4.2 Darstellung des Dicyanodiborens aus dem Diboracumulen

Im Jahr 2015 gelang es der Arbeitsgruppe *Braunschweig*, das ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) zu synthetisieren, welches neben dem ^{Me}Diboracumulen (**A**) ein weiteres essenzielles Edukt dieser Arbeit darstellt. Folglich wird auch hier auf die Darstellung und die Eigenschaften näher eingegangen.

Bei der Umsetzung des Diboracumulens mit Kohlenstoffmonoxid konnte, wie zuvor beschrieben, die Bildung eines Bis(boraketens) beobachtet werden. Eine analoge Umsetzung mit dem isosteren *tert*-Butylisocyanid führte beim Auftauen der Reaktionslösung zu einer rot-orangefarbenen Suspension. Nach Aufarbeitung konnte hierbei das Produkt als roter Feststoff in einer Ausbeute mit einer ¹¹B-NMR-Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = -8.9$ ppm isoliert werden. Durch Röntgenstrukturanalyse sowie weitere spektroskopische Analysemethoden konnte dieses als ein Bis(boraketenimin) identifiziert werden, welches vergleichbare Eigenschaften mit denen des Bis(boraketens) aufweist (*Schema 8*).^[107, 117]



Schema 8: Darstellung des ^{Me}Dicyanodiborens (C).^[117]

Die Arbeitsgruppe *Sekiguchi* setzte im Jahr 2008 ein Disilin mit Trimethylsilylisonitril um und konnte so ein vergleichbares Bis(silaketenimin) sowie ein 1,4-Diaza-2,3-disilabenzol darstellen.^[118] Vier Jahre später beschrieben sie eine analoge Reaktion mit *tert*-Butylisocyanid, wobei sie eine thermische Zersetzung des entstandenen Bis(silaketenimins) beobachteten. Es stellte sich heraus, dass das Aufwärmen der Verbindung auf Raumtemperatur zu einer Abspaltung des *tert*-Butylfragments führte, wodurch neben 1,2-Dicyanodisilanen ein Dicyanodisilen entstand.^[119] Im Gegensatz zum temperaturlabilen Bis(silaketenimin) zeigte das Bis(boraketenimin) bei inerten Bedingungen eine Stabilität bis 110 °C. Eine durchgeführte DSC-Analyse zeigte bei dieser Temperatur sowie bei 220 °C ein exothermes Ereignis, weshalb die Verbindung in Xylol für fünf Minuten bei 110 °C erhitzt wurde. Hierbei konnte ein Farbwechsel der

Reaktionslösung von Rot nach Dunkelviolett beobachtet werden. Mittels Röntgenstrukturanalyse wurde das Dicyanodiboren als Produkt identifiziert sowie das freiwerdende Isobutan und Isobuten mittels GC-MS-Analyse nachgewiesen (*Schema 8*).^[83, 117]

Das Dicyanodiboren wies bei Raumtemperatur zwei ^{11}B -NMR-Resonanzen bei chemischen Verschiebungen von $\delta(^{11}\text{B}) = 32$ und 12 ppm auf, was jedoch durch die Anordnung der cAAC-Liganden erklärt werden kann, da diese in **C** asymmetrisch vorliegen. Einer der cAAC-Liganden richtet sich so aus, dass das leere p-Orbital seines Carbenkohlenstoffatoms mit dem π -System des Diborens wechselwirken kann, während der andere cAAC-Ligand eine dazu senkrechte Ausrichtung einnimmt (*Abbildung 14*).

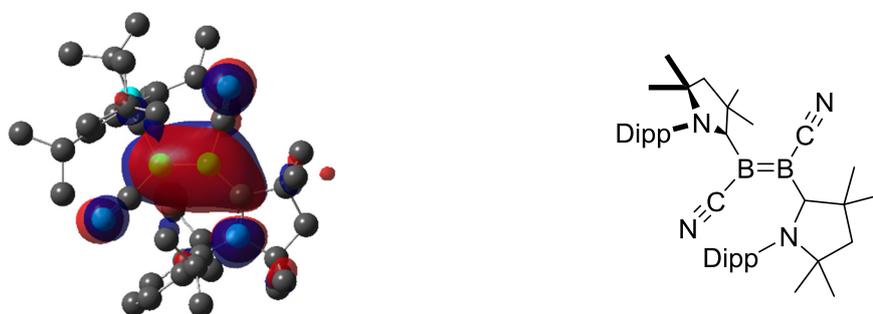
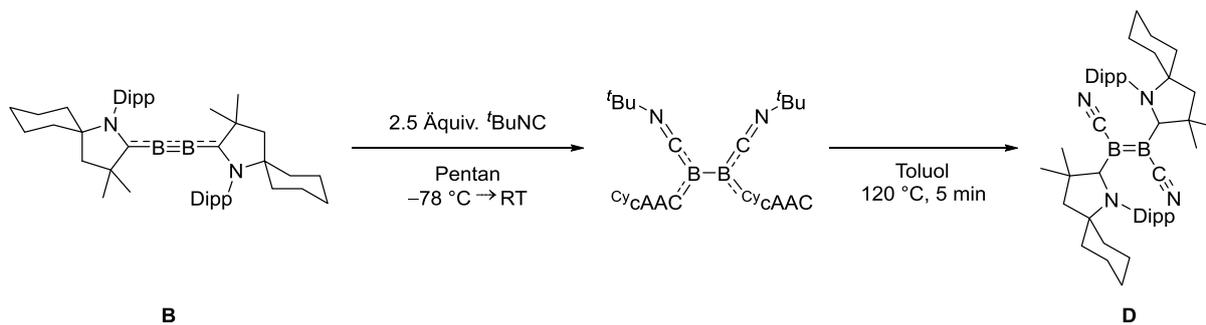


Abbildung 14: Abbildung des $^{\text{Me}}$ Dicyanodiborens (**C**) zur Verdeutlichung der asymmetrischen Molekülstruktur (M06/Def2-SVP-Niveau).

Durch eine VT-NMR-Messung konnte im ^{11}B -NMR-Spektrum bei einer Temperatur von $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 24$ ppm beobachtet werden. Dieses Signal entspricht dem Mittelwert der bei Raumtemperatur gefundenen Resonanzen ($\delta(^{11}\text{B}) = 32$ und 12 ppm) für **C**. Mithilfe der ermittelten Koaleszenztemperatur von $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte die Rotationsbarriere um die $\text{B}-\text{C}_{\text{AAC}}$ -Bindung (13.7 kcal/mol) bestimmt werden. Zudem wurde mittels der Aufnahme eines IR-Spektrums von **C** eine moderate π -Rückbindung der Elektronendichte vom Boratom in das Nitrilfragment nachgewiesen. Durch die Kombination aus den jeweils elektronenziehenden cAAC- und Nitrilfragmenten kommt es zu einer hohen Delokalisation der π -Elektronen. Dies führt zu einer energetischen Stabilisierung der Grenzorbitale sowie der *bis dato* elektronenärmsten $\text{B}-\text{B}$ -Doppelbindung mit einer $\text{B}-\text{B}$ -Bindungslänge von $1.614(3)$ Å. Diese liegt damit am oberen Ende von neutralen $\text{B}-\text{B}$ -Doppelbindungen (ca. 1.54 bis 1.60 Å).^[83, 117]

Die Synthese des Bis(boraketenimins) sowie des $^{\text{Me}}$ Dicyanodiborens (**C**) konnte im Rahmen dieser Arbeit optimiert werden. Hierbei konnte das Bis(boraketenimin) quantitativ erhalten werden und durch Umsetzung in Toluol bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Ausbeute des

^{Me}Dicyanodiborens (**C**) von 46% auf bis zu 94% gesteigert werden. Des Weiteren wurde das ^{Cy}Dicyanodiboren (**D**) auf analoge Weise dargestellt (*Schema 9*).



*Schema 9: Darstellung des ^{Cy}Dicyanodiborens (**D**).^[117]*

III Ergebnisse und Diskussion

Die im Folgenden durchgeführten Untersuchungen umfassen im Wesentlichen Studien über die Reaktivität der Diboracumulene **A** und **B** sowie der Dicyanodiborene **C** und **D** gegenüber diversen Substraten verschiedener Substanzklassen. Auf diese Weise sollen zunächst Einblicke in das unterschiedliche Reaktionsverhalten der niedervalenten Borverbindungen ermöglicht sowie ein Verständnis für die erhaltenen, teils neuartigen, Bindungsmodi und Substanzklassen etabliert werden. Die jeweiligen ^{Me}cAAC- und ^{Cyc}cAAC-stabilisierten Verbindungen wurden hierbei auf den Einfluss des sterischen Anspruchs der Liganden in Bezug auf die Reaktivität untersucht. Die aufgeführten Kapitel beziehen sich daher auf die Reaktivität der Diboracumulene wie auch die der Dicyanodiborene gegenüber Verbindungen jeweils einer bestimmten Substanzklasse und werden, soweit möglich, miteinander verglichen. Die *Kapitel III.1, III.8* und *III.9* behandeln nur eine Klasse der Ausgangsverbindungen (Diboracumulene oder Dicyanodiborene), da, soweit nicht anders beschrieben, für jeweils andere Verbindungsklasse keine Reaktion beobachtet werden konnte bzw. keine Produkte identifiziert werden konnten.

1 Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen

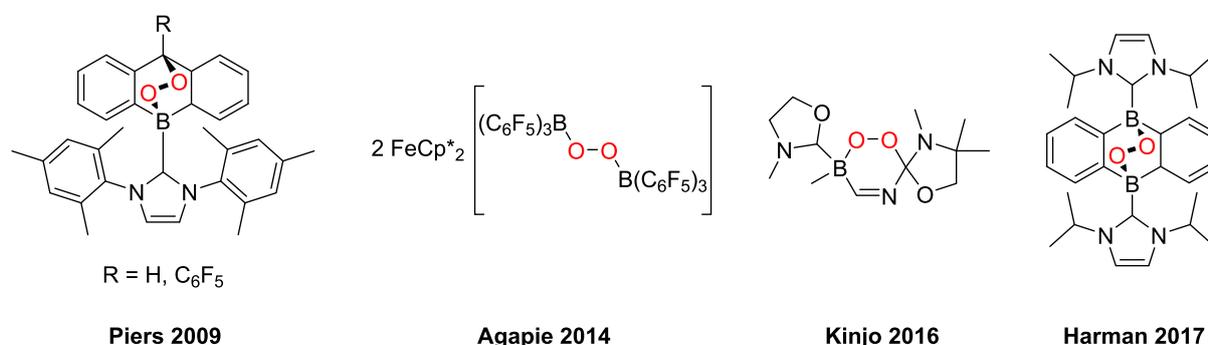
1.1 Einleitung

Kleine Moleküle wie zum Beispiel Ammoniak (NH₃), Kohlenstoffdioxid (CO₂), Kohlenstoffmonoxid (CO), Sauerstoff (O₂) und Diwasserstoff (H₂) spielen nicht nur in der Natur, sondern auch in industriellen Prozessen eine große Rolle. Ein bekanntes großtechnisches Verfahren hierfür ist unter anderem das *Haber-Bosch-Verfahren* zur Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff, welches den größten Teil von synthetisch hergestelltem NH₃ liefert. Der hierdurch produzierte Ammoniak wird zum Großteil für die Herstellung stickstoffbasierter Düngemittel verwendet und trägt außerdem zur Herstellung von Pharmazeutika und Sprengstoffen bei. Zudem findet er in diversen anderen industriellen Prozessen Anwendung.^[120] Als weiteres Beispiel kann die *Fischer-Tropsch-Synthese* genannt werden, welche durch Umsetzung von Kohlenstoffmonoxid (CO) und Diwasserstoff (H₂) (kurz als Synthesegas bzw. Syngas bezeichnet) zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen dient. Die hierbei erhaltenen Aliphaten bzw. Aromaten werden in der Folge unter anderem zur Herstellung sauberer Kraftstoffe

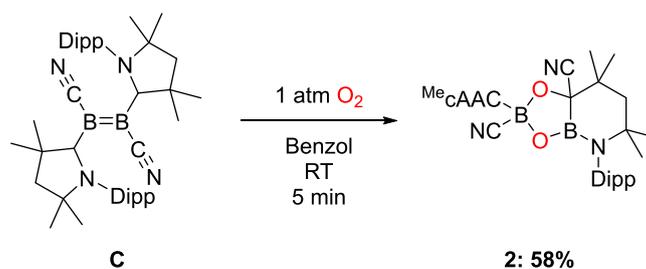
verwendet.^[121-122] Das genannte Synthesegas ist jedoch nicht nur in der chemischen und in der Mineralölindustrie von erheblichem Nutzen, sondern dient auch in der Synthesechemie als wertvolles Ausgangsmaterial für die Darstellung von beispielsweise Ethanol oder Dimethylether.^[123] Da kleine Moleküle jedoch zumeist aus sehr stabilen chemischen Bindungen aufgebaut sind, benötigt es zur Umwandlung in der Regel einen Schritt der Bindungsaktivierung. Hierzu dienen meist Übergangsmetalle, z. B. im Falle des großtechnischen *Fischer-Tropsch-Verfahrens* Eisen- oder Cobaltkatalysatoren, oder zur Darstellung von Ethanol einen Palladium- bzw. Kupferkatalysator.^[122-124] Nachdem es *Power et al.* im Jahr 2000 zunächst gelang, ein divalentes Gruppe 14-Elementhydrid darzustellen, machte die Gruppe 2005 eine wegweisende Entdeckung auf dem Gebiet der Aktivierung kleiner Moleküle durch Hauptgruppenelemente. Durch die beobachtete Aktivierung von Diwasserstoff durch ein Digermin legte sie den Grundstein für weitere Fortschritte auf diesem Gebiet.^[125-127] Diese Fortschritte gelangen unter anderem in der Chemie frustrierter Lewis-Paare (FLPs). Im Jahr 2013 gelang *Stephan* und *Dobrovetsky* durch die Reaktion von $(C_6F_5)_3B$ und P^tBu_3 mit Synthesegas in einem Verhältnis von 2 : 1 eine stöchiometrische, vollständige Spaltung von CO.^[128] Dies ist insofern bemerkenswert, da die Wechselwirkung von CO mit p-Blockelemente im Vergleich zu Übergangsmetallen verhältnismäßig schwach ausfällt, wobei dieses Unvermögen der p-Blockelemente maßgeblich auf die fehlende π -Rückbindungen zurückzuführen ist.^[129] Neben den FLPs können aus dem Bereich der Borchemie zudem niedervalente Borverbindungen wie Borylene, Borylanionen, Diborine und das Diboracumulen sowie Lewis-saure Borane als Ausnahmen hierfür genannt werden.^[116, 124, 128, 130-142] Für Diborane sind demgegenüber nur wenige Veröffentlichungen literaturbekannt.^[143-146]

Im Rahmen seiner Dissertation setzte *Dr. Julian Böhnke* neben dem ^{Me}Diboracumulen (**A**) ebenfalls das ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) mit Kohlenstoffmonoxid um. Die Reaktion zeigte eine Insertion des CO-Moleküls in die B–B-Bindung unter Ausbildung eines μ_2 -gebundenen CO-Fragments (siehe *Kapitel II.2.3*).^[83] Das cAAC-stabilisierte ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) besitzt somit die Fähigkeit, kleine Moleküle zu aktivieren. Auf Grundlage dieser Beobachtungen wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Bei der Verwendung von Wasserstoff (H₂), Wasser (H₂O), Stickstoffmonoxid (NO), Distickstoffmonoxid (N₂O), Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Kohlenstoffdisulfid (CS₂) konnten im Rahmen dieser Arbeit lediglich unselektive Reaktionen, Zersetzungen oder keine Reaktion beobachtet werden. Eine Reaktion des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) gegenüber Sauerstoff (O₂) zeigte hingegen eine selektive Umsetzung.

Für die Reaktivität von borhaltigen Verbindungen gegenüber O–O-Bindungen finden sich in der Literatur nur wenige Beispiele. Die erste beschriebene Aktivierung von Sauerstoff in diesem Zusammenhang wurde im Jahr 2009 von *Piers et al.* beschrieben. Durch die erfolgreiche Synthese von 9-Boraanthracen und anschließender Umsetzung mit Sauerstoff stellte sich heraus, dass dieses in der Lage ist, Sauerstoff als *endo*-Peroxid zu binden (*Schema 11, links*).^[148] Der Gruppe um *Harman* gelang es 2017, ein vergleichbares NHC-stabilisiertes 9,10-Diboraanthracen in seiner ein- und zweifach oxidierten Stammform darzustellen und dieses mit O₂ umzusetzen. Vergleichbar mit dem monoborierten Analogon von *Piers* konnte *Harman* auch hier die Aktivierung des Sauerstoffs durch die Bindung als *endo*-Peroxid beobachten (*Schema 11, rechts*).^[149] Des Weiteren gelang es 2014 durch die Reaktion von Cp*₂Fe mit Sauerstoff in Anwesenheit von B(C₆F₅)₃ und 2016 durch ein acyclisches 2-Aza-4-borabutadien, ebenfalls O₂ als Peroxide zu binden (*Schema 11, Mitte*).^[150-151]



Schema 11: Literaturbekannte (*endo*-)Peroxide durch eine Aktivierung von O₂ mit borhaltigen Verbindungen.^[148-151]



Schema 13: Reaktivität des *Me*Dicyanodiborens (**C**) gegenüber elementarem Sauerstoff.

Die experimentell gefundenen ^{11}B -NMR-Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 31.9$ und 1.2 ppm konnten der Verbindung **2** eindeutig zugeordnet werden. Des Weiteren konnte **2** mittels 2D-NMR-Spektroskopie, einer hochaufgelösten Masse (HRMS) sowie durch die Ermittlung der Festkörperstruktur mittels Röntgendiffraktometrie vollständig charakterisiert werden (*Abbildung 123*).

Wie in der Molekülstruktur von **2** zu sehen ist, handelt es sich bei der isolierten Verbindung um einen $\text{B}_2\text{O}_2\text{C}$ -Heterocyclus. Dieses stellt nach bestem Wissen und Gewissen den erste bekannten $\text{B}_2\text{O}_2\text{C}$ -Heterocyclus dar, der experimentell nachgewiesen und vollständig charakterisiert wurde. Der verwendete Sauerstoff sowie die $\text{B}=\text{B}$ -Bindung wird bei der Reaktion, unter Ausbildung eines BO -Heterocyclus, vollständig gespalten. Zudem kommt es zu einer Ringerweiterung des *Me*cAAC-Liganden unter gleichzeitiger Wanderung einer Nitrilgruppe. Während das B_1 -Atom weiterhin trigonal-planar vorliegt (Winkelsumme: $\Sigma_{\text{B}_1} = 359.9(3)^\circ$), besitzt das B_2 -Atom aufgrund zweier neugeknüpfter $\text{B}-\text{O}$ -Bindungen eine tetraedrische Umgebung, was im Einklang mit den erhaltenen ^{11}B -NMR-Signalen steht. Die beiden Nitrilsubstituenten in **2** liegen *trans*-konfiguriert vor. Durch die sp^3 -Hybridisierung des B_2 -Atoms kann es zu keiner Ausbildung der π -Rückbindung vom B_2 in den cAAC-Liganden im Vergleich zum Edukt (**C**: $\text{B}-\text{C}_{\text{cAAC}}$: $1.574(3)$ Å; **2**: $\text{B}_2-\text{C}_{\text{cAAC}}$: $1.650(5)$ Å) kommen, weshalb ausschließlich der σ -Anteil an der Bindung beteiligt ist. Durch die erhaltene Planarität des cAAC-Liganden wird jedoch weiterhin von einer dativen Bindung ausgegangen. Die B_1-O_1 -Bindung ($1.366(4)$ Å) ist im Vergleich zu den Bindungen B_2-O_1 und B_2-O_2 ($1.493(3)$ Å und $1.493(4)$ Å) verkürzt und liegt damit im Bereich einer $\text{B}-\text{O}$ -Doppelbindung.^[155] Aufgrund des sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms C_1 sowie des Boratoms B_2 , kommt es zu keiner Delokalisation der Elektronendichte über den BO -Heterocyclus.

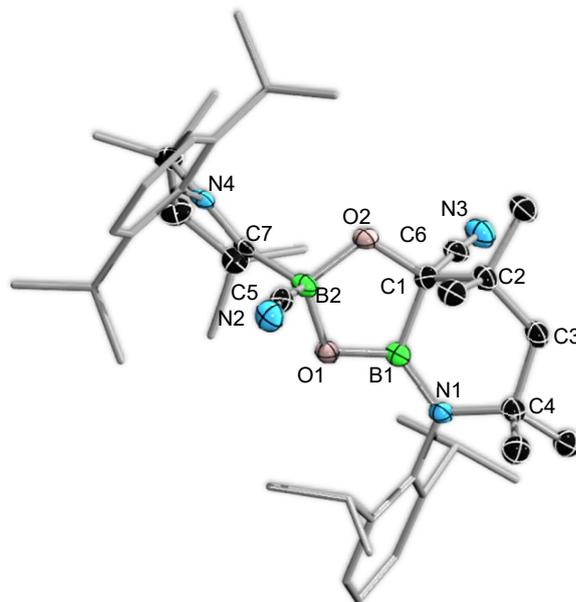
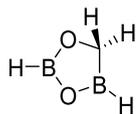
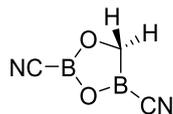
**2**

Abbildung 15: Molekülstruktur von **2** im Festkörper. Die Einkristalle wurden durch Abdampfen des Lösungsmittels (Benzol) bei Raumtemperatur erhalten. Ausgewählte Bindungslängen [Å], und -winkel [°]: B1–O1, 1.366(4); O1–B2, 1.493(3); B2–O2, 1.493(4); O2–C1, 1.442(3); C1–C2, 1.556(4); C2–C3, 1.554(4); C3–C4, 1.562(4); C4–N1, 1.517(4); N1–B1, 1.405(4); B1–C1, 1.604(4); B2–C5, 1.635(4); C5–N2, 1.158(4); B2–C7, 1.650(5); C7–N4, 1.309(3); C1–C6, 1.490(4); C6–N3, 1.148(4); B1–O1–B2, 107.5(2); C1–B1–O1, 108.7(2); C1–B1–N1, 123.0(3); N1–B1–O1, 128.2(3); O1–B2–O2, 107.6(2); B2–O2–C1, 108.7(2); O2–C1–C2, 116.3(2); C1–C2–C3, 105.3(2); C2–C3–C4, 121.0(2); C3–C4–N1, 110.6(2).

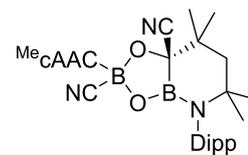
Im Jahr 2018 veröffentlichte *Valadbeigik* eine theoretische Arbeit über organometallische Säuren mit Azaborin-, Oxaborin-, Azaborol- und Oxaborolgerüsten. Die in *Abbildung 16* (*Mitte*) abgebildete Verbindung **IIIb** stellt die Stammverbindung von **2** dar. Beachtet werden muss an dieser Stelle jedoch, dass **2** als cAAC-Addukt vorliegt. Durch Optimierung der Organoborverbindungen auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau und anschließende DFT/GIAO-Berechnungen wurde unter anderem die Aromatizität der berechneten Verbindungen **IIIa/b** mittels NICS-Werten (*Nuclear Independent Chemical Shift*) untersucht. Gemäß der *Hückel-Regel* ($4n + 2 \pi$ -Elektronen) handelt es sich bei Oxaborolen, ähnlich wie beim Cyclopentadien, um nicht Aromaten. Mit einem berechneten NICS(1)_{zz}-Wert von -5.61 wird für **IIIb** weiterhin von einer nicht aromatischen Verbindung gesprochen.^[156] Die durchgeführten quantenchemischen Berechnungen von **2** auf analogem Niveau führten zu NICS(1)_{zz}-Werten von -2.72 und lassen daher identische Aussagen zu und stehen im Einklang mit der Bindungssituation die im Festkörper ermittelt wurde. (*Abbildung 16*).

**IIIa**

$$\text{NICS}(1)_{zz} = -6.90$$

**IIIb**

$$\text{NICS}(1)_{zz} = -5.61$$

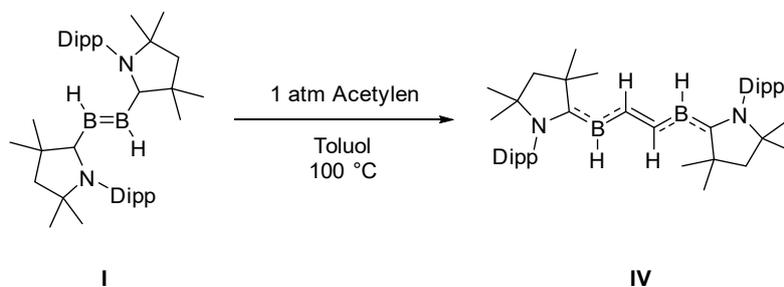
**2**

$$\text{NICS}(1)_{zz} = -2.72$$

Abbildung 16: Vergleich der berechneten $\text{NICS}(1)_{zz}$ -Werte von **III** von Valadbeigik und **2** auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau.^[156]

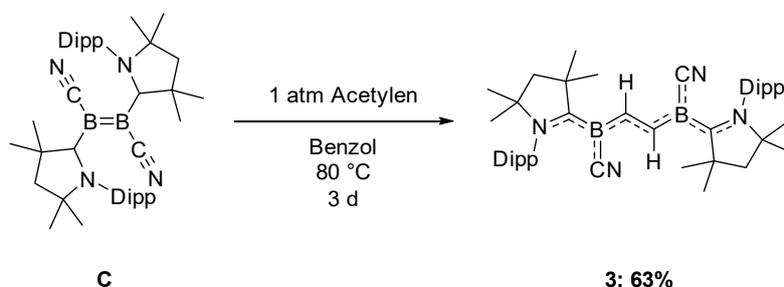
1.3 Reaktivität des ^{Me}Dicyanodiborens (C) gegenüber Acetylenen und Reduktion des Produkts

In seiner Dissertationsarbeit gelang *Dr. Julian Böhnke* 2018 die Insertion von Acetylen in die B–B-Bindung des Dihydrodiborens (I) sowie die Darstellung eines Diborabenzols durch die Reaktion von ^{Me}Diboracumulenen (A) mit Acetylen (*Schema 14*).^[83, 114]



Schema 14: Reaktion des Dihydrodiborens (I) mit Acetylen zum Acetyleninsertionsprodukt IV.^[83]

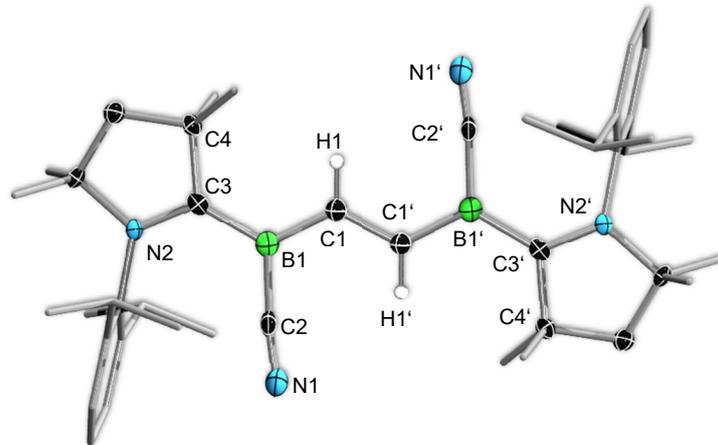
Die analoge Reaktion des ^{Me}Dicyanodiborens (C) mit Acetylen bei 80 °C in Benzol führte nach sechs Stunden zu einem Farbwechsel der Reaktionslösung von Dunkelviolett nach Türkisblau. Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen konnte der vollständige Umsatz des ^{Me}Dicyanodiborens (C) und eine neue Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 15.2$ ppm beobachtet werden. Das Produkt 3 konnte nach vollständiger Aufarbeitung in einer Ausbeute von 63% als grün-goldener kristalliner Feststoff erhalten werden (*Schema 15*).



Schema 15: Reaktion des ^{Me}Dicyanodiborens (C) mit Acetylen unter Insertion zu 3.

Da im ¹¹B-NMR-Spektrum lediglich ein Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 15.2$ ppm beobachtet werden konnte, wurde davon ausgegangen, dass sich bei der Reaktion ein symmetrisches Produkt gebildet hat. Im ¹H-NMR-Spektrum konnten im aromatischen Bereich ein Singulett, ein Dublett und ein Dublett von Dubletts detektiert werden. Die Dublett-Signale konnten hierbei den aromatischen Diisopropylphenylsignalen zugeordnet werden. Das Signal bei $\delta(^1\text{H}) = 7.66$ ppm deutet somit auf Protonen eines stark delokalisierten π -Systems hin. Das ¹³C-NMR-Signal der daran gebundenen Kohlenstoffatome zeigt hierbei mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{13}\text{C}) = 163.3$ ppm gute Übereinstimmung. Nach insgesamt drei Tagen war es möglich, aus der Reaktionslösung grün schimmernde

Kristalle zu entnehmen, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Es zeigte sich hierbei, dass das Acetylen, analog zur Umsetzung mit dem Dihydrodiboren (**I**), unter vollständiger B–B-Bindungsspaltung in das Molekül inseriert (siehe *Schema 14*).



3

Abbildung 17: Molekülstruktur von **3** im Festkörper. Die Einkristalle bildeten sich nach drei Tagen in der gesättigten Reaktionslösung bei 80 °C. Wasserstoffatome außer H1 und H2 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–C1, 1.487(3); B1–C2, 1.555(4); B1–C3, 1.542(3); C2–N1, 1.152(3); C3–N2, 1.330(2); C3–C4, 1.526(3); C1–C1', 1.405(4); C1–B1–C3, 122.9(2); C1–B1–C2, 115.06(19); C3–B1–C2, 121.98(19); B1–C1–C1', 126.3(3).

Die Struktur im Festkörper des Acetyleninsertionsproduktes **3** weist aufgrund ihrer Ähnlichkeit vergleichbare Bindungsparameter wie die dargestellte Verbindung **IV** auf.^[83] Die Bindungsparameter der Verbindung **3** zeigen hierbei für die N–C-Bindungslänge mit 1.330(2) Å sowie für die B–C-Bindungslängen mit 1.487(3) Å einen Doppelbindungscharakter. Die C–C-Bindung trägt demgegenüber mit einem Atomabstand von 1.405(4) Å einen partiellen Doppelbindungscharakter, wobei die B–C_{Carben}-Bindungslänge von 1.542(3) Å einer Bindung mit einem gewissen Anteil an π -Rückbindung entspricht. Wie auch im Falle des Insertionsproduktes des Dihydrodiborens (**IV**) verdeutlicht die jeweilige Winkelsumme um die Bor- bzw. Kohlenstoffatome entlang der Hauptachse mit nahezu 360° die lineare Geometrie der Verbindung **3**.

In vorausgehenden Arbeiten wird die Analogie des erhaltenen Strukturmotivs von **IV** zum Hexatrien hergestellt. Hierbei bezieht sich die Diskussion auf das CBCCBC- π -Gerüst bezogen, das durch Einführen zweier elektronendefizitären Boratome dazu führt, dass das π -System im Vergleich, zu dem des Hexatriens zwei Elektronen weniger besitzt. Folglich entspricht das LUMO des Acetyleninsertionsproduktes des Dihydrodiborens (**IV**) formal dem HOMO des Hexatriens.^[83] Werden die Stickstoffatome ebenfalls

miteinbezogen, ergibt sich zusätzlich eine Ähnlichkeit gegenüber einem Octatetraen. Um diese Hypothese zu stützen, wurden für die Betrachtung der Molekülorbitale DFT-Rechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau der Verbindungen **3**, Octatetraen sowie Hexatrien angefertigt (*Abbildung 18*).

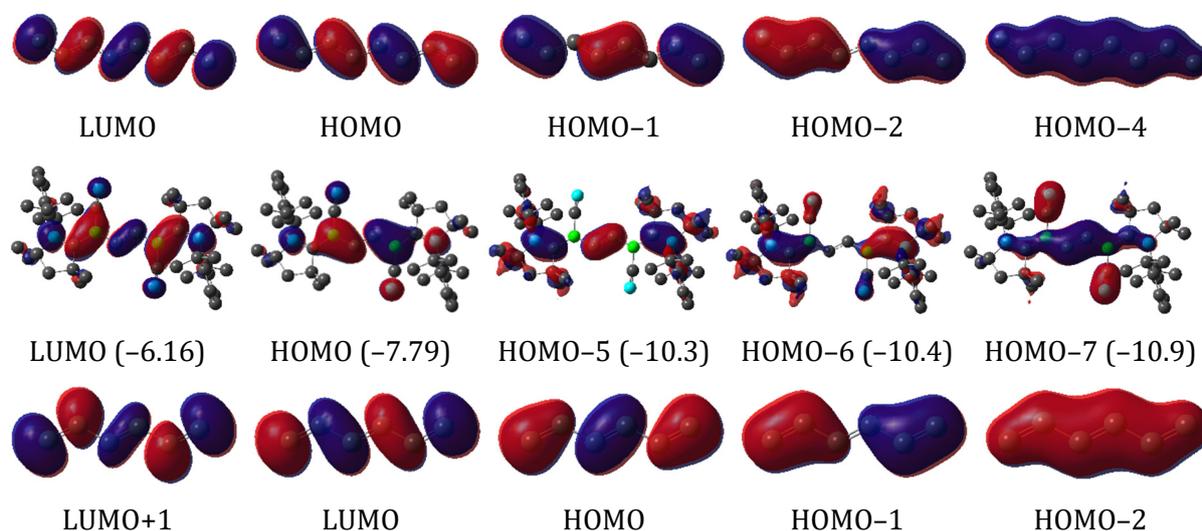


Abbildung 18: *oben:* Molekülorbitale mit 0 bis 4 Knotenebenen von *all-trans* Octatetraen; *Mitte:* Molekülorbitale mit 0 bis 4 Knotenebenen mit relativen Energien (in eV) von **3**; *unten:* Molekülorbitale von *all-trans* Hexatrien mit 0 bis 4 Knotenebenen. Niveau der Berechnungen: B3LYP/Def2-SVP.

Wie bereits angeführt, lassen sich Analogien des LUMOs bzw. des HOMOs des Insertionsproduktes mit dem HOMO bzw. dem HOMO-1 des *all-trans* Hexatriens nachweisen.^[83] Bei der Betrachtung der in *Abbildung 18* abgebildeten Molekülorbitale wird jedoch eine ausgeprägtere Ähnlichkeit in Bezug auf die Form und Ausdehnung der Molekülorbitale des *all-trans* Octatetraens (*Abbildung 18, oben*) mit denen des ^{Me}Dicyanodiboren-Acetyleninsertionsproduktes (**3**) (*Abbildung 18, Mitte*) deutlich. So besitzen beide Verbindungen vergleichbare Molekülorbitale mit einer Anzahl von 0 bis 4 Knotenebenen, was im Falle des Hexatriens nicht gegeben ist. Unterstützt wird diese These ist, durch die isoelektronische Natur zwischen C=C- und B=N-Fragmenten. Das hypothetische *all-trans* Octatetraen ist somit isoelektronisch zu **3**, was die Analogie der Molekülorbitale weiter verdeutlicht. Zur weiteren Charakterisierung von **3** wurden ebenfalls Absorptionsspektren der intensiven blauen Verbindung aufgezeichnet (*Abbildung 19, links*). Die beobachtete Absorption bei $\lambda_{\max} = 618$ nm stimmt hierbei gut mit dem berechneten HOMO-LUMO-Übergang bei 591 nm überein, der mittels TD-DFT-Rechnungen auf cam-B3LYP/Def2-SVP-Niveau ermittelt wurde.

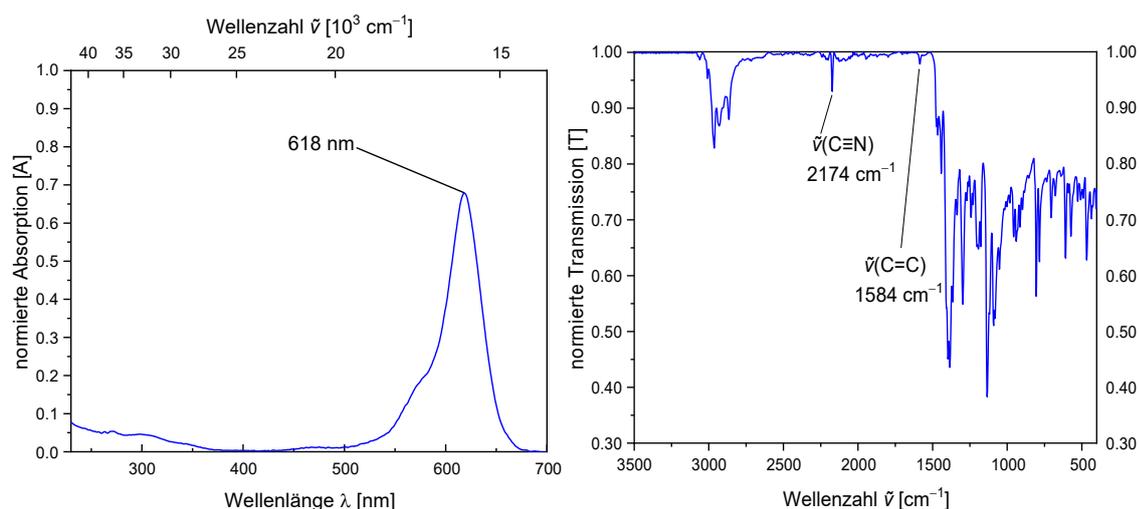


Abbildung 19: Normiertes UV/Vis-Spektrum in THF (*links*) und Infrarotspektrum (*rechts*) der Verbindung **3** mit Zuordnung des Absorptionsmaximums und der Schwingungsbanden. Aufgetragen ist die Absorption A gegenüber der Wellenlänge λ in Nanometern bzw. Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in inversen Zentimetern sowie die Transmission T gegenüber der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in inversen Zentimetern.

Neben der Untersuchung von **3** mittels UV/Vis-Spektroskopie wurde die Verbindung ebenfalls schwingungsspektroskopisch untersucht (*Abbildung 19, rechts*). Das IR-Spektrum von **3** zeigt hierbei eine C=C-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 1584 \text{ cm}^{-1}$, welche damit im Bereich von Diborylalkenen liegt.^[157] Die C≡N-Streckschwingung liegt bei $\tilde{\nu} = 2174 \text{ cm}^{-1}$ und damit bei einer geringfügig höheren Schwingungsfrequenz als die des MeDicyanodiborens (**C**) ($\tilde{\nu} = 2127 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 2149 \text{ cm}^{-1}$). Wie auch im Edukt **C** deutet dies für **3** auf eine moderate B→C≡N-Rückbindung hin.^[117]

Neben der experimentellen Charakterisierung der Verbindung **3** sowie der Untersuchung der elektronischen Struktur mittels quantenchemischer Berechnungen, wurde der Reaktionsmechanismus ausgehend von **C** zu **3** in Kooperation mit Prof. Dr. Ashwini Phukan untersucht (*Abbildung 20*).

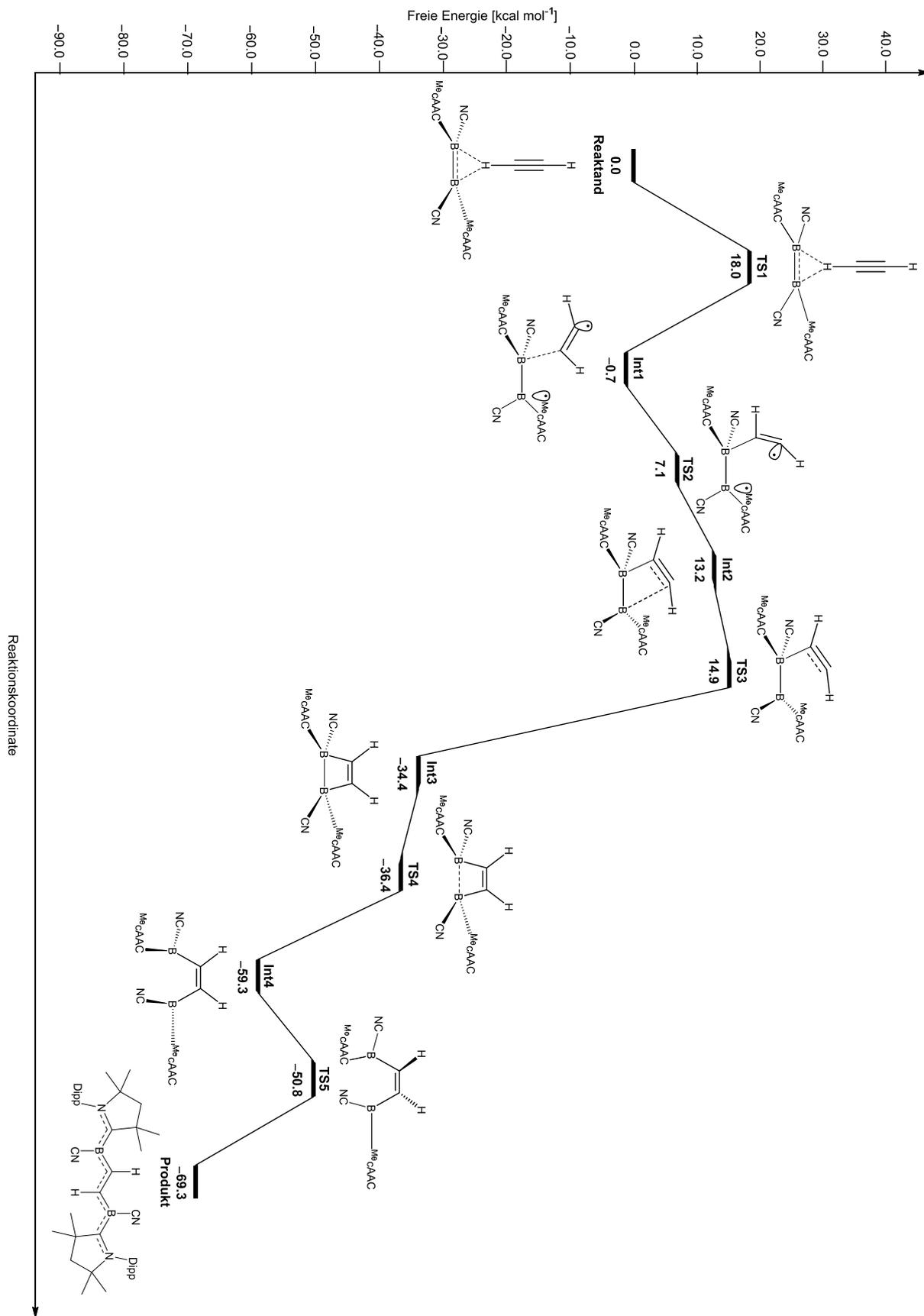
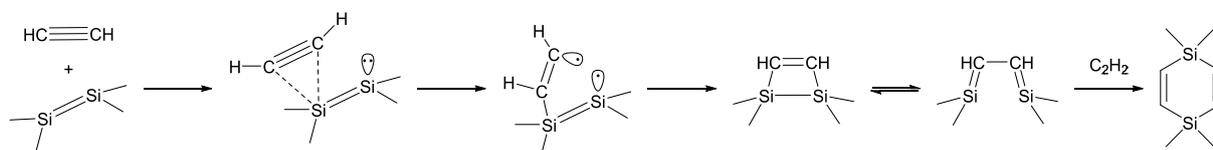


Abbildung 20: Postulierter Reaktionsmechanismus der Reaktion von *Me*₂Cyanodiboren (*C*) mit Acetylen zu Verbindung **3** auf *uPBE0(BS)-D3/Def2-SVP*-Niveau.

Ausgehend vom π -Komplex der Reaktanden kommt es zur Ausbildung einer Bindung des Acetylens an das Diboren (**TS1**). Hierbei bindet das Acetylen über einen η^1 -Modus an das ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) unter Ausbildung eines Diborans(5) (**Int1**). Gemäß den durchgeführten Berechnungen ist diese Bindungsknüpfung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Reaktionsmechanismus. Anschließend rotiert die C₂H₂-Gruppe um die B–C-Achse (**TS2**), wodurch eine nahezu parallele Anordnung zur B–B-Bindung eingenommen wird (**Int2**). Hierdurch ist es dem System möglich, das viergliedrige BCCB-Intermediat **Int3** auszubilden. Im folgenden Schritt kommt es zur B–B-Bindungsspaltung (**TS4**) unter Bildung des *cis*-Insertionsproduktes **Int4**, wobei dieses jedoch um 10 kcal/mol höher liegt als das entsprechende *trans*-Insertionsprodukt **3**. Schlussendlich wird durch eine *cis-trans*-Isomerisierung (**TS5**) das thermodynamische Minimum der Reaktion (**3**) erreicht (*Abbildung 20*). Die Ausbildung eines viergliedrigen Intermediats ist für [2+2]-Cycloadditionen von Alkenen und Alkinen an Si₂-Verbindungen bekannt.

An dieser Stelle soll kurz auf die Fragestellung eingegangen werden, ob die erwähnten Beobachtungen anhand der *Woodward-Hoffmann-Auswahlregeln* nachvollzogen werden können, welche eine wichtige Rolle in Bezug auf die regio- und stereoselektive Darstellung von organischen Ringsystemen durch Cycloadditionen von Alkenen spielen. Für die höheren Homologe des Kohlenstoffs muss jedoch hinterfragt werden, ob diese Auswahlregeln bei Cycloadditionsreaktionen befolgt werden. Falls ja, dann ergeben sich für die Cycloadditionsreaktionen der Chalkogene zwei Möglichkeiten: Entweder sie verlaufen über schrittweise oder nicht pericyclische, einstufige Mechanismen, oder es bedingt einer genaueren Analyse der Cycloadditionsreaktionen aufgrund der veränderten Formen sowie des geringeren Energieabstands der Grenzorbitale. Beispielsweise werden bei der thermischen Cycloaddition von Carbonylen oder Alkinen meist reaktive Zwischenprodukte wie z. B. Biradikale oder Zwitterionen beobachtet. Da die Additionen hierbei nicht über pericyclische Additionsmechanismen mit Symmetrieverbot ablaufen, sondern über zugängliche, schrittweise Reaktionspfade wird nicht gegen die *Woodward-Hoffmann-Auswahlregeln* verstoßen. Bei der in *Schema 16* abgebildeten Umsetzung, kommt es zunächst zu einer Koordination des Alkins an eines der Siliciumatome im Disilen mit einer anschließenden Wanderung des Kohlenstoffatoms zur Bildung des scheinbaren [2+2]-Cycloadditionsprodukts. Obwohl hier weitere Analysen erforderlich sind, um die Konzertiertheit der Reaktion festzustellen bzw. den Einfluss der Dipole auf

die Symmetrie der Reaktion zu verstehen, wird davon ausgegangen, dass die Cycloaddition von ungesättigten Derivaten des Siliciums den *Woodward-Hoffman-Auswahlregeln* folgt.^[158]

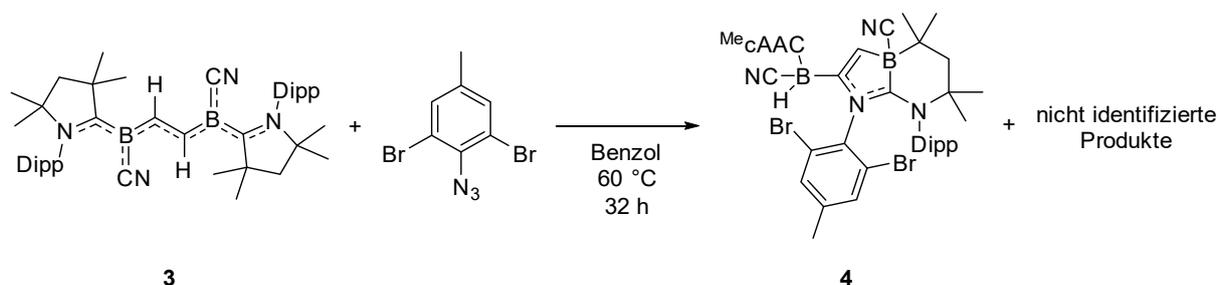


Schema 16: Vereinfachte Darstellung des Mechanismus einer [2+2]-Cycloaddition von Acetylen an Disilene zu Disilacyclobuten und anschließender [4+2]-Cycloaddition zu Disilacyclohexadien.^[159-162]

Im Gegensatz zur *end-on* Koordination des Acetylen an das ^{Me}Dicyanodiboren vor Ausbildung des viergliedrigen Intermediats (**Int3**) beim berechneten Reaktionsmechanismus von **C** zu **3**, kommt es in der, in *Schema 16* beschriebenen, [2+2]-Cycloaddition von Acetylen an ein Disilen zu einer *side-on* Koordination des Acetylen an die Disileneinheit.^[159-162] Bei Kohlenstoffverbindungen wird dagegen kein analoges Cyclobuten, sondern ein Butadien – die ringoffene Form – ausgebildet, da es sich beim entsprechenden Vierring um eine energetisch ungünstige Konfiguration handelt. Im Falle des Disilacyclobutens kann unter thermischer Belastung die Addition eines weiteren Acetylen beobachtet werden. Hierbei wird von der Bildung des energetisch ungünstigeren *cis*-Disilabutadiens als Zwischenstufe ausgegangen, was eine [4+2]-Cycloaddition und damit die Darstellung eines Disilacyclohexadiens ermöglicht (*Schema 16*).^[162] Eine erneute Umsetzung von **3** mit Acetylen zeigte demgegenüber keinerlei Reaktivität und folglich kann das analogen Diboracyclohexadiens nicht nachgewiesen werden.

1.3.1 Reaktion von **3** mit 1-Azido-4-methoxybenzol

Zur weiterführenden Untersuchung von **3** wurden einige Substrate getestet. Die Versuche, die C-C-Doppelbindung mit Catecholboran zu hydroborieren oder mit Cyclopenten zur Reaktion zu bringen, scheiterten. Des Weiteren wurden NO, Dibrom(duryl)boran, *tert*-Butylcyanid, *tert*-Butylisocyanid und 2-Azido-1,3-dibromo-5-methylbenzol ebenfalls erfolglos mit **3** umgesetzt.



Schema 17: Reaktivität von **3** gegenüber 2-Azido-1,3-dibromo-5-methylbenzol.

Obwohl bei den meisten Versuchen eine Reaktion beobachtet werden konnte, handelte es sich hierbei zumeist um unselektive bzw. unvollständige Umsetzungen oder um die ungerichtete Zersetzungen des Edukts. Bei der Umsetzung von **3** mit einem Äquivalent 2-Azido-1,3-dibromo-5-methylbenzol konnte selbst nach 32 Stunden bei 60 °C kein vollständiger Umsatz beobachtet werden. Darüber hinaus lassen die aufgenommenen ^{11}B -NMR-spektroskopischen Daten auf Nebenprodukte schließen. Die hierbei detektierten chemischen Verschiebungen bei $\delta(^{11}\text{B}) = -19.5$ und -27.5 ppm konnten mithilfe von quantenchemischen Rechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau (DFT/GIAO-Analyse; $\delta(^{11}\text{B}) = -19.8$ und -29.4 ppm) dem Produkt **4** zugeordnet werden. Nach vollständiger Aufarbeitung konnten einige wenige Einkristalle von **4** erhalten werden, welche für die die Röntgenstrukturanalyse geeigneter waren (*Schema 17*).

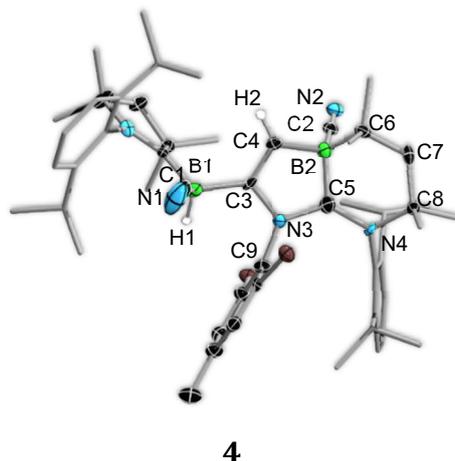


Abbildung 21: Molekülstruktur von **4** im Festkörper. Wasserstoffatome außer H1 und H2 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–B1, 1.596(15); B1–C3, 1.630(13); B2–C2, 1.476(14); C3–C4, 1.345(12); C3–N3, 1.450(10); N3–C5, 1.431(11); N3–C9, 1.439(11); C4–B2, 1.510(13); C5–N4, 1.442(10); B2–C5, 1.601(14); C1–B1–C3, 108.3(9); C4–C3–N3, 110.6(7); C4–C3–B1, 127.2(8); N3–C3–B1, 122.2(8); C5–N3–C9, 130.7(7); C5–N3–C3, 109.4(7); C9–N3–C3, 115.7(6); C3–C4–B2, 112.1(8).

Die Molekülstruktur der erhaltenen Verbindung **4** zeigt, dass das Azid einen Ringschluss über eine Ringerweiterung eines ehemaligen cAAC-Liganden induziert (*Abbildung 21*). Es wird vermutet, dass im Laufe der Reaktion Distickstoff abgespalten wird, wodurch ein Nitren entsteht. Durch eine Insertion dieses Nitrens wird eine Wasserstoffübertragung von der ehemaligen Ethyleneinheit auf eines der Boratome induziert und das Produkt **4** gebildet wird. Intermolekulare wie auch intramolekulare Ringschlüsse von Alkenen mit Aziden sind in der Literatur bekannt, werden jedoch häufig durch Katalysatoren oder photochemisch induziert.

1.3.2 Reduktion des Acetyleninsertionsproduktes **3** mit Lithium

Neben der Untersuchung, ob die Verbindung **3** als anorganisches Octatetraen reagiert, wurde **3** zudem in Bezug auf das Redoxverhalten untersucht. Die Elektronendichte auf dem C₂-Fragment sowie den C_{Carben}-Bindungen des LUMOs (siehe *Abbildung 18*) macht diese Verbindung eventuell interessant für eine mögliche Reduktion. Daher wurde für **3**, in Kooperation mit Dr. Ivo Kruppenacher, ein Cyclovoltammogramm aufgenommen (*Abbildung 22*).

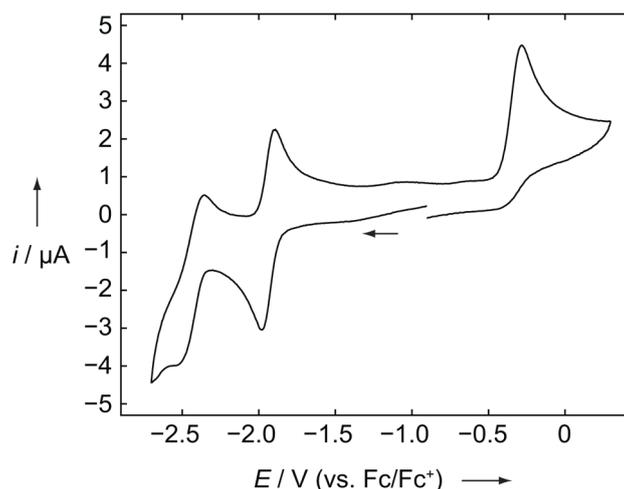
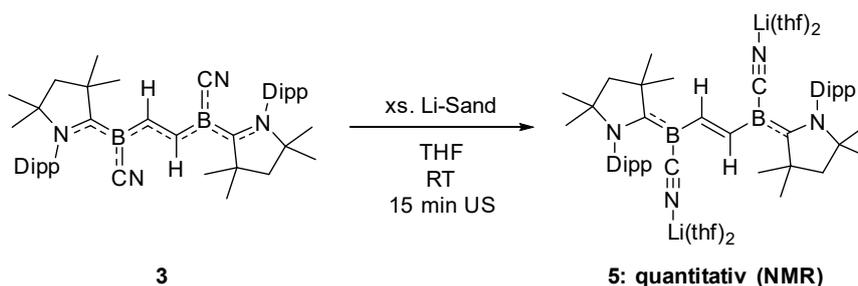


Abbildung 22: Cyclovoltammogramm der Verbindung **3** in THF/0.1 M [$n\text{Bu}_4\text{N}$][PF₆] bei einer Scanrate von 250 mVs⁻¹. Der Pfeil gibt die Scanrichtung an. Die voltammetrische Antwort bleibt, ungeachtet der ursprünglichen Scanrichtung, unverändert. Die Potentiale wurden gegen Fc/Fc⁺ als internen Standard kalibriert. Formale Potentiale: $E_{\text{pa}} = -0.27$ V, $E_{1/2} = -1.93$ und -2.43 V.

Das Cyclovoltammogramm von **3** zeigt drei Redoxprozesse bei $E_{\text{pa}} = -0.27$ V, $E_{1/2} = -1.93$ V und -2.43 V. Bei der Redoxwelle mit einem Potential von $E_{\text{pa}} = -0.27$ V handelt es sich um eine irreversible Oxidation. Die Halbstufenpotentiale bei $E_{1/2} = -1.93$ V und -2.43 V dagegen sprechen für eine reversible bzw. irreversible Reduktion (Abbildung 22). Hierbei ist anzunehmen, dass es sich bei der reversiblen Reduktionswelle bei $E_{1/2} = -1.93$ V um die Ein-Elektronen-Reduktion der Verbindung **3** handelt und bei der Reduktionswelle mit einem Potential von $E_{1/2} = -2.43$ V um deren zweite Ein-Elektronen-Reduktion. Aufgrund dieser Beobachtungen wurde die Verbindung **3** mit einem Überschuss an Lithiumsand umgesetzt.



Schema 18: Reduktion des Acetyleninsertionsprodukts **3** mit Lithiumsand.

Nach wenigen Minuten konnte an der Grenzfläche der blauen Ausgangslösung zum Lithiumsand eine rote Färbung wahrgenommen werden. Durch Behandlung im Ultraschallbad für 15 Minuten konnte eine vollständig rote Lösung erhalten werden (Schema 18). Das von dieser Lösung aufgenommene ¹¹B-NMR-Spektrum zeigte eine Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 2.9$ ppm. Nach Entfernen des überschüssigen Lithiumsand

mittels Filtration konnten mittels Diffusion (Hexan in THF) rote Einkristalle erhalten werden, welche unter anderem für die Röntgenstrukturanalyse verwendet werden konnten (*Abbildung 24*). Ein aufgenommenes ^{11}B -NMR-Spektrum der gelösten Kristalle zeigte jedoch keine Resonanz, was auf das Vorliegen einer paramagnetischen Spezies hindeutete. Ein in Kooperation mit *Dr. Ivo Krummenacher* aufgenommenes EPR-Spektrum der Reaktionslösung bestätigte die Bildung einer radikalischen Verbindung (*Abbildung 23*). Das Spektrum wies eine schwach aufgelöste Resonanz ohne Hyperfeinstruktur bei einem g_{iso} -Wert von 2.0026 auf. Der Befund der fehlenden Hyperfeinkopplung der Boratome im aufgenommenen EPR-Spektrum lässt die Vermutung offen, wie viel ungepaarte Spindichte auf den Boratomen lokalisiert ist.

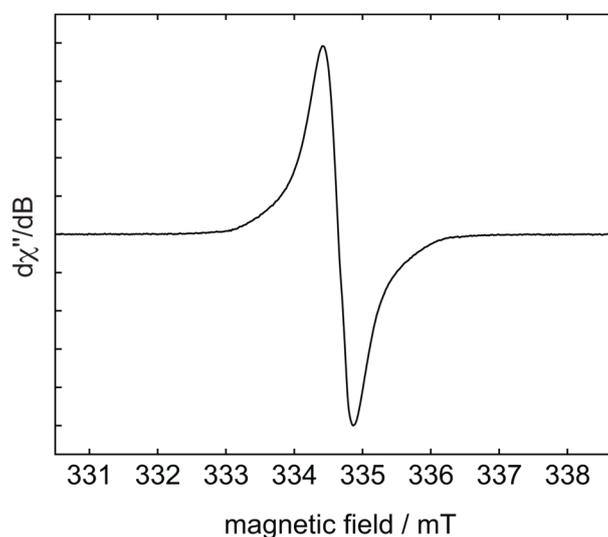


Abbildung 23: Experimentelles X-Band EPR-Spektrum von **5** in THF/Toluol. Der isotropische g -Faktor beträgt 2.0026.

Aufgrund der vergleichbaren Verschiebung der experimentellen ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 3.6$ ppm mit den quantenchemisch berechneten Werten von $\delta(^{11}\text{B}) = 3.4$ und 5.8 ppm (DFT/GIAO-Analyse auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau), wird vermutet, dass die Signale im EPR-Spektrum einer partiell reoxidierten Spezies zugeordnet werden können. Diese Vermutung wird gestützt durch die Befunde zur Stabilität der Verbindung **5** in Lösung. Bei erneutem Lösen der roten Einkristalle in absolutierten Lösungsmitteln, kann eine Grün- bzw. eine Blaufärbung beobachtet werden. Wird THF- d_8 als Lösungsmittel verwendet, entsteht eine grüne Lösung die sowohl im ^{11}B -NMR- als auch im ^1H -NMR-Spektrum keine Resonanzen aufweist. Bei der Verwendung von deuteriertem Benzol entsteht eine blaue Lösung und es können die Signale der vollständig reoxidierten Spezies **3** detektiert werden. Die Zugabe von Lithiumsand zur grünen THF- bzw. blauen C_6D_6 -Lösung führt jedoch entgegen den Erwartungen zu keinem Farbwechsel nach Rot.

Diese Befunde lassen den Schluss zu, dass die Verwendung von THF als Lösungsmittel essenziell für die Reduktion ist, da das koordinierende THF am Lithium zur nötigen Stabilität der Verbindung beiträgt. Des Weiteren kann davon ausgegangen werden, dass nach der vollständigen Reduktion entweder eine vollständige Oxidation von **5** zu **3** oder eine teilweise Oxidation abläuft, wobei die entstandene unbekannte Verbindung jedoch nicht direkt erneut reduziert werden kann. Aufgrund dieser Beobachtungen wurde eine spektroskopische Analyse von **5** direkt von der Reaktionslösung durchgeführt, wodurch die Verbindung neben dem ^{11}B -NMR-Spektrum ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht werden konnte. Die erhaltenen Einkristalle der Verbindung **5** wurden mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht und mit den Daten der Ausgangsverbindung **3** verglichen (Abbildung 24, Tabelle 3).

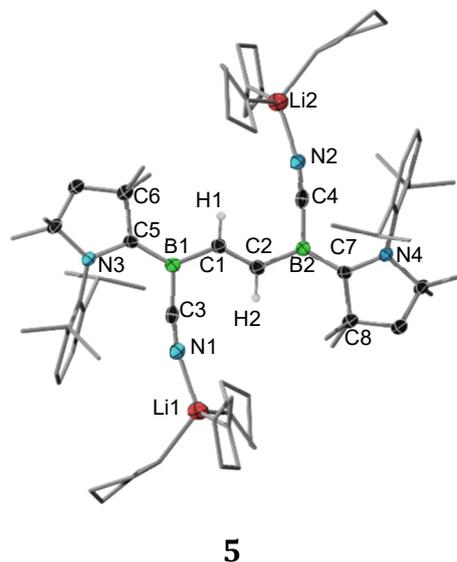


Abbildung 24: Molekülstruktur des Reduktionsprodukts **5**. Wasserstoffatome außer H1 und H2 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–C1, 1.548(5); B1–C3, 1.565(5); B1–C5, 1.476(4); C1–C2, 1.359(5); C3–N1, 1.157(4); C5–N3, 1.425(4); C5–C6, 1.546(4); C5–B1–C1, 127.2(3); C3–B1–C1, 112.6(2); B1–C1–C2, 128.3(3); B1–C3–N1, 172.4(3).

Tabelle 3: Vergleich der Bindungsparameter des Acetyleninsertionsprodukts **3** und dessen reduzierter Spezies **5**.

Bindungsparameter [Å]	$\text{N}_{\text{Carben}}\text{-C}_{\text{Carben}}$	$\text{C}_{\text{Carben}}\text{-B}$	B–C	C–C
Acetyleninsertionsprodukt 3	1.330(2)	1.542(3)	1.487(3)	1.405(4)
Reduzierte Spezies 5	1.425(4)	1.476(4)	1.548(5)	1.359(5)

Werden die Bindungsparameter der Verbindung **5** mit denen von **3** verglichen, zeigt sich eine Bindungsaufweitung von der $\text{N}_{\text{Carben}}\text{-C}_{\text{Carben}}$ -Bindungslänge 1.330(2) Å auf 1.425(4) Å sowie der B–C-Bindungslänge 1.487(3) Å auf 1.548(5) Å. Für die $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-B}$ -Bindungslänge (1.476(4) Å) wie auch für die C–C-Bindungslänge (1.359(5) Å) kann

dagegen eine Bindungsverkürzung beobachtet werden (*Tabelle 3*). Dies bedeutet, dass im Gegensatz zu **3** eine Bindungslängenalternanz mit einem geringeren Maß an Delokalisation der Elektronendichte über die NCBCBCN-Einheit für **5** beobachtet wird. Somit weist die Verbindung **5** vornehmlich lokalisierte Doppelbindungen auf. Durch eine Reduktion von **3** mit Lithium kommt es zu einer Besetzung des LUMOs mit zwei Elektronen. Die Verbindung **5** kann somit mit einem *all-trans* Octatetraendianion verglichen werden.

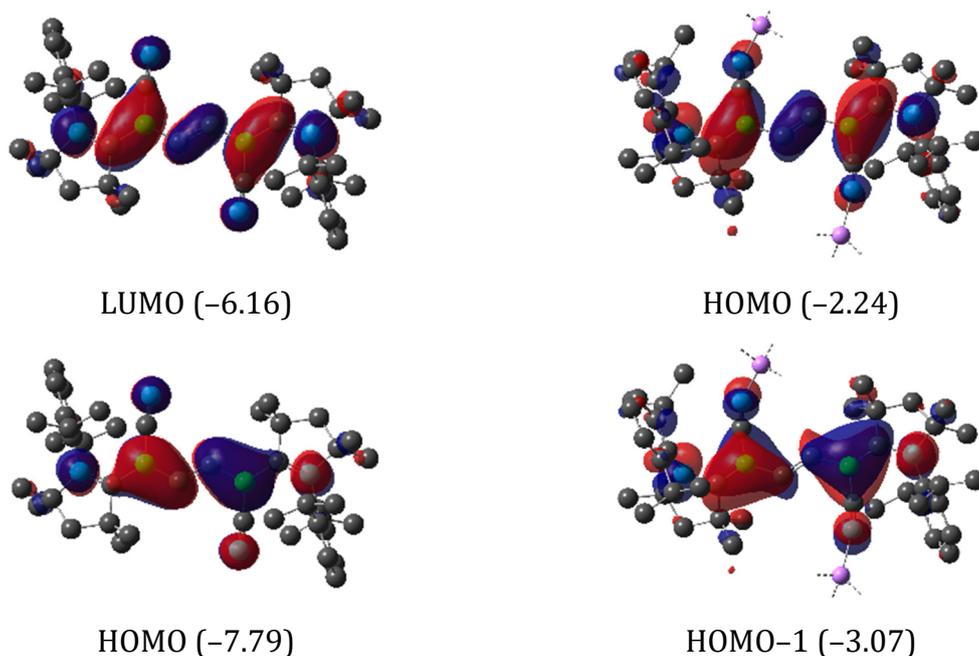
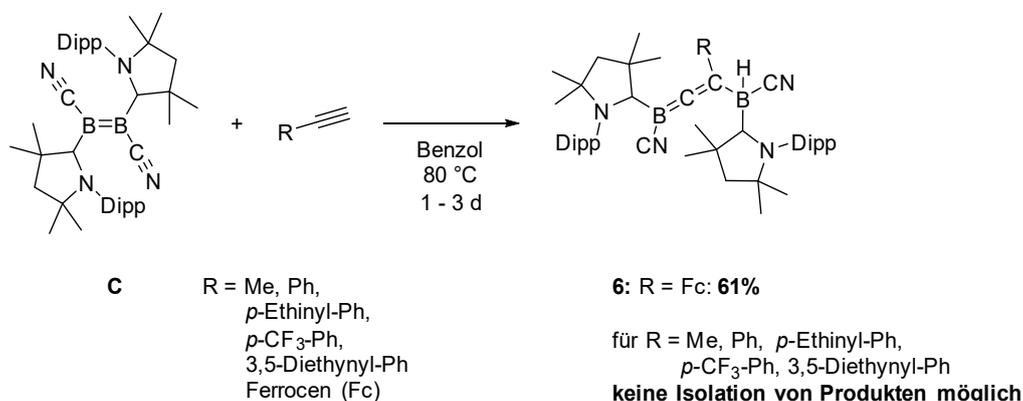


Abbildung 25: Grenzorbitale der Verbindungen **3** (*links*) und die entsprechenden Molekülorbitale von **5** (*rechts*, das THF ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt) mit relativen Energien (in eV). Niveau der Berechnungen: B3LYP/Def2-SVP.

Der auftretende Farbwechsel der Reaktionslösung von Türkisblau zu Rot kann durch die Vergrößerung des HOMO-LUMO-Abstandes von 1.63 eV (**3**) zu 2.29 eV (**5**) erklärt werden. Dies konnte mithilfe von TD-DFT-Rechnungen auf cam-B3LYP/Def2-SVP-Niveau untersucht werden. Der HOMO-LUMO-Übergang liegt hierbei bei 491 nm, was einer Absorption im blaugrünen Bereich und somit einer roten Lösung entspricht.

1.4 Reaktivität gegenüber terminalen und internen Acetylenen

Da das ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) bereitwillig eine Reaktion mit Acetylen einging, wurden weitere terminale und interne Alkine getestet. Hierbei stellte sich heraus, dass interne Alkine wie z. B. 2-Butin, 1,2-Dipiperidylacetylen oder Tolan selbst unter großer thermischer Belastung oder Bestrahlung mit UV-Licht keinerlei Reaktivität gegenüber dem ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) aufweisen. Auch terminale Alkine mit erhöhtem sterischem Anspruch nahe des sp-Kohlenstoffatoms wie z. B. *ortho*-Mesitylacetylen oder *tert*-Butylacetylen zeigen keinerlei Reaktion. Terminale Alkine, deren Alkynylgruppe aufgrund geringerer Sterik einfacher zugänglich sind, reagieren unter thermischer Belastung innerhalb von ein bis drei Tagen (*Schema 19*).



Schema 19: Reaktion des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) mit terminalen Alkinen.

Die Reaktion der Verbindung **C** mit Phenylacetylen, Ethinylbenzol, 1,4-Diethinylbenzol, 1,3,5-Triethinylbenzol und *p*-CF₃-Ethinylbenzol führten nach zwei Tagen zu jeweils grünen Lösungen, wobei der vollständige Umsatz im ¹¹B-NMR-Spektrum nachgewiesen wurde. Reaktionen mit Ferrocenylacetylen und dem nicht aromatisch substituierten Propin führten nach zwei Tagen zu einer rot-orangefarbenen bzw. orangefarbenen Reaktionslösung und ebenfalls zu einem vollständigen Umsatz des Edukts. Die Reaktion mit Propin ist im Vergleich zu den anderen erwähnten Substraten wenig selektiv. In allen Fällen konnte eine neue Resonanz im ¹¹B-NMR-Spektrum im Bereich von $\delta(^{11}\text{B}) = 0$ bis -3 ppm sowie eine im Bereich von $\delta(^{11}\text{B}) = -21$ bis -26 ppm als Dublett detektiert werden. Das Auftreten eines Dublett-Signals im hochfeldverschobenen Bereich des ¹¹B-NMR-Spektrums ($\delta(^{11}\text{B}) = -21$ bis -26 ppm) spricht mit einer Kopplungskonstante von 91.7 Hz für ein vierfach koordiniertes protoniertes Boratom, welches durch eine C–H-Aktivierung des aziden Alkynylwasserstoffes entstanden sein könnte. Es

ist davon auszugehen, dass durch sterisch anspruchsvolle Substituenten am Alkin keine vollständige Insertion, wie im Falle des Acetylens, in die B–B-Bindung möglich ist und so Reaktionsprodukte entstehen, welche nicht mit Verbindung **3** vergleichbar sind. Das Insertionsprodukt **6** der Ferrocenylacetylenreaktion konnte in einer Ausbeute von 61% isoliert und zudem mittels einer hochaufgelösten Masse sowie durch 2D-NMR-Spektroskopie vollständig charakterisiert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum konnte das borgebundene Wasserstoffatom nicht detektiert werden, wobei im ^{11}B -NMR-Spektrum jedoch, wie zuvor beschrieben, ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{BH}} = 91.7 \text{ Hz}$ bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = -25.6 \text{ ppm}$ detektiert wurde. Die Protonen der Cyclopentadienylliganden des Ferrocenyls werden bei $\delta(^1\text{H}) = 3.19$ bis 4.53 ppm beobachtet. Während für das gebundene Cyclopentadienyl vier Multipletts detektiert werden konnten, konnten für das unsubstituierte Cyclopentadienyl zwei Singulets mit Integralen von eins und vier detektiert werden, was auf eine C_2 -Symmetrie des Fünfrings hindeutet. Durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung der Umsetzung mit Ferrocenylacetylen bei Raumtemperatur konnten Einkristalle der Verbindung **6** erhalten werden, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 26*).

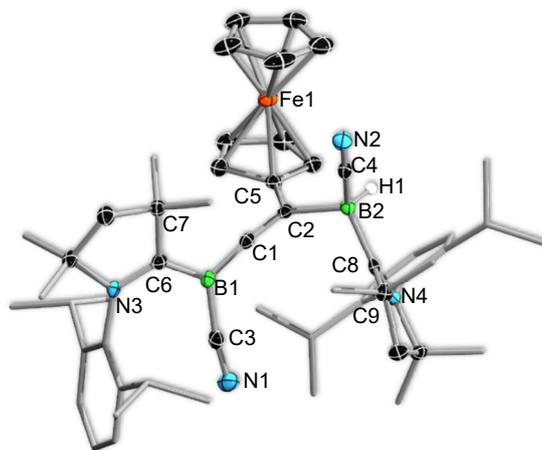
**6**

Abbildung 26: Molekülstruktur von **6** im Festkörper. Wasserstoffatome außer H1 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Ebenen [°]: B1–C1, 1.443(2); C1–C2, 1.3127(19); C2–B2, 1.6492(19); B1–C3, 1.566(2); C3–N1, 1.1529(19); B1–C6, 1.544(2); C6–N3, 1.3268(17); C6–C7, 1.5290(18); C2–C5, 1.4882(19); B2–C4, 1.597(2); C4–N2, 1.1512(19); B2–C8, 1.6248(19); C8–N4, 1.3061(17); C8–C9, 1.5234(18); B1–C1–C2, 172.05(14); C1–C2–B2, 120.70(12); C1–C2–C5, 120.80(12); C5–C2–B2, 118.50(11); C2–B2–C8, 111.81(11); C6–B1–C1, 122.37(13); C3–B1–C1, 114.36(12); Ebene BC_3 zu $(\text{C}_2)\text{CB}$: 82.72.

Die erhaltene Festkörperstruktur der Verbindung **6** stimmt mit den ermittelten ^{11}B -NMR-Verschiebungen überein. Das B2-Atom bindet ein Wasserstoffatom (H1) und liegt

vierfach gebunden vor. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird daher diesem Boratom das Dublett einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = -25.6$ ppm zugeordnet. Die Verschiebung bei $\delta(^{11}\text{B}) = -1.2$ ppm kann somit B1 zugeschrieben werden, was mit der trigonalen Umgebung des Boratoms übereinstimmt. Die Zuordnung der ^{11}B -NMR-Signale konnte ebenfalls durch eine DFT/GIAO-Analyse auf M06/Def2-SVP-Niveau bestätigt werden. Die B-C-Bindungslängen des B2-Atoms sind mit 1.649(2) Å (B2-C2), 1.597(2) Å (B2-C4) und 1.625(2) Å (B2-C8) deutlich länger als die der vergleichbaren Bindungslängen des B1-Atoms (1.443(2) Å (B1-C1), 1.566(2) Å (B1-C3), 1.544(2) Å (B1-C6)), was auf die stark unterschiedliche koordinative Umgebung der Boratome zurückzuführen ist. Die B1-C4-Bindung ist mit einem Atomabstand von 1.443(2) Å vergleichbar mit der B-C-Bindung in Amino(methylen)boranen (z. B. 1.424(3) Å) sowie in Rhodium-koordinierten, Carben-stabilisierten Boraallen (1.438(3) Å) und spricht daher für eine B-C-Doppelbindung.^[163-164] Die C1-C2-Bindungslänge von 1.313(2) Å ist im Vergleich zu der des Rhodium-koordinierten Boraallens (C1-C2, 1.397(3) Å) deutlich verkürzt, was auf die fehlende Koordination zu einem Metallatom und daher auf die fehlende Rückbindung vom Metall in das antibindende Orbital der C-C-Doppelbindung zurückzuführen ist.^[164] Der B1-C1-C2-Winkel beträgt 172.05(14)° und ist daher nahezu linear. Die Substituenten der Boratome B1 und C2 liegen nicht in einer Ebene, sondern sind um einen Diederwinkel von 82.7° zueinander verdreht.

Da die Reaktionen der anderen terminalen Alkinverbindungen ähnliche ^{11}B -NMR-spektroskopische Daten wie Verbindung **6** aufweisen, wurden mögliche analoge Verbindungen mittels DFT-Rechnungen optimiert und anschließend mithilfe von DFT/GIAO- sowie TD-DFT-Rechnungen auf M06/Def2-SVP-Niveau untersucht. Die hierbei erhaltenen Daten lassen darauf schließen, dass in den in *Schema 19* beschriebenen Reaktionen vergleichbare Produkte gebildet wurden. Die TD-DFT-Rechnungen der Ferrocenylacetylenverbindung **6** lieferten HOMO-LUMO-Übergänge bei 380 bis 420 nm, was einer korrespondierenden gelben Lösung entspricht. Die Übergänge welche durch das Ferrocenfragment in **6** hervorgerufen werden, liegen im Bereich der absorbierenden Wellenlänge von 540 bis 580 nm, was einer orange-roten Farbe entspricht. Dies stimmt überein mit einer roten Lösung von **6** bei hoher Konzentration sowie der gelben Farbe einer stärker verdünnten Lösung von **6**. Zur experimentellen Untersuchung wurde ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen. Die verdünnte gelbe Lösung zeigte ein

Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 389$ nm, was mit den berechneten Daten übereinstimmt (*Abbildung 27*).

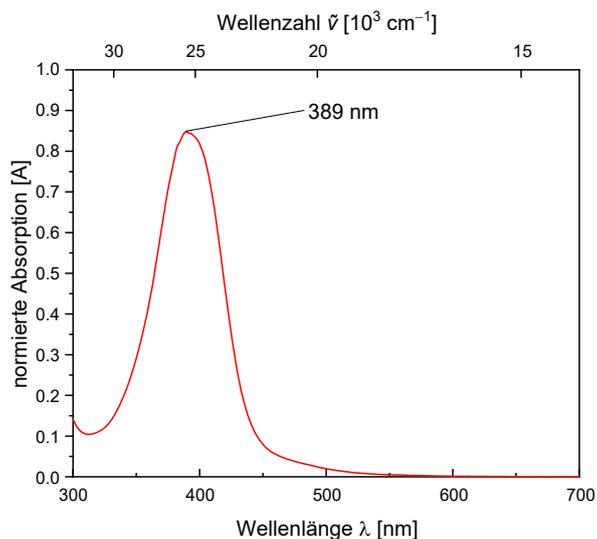


Abbildung 27: Normiertes UV/Vis-Spektrum der Ferrocenylacetylenverbindung **6** in Benzol mit Absorptionsmaxima. Aufgetragen ist die Absorption A gegenüber der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in inversen Zentimetern bzw. der Wellenlänge λ in Nanometern.

Die strukturellen Befunde der Verbindung **6** sind vergleichbar mit den aus der organischen Chemie wohlbekannten Allenen. Die Verbindung **6** kann somit als metallfreies Boraallen klassifiziert werden. Um eine bessere Vergleichbarkeit beider Verbindungsklassen zu gewährleisten, wurden die Verbindungen **6** und die hypothetischen Produkte der Methyl- und Phenylacetylenreaktion **6a**, **6b** sowie ein analoges Ferrocenyl-substituiertes Allen quantenchemisch auf M06/Def2-SVP-Niveau berechnet und die Grenzorbitale einander gegenübergestellt (*Abbildung 28*).

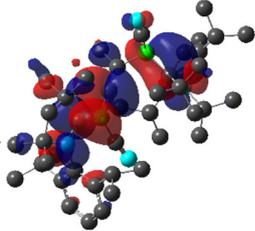
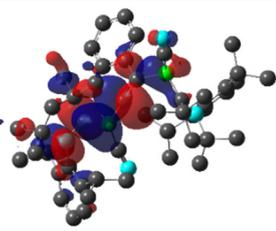
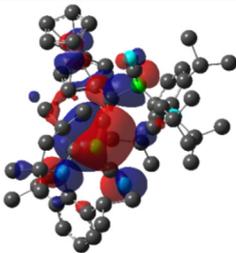
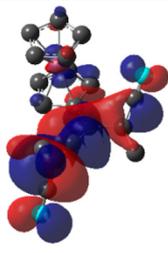
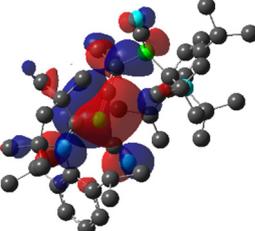
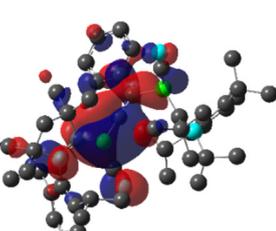
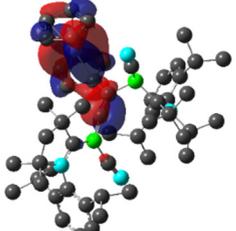
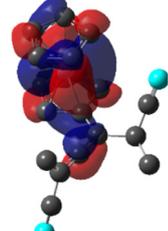
Propin 6a	Phenylacetylen 6b	Ferrocenylacetylen 6	Ferrocenylallen
			
LUMO: -1.48 eV	LUMO: -1.56 eV	HOMO: -5.30 eV	LUMO: -1.31 eV
			
HOMO: -5.25 eV $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}} = 3.77 \text{ eV}$	HOMO: -5.36 eV $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}} = 3.80 \text{ eV}$	HOMO-1: -5.42 eV $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}} = 3.81 \text{ eV}$	HOMO: -6.18 eV $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}} = 4.87 \text{ eV}$

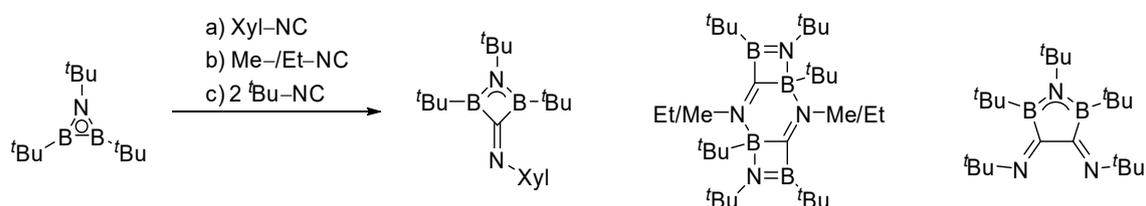
Abbildung 28: Vergleich der Molekülorbitale der berechneten Strukturen von **6a**, **6b**, **6** und einem analogen Ferrocenylallen. Das LUMO des Ferrocenylacetylenprodukts (**6**) liegt bei -1.49 eV und wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Der Vergleich der Molekülorbitale eines aliphatischen (Propin) und eines aromatischen (Phenyl) sowie des Ferrocenylvertreters der berechneten Boraallene zeigt, dass die Art des Substituenten keinen großen Einfluss auf die Struktur und die Lage der Grenzorbitale ausübt. Dies liegt mitunter daran, dass die Elektronendichte innerhalb des HOMOs bzw. des LUMOs auf den beiden Molekülhälften durch die Torsion der Alleneinheit getrennt ist. Werden die Molekülorbitale der Ferrocenyl(bora)allene verglichen, so wird eine Ähnlichkeit des HOMO-1 des Boraallens und des HOMOs des Carbaallens zusätzlich deutlich, was die Einordnung der Verbindungen **6** als Boraallene unterstützt.

2 Reaktivität von niedervalenten B-B-Mehrfachbindungssystemen gegenüber Isonitrilen

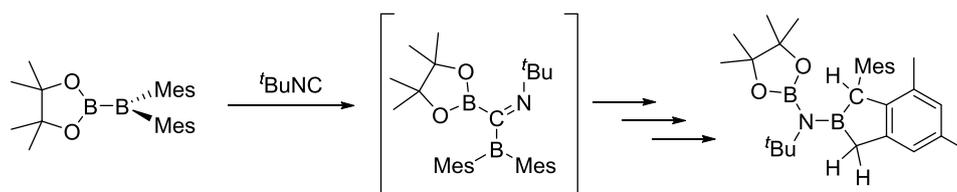
2.1 Stand der Forschung

In der Literatur sind bislang wenige Reaktionen von Isonitrilen gegenüber Verbindungen mit einer B-B-Bindung bekannt. Die Gruppe um *Paetzold* berichtete im Jahr 1995 von Ringerweiterungen eines Azadiboriridins (bzw. Azadiborirens) durch Isonitrile. Hierbei insertiert das Kohlenstoffatom der Isonitrilgruppe in die B-B-Bindung des Azadiborirens und bildet so Vierring-, Fünfring- oder Sechsringstrukturen aus (*Schema 20*). In den Folgejahren wurden von *Siebert et al.* weitere Ringerweiterungsprodukte auf diese Weise dargestellt und Folgereaktionen untersucht.^[144, 165]



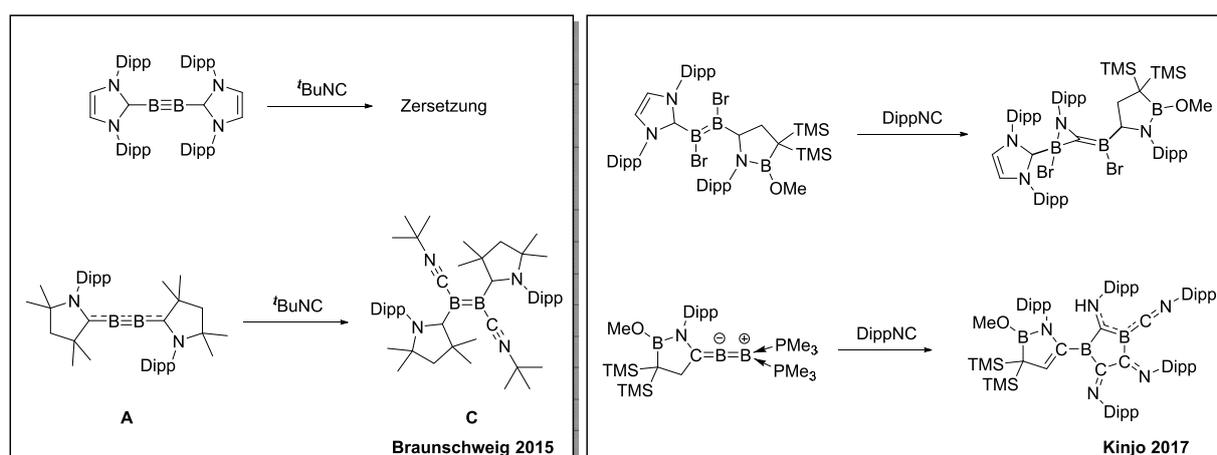
Schema 20: Literaturbekannte Ringerweiterung eines Azadiborirens durch Insertion von Isonitrilen.^[165]

Von Reaktionen zwischen Diboranen und Isonitrilen wurden erst etwa 25 Jahre nach den Ringerweiterungsreaktionen über erste Ergebnisse berichtet. Der Gruppe um *Braunschweig* gelang es, durch die Umsetzung von [2]Borametalloarenophanen bzw. [3]Diboraplatinametalloarenophanen mit Isonitrilen, 1,1-diborierte Isocyanide darzustellen.^[166] Die ersten literaturbekannten Umsetzungen von metallfreien Diboranen(4) mit Kohlenstoffmonoxid und Isonitrilen stammen von *Yamashita et al.* Im Zuge dieser Untersuchungen gelang es, die C≡N-Dreifachbindung vollständig zu spalten und erste mechanistische Einblicke in die Reaktion von Diboranen(4) mit Isonitrilen sowie Kohlenstoffmonoxid zu erhalten. Hierbei wird als erster Schritt der Umsetzung ebenfalls eine Insertion des Isonitrils bzw. des Kohlenstoffmonoxids in die vorhandene B-B-Bindung erörtert. Da sich das folgende Kapitel lediglich auf die Insertionen in die B-B-Bindung bezieht, soll auf den weiteren Verlauf des Mechanismus in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen werden (*Schema 21*).^[143]



Schema 21: Literaturbekannte Reaktivität eines Diborans(4) mit *tert*-Butylisocyanid.^[143]

In diesem Zusammenhang wurden weitere Arbeiten auf dem Gebiet der Diborane(4) und Diborane(6) in den Jahren 2014 bis 2018 von den Arbeitsgruppen um *Wagner*, *Braunschweig*, *Kinjo* und *Yamashita* durchgeführt und ausführlich beschrieben.^[145, 167-169] Die einzigen Berichte der Reaktivität von Isonitrilen gegenüber B–B-Mehrfachbindungssystemen wurden 2015 von *Braunschweig et al.* sowie 2017 von *Kinjo et al.* veröffentlicht.^[117, 170-171] Die Gruppe um *Braunschweig* publizierte die Umsetzung von einem NHC-stabilisierten Diborin sowie des ^{Me}Diboracumulens (**A**) mit *tert*-Butylisocyanid, was zur Zersetzung des IDip-Diborins bzw. der Bildung des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) führte (siehe *Schema 22* und vgl. *Kapitel II.4, S.26f*). *Kinjo et al.* gelang die Darstellung eines asymmetrischen Diborens, welches ebenfalls mit 2,6-Diisopropylphenylisocyanid umgesetzt wurde. Wie zuvor bei den B–B-Einfachbindungssystemen beschrieben, konnte hierbei eine Insertion des Isonitrils in die B–B-Bindung – hier unter Ausbildung eines BCN-Dreirings – beobachtet werden. Des Weiteren gelang derselben Arbeitsgruppe die Synthese eines neutralen allenischen Diborens, das mit vier Äquivalenten 2,6-Diisopropylphenylisocyanid zu einem 1,3-Diboracyclopentanderivat reagierte (*Schema 22*).^[117, 170-171]

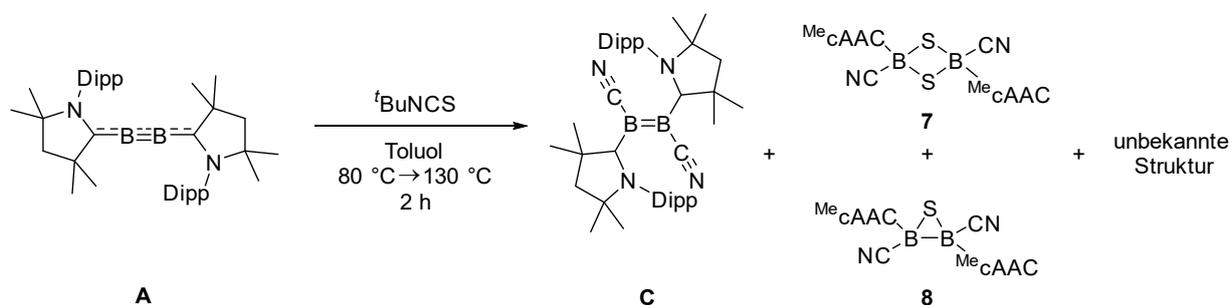


Schema 22: Literaturbekannte Reaktivität der B–B-Mehrfachbindungssysteme mit Isonitrilen.^[117, 170-171]

2.2 Reaktivität des ^{Me}Diboracumulens (**A**) gegenüber Pseudohalogeniden

Wie im einleitenden Kapitel beschrieben, setzte *Dr. Julian Böhnke* das ^{Me}Diboracumulen (**A**) mit *tert*-Butylisocyanid um, wodurch er nach thermischer Belastung des intermediär gebildeten Bis(boraketenimins) das ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) erhielt. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde versucht, durch die Verwendung von weiteren Pseudohalogeniden (R–NCS und R–NCO), weitere Diborene zu synthetisieren.

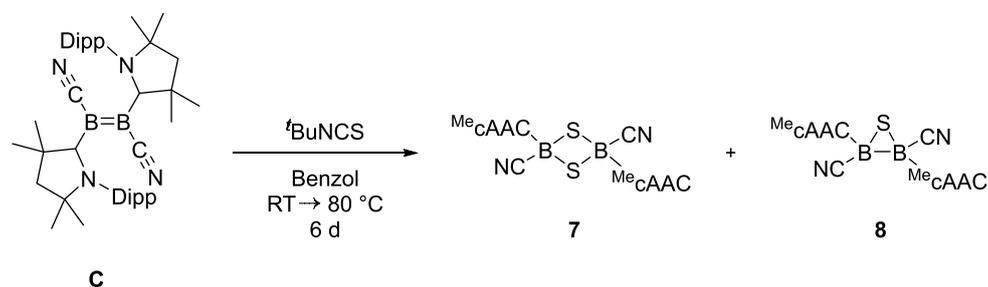
Nach Zugabe von *tert*-Butylisothiocyanat zu einer Lösung von **A** in Toluol konnte nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf 80 bis 130 °C ein vollständiger Umsatz des Edukts im ¹¹B-NMR-Spektrum beobachtet werden (*Schema 23*). In der grünen Reaktionslösung konnten ¹¹B-NMR-Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 31.6, 11.9, 0.8, -17.5, -22.6$ und -33.4 ppm beobachtet werden. Die ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 31.6$ und 11.9 ppm lassen sich hierbei dem ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) zuweisen. Nach dem Waschen mit Pentan und der Aufnahme in THF wurde lediglich ein ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 31.6$ ppm detektiert. Durch fraktionierende Kristallisation der Waschphase konnten ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) und 1,3-Dithia-2,4-diboretan (**7**) als Nebenprodukte identifiziert werden. Die Verbindungen **7** und **8** mit ¹¹B-NMR-Resonanzen von $\delta(^{11}\text{B}) = -17.5$ ppm für **7** und $\delta(^{11}\text{B}) = -22.6$ ppm für **8** sind literaturbekannt und wurden erstmals von *Braunschweig et al.* durch die Synthese des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) bzw. des tetrameren Cyanoborylens **XIV** mit elementarem Schwefel beobachtet.^[172] Das Hauptprodukt der gemäß *Schema 23* durchgeführten Reaktion, welches in der orangefarbenen THF-Phase mit einer ¹¹B-NMR-Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 31.6$ ppm zu beobachten ist, konnte nicht identifiziert werden.



Schema 23: Umsetzung von ^{Me}Diboracumulen (**A**) mit *tert*-Butylisothiocyanat.

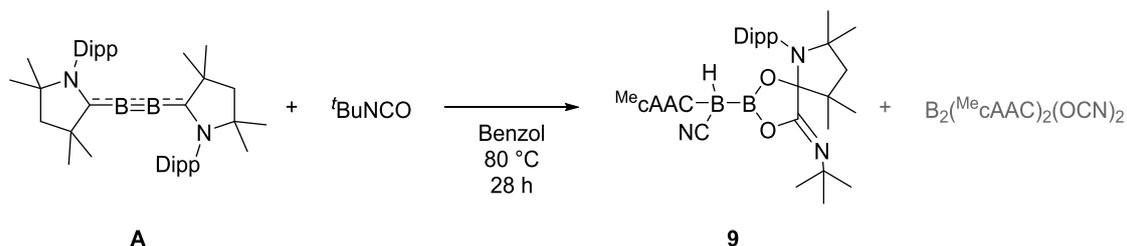
Aufgrund dieser Beobachtungen wurde das ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) mit *tert*-Butylisothiocyanat umgesetzt. Für einen vollständigen Umsatz des Edukts **C** wurden ein Überschuss an *tert*-Butylisothiocyanat sowie harsche Reaktionsbedingungen benötigt (*Schema 24*). Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnten Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = -18.8$ und -22.7 ppm in

einem Verhältnis von 1 : 3.5 beobachtet werden. Hierbei zeigen die Signale mit den chemischen Verschiebungen der literaturbekannten Verbindungen **7** und **8** gute Übereinstimmung.^[172]



Schema 24: Umsetzung des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) mit *tert*-Butylisocyanat.

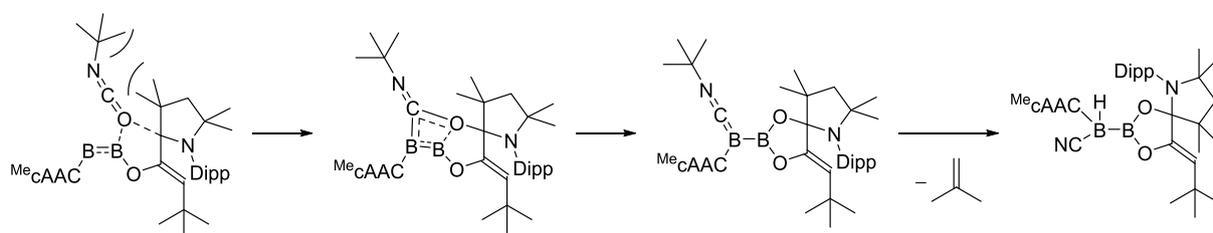
Wie auch bei der Reaktion von *tert*-Butylisothiocyanat kommt es bei einer Umsetzung des ^{Me}Diboracumulens (**A**) mit *tert*-Butylisocyanat zu keiner Reaktion bei Raumtemperatur. Erst durch die Verwendung eines Überschusses *tert*-Butylisocyanat und Erwärmen auf 80 °C für insgesamt 28 Stunden, konnte ein vollständiger Umsatz des Edukts **A** und neue ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 41.3, 28.1$ und -34.3 ppm beobachtet werden (*Schema 25*).



Schema 25: Umsetzung von ^{Me}Diboracumulen (**A**) mit *tert*-Butylisocyanat.

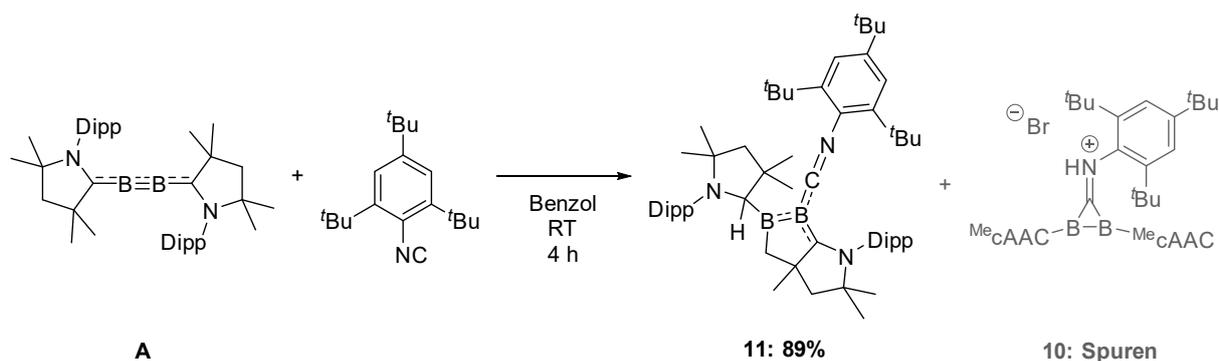
Das Abdampfen des Reaktionsgemischs lieferte Einkristalle, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 29*). Für die erhaltene Molekülstruktur von **9** wurden die zu erwartenden ¹¹B-NMR-Signale mittels DFT/GIAO-Analyse auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau berechnet. Hierbei konnten die Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 41.3$ und -34.3 ppm (ber.: $\delta(^{11}\text{B}) = 38.2$ und -36.0 ppm) dem Produkt **9** zugeordnet werden. Die Darstellung des gewünschten Dicyanatodiborens ist dennoch nicht ausgeschlossen. Zur Untersuchung des verbleibenden Signals bei $\delta(^{11}\text{B}) = 28.1$ ppm wurde das bei der Umsetzung ebenfalls erwartete Dicyanatodiboren mittels quantenchemischer Berechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau sowie dessen ¹¹B-NMR-Signale (DFT/GIAO-Analyse) untersucht. Die berechneten chemischen Verschiebungen ($\delta(^{11}\text{B}) = 42.5$ und 29.4 ppm) lassen vermuten, dass das experimentell gefundene breite Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 41.3$ ppm

$\delta(^{11}\text{B}) = -34.3 \text{ ppm}$ zugeordnet. Während das asymmetrische Diboran(4) von Yamashita *et al.* durch eine selektive Konversion einer Pinakolatoborylgruppe mittels Mesitylmagnesiumbromid dargestellt wird, kommt es bei der Darstellung von **9** zu einer bemerkenswerten Spaltung eines *tert*-Butylisocyanats.^[143] Während eines der Isocyanate intakt bleibt und in eine der zwei B-C_{cAAC}-Bindungen insertiert, wird vom zweiten Äquivalent sowohl die C-O- als auch die N-C^tBu-Bindung vollständig gespalten. Es ist möglich, dass aufgrund der räumlichen Nähe des Isocyanats sowie dem sterischen Einfluss des cAAC-Liganden zu einer Vorkoordination von C1 zu B1 stattfindet. Das CN^tBu-Fragment wird daraufhin auf das Boratom übertragen. Anschließend könnte es wegen der thermischen Belastung zur Abspaltung des *tert*-Butylrests in Form von Isobuten und dadurch zur Ausbildung der B-H-Bindung kommen (Schema 26).



Schema 26: Postulierter Mechanismus zum Zerfall des *tert*-Butylisocyanats.

In Anbetracht der Tatsache, dass die Darstellung neuer Diborene auf diese Art nicht gelang, sollte mithilfe von sterisch anspruchsvolleren Isonitrilen ein asymmetrisches Monocyanodiboren synthetisiert werden. Hierzu wurde das MeDiboracumulen (**A**) zunächst mit einem Äquivalent Mesitylisonitril umgesetzt. Die rote Reaktionslösung zeigte im ¹¹B- sowie im ¹H-NMR-Spektrum jedoch nur einen Umsatz von 50%, weshalb ein weiteres Äquivalent Mesitylisonitril zugegeben wurde. Der Verbrauch von zwei Äquivalenten und einem ¹¹B-NMR-Signal von $\delta(^{11}\text{B}) = -9.0 \text{ ppm}$ lässt auf die Darstellung eines Bis(boraketenimins) schließen (vgl.: ^tBu-Bis(boraketenimin); $\delta(^{11}\text{B}) = -8.9 \text{ ppm}$).^[117] Der sterische Anspruch des Isonitrils wurde daraufhin vergrößert und das MeDiboracumulen (**A**) mit Supermesitylisonitril umgesetzt (Schema 27).



Schema 27: Umsetzung von ^{Me}Diboracumulenen (**A**) mit Supermesitylnitril.

Nach Zugabe von einem Äquivalent Supermesitylnitril konnte ein Farbwechsel von Violett nach Rot beobachtet werden. Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigte nach vier Stunden bei Raumtemperatur die vollständige Umsetzung des Edukts sowie Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 94.0$ und -10.7 ppm. Das Hauptprodukt **11** dieser Reaktion konnte in einer Ausbeute von 89% isoliert werden. Die Reaktionsmischung wurde fraktionierend kristallisiert und es konnten rote Einkristalle sowie einkristalline orangefarbene Nadeln erhalten werden (Abbildung 30, Abbildung 32). Bei den orangefarbenen Nadeln handelt es sich um ein Diboriran-Kation (**10**) (Abbildung 30). Dieses stellt ein Nebenprodukt dar, welches möglicherweise durch kleinste Spuren einer HBr-Vorstufe des Supermesityls entstanden ist (Schema 27). Quantenchemische Berechnungen von **10** (DFT/GIAO-Analyse auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau) lieferten chemische Verschiebungen von $\delta(^{11}\text{B}) = 27.6$ und 17.2 ppm, welche in der Reaktionslösung nicht zu beobachten wurden.

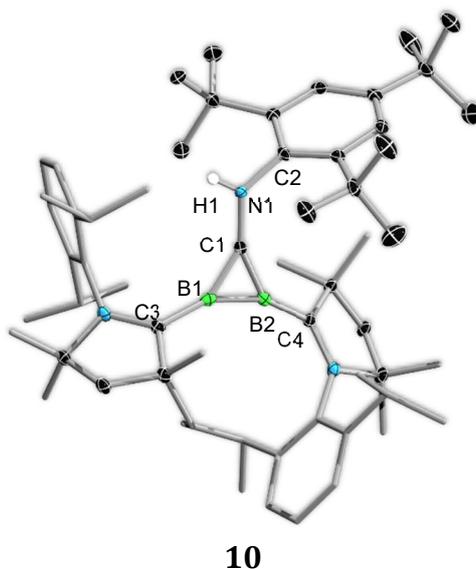


Abbildung 30: Molekülstruktur des Nebenprodukts **10** der Reaktion von ^{Me}Diboracumulenen (**A**) und Supermesitylnitril. Das Bromid-Gegenion und alle Wasserstoffatome außer H1 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–B2, 1.592(7); B1–C1, 1.468(6); C1–B2, 1.478(6); C1–N1, 1.365(5); N1–C2, 1.432(5); B1–C3, 1.544(7); B2–C4, 1.568(2); C3–B1–B2, 155.1(4); B1–B2–C4, 158.3(4); C3–B1–C1, 147.9(4);

$C4-B2-C1$, 143.0(4); $B2-C1-N1$, 153.7(4); $B1-C1-N1$, 140.6(4); $C1-N1-C2$, 124.6(3).

Die B-C_{AAAC}-Bindungslängen deuten mit 1.544(7) Å und 1.568(2) Å auf eine dative Wechselwirkung mit signifikantem π -Anteil hin. Des Weiteren liegen die B-B-Bindungslänge (1.592(7) Å), die B1/B2-C1-Bindungslängen ($B1-C1$, 1.468(6) Å; $C1-B2$, 1.478(6) Å) und die C1-N1-Bindungslänge (1.365(5) Å) allesamt im Bereich von Doppelbindungen. Dies lässt auf eine starke Delokalisation der Elektronendichte über die ideal planare BBCN-Einheit schließen, was in einer Aromatizität des BBC-Dreirings resultiert. Zur Überprüfung dieser These dienten die zuvor beschriebenen quantenchemischen Rechnungen sowie NICS-Werte (*Nuclear Independent Chemical Shift*) durch DFT/GIAO-Analyse auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau.

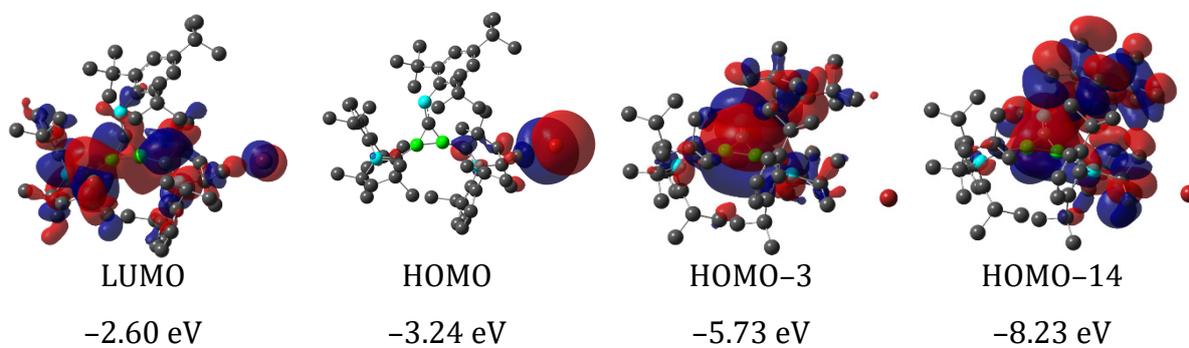
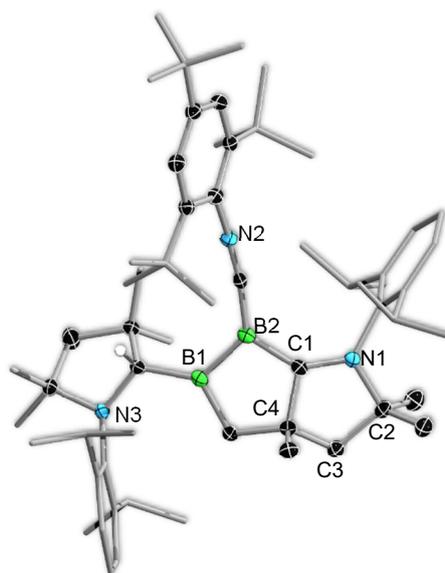


Abbildung 31: Ausgewählte Molekülorbitale der Verbindung **10**.

Die abgebildeten Molekülorbitale HOMO-3 und HOMO-14 wiesen die vermutete starke Delokalisation der Elektronendichte über die BBCN-Einheit auf. Die berechneten NICS-Werte NICS(0) und NICS(1) betragen -22.8 und -13.1. Der Vergleich mit den berechneten Werten für Benzol auf selbem Niveau (NICS(0): -8.17, NICS(1): -9.99) deutet auf eine starke Aromatizität des BBC-Dreirings hin.

Die gezielte Darstellung der *bis dato* unbekanntenen Verbindung **10** konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen. Während es sich bei den orangefarbenen Kristallen um ein in geringen Mengen vorkommendes Nebenprodukt handelt, konnten die roten Einkristalle dem Hauptprodukt **11** zugeordnet werden (*Abbildung 32*).

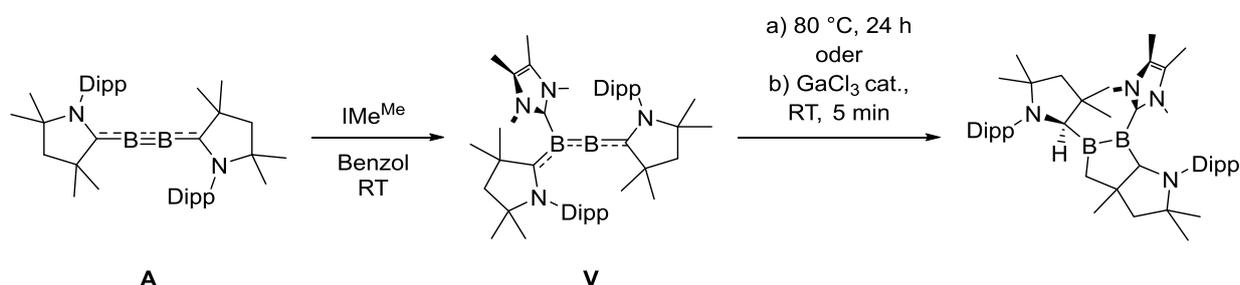


11

Abbildung 32: Molekülstruktur des Hauptprodukts **11** der Reaktion von ^{Me}Diboracumulen (**A**) mit Supermesitylisonitril im Festkörper. Wasserstoffatome außer H1 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–B2, 1.676(2); B2–C1, 1.511(2); C1–N1, 1.3469(17); N1–C2, 1.5159(18); C2–C3, 1.537(2); C3–C4, 1.534(2); C4–C5, 1.5318(19); C5–B1, 1.592(2); C1–C4, 1.5202(19); B1–C8, 1.594(2); B2–C6, 1.484(2); C6–N2, 1.1791(19); N2–C7, 1.4047(19); B1–B2–C1, 101.63(12); B2–C1–N1, 138.65(13); C5–B1–B2, 105.72(12); B2–C6–N2, 172.88(14); C6–N2–C7, 164.76(14).

Die Molekülstruktur im Festkörper zeigt eine Addition des Isonitrils an eines der Borzentren (B2) sowie eine C–H-Aktivierung einer Methylgruppe (C5) eines cAAC-Liganden. Das B1-Atom insertiert hierbei in die C–H-Bindung. Diese Struktur kann mit der von *Braunschweig et al.* im Jahr 2018 veröffentlichten Verbindung **V** (*Schema 28*) verglichen werden.^[147] Im Gegensatz zu Verbindung **V** kann in **11** trotz der planaren Struktur des C–H-aktivierten cAACs, der kurzen B2–C1-Bindung (1.511(2) Å) und der vergleichbaren chemischen Verschiebungen von **V** und **11** im ¹¹B-NMR-Spektrum weiterhin von einer dativen Wechselwirkung zwischen C1 und B2 mit einer signifikant ausgeprägten π-Rückbindung ausgegangen werden. Die B–B-Bindungslänge liegt mit 1.676(2) Å im Bereich einer geweiteten Doppelbindung bzw. einer verkürzten Einfachbindung. Durch quantenchemische Berechnungen konnte eine Delokalisation der Elektronendichte über das B2–B1(C6)–C1-Gerüst nachgewiesen werden, was mit den beschriebenen experimentellen Daten übereinstimmt. Der zweite cAAC-Ligand liegt protoniert vor und besitzt eine B1–C8-Bindungslänge von 1.594(2) Å, weshalb von einer kovalenten Bindung zwischen dem cAAC^H und dem B1 ausgegangen wird. Ein weiterer Unterschied der Verbindungen **V** und **11** kann daher in den Bindungen der addierten Lewis-Base beobachtet werden. Während die von *Braunschweig et al.* beschriebene

Verbindung eine B–C_{NHC}-Bindungslänge von 1.573(3) Å aufweist, was auf eine dative Bindung mit signifikanter π -Rückbindung des Borzentrums in das NHC-Kohlenstoffatom hindeutet, ist die B2–C6-Bindung von **11** mit 1.484(2) Å deutlich verkürzt. Sie liegt damit im Bereich der im Bis(boraketenimin) gefundenen B–C-Bindungen (1.471(4) Å und 1.475(4) Å).^[117] Die C–N-Bindungslängen von C6–N2 (1.179(2) Å) und C7–N2 (1.405(2) Å), die nahezu lineare BCNC-Einheit (B2–C6–N2, 172.88(14)° und C6–N2–C7, 164.76(14)°) sowie die planar vorliegenden Boratome sprechen für eine sp²-Hybridisierung aller Bindungspartner. Die BCNC-Einheit besitzt daher einen gewissen boraallenischen Charakter. Die Verbindungen **V** und **11** sind somit strukturell auf den ersten Blick nahezu identisch, weisen aber aufgrund der addierten Lewis-Basen unterschiedliche elektronische Besonderheiten auf. Dies wird vor allem durch den Unterschied der ¹¹B-NMR-Verschiebungen des B2-Atoms der Verbindungen **V** und **11** mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = -10.7$ ppm für **11** und $\delta(^{11}\text{B}) = 9.4$ ppm für **V** deutlich.^[117, 147] Insgesamt könnten diese Befunde erklären, weshalb das Lewis-Basen-Addukt im Falle des IMe^{Me} isoliert werden kann und ein Katalysator bzw. eine thermische Belastung nötig ist, um die intramolekulare C–H-Aktivierung zu induzieren.



Schema 28: Umsetzung des ^{Me}Diboracumulens (**A**) mit IMe^{Me} und anschließender thermischer Belastung bzw. Zugabe einer katalytischen Menge GaCl₃.^[147]

Neben der Bestimmung der Molekülstruktur im Festkörper konnte das Hauptprodukt **11** durch 2D-NMR- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert werden. Aufgrund des großen sterischen Anspruchs und des Supermesitylfragments und der damit einhergehenden eingeschränkten Rotation um die Hauptbindungsachse durch und dem boraallenischen Charakter von **11**, kommt es zu einer starken Verbreiterung der Signale der *ortho*-^tBu-CH₃-Wasserstoffatome über einen Bereich von ca. 0.9 ppm bei Raumtemperatur. Es wird hierbei vermutet, dass die Koaleszenztemperatur der Verbindung nahe an 25 °C liegt. Daraufhin wurden ¹H-NMR-spektroskopische Messungen bei 70 °C durchgeführt, wodurch dieser Bereich auf 0.1 ppm (bei ca. 1.4 ppm) verringert

werden konnte uns so die vollständige Zuordnung der 18 ^tBu-CH₃-Wasserstoffatome möglich war (Abbildung 33).

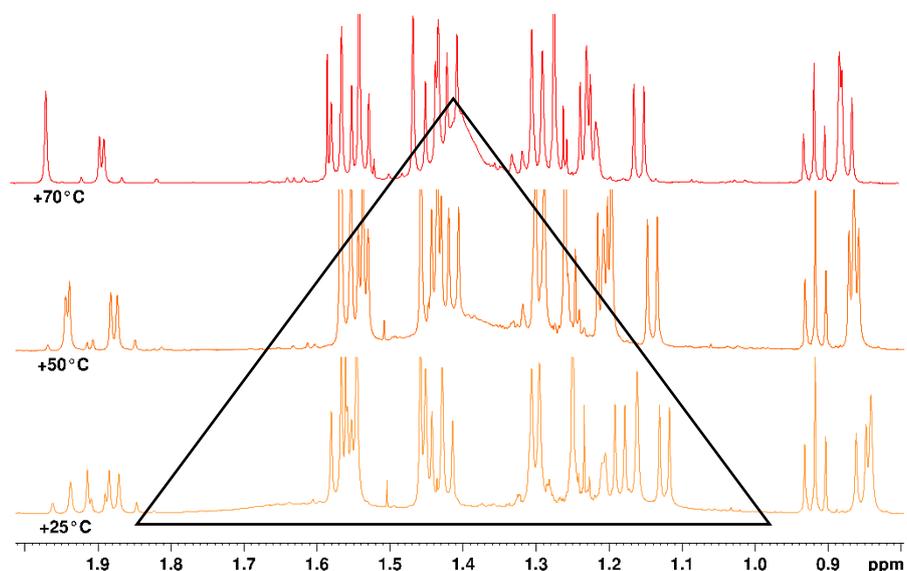


Abbildung 33: ¹H-NMR-Spektren der Verbindung **11** bei variabler Temperatur zur Verdeutlichung der Signale der verbreiterten ortho-^tBu-CH₃-Signale. Das Dreieck stellt die etwaige Verbreiterung der Signale bei den unterschiedlichen Temperaturen dar.

Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung **11** zeigt die intensivsten Absorptionsbanden bei Wellenlängen von $\lambda = 359$ nm und $\lambda_{\text{max}} = 406$ nm und damit im nicht sichtbaren (UV) bis violetten Bereich. Ein weiteres lokales Absorptionsmaximum ist bei einer Wellenlänge von $\lambda = 525$ nm zu beobachten, wodurch sich insgesamt die rote Farbe der Lösung von **11** erklären lässt (Abbildung 34).

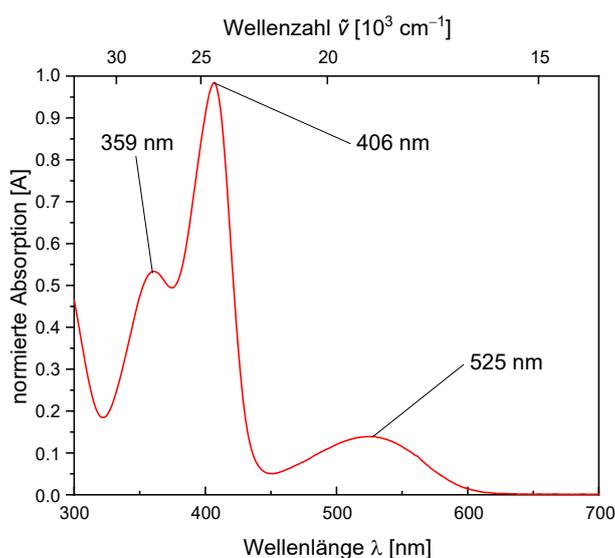


Abbildung 34: UV/Vis-Spektrum von **11** in Benzol mit Absorptionsmaxima. Aufgetragen ist die Absorption *A* gegenüber der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in inversen Zentimetern bzw. der Wellenlänge λ in Nanometern.

Um die in der Verbindung **11** stattgefundenene C–H-Aktivierung des Methylrests des cAAC-Liganden zu unterdrücken, wurde die Reaktion mit ^{Cy}Diboracumulenen (**B**) durchgeführt. Bei einer äquimolaren Umsetzung der beiden Edukte konnte keine vollständige Umsetzung des ^{Cy}Diboracumulens (**B**) beobachtet werden. Bei Raumtemperatur konnten im ¹¹B-NMR-Spektrum der entstandenen grünen Lösung Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 134.3$ und -6.4 ppm beobachtet werden. Bei einer analogen Umsetzung unter erhöhten Temperaturen von 60 bis 80 °C kamen zudem noch Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 41.1$ und 28.2 ppm hinzu. In beiden Fällen konnte *bis dato* kein Produkt isoliert werden.

Zur weiteren Untersuchung des Reaktionsverhaltens des ^{Me}Diboracumulens (**A**) gegenüber Isonitrilen, welche nicht zu einem Bis(boraketenimin) führen sollten, wurde es mit diversen Diisonitrilverbindungen umgesetzt. Hierbei war es nur bei der Umsetzung des ^{Me}Diboracumulens (**A**) mit 1,4-Diisocyanobenzol möglich, ein Produkt zu isolieren. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnten hierbei Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 12.5$, 3.3 und ein sehr breites Signal bei -8.7 ppm beobachtet werden. Es konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 35*).

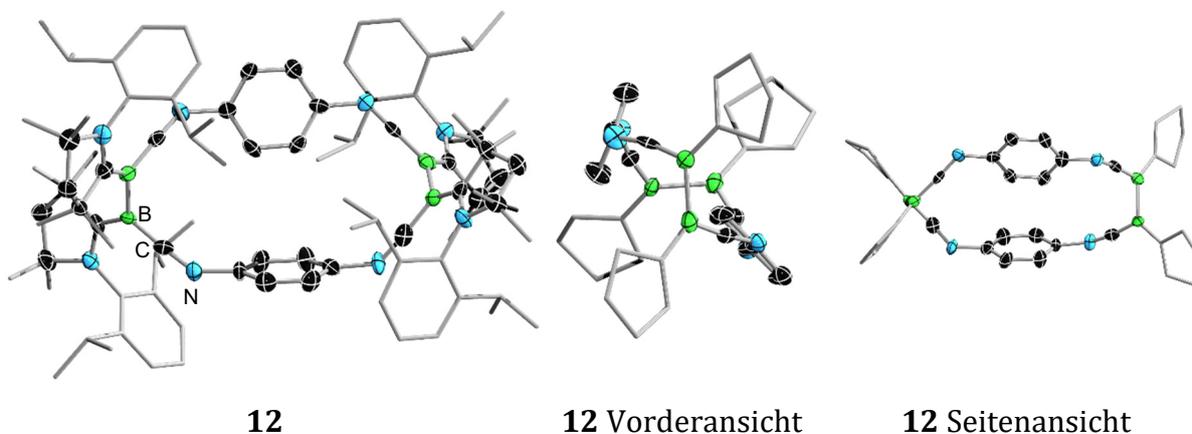


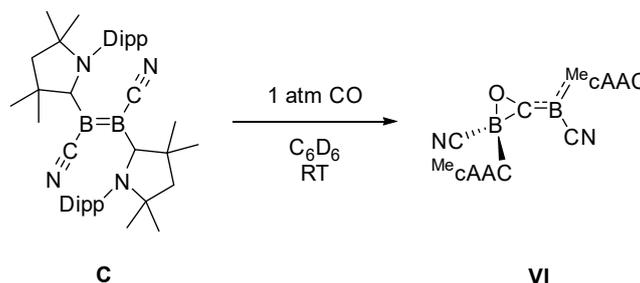
Abbildung 35: Molekülstruktur von Verbindung **12** im Festkörper. Die Einkristalle konnten durch Verdampfen des Lösungsmittels (Benzol) bei Raumtemperatur erhalten werden. Wasserstoffatome und die Peripherie der Vorder- und Seitenansicht wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Röntgendaten sind nicht für eine Diskussion geeignet und dienen lediglich als Konnektivitätsbeweis.

Da die Daten der Molekülstruktur von **12** nicht für eine Diskussion der Bindungslängen ausreichen, wurden quantenchemische Berechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau durchgeführt. Die hierbei durch DFT/GIAO-Analyse erhaltenen ¹¹B-NMR-Signale von $\delta(^{11}\text{B}) = -12.8$, -9.8 , -9.2 und -6.0 ppm stimmen mit dem experimentell gefundenen breiten Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = -8.7$ ppm überein. Die Tatsache, dass es sich hierbei um eine

dimere verbrückte Bis(boraketenimin)-Struktur handelt wird ebenfalls durch die spektroskopischen Daten unterstützt. Die verbleibenden ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 12.5$ und 3.3 ppm konnten keiner definierten Verbindung zugeordnet werden. Die Rechnungen zeigen, dass die B–B-Achsen nahezu perfekt orthogonal (90.6°) zueinander ausgerichtet sind. Die Isonitrileinheiten stehen hierbei in einem Winkel von 86.8° bzw. 88.5° zueinander. Eine Aufweitung der B–B-Bindung auf 1.73 \AA ermöglicht eine Drehung um die B–B-Achse, wodurch die Boratome weiterhin planar vorliegen können. Die B–C_{C AAC}-Bindungslängen mit einem Mittel von 1.52 \AA sowie die Planarität der Carben-Fünfringe deuten auf eine dative Wechselwirkung mit signifikanter π -Rückbindung hin. Trotz zahlreicher Versuche war es nicht möglich, die Verbindung **12** als Reinstoff zu isolieren. Es wird vermutet, dass sich neben der verbrückten dimeren Struktur eine Vielzahl an Oligo- und Polymeren bilden, welche eine Isolation erschweren. Versuche Lithium in die Pore der käfigartigen Struktur zu interkalieren und so eine parallele Ausrichtung der Phenylspacer zu induzieren, blieben ohne Erfolg.

2.3 Reaktivität des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) gegenüber Isonitrilen

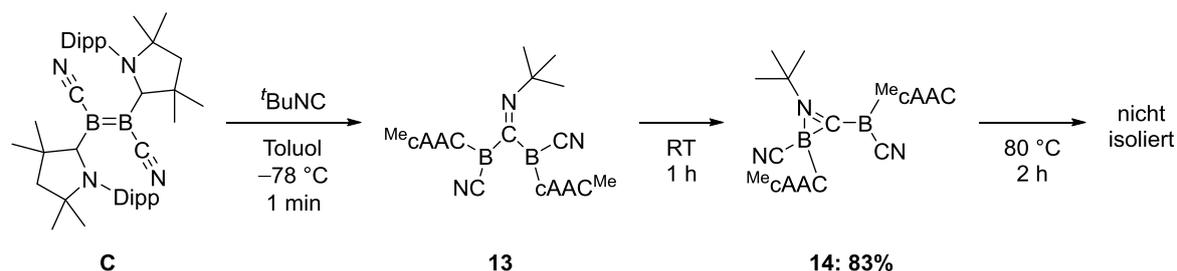
Im Rahmen der Darstellung des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) untersuchte *Dr. Julian Böhnke* dessen Folgechemie bereits exemplarisch mit Kohlenstoffmonoxid. Nach dem Rühren einer Lösung von **C** unter einer Atmosphäre Kohlenstoffmonoxid konnte ein roter Feststoff isoliert werden. Die röntgenkristallographisch ermittelte Festkörperstruktur zeigte eine Spaltung der B–B-Doppelbindung unter Ausbildung eines μ -verbrückenden CO-Moleküls. Obwohl beide Boratome trigonal-planar vorliegen, konnte eine Koordination des Sauerstoffatoms des Carbonylfragments an das gegenüberliegende Boratom beobachtet werden. Die Molekülhälften der B(CN)^{Me}cAAC-Einheiten stehen hierbei annähernd orthogonal zueinander. Das dreifach gebundene Boratom bildet zu seinen benachbarten Kohlenstoffatomen Einfachbindungen mit partiellem Doppelbindungscharakter aus (B–C-Bindungslängen von 1.525(3) Å und 1.466(3) Å). Im ¹¹B-NMR-Spektrum der Verbindung **VI** konnten Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = -0.4$ und -20.8 ppm detektiert werden (*Schema 29*).^[83]



*Schema 29: Umsetzung des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) mit Kohlenstoffmonoxid.^[83]*

Aufgrund der Isolobalität von Kohlenstoffmonoxid zu Isonitrilen wurde das ^{Me}Dicyanodiborene (**C**) mit Methyl-, *tert*-Butyl-, Cyclohexyl-, Mesityl- und 2,6-Diisopropylphenylisonitril umgesetzt. Das ^{Me}Dicyanodiborene (**C**) wurde in Toluol gelöst und auf -78 °C gekühlt. Nach Zugabe von *tert*-Butylisonitril färbte sich die Reaktionslösung unmittelbar intensiv rot. Im ¹¹B-NMR-Spektrum dieser Lösung konnte ein vollständiger Umsatz des Edukts und neue Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = -3.2$, -22.9 , -23.8 und -28.5 ppm beobachtet werden. Beim Auftauen der Lösung kam es zu einem zweiten Farbwechsel der roten zu einer gelb-bräunlichen Lösung. Die ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = -22.9$ und -23.8 ppm konnten in dieser Reaktionsmischung nicht mehr detektiert werden. Das Erhitzen der Lösung auf 80 °C für zwei Stunden ergab eine gelbe

Lösung. Im aufgenommenen ^{11}B -NMR-Spektrum dieser Lösung konnten Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = -20.0, -32.4, -33.8$ und -34.5 ppm detektiert werden (*Schema 30*).



Schema 30: Reaktion des $^{\text{Me}}\text{Dicyanodiborens (C)}$ mit tert-Butylisocyanid bei -78 °C bis 80 °C.

Durch direktes Überschichten der -78 °C kalten, roten Reaktionsmischung in Toluol mit kaltem Hexan sowie der Lagerung bei -30 °C konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **13** erhalten werden (*Abbildung 36, links*). Die Qualität der erhaltenen Daten ist jedoch zu gering, um Bindungsparameter zu diskutieren, weswegen die Molekülstruktur im Festkörper lediglich als Konnektivitätsbeweis dient. Durch eine erneute Reaktion in Benzol bei Raumtemperatur und anschließendem Entfernen der flüchtigen Komponenten konnte die Verbindung **14** in einer Ausbeute von 83% als bräunlicher Feststoff erhalten werden. Eine Bestimmung der Molekülstruktur im Festkörper von **14** konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Die berechneten ^{11}B -NMR-Resonanzen $\delta(^{11}\text{B}) = -3.5$ und -26.7 ppm (B3LYP/Def2-SVP-Niveau, DFT/GIAO-Analyse; exp.: $\delta(^{11}\text{B}) = -3.2$ und -28.5 ppm) sowie ein Vergleich mit den nachfolgend beschriebenen Produkten lassen jedoch zweifelsfrei auf eine Bildung von **14** bei Raumtemperatur schließen. Die berechnete Struktur **14** und deren Bindungsparameter sind in *Abbildung 36 (rechts)* abgebildet.

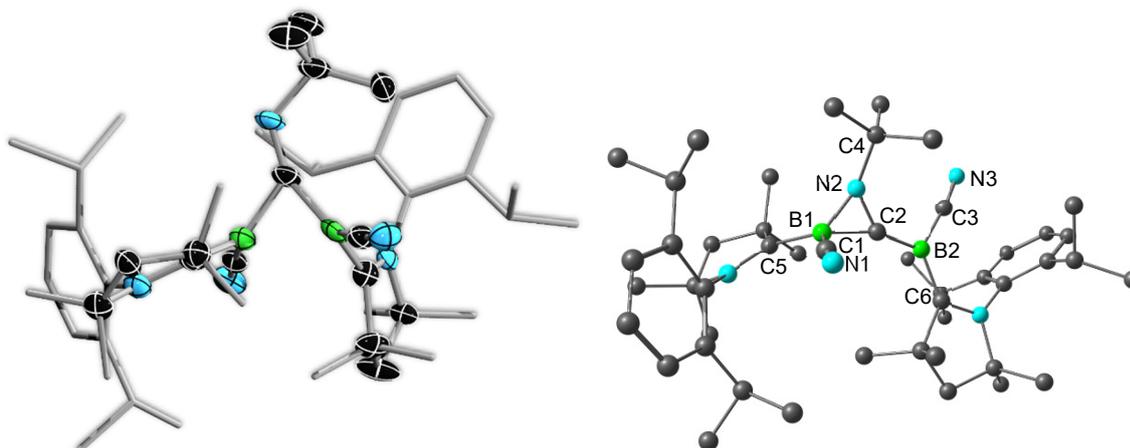


Abbildung 36: Molekülstruktur von Verbindungen **13** (links) im Festkörper und berechnete Struktur von **14** (rechts, B3LYP/Def2-SVP). Die erhaltenen Daten von **13** dienen lediglich als Konnektivitätsbeweis. Ausgewählte berechnete Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **14**: B1–C2, 1.652; B1–N2, 1.520; C2–N2, 1.315; B1–C1, 1.575; B1–C5, 1.603; C2–B2, 1.522; B2–C3, 1.557; B2–C6, 1.512; N2–C4, 1.499; N2–B1–C2, 48.7; B1–C2–N2, 60.4; C2–N2–B1, 70.8; B1–N2–C4, 139.7; C2–N2–C4, 136.0; C5–B1–N2, 119.8; N2–C2–B2, 138.9; B1–C2–B2, 160.6; C1–B1–C2, 115.3; C1–B1–N2, 116.3; C5–B1–C1, 118.3; C5–B1–C2, 120.0.

Die Strukturen im Festkörper zeigen für die Verbindung **13** die Insertion des Isonitrilkohlenstoffatoms in die B–B-Bindung des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**). Eine solche Insertion ist, wie zuvor beschrieben, nicht ungewöhnlich, jedoch konnte ein vergleichbares Produkt bisher nicht isoliert werden. Das Produkt **14** zeigt einen BCN-Dreiring, welcher sich durch eine anschließende B–N-Bindungsknüpfung bildet. Während B2 eine trigonal-planare Geometrie einnimmt (Winkelsumme: $\Sigma_{B1} = 360^\circ$), besitzt B1 eingebaut in die Dreiringstruktur eine vierfach koordinierte Umgebung. Der an B1 bindende ^{Me}cAAC-Ligand liegt dabei nahezu coplanar zur C1–B1–N2-Ebene und weist eine nahezu orthogonale Orientierung gegenüber dem am B2 gebundenen ^{Me}cAAC-Liganden auf. Die Bindungslängen der B–C_{cAAC}-Bindungen liegen für B1–C5 mit einer Länge von 1.602 Å im Bereich einer Einfachbindung und für B2–C7 mit einer Länge von 1.517 Å im Bereich einer Doppelbindung. Da beide cAAC-Liganden planar und höchstwahrscheinlich dativ gebunden vorliegen, wird von einem geringen π -Rückbindungsanteil für die B1–C5-Bindung sowie einem stärkeren Anteil an π -Rückbindung für die B2–C6-Bindung ausgegangen. Durch das Vorliegen einer geweiteten B2–C2-Doppelbindung (Bindungslänge: 1.522 Å) sowie den Ergebnissen der quantenchemischen Berechnungen kann die These der beschriebenen mesomeren Grenzstrukturen von *Kinjo et al.* in einem vergleichbaren System herangezogen werden (*Abbildung 37*).^[171]

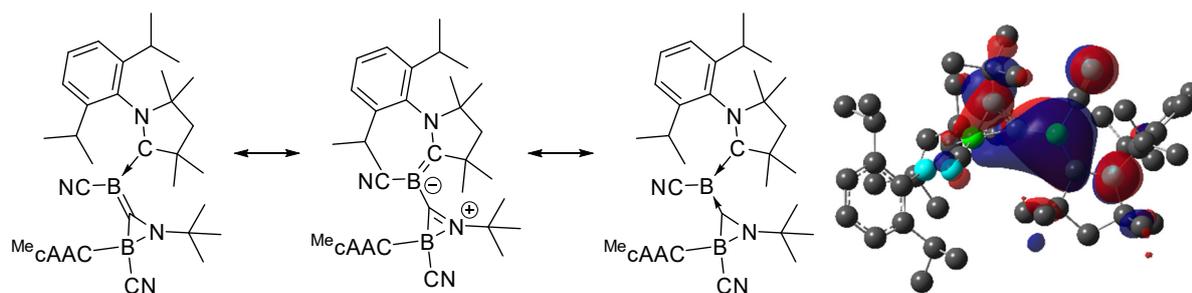


Abbildung 37: Theoretisch mögliche mesomere Grenzstrukturen (*links*) und Plot des HOMOs von Verbindung **14** (*rechts*, B3LYP/6-311g(d)).

Im Verlauf der Untersuchungen von Dihalodiboranen(4) mit Isonitrilen konnte *Dr. Alexandra Trumpp* die Bildung von Boraindanen beobachten. Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurde diese Reaktion mithilfe quantenchemischer Berechnungen auf B3LYP/6-311g(d)-Niveau näher untersucht. Es wurde postuliert, dass sich zunächst ein Isonitril-Addukt mit verbrückendem Halogenid bildet. Dieses reagiert dann über Intermediate, die strukturell Verbindungen **13** und **14** ähnelnder bis zu den Boraindanen weiter.^[168] Aufgrund dieser Beobachtungen wurde die Reaktion des MeDicyanodiborens (**C**) mit *tert*-Butylisonitril ebenfalls mithilfe von DFT-Rechnungen auf B3LYP/6-311g(d)-Niveau untersucht. Der postulierte Mechanismus für die Bildung von **14** aus **C** wird im Folgenden näher beschrieben (*Abbildung 38*).

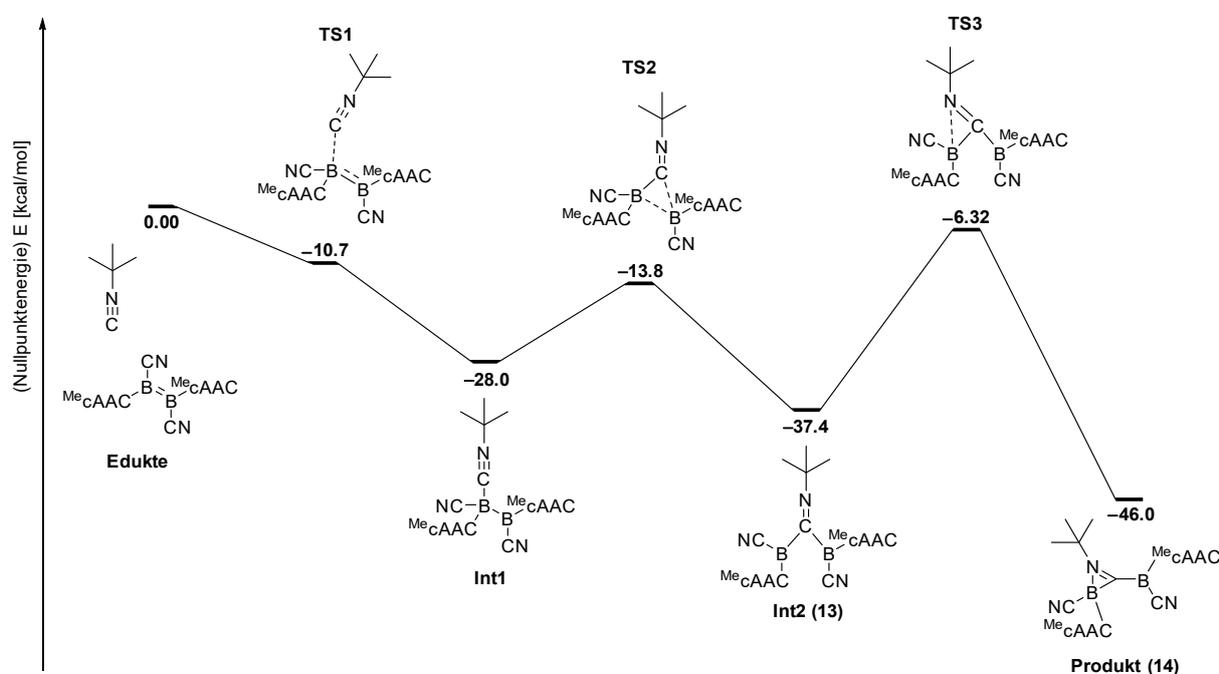
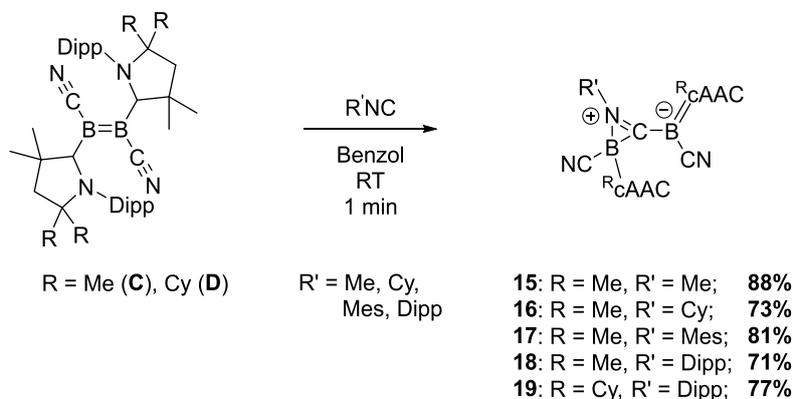


Abbildung 38: Berechneter Reaktionsmechanismus der Reaktion von MeDicyanodiboren (**C**) mit *tert*-Butylisonitril auf B3LYP/6-311g(d)-Niveau. Angegeben sind die Nullpunktenergien in kcal/mol.

Es wird zunächst ebenfalls von der Bildung eines asymmetrischen Lewis-Säure-Basenaddukts ausgegangen. Das *tert*-Butylisonitril führt durch die Addition an das Borzentrum zu einer energetischen Absenkung, wodurch die B–B-Bindung geweitet wird (**Int1**). Durch eine weitere B–C-Bindungsknüpfung, aufgrund der Insertion des Isonitrils, wird diese vollständig gespalten und das Bis(boryl)imin **13** (**Int2**) erhalten. Infolge der räumlichen Nähe des Lewis-basischen Stickstoffatoms zu den Lewis-sauren Boratomen bildet sich das Azaborininderivat **14** unter Ausbildung eines BCN-Dreirings (**Produkt**). Die kristallographischen Daten von **13** und **14** sowie der Vergleich der experimentelle bestimmten und berechneten ^{11}B -NMR-Verschiebungen (**13**: exp.: $\delta(^{11}\text{B}) = -22.9$, und -23.8 ppm; ber.: $\delta(^{11}\text{B}) = -19.1$, und -20.8 ppm; **14**: exp.: $\delta(^{11}\text{B}) = -3.2$ und -28.5 ppm; ber.: $\delta(^{11}\text{B}) = -3.5$, und -26.8 ppm) stützen den berechneten Mechanismus.

Um den Einfluss des sterischen Anspruchs der Isonitrile oder das Einführen aromatischer Reste auf das Reaktionsprodukt zu untersuchen, wurden weitere Isonitrile mit aliphatischen und aromatischen Resten mit den Dicyanodiborenen **C** und **D** zur Reaktion gebracht (*Schema 31*).



Schema 31: Untersuchung der Auswirkung von Sterik und Elektronik bei der Umsetzung von Dicyanodiborenen mit Isonitrilen.

Bei der Verwendung von $^{\text{Me}}$ Dicyanodiboren (**C**) und Methyl- bzw. Cyclohexylisonitril verläuft die Reaktion analog zu der Umsetzung von **C** mit *tert*-Butylisonitril. Beim Verwenden von aromatischen Isonitrilen wie Mesitylisonitril oder Diisopropylphenylisonitril konnte bei der Umsetzung mit dem $^{\text{Me}}$ Dicyanodiboren (**C**) oder $^{\text{Cy}}$ Dicyanodiboren (**D**) keine Rotfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden. In sämtlichen Fällen wurden jedoch analoge Produkte zu Verbindung **14** erhalten. Obwohl sich alle Produkte in Benzol bilden, nachweisen und zum Teil NMR-spektroskopisch charakterisieren lassen, nimmt deren Löslichkeit in Benzol nach erstmaliger Kristallisation ab. Interessanterweise

sind die Verbindungen **16** bis **19** mäßig luft- und wasserstabil, zersetzen sich in Lösungsmitteln wie Dichlormethan nicht und besitzen darin eine hohe Löslichkeit. Die Verbindungen lassen sich in guten Ausbeuten als kristalline Feststoffe isolieren und charakterisieren. Es war außerdem möglich, Einkristallstrukturanalysen durchzuführen (*Abbildung 39, Abbildung 40*).

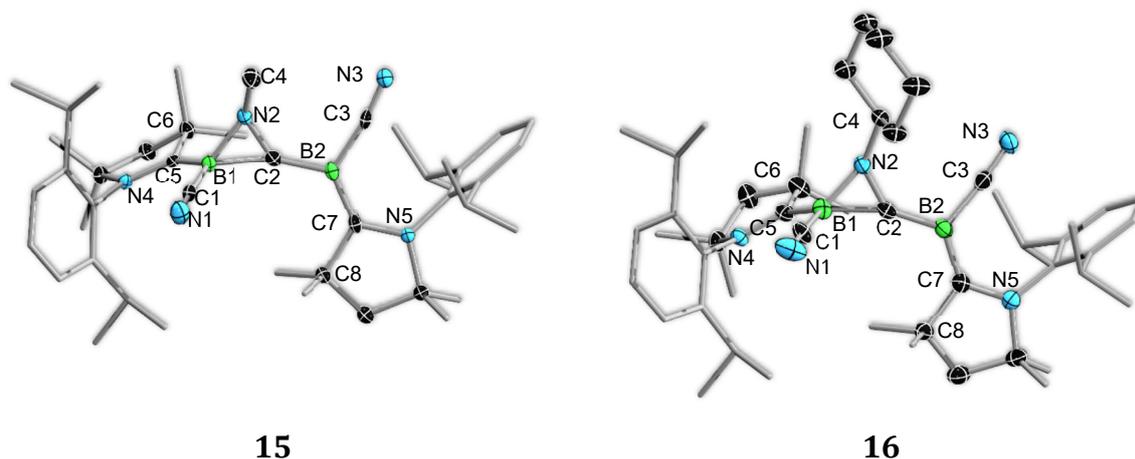


Abbildung 39: Molekülstrukturen der Azaborirenderivate **15** (links) und **16** (rechts) im Festkörper. Die Einkristalle wurden durch Abdampfen des Lösungsmittels (Benzol) bei Raumtemperatur erhalten. Ausgewählte Bindungslängen (Å), -winkel und Ebenen (°): **links: 15:** B1–C2, 1.614(3); B1–N2, 1.514(3); C2–N2, 1.330(2); B1–C1, 1.580(3); C1–N1, 1.157(3); C2–B2, 1.498(3); B2–C3, 1.569(3); C4–N2, 1.457(3); B1–C5, 1.593(3); B2–C7, 1.499(3); C2–N2–B1, 68.82(14); N2–C2–B1, 60.97(13); N2–B1–C2, 50.21(11); C2–N2–C4, 130.18(17); B1–N2–C4, 135.79(17); B1–C2–B2, 163.28(18); C1–B1–C2, 112.74(17); C1–B1–C5, 121.64(18); C2–B2–C7, 125.65(18); Ebene BC₃_a–BC₃_b, 82.91; Winkel MeN–BCN–Centroid, 145.84; **rechts: 16:** B1–C2, 1.623(6); B1–N2, 1.517(6); B1–C1, 1.578(6); B1–C5, 1.600(6); C2–B2, 1.516(6); B2–C3, 1.564(6); B2–C7, 1.480(6); C4–N2, 1.469(5); N2–B1–C2, 49.6(2); B1–C2–N2, 61.0(3); C2–N2–B1, 69.4(3); B1–N2–C4, 146.2(3); C2–N2–C4, 131.5(3); C5–B1–N2, 118.5(4); N2–C2–B2, 136.1(4); B1–C2–B2, 162.9(4); C1–B1–C2, 114.3(3); C5–B1–C2, 119.9(3); Ebene BC₃_a–BC₃_b 86.80; Winkel Cyclohexyl–CN–BCN–Centroid, 156.19.

Wie anhand der Festkörperdaten der Molekülstrukturen von **15** und **16** erkennbar ist, hat der sterische Anspruch der Substituenten am Isonitril nahezu keinen Einfluss auf die Strukturparameter. Die Bindungslängen des Dreirings beider Verbindungen sind nahezu identisch und auch die BCN-Ebenen besitzen eine ähnliche Torsion zueinander (145.8° und 156.1°) (*Abbildung 39, Abbildung 40*).

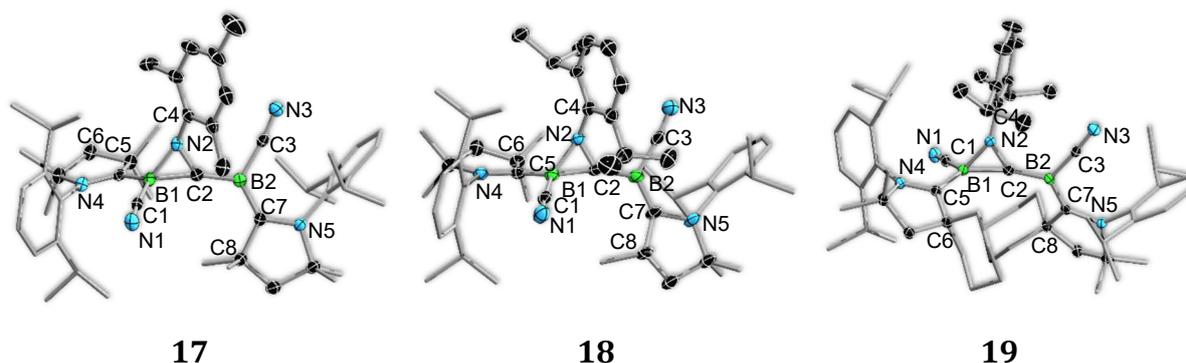


Abbildung 40: Molekülstrukturen der Azaborirenderivate (**17**, **18** und **19**) im Festkörper. Die Einkristalle wurden durch Abdampfen des Lösungsmittels (Benzol) bei Raumtemperatur erhalten. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Ebenen (°): **links: 17:** B1–C2, 1.599(3); B1–N2, 1.532(2); C2–N2, 1.339(2); B1–C1, 1.580(3); C2–B2, 1.494(3); C4–N2, 1.429(2); B1–C5, 1.615(3); B2–C7, 1.502(3); 1.363(2); Ebene BCN_a–BCN_b, 74.51; Winkel MesCN–BCN–Centroid, 153.52; **Mitte: 18:** B1–C2, 1.589(5); B1–N2, 1.533(4); C2–N2, 1.343(4); B1–C1, 1.574(17); C2–B2, 1.500(5); C4–N2, 1.435(4); Ebene BC_{3a}–BC_{3b}, 72.19; Winkel DippCN–BCN–Centroid, 153.40; **rechts: 19:** B1–C2, 1.600(2); B1–N2, 1.529(2); C2–N2, 1.350(2); C2–B2, 1.497(3); C4–N2, 1.434(2); B1–C5, 1.630(3); B2–C7, 1.509(3); Ebene BC_{3a}–BC_{3b}, 75.08; Winkel MesCN–BCN–Centroid, 154.40.

Der strukturelle Vergleich der Verbindungen **16** bis **18** im Festkörper zeigt, dass der Austausch eines ^{Me}cAAC gegen ein ^{Cy}cAAC sowie der sterische Anspruch der Arylsubstituenten ebenfalls keinerlei Einfluss auf die Bindungsparameter im Produkt ausüben. Beim Vergleich der Bindungsparameter der Produkte der Umsetzungen mit aromatisch substituierten Isonitrilen (**17**, **18** und **19**) mit denen der aliphatisch substituierten Isonitrile (**14**, **15** und **16**) kann eine minimale Bindungsverkürzung der N2–C4-Bindung und der B1–C2-Bindung beobachtet werden. Die aromatischen Verbindungen besitzen hierbei im Vergleich um ca. 0.03 Å verkürzte Bindungen. Des Weiteren kommt es zu einer minimalen Bindungsverlängerung der B1–N2-Bindung von ca. 0.02 Å. Den größten Einfluss hat der aromatische Substituent am Isonitril jedoch auf die Torsion der BC₃-Ebenen zueinander. Diese liegen für **14**, **15** und **16** im Bereich von 82.9 bis 86.8° und bei Verbindung **17**, **18** und **19** im Intervall von 72.2 bis 75.1° (*Abbildung 36*, *Abbildung 39* und *Abbildung 40*). Die Verbindung **17** wurde zudem schwingungsspektroskopisch untersucht. Die C≡N-Streckschwingung liegt mit einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 2148 \text{ cm}^{-1}$ im selben Schwingungsbereich wie die des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) ($\tilde{\nu} = 2127 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 2149 \text{ cm}^{-1}$).

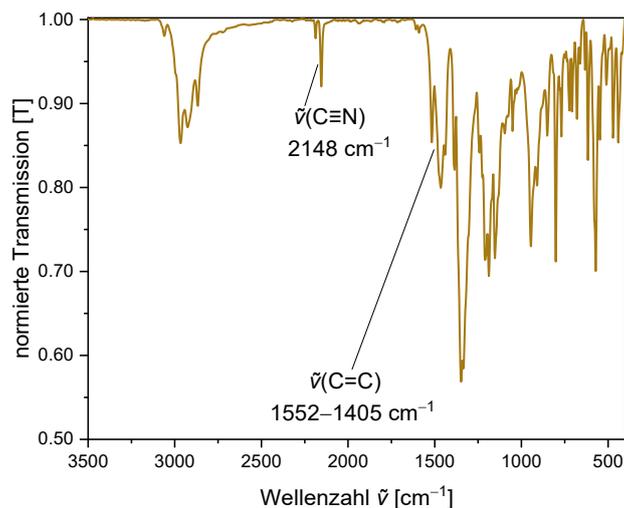
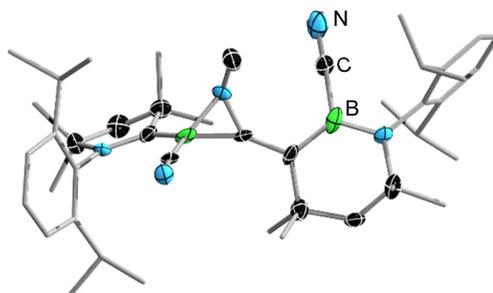


Abbildung 41: Infrarotspektrum der Verbindung **17** mit Zuordnung der Schwingungsbanden. Aufgetragen ist die Transmission T gegenüber der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in inversen Zentimetern.

Die thermische Belastung des entstandenen Azaborirenderivats **14** der Reaktion von **C** mit *tert*-Butylisocyanid wurde bereits beschrieben, jedoch konnte *bis dato* kein Produkt identifiziert werden. Im Falle der analogen Dipp-Verbindung **18** wurde selbst bei Temperaturen von 120 °C über einen Zeitraum von vier Tagen keine Reaktion beobachtet. Bei der Zugabe von Methylisocyanid und anschließendem Heizen auf 80 °C konnten neue Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta(^{11}\text{B}) = 29.8$ und -25.4 ppm beobachtet werden. Die ausgeprägte Verschiebung des ^{11}B -NMR-Signals vom zuvor trigonal-planar umgebenen Boratom B2 von 0.4 ppm zu 29.8 ppm lässt darauf schließen, dass sich dessen chemische Umgebung signifikant geändert hat. Untermuert wird diese Vermutung durch die erhaltene Festkörperstruktur von **20** mittels Einkristallstrukturanalyse (*Abbildung 42*). Die Qualität der erhaltenen Daten ist zu gering, um Strukturparameter zu diskutieren, dient jedoch dem Konnektivitätsbeweis.



20

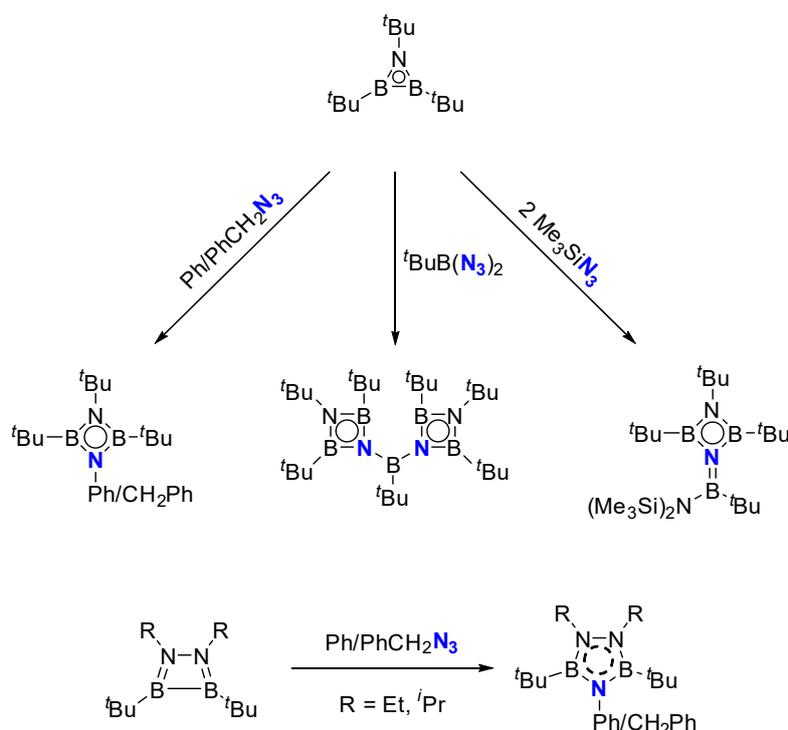
Abbildung 42: Molekülstruktur des erhaltenen Azaborirenderivats **20** im Festkörper. Die Einkristalle konnten durch Diffusion (Hexan in Toluol) bei Raumtemperatur erhalten werden. Eine Bindungsdiskussion ist aufgrund unzureichender Qualität der erhaltenen Daten nicht möglich. Die Struktur dient jedoch dem Konnektivitätsbeweis.

Wie anhand der Festkörperstruktur zu sehen ist, kommt es bei der Reaktion des Dipp-Azaborirenderivats **18** mit MeNC bei einer Temperatur von 80 °C zu einem Austausch der Isonitrileinheit. Zudem wird eine Ringaufweitung des ^{Me}cAAC-Liganden durch Insertion der BCN-Einheit beobachtet, wodurch sich die Verschiebung der Resonanz im ¹¹B-NMR-Spektrum in Richtung des tiefen Feldes erklären lässt.

3 Reaktivität von Verbindungen mit einer B-B-Bindung gegenüber Aziden

3.1 Stand der Forschung

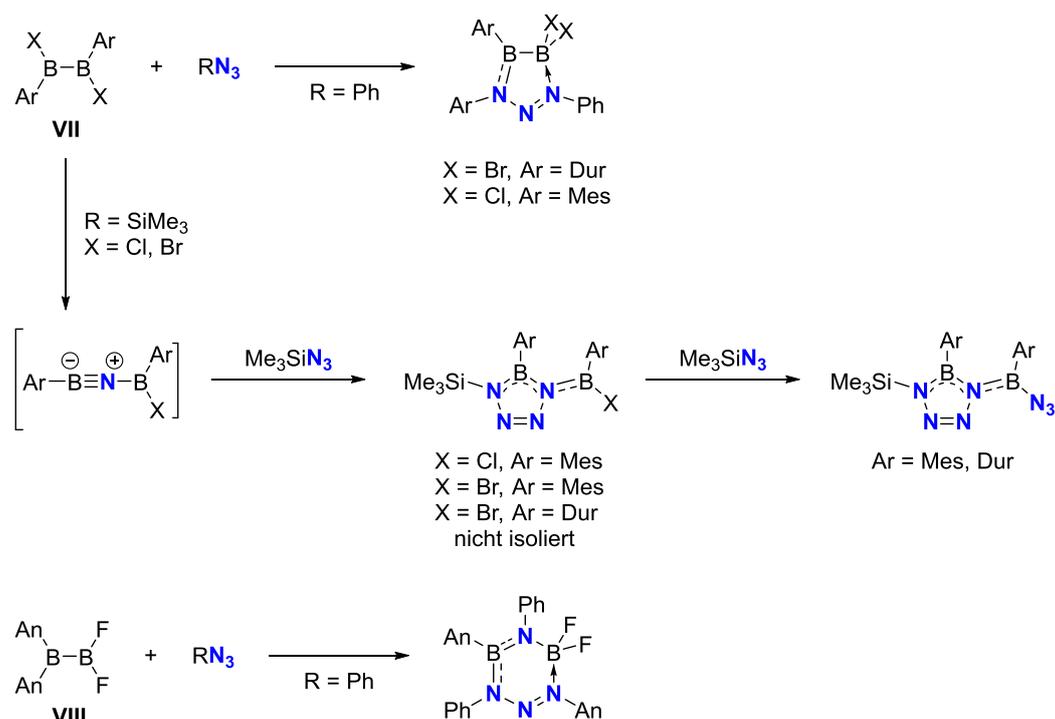
Azide erweisen sich als äußerst reaktive Substanzklasse, was mitunter an deren Fähigkeit liegt, Distickstoff freizusetzen. Als prominentes Beispiel kann die *Huisgen-Cycloaddition* genannt werden, bei der durch die Umsetzung ungesättigter Kohlenwasserstoffverbindungen mit Aziden Triazole sowie Dihydrotriazole dargestellt werden können. Zudem dienen Tristickstoffketten als Nitrenquelle und ermöglichen so den Zugang zu einer höchst reaktiven Spezies.^[173-175] Organische Azide reagieren, je nach Wahl der Reaktionsbedingungen, als Elektrophil, Nukleophil oder radikalischer Akzeptor, weshalb sie eine breite Anwendung in der organischen wie auch in der anorganischen Chemie finden.^[176-178] Es ist demzufolge wenig verwunderlich, dass organischen bzw. borhaltigen Aziden in den letzten Jahren wieder erhöhte Betrachtung zuteilwird.^[179] Während die Reaktivität von Aziden gegenüber höheren Boranclustern sehr gut etabliert ist, gibt es nur wenige Publikationen mit Beispielen für niedrigere Borane.



Schema 32: Literaturbekannte Umsetzungen von Azadiboriren und 1,2,3,4-Diazadiboretidin mit Aziden.^[165, 180]

Die Gruppe um *Paetzold* publizierte in den Jahren 1992 und 1995 Reaktionen von Azadiboriridinen und 1,2,3,4-Diazadiboretidinen mit Aziden. Im Falle der Azadiboriridine konnte dabei die Bildung von 1,3,2,4-Diazaboretidinen unter der Abspaltung von

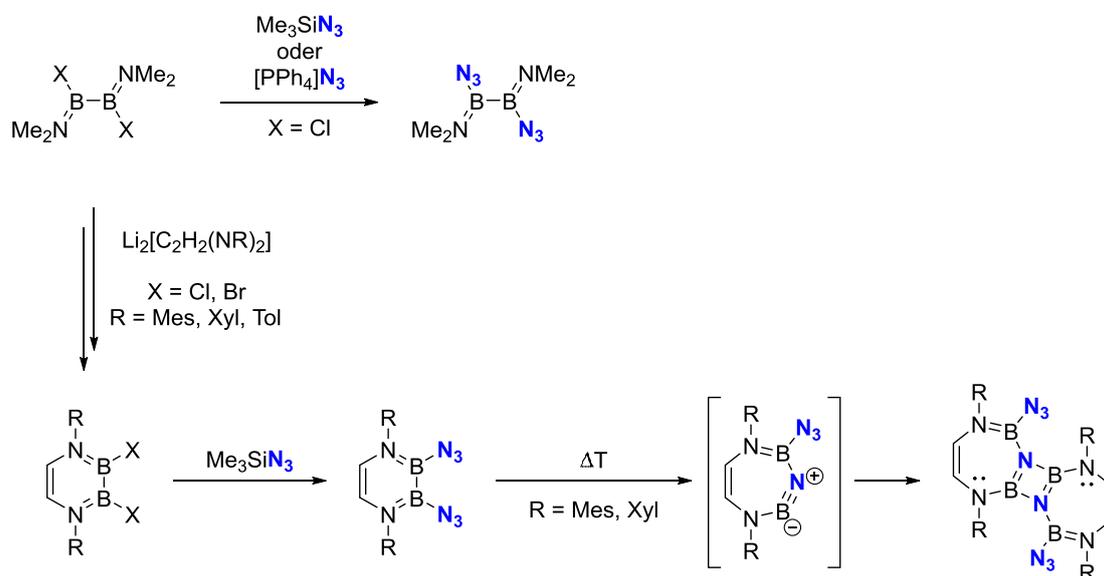
Distickstoff und einer Ringerweiterung des Dreirings durch die formale Insertion des intermediär gebildeten Nitrens in die B–B-Bindung beobachtet werden (*Schema 32, oben*). Analog hierzu konnte bei den 1,2,3,4-Diazadiboretidinen eine Ringerweiterung zu 1,2,4,3,5-Triazadiborolen beobachtet werden (*Schema 32, unten*).^[165, 180] Die ersten erfolgreichen Umsetzungen von Diboranen(4) mit Aziden wurden im Jahr 2020 von *Braunschweig et al.* publiziert.^[179]



Schema 33: Literaturbekannte Reaktivität von Diboranen(4) mit Aziden.^[179]

Die Umsetzung von Phenylazid mit Dihalogendiaryldiboranen(4) (**VII**) ergibt fünfgliedrige Heterocyclen mit intakter B–B-Bindung. Hierbei liegen sowohl eine kovalente wie auch eine dative B–N-Bindung im Molekül vor, weshalb von einem Diboryltriazen gesprochen wird (*Schema 33, rechts*). Die Reaktion mit dem Difluorodianthracenyldiboran(4) (**VIII**) liefert dagegen einen sechsgliedrigen Heterocyclen, bei welchem durch Insertion eines formal intermediär erzeugten Nitrens die B–B-Bindung gespalten wird (*Schema 33, links*). Wie quantenchemische Berechnungen zeigen, bilden sich zunächst ebenfalls zwei neue B–N-Bindungen aus. Beim hierbei entstandenen Fünfring wird dann unter Insertion eines Nitrens die Spaltung der B–B-Bindung beobachtet. Dies entspricht damit einer Ringerweiterung, welche auch *Paetzold et al.* bei ihren Molekülen nachweisen konnten. Beim Versuch, Azid-substituierte Diborane(4) über eine Halogensilaneliminierung darzustellen, konnten als Produkte jedoch Mesityl- bzw. DurylB(Hal/N₃)-substituierte Tetrazaborole isoliert werden

(*Schema 33, unten*). Im Falle des MesitylBCl und MesitylBN₃ wurden zudem dimere Strukturen nachgewiesen, die aus Gründen der Übersichtlichkeit in *Schema 33* nicht dargestellt sind. Die erfolgreiche Darstellung von Azid-substituierten Diboranen(4) wurde von der Gruppe um *Braunschweig* im selben Jahr veröffentlicht.^[179]



Schema 34: Literaturbekannte Darstellung von Diboran(4)diaziden und deren Folgereaktivität.^[181]

Bei der Reaktion von 1,2-Dichloro-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) und 1,4,2,3-Diazadiborininen mit Trimethylsilylazid entstehen die entsprechenden Diboran(4)diazide. Diese sind trotz vorhandener reaktiver B–B-Bindung wie auch Azidosubstituenten im selben Molekül stabil. Die Pyrolyse (150 °C) dieser Verbindungen ermöglichte die Darstellung von Diazadiboretidinen über die Eliminierung von Distickstoff und anschließender *endo*-Cyclisierung der entstandenen cyclischen Iminoboran-intermediate (*Schema 34*).^[181] Da *bis dato* noch keine Reaktivität von B–B-Mehrfachbindungen gegenüber Aziden bekannt ist, wurden das hochreaktive MeDiboracumulen (A) wie auch das MeDicyanodiboren (C) auf deren Reaktivität gegenüber organischen Aziden untersucht.

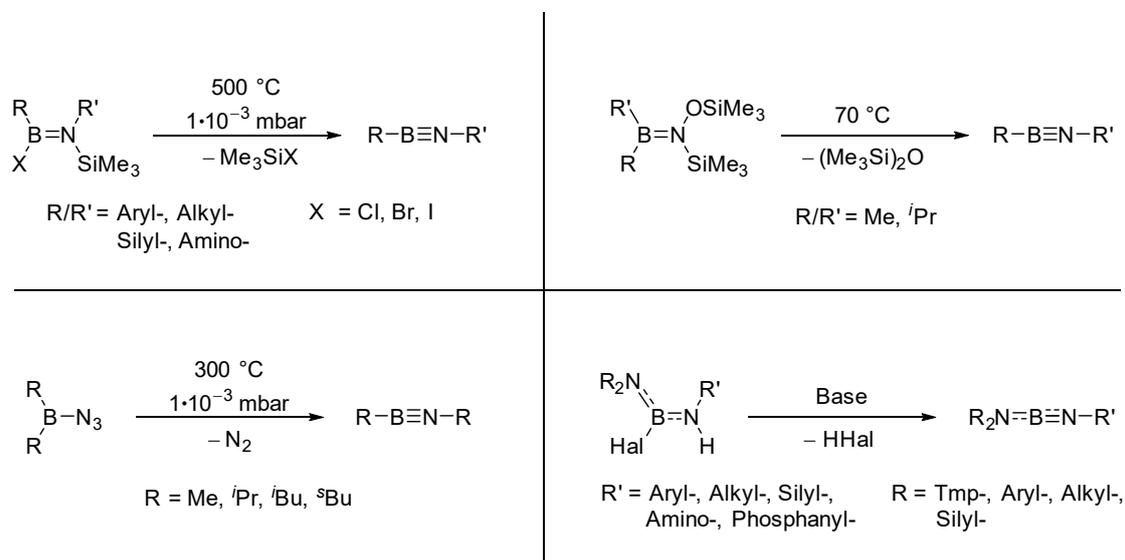
3.2 Reaktivität des ^{Me}Diboracumulens (A) gegenüber Aziden

Die Reaktivität von ^{Me}Diboracumulen (A) gegenüber Aziden wurde mit den aromatischen Vertretern Phenylazid und Mesitylazid untersucht. Nach Zugabe konnte hier die Freisetzung von N₂ und nach Erwärmen der jeweiligen Verbindungen auf 80 °C ein vollständiger Umsatz des Edukts beobachtet werden. Im Falle des Phenylazids wurden im ¹¹B-NMR-Spektrum neue Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 30.7$ und 11.0 ppm detektiert. Bei der Umsetzung mit Mesitylazid hingegen kamen zu den oben genannten chemischen Verschiebungen zwei weitere Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 45.5$ und 26.4 ppm hinzu. Zwar konnten in allen genannten Versuchen keine strukturellen Charakterisierungen vollzogen werden, jedoch lässt sich vermuten, dass in beiden Fällen eine B–N-Bindung geknüpft wurde. Die literaturbekannten Reaktionen von Diboranen(4) mit Phenylazid führen zu Diboryltriazenen, welche Resonanzen im ¹¹B-NMR-Spektrum bei chemischen Verschiebungen von $\delta(^{11}\text{B}) = 63.4$ bis 61.7 und 5.9 bis -2.2 ppm aufweisen. Ein solches Reaktionsprodukt kann hierdurch ausgeschlossen werden.^[179]

3.3 Darstellung von cAAC-stabilisierten Iminoboranen

3.3.1 Kenntnisstand zur Darstellung von Iminoboranen

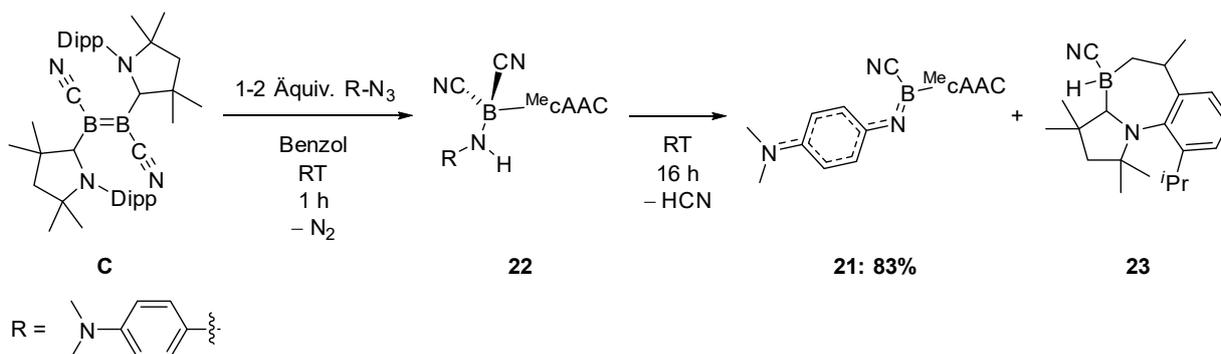
Die Reaktionen des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) mit Aziden stellen einen neuen Weg zur Synthese von cAAC-stabilisierten Iminoboranen dar. Da Iminoborane zur Oligomerisierung neigen, muss bei der Synthese freier Iminoborane stark auf die Reaktionsbedingungen sowie auf die Sterik der Substituenten geachtet werden. Der Arbeitsgruppe um *Paetzold* gelang es, durch Halogensilan-Eliminierungsreaktionen in der Gasphase bei einem Druck von 10^{-3} mbar in einem Pyrolyseofen eine Vielzahl an Aryl-, Alkyl-, Silyl- und Amino-substituierte Iminoborane aus den korrespondierenden Aminoboranen darzustellen, wobei der Stickstoffsubstituent einen großen sterischen Anspruch aufweisen muss. Des Weiteren können Iminoborane zum Beispiel durch den Zerfall von Dialkylazidoboranen über eine N_2 -Eliminierung und eine Migration eines Organylsubstituenten, eine HCl-Eliminierung der korrespondierenden Aminoborane oder durch die thermische Zersetzung von Trimethylsilyl(trimethylsiloxy)aminoboranen erhalten werden (*Schema 35*).^[182-197] Die Darstellung von Aminoboranen durch die Verwendung von Diborenen ist dagegen nicht bekannt.



Schema 35: Literaturbekannte Darstellungsmethoden von Iminoboranen.^[182-197]

3.3.2 Reaktionen des ^{Me}Dicyanodiborens (C) mit aromatischen Aziden

Da das ^{Me}Dicyanodiboren (C) sowohl eine B–B-Doppelbindung als auch zwei Cyanogruppen enthält, besitzt das verwendete Azid zwei mögliche Angriffspunkte. Zum einen wäre aufgrund der frei zugänglichen Isonitrileinheiten eine [2+3]-Cycloaddition an diesen funktionellen Gruppen möglich, zum anderen könnte die B₂-Einheit, wie auch bei den Diboranen(4), im Rahmen einer Huisgen-Reaktion oder unter Insertion mit dem Azid reagieren. Die Umsetzung des ^{Me}Dicyanodiborens (C) mit 4-Azido-*N,N*-dimethylanilin in Benzol führte innerhalb von etwa fünf Minuten zu einer direkten Gasentwicklung und einem Farbwechsel der Reaktionslösung von Rot-Violett zu einem intensiven Violett. Im ¹¹B-NMR-Spektrum dieser Reaktionslösung konnte nach einer Stunde Reaktionszeit bei Raumtemperatur kein Edukt mehr detektiert werden. Es wurden stattdessen neue ¹¹B-NMR-Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 14.1$, -13.3 und -27.2 ppm beobachtet. Des Weiteren konnte der freiwerdende Distickstoff im ¹⁴N-NMR-Spektrum ($\delta(^{14}\text{N}) = 69.9$ ppm) nachgewiesen werden. Nach weiteren 17 Stunden wurde erneut ein ¹¹B-NMR-Spektrum aufgenommen. Das Signal bei $\delta = -13.3$ ppm konnte nicht mehr detektiert werden, weshalb dies vermutlich einem reaktiven Intermediat zugeordnet werden kann. Im aufgenommenen ¹⁴N-NMR-Spektrum konnte zudem Blausäure bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{14}\text{N}) = 160.2$ ppm detektiert werden. Die ¹¹B-NMR-Verschiebungen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 14.1$ und -27.2 ppm gewannen dagegen mit fortschreitender Reaktionsdauer an Intensität und lagen in einem Verhältnis von 1:1 vor (basierend auf ¹¹B-NMR-spektroskopischen Daten). Das Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = -27.2$ konnte als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 92.8 Hz detektiert werden. Dies deutet auf ein vierfach koordiniertes Bor hin, an das ein Proton gebunden ist. Das breite Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 14.1$ ppm spricht demgegenüber für ein dreifach koordiniertes Boratom (Schema 36).



Schema 36: Reaktion des ^{Me}Dicyanodiborens (C) mit 4-Azido-*N,N*-dimethylanilin.

Während der Reaktion wurde das Produkt unvollständig als violetter kristalliner Feststoff abgeschieden. Durch Abnahme der Reaktionslösung konnten violette Kristalle erhalten werden, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 43*). Nach vollständiger Aufarbeitung wurde das Produkt als violetter kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 83% isoliert, wobei der geringe Ausbeuteverlust durch die Bildung des Nebenprodukts (**23**), ein formelles C-H-Aktivierungsprodukt, erklärt werden könnte. Dieses Nebenprodukt wurde durch weiterführende Analysen der Pentanwaschlösung zweifelsfrei identifiziert. Im Rahmen der später beschriebenen Untersuchungen in Bezug auf den Reaktionsmechanismus wird unter anderem auf die Bildung des Zwischenprodukts (**22**) sowie des Nebenprodukts (**23**) näher eingegangen.

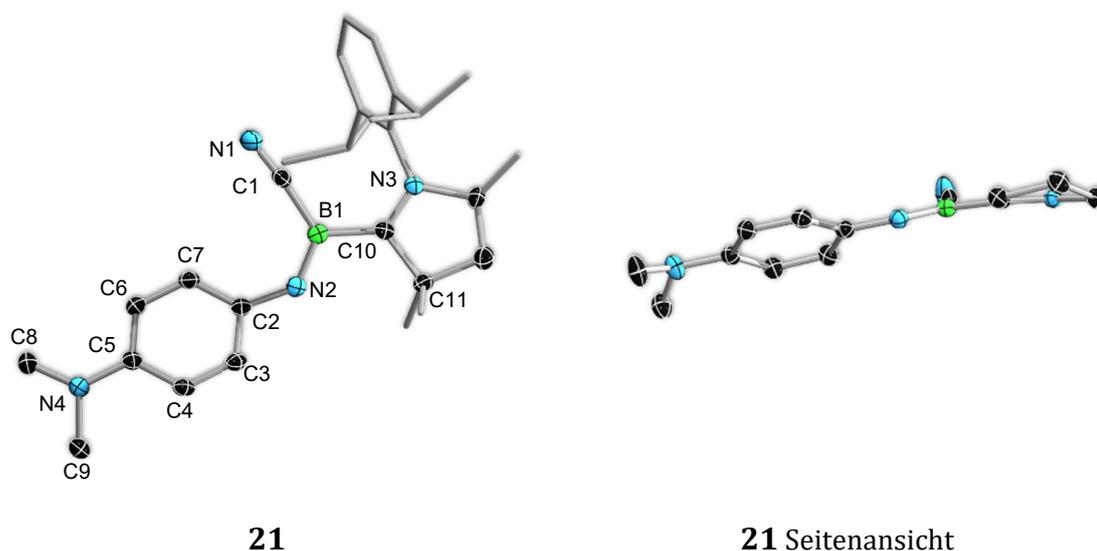
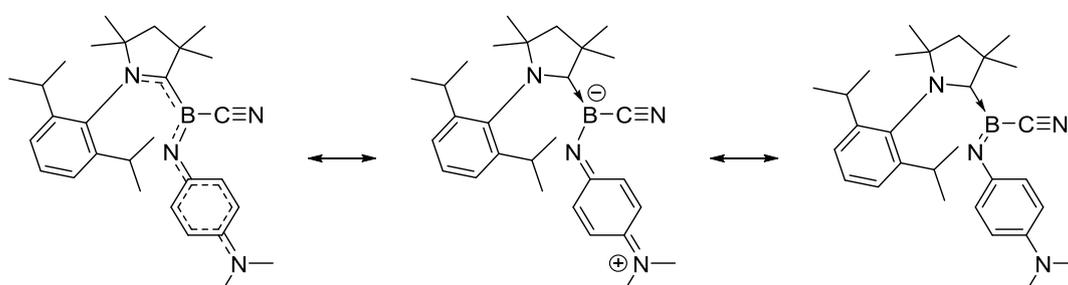


Abbildung 43: Front- und Seitenansicht der Molekülstruktur des Iminoboranderivats **21** im Festkörper. Die Festkörperstruktur von **21** wurde nach Abnehmen der Reaktionslösung (Lösungsmittel Benzol) bei Raumtemperatur erhalten. Ausgewählte Bindungslängen (Å), -winkel, -torsionen und Ebenen (°): B1–C1, 1.580(2); B1–N2, 1.3553(19); B1–C10, 1.585(2); C1–N1, 1.1478(19); C2–N2, 1.3809(18); C2–C3, 1.4010(19); C2–C7, 1.404(2); C3–C4, 1.378(2); C4–C5, 1.402(2); C5–C6, 1.4021(19); C6–C7, 1.386(2); C5–N4, 1.3939(18); C8–N4, 1.4522(18); C9–N4, 1.4523(19); C10–N3, 1.3078(17); C10–C11, 1.5230(18); N2–B1–C1, 123.44(13); C1–B1–C10, 121.45(12); N2–B1–C10, 115.08(12); B1–N2–C2, 132.20(12); C10–B1–N2–C2, -176.57(12); C1–B1–N2–C2, 5.4(2); Ebenen: NMe₂Ar–cAAC, 16.86; NMe₂Ar–BCN 15.09; BCN–cAAC 28.98.

Die Molekülstruktur der violetten Kristalle im Festkörper bestätigt, dass es sich bei der Verbindung **21** um das erwartete cAAC-Iminoboran-Addukt handelt. Das Boratom in **21** liegt sp²-hybridisiert in einer planaren Koordination vor (Winkelsumme: $\Sigma_{B1} = 359.97(13)^\circ$). Der an das C2-Atom gebundene Arylsubstituent ist gegenüber dem BC₂N-Fragment um 15.1° verdreht. Die C_{cAAC}-B-Bindung liegt mit einer Bindungslänge von 1.585(2) Å im Bereich einer Einfachbindung. Da das C10-Kohlenstoffatom jedoch

weiterhin sp^2 -hybridisiert vorliegt, kann hierbei von einer dativen Bindung mit einer geringen π -Rückbindung und demzufolge von einem großen σ -Bindungscharakter ausgegangen werden. Das Nitrilkohlenstoffatom (B1–C1: 1.580(2) Å) bildet mit dem Boratom demgegenüber eine kovalente Einfachbindung aus und der dritte Substituent am Boratom ist mit einer N2–B1-Bindungslänge von 1.355(2) Å klar über eine Doppelbindung an das Boratom gebunden. Darüber hinaus ist ungeachtet der sp^2 -Hybridisierung des N2-Atoms eine starke Kontraktion der N2–C2-Bindungslänge zu beobachten. Die Bindungslänge von 1.381(2) Å zwischen dem Stickstoffatom N2 und dem *ipso*-Kohlenstoffatom C2 des Arylfragments liegt ebenfalls im Bereich einer C–N-Doppelbindung. Zudem beträgt der Winkel der N2–B1–C2-Einheit 132.20(12)°, während die daran beteiligten Atome allesamt sp^2 -hybridisiert vorliegen. Dies deutet auf ein gewisses Maß an Konjugation mit dem Arylsubstituenten hin. Die Bindungen im Arylring besitzen für C2–C3, C4–C5, C5–6 und C2–C7 Atomabstände von 1.401(2) Å bis 1.404(2) Å, die für C3–C4 und C6–C7 dagegen Bindungslängen von 1.378(2) Å bzw. 1.386(2) Å. Trotz des sehr geringen Unterschieds der C–C-Bindungen kann hier von einer Bindungsalternanz gesprochen werden. Des Weiteren liegt eine C–N-Doppelbindung (1.394(2) Å) zwischen C5 und N4 vor. Die Struktur im Festkörper kann daher mit chinoidem sowie mit einem diiminem Charakter als Benzochinoidimin bezeichnet werden. Dies steht jedoch im Konflikt mit der verkürzten B1–N2-Doppelbindung sowie dem BNC-Winkel. Es ist daher anzunehmen, dass bei Verbindung **21** die in *Schema 37* abgebildeten mesomeren Grenzstrukturen möglich sind. Die dadurch vorhandene starke Delokalisierung der Elektronen steht im Einklang mit der beinahe planaren Molekülstruktur, was in der Seitenansicht der Festkörperstruktur verdeutlicht ist (*Abbildung 43, rechts*).



Schema 37: Mögliche mesomere Grenzstrukturen von Verbindung **21**.

Zur genaueren Charakterisierung der Verbindung **21** wurden quantenmechanische DFT-, NBO- und NMR-Rechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau angefertigt. Die

berechneten *Wiberg-Bindungsindizes* (WBIs) sind in *Abbildung 44 (links)* dargestellt. Die erhaltenen Daten zeigen den Unterschied der beiden Arylsubstituenten deutlich. Während die WBIs des aromatischen *Diisopropylphenyl*substituenten alle innerhalb von 1.36 bis 1.43 liegen, sind im *Dimethylanilinsubstituenten* WBIs von 1.4962 und 1.5063 zwischen den *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffatomen zu finden, wodurch die Bindungslängenalternanz bestätigt wird. Dies zeigt im Vergleich zu den Werten von 1.28 bis 1.30 für die an die *para*-Position gebundenen Kohlenstoffatome, eine stärkere Lokalisierung der Doppelbindungen zwischen C3–C4 sowie C6–C7 und stützt daher die These einer *benzochinoidimininen* Struktur. Einen weiteren Hinweis dafür gibt zudem der Vergleich der *C–N-Wiberg-Bindungsindizes*. Hierbei ist zu erkennen, dass es sich bei der N2–C2-Bindung (1.1926) sowie der N4–C5-Bindung (1.1240) um stärkere Bindungen als die der *cAAC–N–C*-Einfachbindungen (0.8541 und 0.9150) handelt. Die dargestellten Molekülorbitale in *Abbildung 44 (rechts)* veranschaulichen die aufgestellten Thesen.

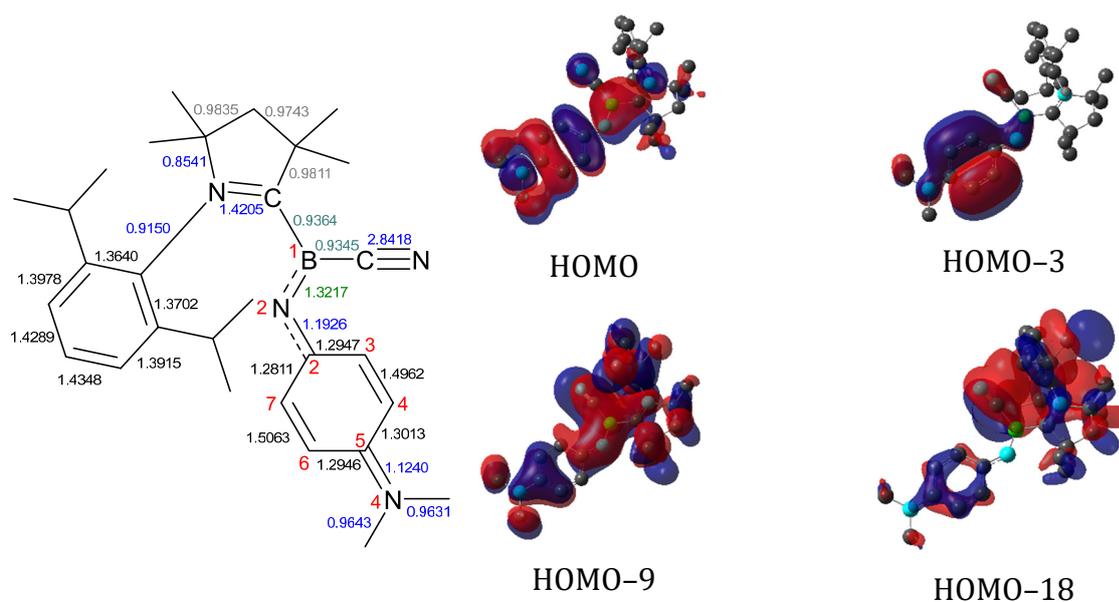


Abbildung 44: links: Molekülstruktur mit WBI-Werten: blau: C–N-Bindung; schwarz: C–C-Mehrfachbindung; grau: C–C-Einfachbindung; grün: B–N-Bindung; dunkelgrün: B–C-Bindung; rot: Atomnummern; **rechts:** Ausgewählte HOMOs der Verbindung **21**.

Braunschweig et al. gelang es 2017, ebenfalls Carben-Iminoboran-Addukte zu isolieren. Es zeigte sich, dass eine Reaktion von Iminoboranen mit ^{Me}cAAC bei –45 °C zu den entsprechenden Addukten führt. Diese sind jedoch, im Gegensatz zur Verbindung **21**, nur bei Temperaturen unter –30 °C stabil. Bei Temperaturen über –30 °C erfolgt die intramolekulare Umlagerung zu einem Azaborolidin.^[198] Bei der Verwendung von *N*-heterocyclischen Carbenen (NHCs), konnte mit 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden (*i*Pr) das entsprechende NHC-Iminoboran-Addukt lediglich NMR-spektroskopisch

nachgewiesen werden, da es ebenfalls zu einer Umlagerung sowie zu der C–H-Aktivierung mit dem NHC-Rückgrat kam. Bei der Verwendung des ^{Me}iPr-NHCs konnte dagegen das gewünschte Addukt isoliert werden. Wie auch im Fall des cAAC-Iminoboran-Addukts waren die NHC-Addukte nur bei tiefen Temperaturen von unter –45 °C stabil.^[199-200] Im Nachfolgenden soll die Verbindung **21** mit den von *Braunschweig et al.* dargestellten Verbindungen **IX** und **X** verglichen werden (*Abbildung 45*).

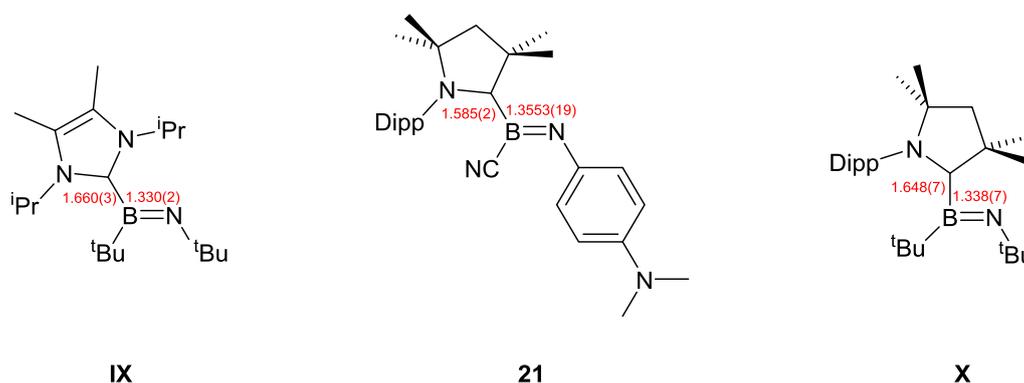
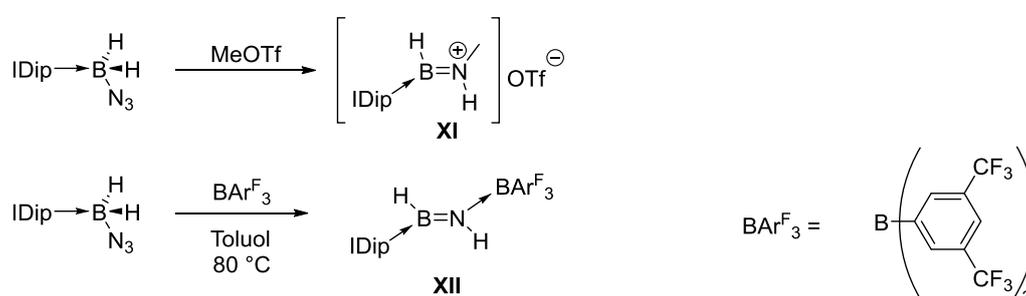


Abbildung 45: Vergleich der Verbindung **21** mit den von *Braunschweig et al.* erhaltenen Verbindungen **IX** und **X**.^[199-200]

Die Verbindung **X** besitzt einen kleineren CBN-Winkel ($93.9(1)^\circ$) im Vergleich zu denen der Verbindungen **IX** und **21** ($123.5(5)^\circ$ und $123.44(13)^\circ$). Dies ist auf eine schwache Bindung des freien Elektronenpaares zum Carbenkohlenstoff von **X** (WBI: 0.29 auf B3LYP/6-311G(d)-Niveau) zurückzuführen. Im Falle von **21** wird für den *Wiberg-Bindungsindex* auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau lediglich 0.10 berechnet, wodurch nicht mehr von einer Bindung gesprochen werden kann. Während die Bindungslängen der B–N-Doppelbindung im selben Bereich liegen (**IX**: $1.330(2) \text{ \AA}$; **X**: $1.338(7) \text{ \AA}$; **21**: $1.3553(19) \text{ \AA}$), sind die C_{Carben}–B-Bindungen von **IX** und **X** mit $1.660(3) \text{ \AA}$ und $1.648(7) \text{ \AA}$ länger als die der Verbindung **21** mit $1.585(2) \text{ \AA}$. Diese Analogie ist auch im ¹¹B-NMR-Spektrum der drei Verbindungen erkennbar. Die Verbindung **X** zeigt eine ¹¹B-NMR-Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 22.2 \text{ ppm}$, Verbindung **IX** bei $\delta(^{11}\text{B}) = 23.0 \text{ ppm}$. Die ¹¹B-NMR-Resonanz der erhaltenen Verbindung **21** liegt bei $\delta(^{11}\text{B}) = 14.1 \text{ ppm}$. Dies könnte sowohl durch die zuvor beschriebene Bindungssituation zwischen dem Carbenkohlenstoff (C10) und dem Boratom (B1) als auch durch den Unterschied der elektronischen Eigenschaften der Substituenten am B1 erklärt werden. Die bemerkenswerte Stabilität von **21** im Vergleich zu **IX** und **X** ist daher womöglich auf eine Delokalisation der Elektronendichte durch die Nitrilgruppe zurückzuführen. Ein weiterer Aspekt könnte die Ausbildung der mesomeren Grenzstrukturen durch den

Dimethylanilinsubstituenten darstellen, was ebenfalls zu einer Stabilisierung des Systems beiträgt.

Eine weitere vergleichbare Molekülstruktur wurde von *Rivard et al.* beschrieben. Durch die Reaktion eines IDipp-Azidoborans mit Methyltriflat kommt es durch eine Stickstoffeliminierung zur Bildung des formellen Boraiminiumaddukts **XI**. Durch die Verwendung von BAr^{F_3} (Tris[3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl]boran) kommt es zunächst zu einer Addition des Borans und durch thermische Belastung anschließend ebenfalls zu einer Stickstoffeliminierung, welche zu dem Donor-Akzeptor-stabilisierten Iminoboran **XII** führt (*Schema 38*).^[184]



Schema 38: Literaturbekannte Reaktionen eines IDipp-Azidoborans mit Methyltriflat und BAr^{F_3} .^[184]

Interessant ist hierbei, dass die erhaltenen cAAC-Iminoboran-Addukte viele strukturelle Charakteristika mit den durch *Rivard et al.* erhaltenen elektronisch stark abweichenden Verbindungen teilen. Die chemische Verschiebung des ^{11}B -NMR-Signals bei $\delta(^{11}\text{B}) = 28.6$ ppm und die B–N-Bindungslänge von $1.361(5)$ Å für das Boraiminiumaddukt **XI** sowie die chemische Verschiebung des ^{11}B -NMR-Signals bei $\delta(^{11}\text{B}) = 28.5$ ppm und die B–N-Bindungslänge von $1.3641(2)$ Å für das Donor-Akzeptor-Iminoboran **XII** weisen hierbei vergleichbare Werte mit denen der Verbindung **21** auf. Weitere strukturelle Ähnlichkeiten werden für die $\text{C}_{\text{Carben}}\text{--B}$ -Bindungen beobachtet, die mit $1.574(5)$ Å für das Boraiminiumaddukt **XI** und mit $1.596(2)$ Å für das Donor-Akzeptor-stabilisierte Iminoboran **XII** mit der $\text{C}_{\text{Carben}}\text{--B}$ -Bindung von **21** ($1.585(2)$ Å) vergleichbar sind. Während die in dieser Arbeit erhaltenen cAAC-Iminoboran-Addukte allesamt farbig sind, wurden die von *Rivard et al.* erhaltenen Produkte als weiße Feststoffe isoliert.^[184]

Da bei der Reaktion des $^{\text{Me}}\text{Dicyanodiborens}$ (**C**) und 4-Azido-*N,N*-dimethylanilins ein Zwischenprodukt im ^{11}B -NMR-Spektrum nachgewiesen werden konnte, wurde die Reaktion mit zwei Äquivalenten Azid erneut durchgeführt. Hierbei wurden nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur die flüchtigen Komponenten entfernt und

der Rückstand aus einer gesättigten Pentanlösung kristallisiert. In diesem Fall konnten neben violetten auch einige rote Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse verwendet werden konnten. Bei dem violetten kristallinen Feststoff handelte es sich erneut um die Verbindung **21**, bei den roten Kristallen um Verbindung **22** (Abbildung 46). Da es sich bei dem Produkt **22** um ein labiles Intermediat handelte, das bereitwillig zu **21** weiter reagiert, konnte die Verbindung **22** neben der Molekülstruktur lediglich durch eine hochaufgelöste Masse der Reaktionslösung näher charakterisiert werden.

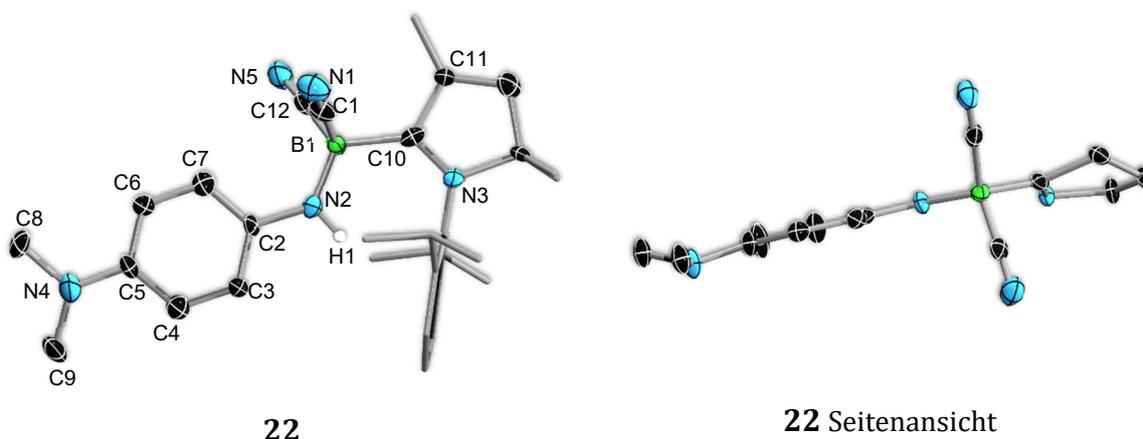


Abbildung 46: Front- und Seitenansicht der Molekülstruktur des Aminoboranderivats **22** im Festkörper, welches als Zwischenprodukt der Reaktion des *Me*Dicyanodiborens (**C**) mit 4-Azido-*N,N*-dimethylanilin auftritt. Wasserstoffatome außer H1 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å), -winkel, -torsionen und Ebenen (°): B1–N2, 1.493(6); B1–C1, 1.617(7); B1–C12, 1.620(7); B1–C10, 1.634(7); C1–N1, 1.152(6); C12–N5, 1.160(6); C2–N2, 1.388(5); C2–C3, 1.392(6); C2–C7, 1.391(5); C3–C4, 1.393(6); C4–C5, 1.380(6); C5–C6, 1.394(6); C6–C7, 1.379(6); C5–N4, 1.431(16)/1.40(3); C8–N4, 1.436(14)/1.41(4); C9–N4, 1.45(3)/1.50(7); C10–N3, 1.313(5); C10–C11, 1.531(6); N2–B1–C1, 110.3(4); N2–B1–C12, 111.8(4); C1–B1–C10, 108.0(4); C12–B1–C10, 103.1(4); N2–B1–C10, 116.4(4); B1–N2–C2, 127.3(4); C10–B1–N2–C2, 176.2(4); Ebene: NMe₂Ar–cAAC, 20.77; Winkel; NMe₂_a–NMe₂_b, 20.20.

Die erhaltene Festkörperstruktur des roten kristallinen Feststoffs bestätigte die Annahme, dass es sich bei der beobachteten ¹¹B-NMR-Verschiebung bei $\delta(^{11}\text{B}) = -13.3$ ppm um ein vierfach koordiniertes Boratom handelte. Das Boratom B1 liegt hierbei verzerrt tetraedrisch koordiniert vor. Die Bindungslängen zu den Kohlenstoffatomen der Nitrilfragmente (B1–C1 und B1–C12) sind mit 1.617(7) Å und 1.620(7) Å im Vergleich zur Verbindung **21** leicht aufgeweitet (1.580(2) Å). Die B1–N2-Bindung ist ebenfalls aufgeweitet und entspricht mit 1.493(6) Å einer Einfachbindung. Die N2–C2-Bindungslänge von **22** ist mit einem Wert von 1.388(5) Å mit der von **21** (1.3809(19) Å) vergleichbar. Diese Doppelbindung kann, wie auch in Verbindung **21**, durch eine benzochinoidimine Struktur erklärt werden. Die berechneten WBIs von **22** sowie die Molekülorbitale untermauern diese These weiter. Dennoch ist die

benzochinoidiminartige Struktur vermutlich wesentlich schwächer ausgeprägt, was durch die fehlende Delokalisation der Elektronendichte über das Boratom sowie das gebundene Carben bzw. das Nitril zu erklären ist. Des Weiteren wird vermutet, dass das senkrecht auf der CN(H)B-Ebene stehende Orbital des Stickstoffatoms mit dem π -System des aromatischen Systems in Wechselwirkung tritt und somit eine Bindungsverkürzung induziert. Die Tatsache, dass das Stickstoffatom N2 trigonal-planar koordiniert vorliegt und nicht trigonal-pyramidal, bekräftigt diese Annahme (*Abbildung 46*).

Als Nebenprodukt der Reaktion des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) mit 4-Azido-*N,N*-dimethylanilin konnte im ¹¹B-NMR-Spektrum eine Verschiebung bei $\delta(^{11}\text{B}) = -27.2$ ppm als Dublett detektiert werden. Durch die Kristallisation der Pentanphase von **21** konnten orangefarbene Kristalle erhalten werden, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 47*).

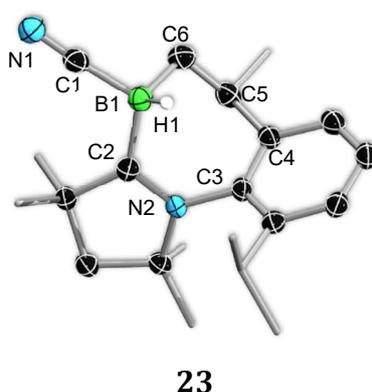


Abbildung 47: Molekülstruktur des Azaborepinderivats **23** im Festkörper. Die Einkristalle wurden durch Abdampfen des Lösungsmittels (Pentan) bei Raumtemperatur erhalten. Wasserstoffatome außer H1 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–C1, 1.598(3); C1–N1, 1.149(2); B1–C2, 1.603(3); C2–N2, 1.305(2); N2–C3, 1.462(2); C3–C4, 1.402(2); C4–C5, 1.514(3); C5–C6, 1.554(3); C6–B1, 1.659(3); B1–C2–N2, 120.09(15); B1–C6–C5, 115.95(14); C4–C5–C6, 108.96(15); N2–C3–C4, 117.32(15).

Die Festkörperstruktur von **23** gibt einen Einblick auf den möglichen Reaktionspfad der Reaktion des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) mit Aziden. Der Reaktionsmechanismus wurde daher in Kooperation mit Dr. Arumugam Jayaraman quantenchemisch auf B3LYP-D3/6-311g++**/PCM(Benzol)//B3LYP-D3/6-31g**/PCM(Benzol)-Niveau untersucht (*Abbildung 48*).

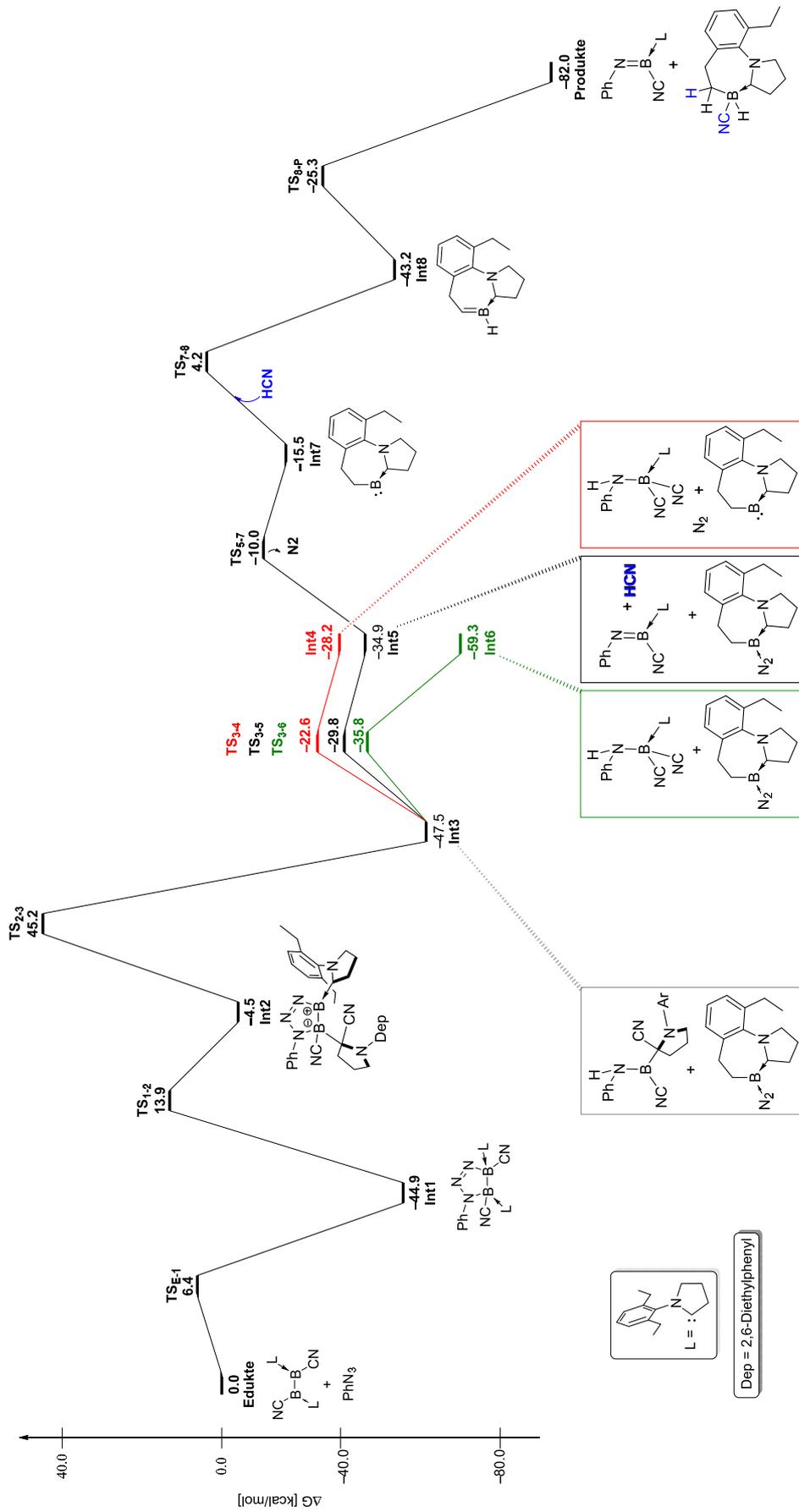


Abbildung 48: Quantenchemisch berechneter Reaktionsmechanismus der Reaktion von Dicyanodiboren mit Aziden.

Zunächst kommt es bei der Reaktion zu einer [2+3]-Cycloaddition des Dicyanodiborens mit dem Azid (**TS_{E-1}**) unter Ausbildung des fünfgliedrigen Triazadiborolintermediats **Int1** und zu einer anschließenden 1,3-CN-Wanderung einer der Nitrilgruppen des Bors auf das cAAC (**TS_{E-1}**). Durch die entgegen der natürlichen Valenz energetisch ungünstigen partiellen Ladungen der Boratome sowie der räumlichen Nähe der Alkylgruppe des aromatischen Substituenten am cAAC kommt es zu einer B-B-Bindungsspaltung und einer C-H-Aktivierung über die BN-Funktionalität (**TS₂₋₃**), wodurch ein Aminoboran und ein N₂-stabilisiertes Borylen entsteht (**Int3**). Die Bildung des isolierten Produkts sowie des isolierten Zwischenprodukts wird durch die Konkurrenz der folgenden Intermediate bestimmt. Ausgehend von **Int3** kann hierbei Stickstoff eliminiert werden und gleichzeitig eine 1,2-CN-Wanderung der cAAC gebundenen Nitrilgruppe auf das Boratom stattfinden, wobei unter anderem das cAAC-stabilisierte Aminoboran entsteht (**Int5**). Außerdem kann durch eine 1,2-Eliminierung von Blausäure (HCN) das cAAC-stabilisierte Iminoboran (**Int6**) gebildet werden oder lediglich die zuvor beschriebene 1,2-CN-Wanderung ablaufen (**Int7**). Die Bildung des Intermediats **Int6** stellt hierbei das kinetische und energetisch bevorzugte Produkt dar. Begünstigt durch die hohe Bindungsenergie von Distickstoff (N₂) besitzt der Reaktionsschritt, der zur Bildung der hochreaktiven Borylenspezies **Int7** führt, eine ausreichende Triebkraft, was eine 1,2-H-Wanderung unter der Bildung des Boraalkens **Int8** induziert. Dieses Boraalken reagiert in einer 1,2-Additionsreaktion mit der vorliegenden Blausäure, wodurch das beobachtete Nebenprodukt in Form eines Azaborepins gebildet wird. Im beschriebenen Reaktionsmechanismus handelt es sich beim Intermediat **Int4** und **Int6** um die im Zuge der Reaktion von **C** mit 4-Azido-*N,N*-dimethylanilin ¹¹B-NMR-spektroskopisch beobachteten und röntgenkristallographisch charakterisierte Verbindung **22**. Aufgrund der geringen Energiedifferenz der Intermediate **Int6** und **Int3** liegt jedoch vermutlich ein Gleichgewicht dieser Zwischenstufen vor. *Via* das Intermediat **Int5** können so die thermodynamischen Produkte – das Azaborepinderivat **23** und das cAAC-stabilisierte Iminoboran **21** – gebildet werden (*Abbildung 48*). Der berechnete Reaktionsmechanismus wird durch die experimentellen Befunde bestärkt. Zum einen konnten die ¹¹B-NMR-Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 14.1, -13.3$ und -27.2 ppm nach etwa einer Stunde in der Reaktionslösung beobachtet werden. Hierbei handelte es sich beim Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = -13.3$ ppm um das Hauptsignal, das dem kinetischen Produkt **22** eindeutig zugeordnet werden konnte. Zum anderen waren im ¹⁴N-NMR-Spektrum sowohl N₂ als auch HCN nachweisbar. Durch eine längere Reaktionsdauer kam es zur ausschließlichen

Bildung der thermodynamischen Produkte **21** und **23**. Die Zwischenprodukte, die Endprodukte und auch Hinweise auf das freie Borylen bzw. das Borylen cAAC–BH oder das Boraalken, konnten durch die Aufnahme eines HRMS-Spektrums der Reaktionslösung nach ca. 30 Minuten erhalten werden.

Aufgrund der interessanten strukturellen Merkmale der Verbindung **21** wurde das ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) mit weiteren Arylaziden umgesetzt. Hierbei wurde ein Augenmerk auf die elektronischen und sterischen Einflüsse der Substituenten am Azid gelegt. Während der Austausch der *para*-NMe₂-Gruppe zu einer *para*-OMe-Gruppe den +M-Effekt verringern würde, sollte die Einführung von *ortho*-Gruppen die sterische Anforderung erhöhen. Dagegen würde das Einführen einer Methylgruppe in *para*-Position den +M- und -I-Effekt der NMe₂-Gruppe gegen einen +I-Effekt austauschen, was die Donorstärke des Azidfragments verringern würde. Dieser +I-Effekt kann durch das Verwenden eines *para*-Wasserstoffatoms bis hin zum Einführen eines -M- und -I-Effekts (z. B. *para*-Cyano) weiterhin minimiert werden. Um diese Einflüsse der elektronischen *para*- sowie der sterischen *ortho*-Position zu untersuchen, wurde **C** mit 1-Azido-4-methoxybenzol, Tolylazid, Phenylazid, 4-Cyanophenylazid sowie 2,6-Diisopropylphenylazid, Mesitylazid und 2-Azido-1,3-dibromo-5-methylbenzol zur Reaktion gebracht. Die Reaktionen verliefen analog der Umsetzung des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) mit 4-Azido-*N,N*-dimethylanilin. Unterschiede in den Reaktionen bestanden lediglich in der Farbänderung der dunkelvioletten Reaktionslösungen zu violetten oder roten Reaktionslösungen. Durch Abdampfen der extrahierten Produktlösungen bzw. durch die Diffusion von Hexan in Benzol- oder DCM-Produktlösungen konnten Kristalle erhalten werden, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindungen wurden zudem quantenchemisch auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau untersucht. Die Molekülstrukturen der Verbindungen **24** bis **30** sind in *Abbildung 49* dargestellt, die dazugehörigen Bindungsparameter und *Wiberg-Bindungsindizes* (WBIs) im Vergleich zu Verbindung **21** in *Tabelle 4* zusammengefasst sowie in *Abbildung 50* abgebildet.

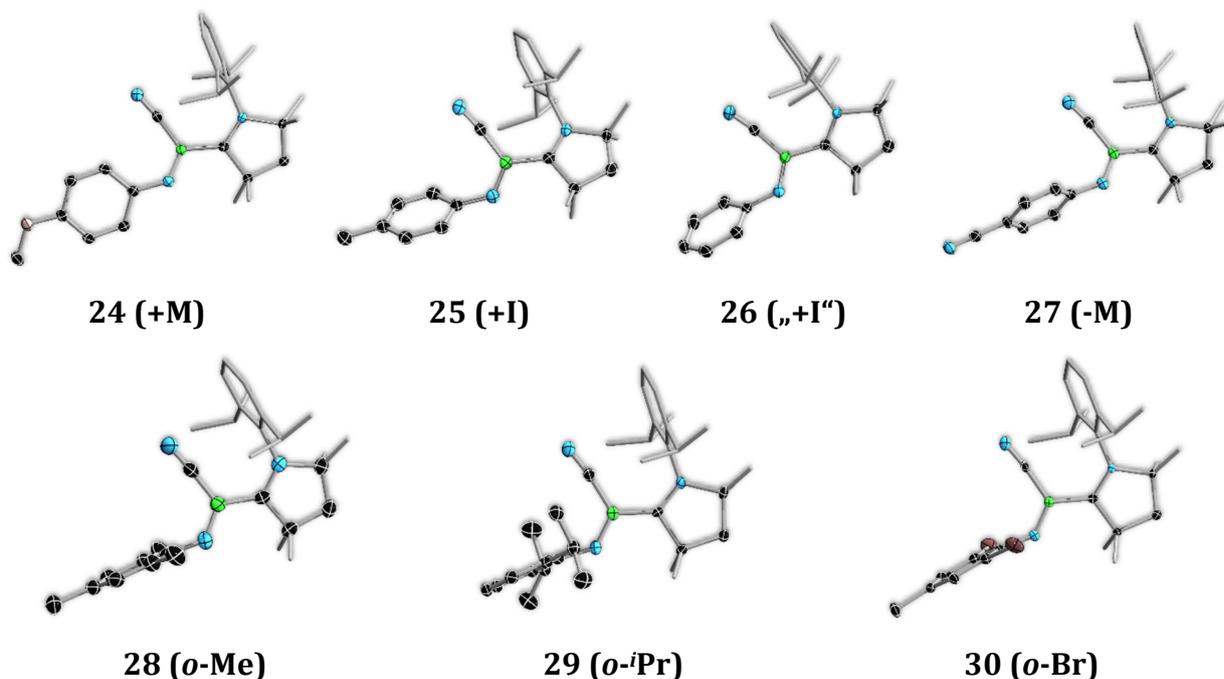


Abbildung 49: Molekülstrukturen der Produkte der Reaktionen von $MeDicyanodiboren$ (C) mit 1-Azido-4-methoxybenzol (**24**), Toly- (**25**), Phenyl- (**26**), 4-Cyanophenyl- (**27**), Mesityl- (**28**), Diisopropylphenyl- (**29**) sowie 2-Azido-1,3-dibromo-5-methylbenzolazid (**30**) im Festkörper. Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Zusammenfassung der erhaltenen Bindungsparameter (schwarz: experimentell, grau: berechnet) der aromatisch substituierten Azidprodukte **21**, **24** bis **30** sowie deren berechneten Wiberg-Bindungsindizes (fett) und Torsionswinkel der CCNB-Achse. Die quantenchemischen Berechnungen wurden auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau angefertigt.

Bindung [Å] WBI	21	24	25	26	27	28	29	30
Torsion [°] ber. C3-C2-N1-B1	1.53	8.11	34.48	40.50	51.84	70.76	72.09	81.32
N3-C _{Carben}	1.3078(17) 1.4205	1.3065(15) 1.4503	1.323 1.4793	1.304(3) 1.4912	1.3023(15) 1.5220	1.319 1.5099	1.314(8) 1.5140	1.302(3) 1.5387
C _{Carben} -B1	1.585(2) 0.9364	1.5981(18) 0.9339	1.598 0.8965	1.607(3) 0.8889	1.6028(18) 0.8721	1.606 0.8754	1.582(7) 0.8734	1.607(3) 0.8560
B1-N2	1.3553(19) 1.3217	1.3596(17) 1.3431	1.366 1.3786	1.346(4) 1.3922	1.3480(17) 1.4047	1.359 1.4341	1.341(3) 1.4315	1.337(3) 1.4180
N2-C2	1.3809(18) 1.1926	1.3937(16) 1.1750	1.376 1.1567	1.390(3) 1.1511	1.3702(16) 1.1758	1.383 1.1214	1.392(2) 1.1169	1.368(2) 1.1586
C2-C3	1.4010(19) 1.2947	1.4096(17) 1.3265	1.418 1.3160	1.402(4) 1.3195	1.4081(18) 1.3005	1.423 1.3059	1.423(3) 1.3111	1.410(3) 1.2940
C3-C4	1.379(2) 1.4962	1.3812(18) 1.4493	1.394 1.4624	1.388(4) 1.4584	1.3823(18) 1.4975	1.400 1.4120	1.389(3) 1.4095	1.381(3) 1.4207
C4-C5	1.402(2) 1.3013	1.3914(18) 1.3384	1.404 1.3811	1.383(5) 1.4166	1.3980(18) 1.3213	1.399 1.3906	1.382(3) 1.4261	1.388(4) 1.3873

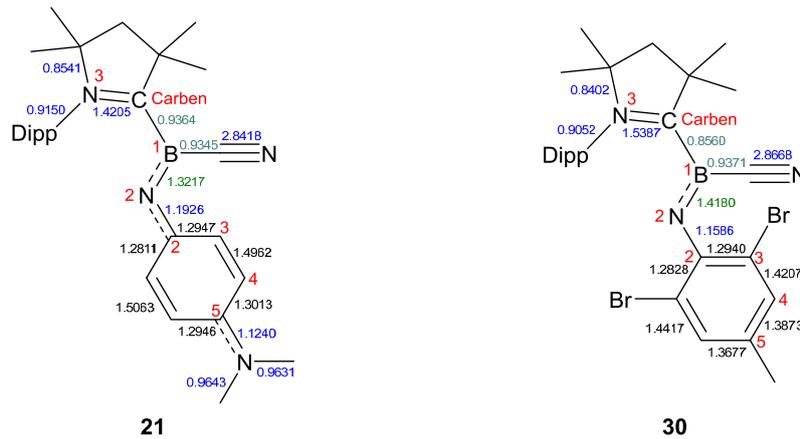


Abbildung 50: Darstellung der Extrema der benzochinoidiminen Struktur **21** und der Struktur **30** inklusive WBIs.

Wie in *Tabelle 4* sowie in *Abbildung 50* deutlich zu sehen ist, hat sowohl der elektronische Einfluss des *para*-Substituenten des Azids als auch der zusätzliche sterische Anspruch der *ortho*-Position einen erheblichen Einfluss auf den Torsionswinkel von C3–C2–N2–B1. Während die Verbindung **21** beinahe planar vorliegt, vergrößert sich der Torsionswinkel mit Abnahme der donierenden Eigenschaft des *para*- und der Größe des *ortho*-Substituenten bis hin zu einer nahezu orthogonalen Ausrichtung von 81.3° des Aromaten gegenüber der BC₂N-Einheit. Dies hat, wie zuvor beschrieben, eine Auswirkung auf die Fähigkeit, eine benzochinoidimine Grenzstruktur auszubilden. Während diese Grenzstruktur überwiegend im *para*-NMe₂-substituierten Produkt **21** ausgebildet werden kann, verringert sich deren Anteil zunehmend und verschwindet im Falle der *ortho*-substituierten Produkte vollständig. Neben den Strukturdaten kann dies anhand der *Wiberg-Bindungsindizes* (WBIs) direkt abgelesen werden (C2 bis C5, *Tabelle 4*). In der Reihe der Substituenteneffekte vom +M- und –I-Effekt bis hin zum –M- und +I-Effekt kann zudem ein abnehmender Trend der WBI im Falle der C_{Carben}–B1-Bindung abgelesen werden. Dies lässt darauf schließen, dass bei **21** eine stärkere π-Rückbindung ausgebildet werden kann als es z. B. für **30** möglich ist, womit mehr Elektronendichte auf dem Bor zu finden ist. Dies wird durch den entgegengesetzten Trend der B1–N2-Bindungslänge bekräftigt. Durch die verringerte bzw. fehlende Delokalisation über die C2–N2–B1-Einheit gewinnen daher die Bindungen N3–C_{Carben} und B1–N2 an Stärke, während sich die Bindungsstärken von C_{Carben}–B1 und N2–C2 verringern. Die WBIs in *Abbildung 50* sowie der Vergleich der ausgewählten Molekülorbitale in *Abbildung 51* illustrieren diese Auswirkungen.

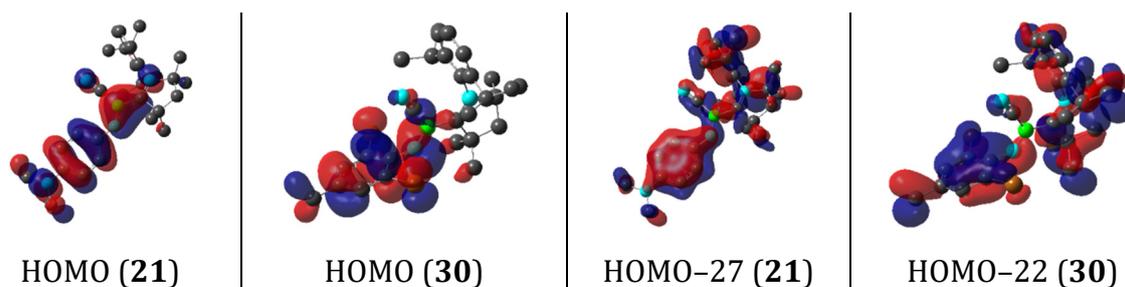


Abbildung 51: Exemplarischer Vergleich ausgewählter Molekülorbitale der planaren benzochinoidimininen sowie der aromatischen und orthogonalen Strukturen **21** und **30**.

Die Verbindungen **25** und **30** wurden stellvertretend für die Iminoboranprodukte schwingungs-spektroskopisch untersucht. Neben den charakteristischen $\tilde{\nu}(\text{C-H}, =\text{C-H})$ - und $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingungen konnten den Schwingungsbanden bei $\tilde{\nu} = 1489$ bis 1595 cm^{-1} die $\tilde{\nu}(\text{C=C})$ - und $\tilde{\nu}(\text{B=N})$ -Valenzschwingungen zugeordnet werden (*Abbildung 52*).

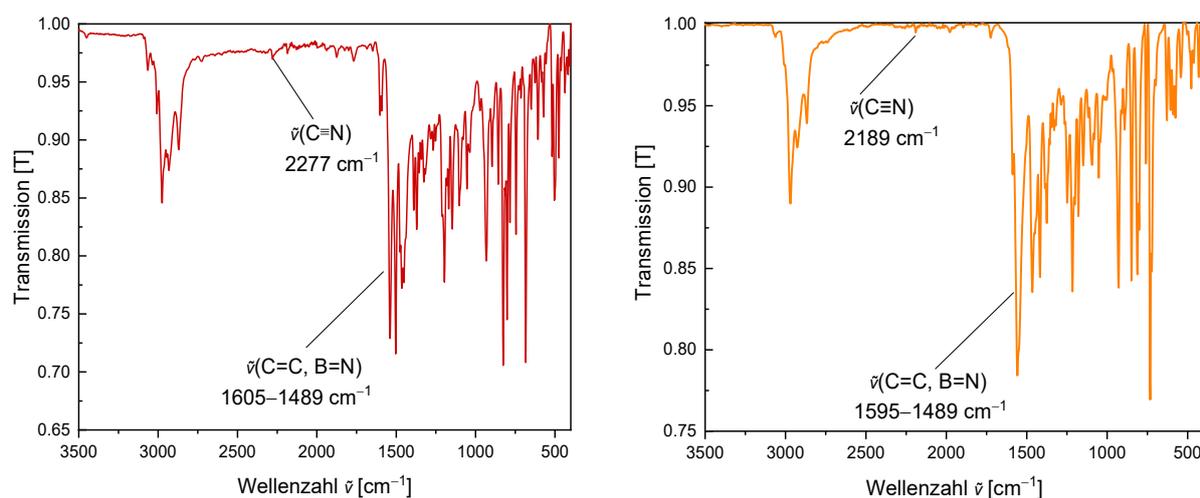


Abbildung 52: Infrarotspektren der Verbindungen **25** (links) und **30** (rechts) mit Zuordnung der Schwingungsbanden. Aufgetragen ist die Transmission T gegenüber der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in inversen Zentimetern.

Um die Auswirkung der Sterik am cAAC-Liganden zu untersuchen, wurde das C^{y} Dicyanodiboren (**D**) mit 2-Azido-1,3-dibromo-5-methylbenzol umgesetzt. Die Reaktionslösung färbte sich innerhalb von zehn Minuten bei Raumtemperatur rot-braun, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Die erhaltenen ^{11}B -NMR-Verschiebungen zeigten Signale ähnlich derer der $^{\text{Me}}$ Dicyanodiborenreaktionen. Das Produkt wurde mithilfe von Diffusion von Hexan in eine gesättigte Benzollösung kristallisiert, wobei orangefarbene Kristalle erhalten wurden, welche für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 53*).

Der Vergleich der Molekülstrukturen von **30** und **31** zeigt keine großen Unterschiede hinsichtlich der Bindungsparameter. Einzig die Orientierung der Ringebenen zueinander bzw. der Ringebenen gegenüber der BCN-Ebene weisen Abweichungen auf. Während der Arylsubstituent bei den ^{Mec}cAAC-Produkten nahezu orthogonal zur cAAC-Einheit steht (hier: 89.23°) ist dies im ^{Cyc}cAAC-Produkt nicht der Fall. Die beiden Substituenten sind hier um ca. 30° verdreht. Die Ausrichtung des ^{Cyc}cAAC-Liganden hat daher auch Auswirkungen auf die BCN-cAAC- und die Aryl-BCN-Ebenen. Während die ^{Mec}cAAC-Verbindung **30** einen dunkelroten kristallinen Feststoff darstellte, ergab die Reaktion der ^{Cyc}cAAC-Verbindung **31** einen orangefarbenen kristallinen Feststoff. Der Unterschied der Produktfarben ist hierbei auf die Verringerung des Torsionswinkels des cAAC-Liganden gegenüber der Arylebene des ehemaligen Azids zurückzuführen.

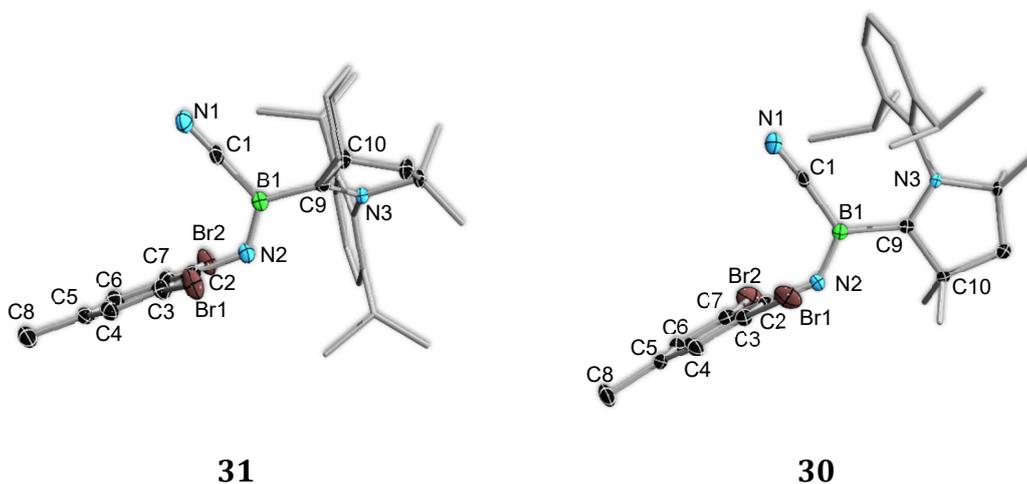


Abbildung 53: links: Molekülstruktur des Iminoboranderivats **31** im Festkörper; rechts: Molekülstruktur des Iminoboranderivats **30** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen (Å), -winkel und Ebenen (°): links: **31**: B1-C1, 1.577(4); B1-N2, 1.337(3); B1-C9, 1.600(3); C1-N1, 1.142(3); C2-N2, 1.381(3); C2-C3, 1.403(4); C2-C7, 1.405(4); C3-C4, 1.381(4); C4-C5, 1.389(4); C5-C6, 1.386(4); C6-C7, 1.384(4); C5-C8, 1.516(3); Ebenen: HalAr-cAAC, 30.11; HalAr-BCN 84.74; BCN-cAAC 59.01; rechts: **30**: B1-C1, 1.584(3); B1-N2, 1.337(3); B1-C9, 1.607(3); C1-N1, 1.144(3); C2-N2, 1.368(3); C2-C3, 1.410(3); C2-C7, 1.406(3); C3-Br1, 1.899(2); C7-Br2, 1.905(2); C3-C4, 1.381(3); C4-C5, 1.388(4); C5-C6, 1.384(4); C6-C7, 1.383(3); C5-C8; Ebenen HalAr-cAAC, 89.23; HalAr-BCN 80.50; BCN-cAAC, 11.14.

Zur Untersuchung dieser These dienten auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau angefertigte TD-DFT-Berechnungen in Verbindung mit der Berechnung der Grenzorbitale. Die berechnete Wellenlänge des farbgebenden Übergangs liegt hierbei für Verbindung **30** bei $\lambda = 507$ nm und für Verbindung **31** bei $\lambda = 437$ nm, was der beschriebenen roten bzw. orangefarbenen Lösung der jeweiligen Produkte entspricht (Abbildung 54). Der farbgebende Übergang beider Produkte wird hierbei durch die Übergänge von HOMO-LUMO sowie HOMO-8-LUMO und bei Verbindung **31** zudem von HOMO-LUMO+3

hervorgerufen. Die HOMOs der jeweiligen Verbindungen bilden hierbei die Elektronendichteverteilung der N2–C2-Bindung ab. Die LUMOs zeigen dagegen insbesondere die Delokalisation der Elektronendichte über die B1–C_{Carben}-Bindung.

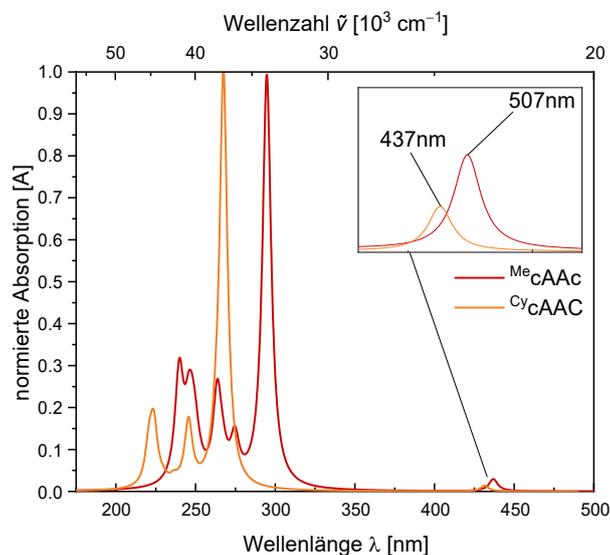


Abbildung 54: Berechnete UV/Vis-Spektren der Verbindungen **31** (rot) und **32** (orange) auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau.

3.3.3 Reaktionen mit aliphatischen Aziden

Da das ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) mit aromatischen Aziden interessante Ergebnisse lieferte, wurde **C** auch mit zwei Vertretern der aliphatischen Azide umgesetzt. Zum Vergleich wurde das gesättigte Sechsringsystem Cyclohexylazid und als sterisch anspruchsvoller Vertreter Adamantylazid verwendet. Die Reaktion wurde analog zu denen der aromatischen Azide durchgeführt. Bei den Reaktionen der aliphatischen Azide konnte ebenfalls direkt nach der Zugabe der Azide eine Gasentwicklung (N₂) beobachtet werden. Die anfangs dunkelvioletten Lösungen verfärbten sich innerhalb eines Tages von rot-violetten zu braunen Lösungen. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnten, wie bei den aromatischen Systemen, Resonanzen des Zwischenprodukts bei $\delta(^{11}\text{B}) = -13.2$ ppm (Cyclohexyl, **32**) und -18.2 ppm (Adamantyl, **33**) sowie die erwarteten Produktresonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 17.4$ ppm (**32**) und 13.6 ppm (**33**) beobachtet werden. Die Resonanz des Nebenprodukts bei $\delta(^{11}\text{B}) = -27.2$ ppm wurde ebenfalls in allen Reaktionen detektiert. Nach Waschen der gelben bis orangefarbenen Rohprodukte mit Pentan wurden diese in Benzol gelöst. Durch Diffundieren von Hexan in gesättigte Benzollösungen von **32** und **33** konnten jeweils orangefarbene Kristalle erhalten werden, welche für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 55*).

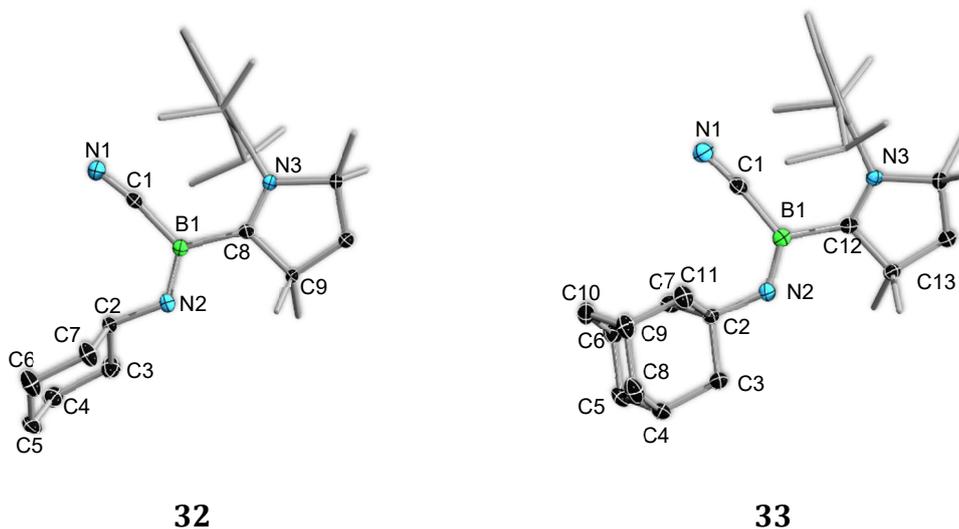


Abbildung 55: Molekülstruktur der Iminoboranderivate **32** (links) und **33** (rechts) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen (Å), -torsionen und Ebenen (°): **links: 32:** B1–C1, 1.5821(18); B1–N2, 1.3513(17); B1–C8, 1.5942(18); C2–N2, 1.4467(16); C2–C3, 1.5273(17); C8–N3, 1.3052(16); C8–C9, 1.5242(16); C8–B1–N2–C2, $-177.23(9)$; C1–B1–N2–C2, $0.71(17)$; Ebenen NCy–cAAC, 86.23 ; NCy–BCN 86.40 ; BCN–cAAC 8.19 ; **rechts: 33:** B1–C1, 1.5881(17); B1–N2, 1.3500(16); B1–C12, 1.5942(18); C2–N2, 1.4545(14); C12–N3, 1.3062(15); C12–B1–N2–C2, $178.91(10)$; C1–B1–N2–C2, $-0.32(19)$; Ebene BCN–cAAC 16.83 .

Die erhaltenen Molekülstrukturen von **32** und **33** wurden mit denen der aromatischen Verbindungen (**21**, **24** bis **30**) verglichen. Die B–N-Bindungslängen der Verbindungen **32** und **33** liegen mit 1.351(2) Å und 1.350(2) Å im selben Bereich der B–N-Bindungen der aromatischen Analoga **21**, **24** bis **30** (1.337(3) Å bis 1.360(2) Å). Auch die B1–C_{Carben}-Bindungslängen von je 1.594(2) Å sind mit denen der aromatischen Verbindungen (1.582(7) Å bis 1.607(3) Å) vergleichbar. Ein offensichtlicher Unterschied der Bindungslängen ist dagegen für die N2–C2-Bindung festzustellen. Diese liegt bei den aliphatischen **32** und **33** bei 1.447(2) Å bzw. 1.455(1) Å und damit im Bereich einer etwas verkürzten Einfachbindung. Die Bindungen in den aromatischen Verbindungen **21**, **24** bis **30** sind dagegen deutlich kürzer und liegen eher im Bereich einer verlängerten Doppelbindung (1.368(2) Å bis 1.394(2) Å). Dies verstärkt die Annahme, dass das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms mit dem π -System des aromatischen Substituenten in Wechselwirkung tritt. Das Fehlen dieses aromatischen Systems wirkt sich außerdem auf die Farbe der Produkte aus. Während die aromatischen Produkte **21**, **24** bis **30** dunkelrote bis violette Kristalle ergaben, konnten die aliphatischen Vertreter als orangefarbene Kristalle isoliert werden. Dies könnte auf die fehlende Konjugation über die aromatischen Substituenten zurückzuführen sein und hat daher einen ähnlichen Einfluss wie der Verlust der Konjugation über die ^{cyc}AAc-C=N-Bindung in **31**.

3.3.4 Reaktionen mit Diaziden

Zur Darstellung von Aryl-verbrückten cAAC-stabilisierten Bis(iminoboranen) wurde ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) mit aromatischen Diaziden zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung von **C** in einer Benzollösung mit einem Äquivalent Diazid führte nach 15 Minuten bei Raumtemperatur zu einer vollständigen Umsetzung des Edukts. In der Reaktionslösung konnten hierbei ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = -12.7$, -27.3 und 15.1 ppm detektiert werden. Nach 24 Stunden konnten in der erhaltenen braunen Lösung lediglich ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 15.1$ und -27.3 ppm nachgewiesen werden. Diese Befunde deuten dabei auf einen analogen Reaktionsverlauf im Vergleich zu den Monoaziden hin. Das Produkt konnte als violetteres Pulver isoliert werden, wobei ausschließlich in Dichlormethan eine ausreichende Löslichkeit beobachtet wurde. Kristallisationsversuche blieben jedoch ohne Erfolg, weshalb quantenchemische Berechnungen auf Grundlage der vorhergehenden Azidreaktionen (Kapitel III.3.3.2 und III.3.3.3) durchgeführt wurden. Die in *Abbildung 56* dargestellten Moleküle wurden dafür auf ihre ¹¹B-NMR-Verschiebungen mittels DFT/GIAO-Analyse auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau untersucht.

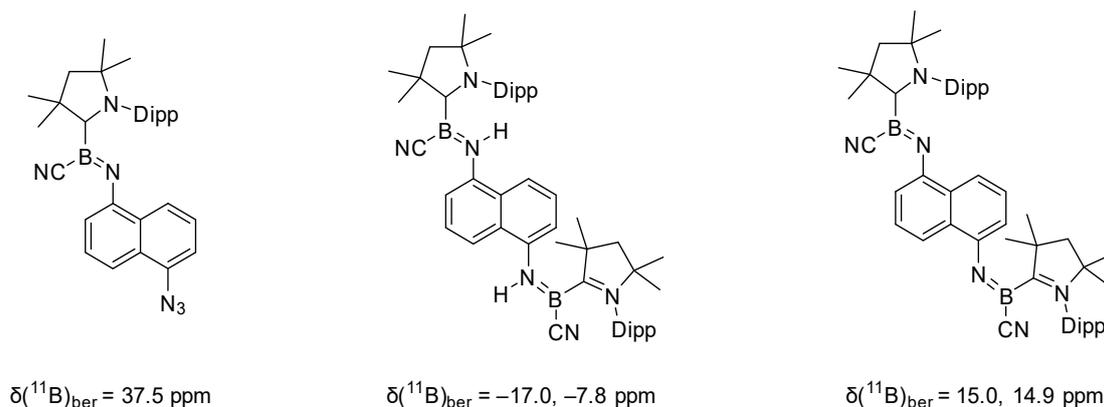
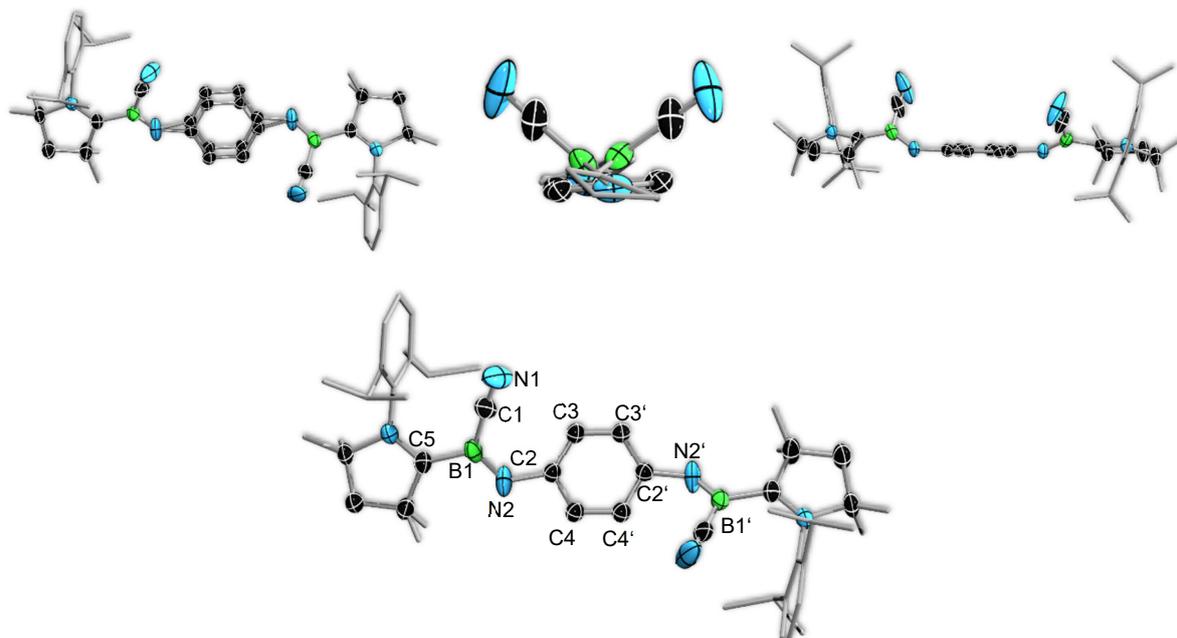


Abbildung 56: Mögliche Produkte der Reaktion von 1,5-Diazidonaphthalin und ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) und deren berechnete ¹¹B-NMR-Verschiebungen.

Die Berechnungen der ¹¹B-NMR-Resonanzen weisen hierbei darauf hin, dass die Bildung des Monoiminoborans eher unwahrscheinlich ist. Die berechneten ¹¹B-NMR-Resonanzen des Bis(aminoborans) wie auch des Bis(iminoborans) stimmen demgegenüber mit den experimentellen Werten gut überein. Im Falle des Bis(aminoborans) wird hierbei für das experimentelle Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = -12.7$ ppm von einem gemittelten Signal der Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = -17.7$ und -7.8 ppm ausgegangen. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass das Diazid, wie die zuvor beschriebenen Azide, mit je einer Azideinheit und einem Molekül ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) über ein Bis(aminoboran)-Zwischenprodukt zum Bis(iminoboran) reagiert. Zur Darstellung des einfach cAAC-stabilisierten

5-Azidonaphthaliniminoborans mit einer theoretischen ^{11}B -NMR-Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 37.5$ wurde **C** mit einem halben Äquivalent 1,5-Diazidonaphthalin umgesetzt. Hierbei konnte ein vollständiger Umsatz von **C** beobachtet werden. Obwohl es nicht gelang, ein Produkt zu isolieren, deutet der durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie beobachtete Reaktionsverlauf auf die Bildung des einfach cAAC-stabilisierten 5-Azidonaphthaliniminoborans hin.

Die Isolation eines Einkristalls eines Bis(iminoborans) gelang durch die Umsetzung von **C** mit 1,4-Diazidobenzol. Da die Isolierung bei der Reaktion mit 1,5-Diazidonaphthalin erfolglos blieb, wurde das π -System des *Spacers* verkleinert und ein halbes Äquivalent 1,4-Diazobenzol zu einer dunkelvioletten Benzollösung von **C** hinzugegeben. Es konnte abermals eine Gasentwicklung beobachtet werden. Nach etwa 30 Minuten wurde ein ^{11}B -NMR-Spektrum der blauen Reaktionslösung aufgenommen und Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 14.1, -13.1, \text{ und } -27.1$ ppm detektiert. Nach 24 Stunden wurden die flüchtigen Komponenten entfernt, der braune Feststoff mit Pentan gewaschen und in Dichlormethan gelöst. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnte das Produkt als blau-violetter kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 62% erhalten werden. Die Kristalle waren für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet (*Abbildung 57*). Des Weiteren konnte die Verbindung NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden.



34

Abbildung 57: unten: Ansicht der Molekülstruktur des Iminoboranderivats **34** im Festkörper; oben: mit Fehlordnung des Phenylspacers, Frontansichten sowie Seitenansicht; Die Bindungslängen des Phenylspacers können aufgrund einer Fehlordnung (Rotation um die N-Ph-N-Achse) nicht diskutiert werden; Die Bezeichnungen a und b beziehen sich auf die fehlgeordneten Phenylringe. Ausgewählte Bindungslängen (Å), -winkel, -torsionen und Ebenen (°): B1-C1, 1.556(7); B1-N2, 1.347(6); B1-C5, 1.591(5); N2-B1-C1, 123.7(4); C1-B1-C5, 119.8(4); N2-B1-C5, 116.4(4); B1-N2-C2_a, 122.2(6); B1-N2-C2_b, 136.6(6); C5-B1-N2-C2_a, 171.2(7); C5-B1-N2-C2_b, -176.5(7); C1-B1-N2-C2_a, -10.5(9); C1-B1-N2-C2_b, 1.8(9); Ebenen: Ph_a-cAAC, 44.50; Ph_b-cAAC, 9.92; Ph_a-BCN 70.02; Ph_b-BCN 32.07; BCN-cAAC 27.02; BCN_a-BCN_b, 78.43; cAAC_a-cAAC_b, 30.49; Ph_a-Ph_b, 37.96.

Aufgrund der Fehlordnung des *Phenylspacers* wurde die Struktur auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau quantenchemisch berechnet. Die erhaltenen Bindungsparameter stimmen gut mit den experimentellen Werten überein und wurden für die Bindungsanalyse verwendet. Die B-N-Bindungslängen betragen 1.371 Å und liegen dadurch im Bereich von Doppelbindungen. Die B1/B1'-C5/C5'-Atomabstände sind mit 1.591 Å im Vergleich zu den anderen Iminoboranstrukturen etwas kürzer. Die N2/N2'-C2/C2'-Bindungen betragen 1.364 Å und weisen damit die kürzesten N-C-Bindungen der synthetisierten cAAC-stabilisierten Iminoborane auf. Die Verbindung **34** liegt, wie auch die anderen Strukturen mit +M-*para*-Substituenten, in der BNAr-Ebene beinahe planar vor. Aufgrund des *Phenylspacers* konkurrieren die beiden Molekülhälften jedoch um den +M-Effekt des jeweils *para*-ständigen Stickstoffatoms. Es wird vermutet, dass hierdurch eine Rotation des Phenylfragmentes induziert wird, wodurch es zu keiner vollständigen Planarisierung der Verbindung kommt. Die Boratome liegen daher leicht oberhalb der Ebene. Neben den Bindungsparametern wurden ebenfalls quantenchemische Berechnungen für die

Bindungsanalyse mittels *Wiberg-Bindungsindizes* sowie zur Darstellung der Grenzorbitale auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau angefertigt (*Abbildung 58*).

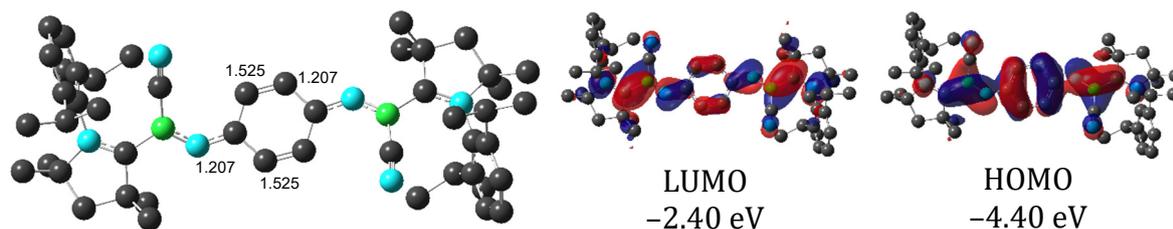


Abbildung 58: Berechnete Struktur von **34** mit ausgewählten *Wiberg-Bindungsindizes* sowie die Grenzorbitale von **34**.

Hierbei wurde deutlich, dass beide Molekülhälften zwar in Konjugation zueinanderstehen, jedoch ebenfalls eigenständig agieren. Es kommt zu einer beinahe vollständigen Planarisierung des Systems, wodurch die Delkoalisation der Elektronendichte über das BNArNB-Fragment ermöglicht wird. Wie bei den zuvor beschriebenen cAAC-stabilisierten Iminoboranen mit +M-*para*-Substituenten ist der aromatische Anteil des *Phenylspacers* gering, was durch die berechneten Molekülorbitale und *Wiberg-Bindungsindizes* (WBIs) bekräftigt wird. Im Vergleich zu den WBI-Werten der Verbindungen **21**, **24** bis **30** (*Tabelle 4*) ist die Doppelbindung von C3–C3' bzw. C4–C4' mit Werten von 1.525 sogar noch stärker als die im *N,N*-Dimethylanilin-substituierten Iminoboran **21** (1.496). Auch die N2/N2'–C2/C2'-Bindungen weisen mit Werten von 1.207 stärkere Bindungen auf, was auf einen starken chinoiden Charakter des Spacers hindeutet (*Abbildung 58*). Dies bestärkt erneut den Zusammenhang des +M-Effekt des *para*-Substituenten für den Anteil der chinoiden Struktur sowie den dadurch entstehenden Drang zur Planarisierung des Systems, welcher trotz elektronischer Konkurrenz beider Molekülhälften aufrechterhalten wird.

3.3.5 Charakterisierung der Iminoborane

Der Großteil der in *Kapitel III.3.3* beschriebenen Verbindungen konnte neben Einkristallstrukturanalysen durch 2D-NMR-Spektroskopie in Verbindung mit Elementaranalysen oder hochauflösenden Massen eindeutig charakterisiert und in guten Ausbeuten von 62 bis 89% isoliert werden. In allen Fällen wurden sowohl die auftretenden Zwischenprodukte als auch das Nebenprodukt ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Die ^{11}B -NMR-Resonanzen der Produkte liegen dabei in einem schmalen Bereich zwischen $\delta(^{11}\text{B}) = 12.6$ und 17.1 ppm. Zudem wurden exemplarisch die Verbindungen **25** und **30** IR-spektroskopisch untersucht (*Abbildung 52*). Aufgrund der Farbigkeit der Produkte wurden die Verbindungen **21**, **26**, **30**, **33** und **34** ebenfalls durch UV/Vis-Spektroskopie untersucht (*Abbildung 59*). Die Absorptionsspektren der Verbindungen zeigen eine intensive Bande bei einer Wellenlänge im Bereich von $\lambda_{\text{max}} = 248$ bis 328 nm und damit im nicht-sichtbaren UV-Bereich. Weitere lokale Absorptionsmaxima liegen im farbigen Bereich bei Wellenlängen von $\lambda_{\text{max}} = 469$ bis 580 nm, was in Übereinstimmung mit der entsprechenden Farbe der Substanzen in Lösung steht (*Abbildung 59, rechts*).

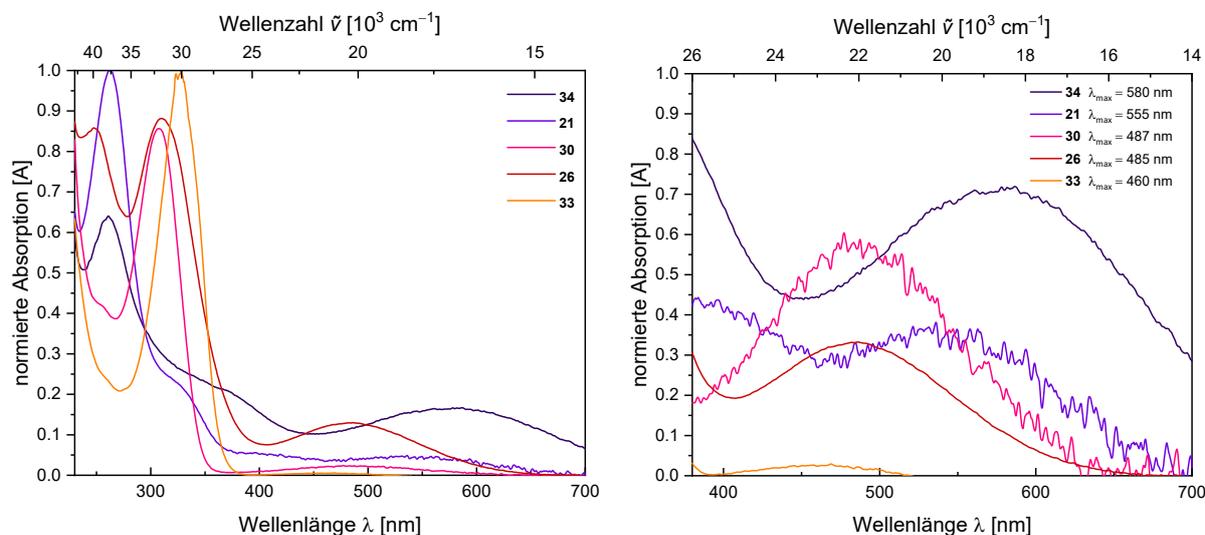


Abbildung 59: links: normierte UV/Vis-Spektren der Verbindungen **21**, **26**, **30**, **33** und **34** in Benzol; rechts: Vergrößerung der lokalen Absorptionsmaxima. Aufgetragen ist die Absorption A gegenüber der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in inversen Zentimetern bzw. der Wellenlänge λ in Nanometern.

Der Einfluss der Torsion des cAAC-Liganden und des Arylrests der Iminofunktionalität auf die Farbigkeit der Produkte wurde in *Kapitel III.3.3.2* beim Vergleich der Verbindungen **30** und **31** bereits erläutert und kann analog zur Erklärung der unterschiedlichen Farbigkeit der restlichen genannten cAAC-stabilisierten Iminoborane herangezogen werden.

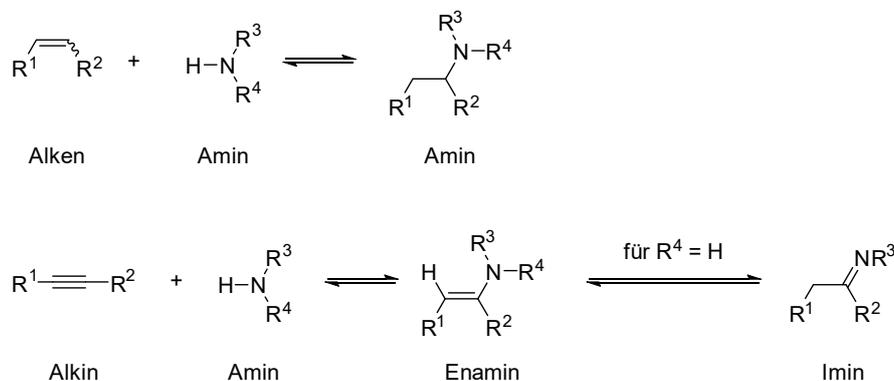
3.3.6 Gezielte Darstellung der Zwischenstufe der Azidreaktionen

In den durchgeführten Reaktionen des ^{Me}Dicyanodiborens (C) mit Aziden konnte als Zwischenstufe ein Aminoboran identifiziert werden. Durch die spontane Eliminierung von Cyanwasserstoff bei Raumtemperatur wurden daraufhin die beschriebenen Iminoborane gebildet. Da die entstandenen Aminoborane als mögliche *in situ* HCN-Quellen in Frage kommen, wurde die gezielte Darstellung der jeweiligen Verbindungen näher untersucht. Hierzu wurde zunächst ein cAAC-stabilisiertes Dicyanoboran, in Anlehnung an die Literaturvorschrift von *Bertrand et al.*, synthetisiert und daraufhin, vergleichbar mit der Darstellung eines NHC-stabilisierten Brom(dicyano)boran von *Hörner et al.*, das entsprechende cAAC-stabilisierte Brom(dicyano)boran synthetisiert. [201-202] Im Rahmen dieser Arbeit wurde das cAAC-B(CN)₂Br mit Aminen (DippNH₂, PhNH₂, ^tBuNH₂) sowie Acetamid umgesetzt. Es konnte jedoch bei keiner dieser Reaktionen eine selektive Umsetzung beobachtet werden.

4 Reaktivität gegenüber Aminen

4.1 Einleitung

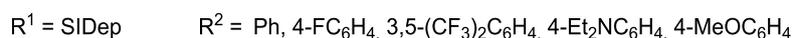
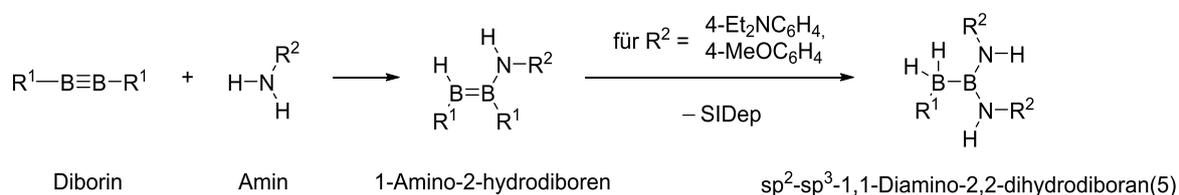
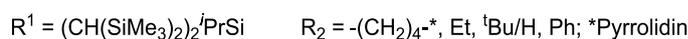
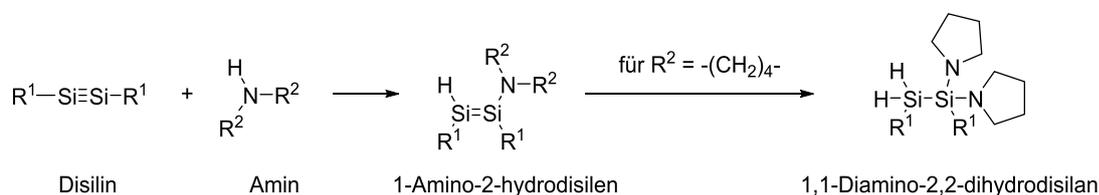
Die Bildung neuer Amine, Enamine und Imine kann durch die Reaktionen von Alkenen sowie Alkinen mit Aminen ermöglicht werden. Im Falle der nicht aktivierten, elektronenreichen Alkene hindern jedoch diverse kinetische und thermodynamische Faktoren die direkte Addition des Amins. Zum einen kommt es aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoff zu repulsiven Wechselwirkungen mit dem π -System der C-C-Doppelbindung, was zu hohen kinetischen Barrieren führt, zum anderen besitzen die $\pi(\text{C}=\text{C})$ - und die $\sigma(\text{N}-\text{H})$ -Orbitale eine so hohe Energiedifferenz, dass eine [2+2]-Cycloaddition der N-H-Bindung and das Alken gehemmt ist. Des Weiteren würde die Verwendung von hohen Temperaturen aufgrund der stark negativen Reaktionsentropie das Gleichgewicht der Reaktion auf die Eduktseite verschieben. Um trotz der aufgeführten Faktoren dennoch Amine, Enamine und Imine darstellen zu können, werden Katalysatoren eingesetzt, welche zunächst entweder das Amin oder das Alken aktivieren. Während bei der Verwendung von Alkenen Amine dargestellt werden, kommt es bei der Verwendung von Alkinen zur Darstellung reaktiver Enamine und Imine (Schema 39).^[203-206]



Schema 39: Schematische Darstellung von Aminen, Enaminen und Iminen aus Alkenen und Alkinen.^[203-206]

Im Laufe der letzten Jahre konnten viele Verfahren zur Hydroaminierung von $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen entwickelt werden, jedoch gibt es nach bestem Wissen und Gewissen *bis dato* nur zwei Berichte über unkatalysierte Hydroaminierungen von neutralen, homodinuklearen Dreifachbindungen, welche keine Kohlenstoffatome beinhalten. Hierbei handelt es sich zum einen um die Reaktionen mit einem Silyl-substituierten Disilin von *Sekiguchi et al.* und zum anderen um das SIDep-stabilisierte Diborin der Arbeitsgruppe *Braunschweig* (SIDep = 1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)-imidazolin-2-yliden).

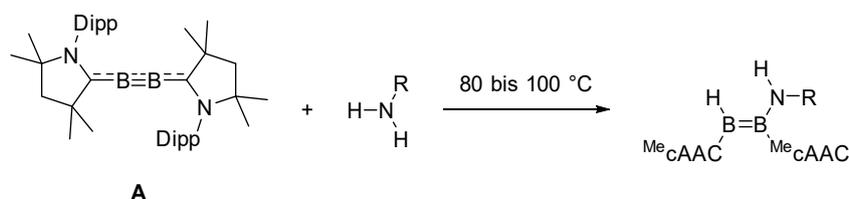
Erstgenannte Reaktion liefert mit R_2NH ($R = Et, Ph, {}^tBu/H$) ein 1-Amino-2-hydrodisilen, respektive mit Pyrrolidin, zunächst ein 1-Amino-2-hydrodisilen und durch eine anschließende Hydroaminierung ein 1,1-Diamino-2,2-dihydrodisilan (Schema 40, oben).^[207-209] Letztere Reaktion beschreibt eine Umsetzung sowohl mit aromatischen Aminen (H_2NR ; $R = Ph, 4-Et_2NC_6H_4, 4-MeOC_6H_4, 4-FC_6H_4, 3,5-(F_3C)_2C_6H_3, 4-NH_2Ph$) als auch mit dem aliphatischen *iso*Propylamin. Die aromatischen Vertreter lieferten hierbei 1-Amino-2-hydrodiborene, wobei das Produkt der Umsetzung mit 1,4- $(NH_2)_2Ph$ eine dimere Struktur aufwies. Durch eine geringe Temperaturerhöhung auf 33 °C konnten bei den Aminen H_2NR ($R = 4-Et_2NC_6H_4, 4-MeOC_6H_4$) durch Abspaltung eines Carbenliganden sp^2 - sp^3 -1,1-Diamino-2,2-dihydrodiborane(5) isoliert werden. Bei der Reaktion des Diborins mit *iso*Propylamin konnte das 1-Amino-2-hydrodiboren nicht isoliert werden, da dieses bei Raumtemperatur durch eine Wanderung des 2,6-Diethylphenyl-substituenten vom Stickstoffatom des Carbenliganden auf eines der Borzentren zu einem Diboran weiterreagiert (Schema 40, unten). Die Signale der 1-Amino-2-hydrodiborene im ^{11}B -NMR-Spektrum lagen im Bereich von $\delta(^{11}B) = 35.5$ bis 30.7 und 24.8 bis 15.3 ppm, die der sp^2 - sp^3 -1,1-Diamino-2,2-dihydrodiborane(5) im Bereich von $\delta(^{11}B) = 41.3$ bis 40.3 und -33.5 bis -34.2 ppm und die des Diborans bei $\delta(^{11}B) = 47.5$ und 27.1 ppm.^[210]



Schema 40: Literaturbekannte Hydroaminierungen von neutralen, homodinuklearen Dreifachbindungen, ausgenommen der im Text erwähnten Reaktionen vom gezeigten Diborin mit 1,4- $(NH_2)_2Ph$ sowie iPrNH_2 .^[207-210]

4.2 Reaktivität des ^{Me}Diboracumulens (A) gegenüber Aminen

In *Kapitel II.4.1* wird der Vergleich der Reaktivität des Diboracumulens und der Diborine behandelt. Hierbei wird erläutert, dass die Umsetzung von Diborinen und des ^{Me}Diboracumulens (A) mit identischen Substraten in der Vergangenheit zum Teil zu ähnlichen bis hin zu vollkommen unterschiedlichen Reaktionsprodukten führt. Aus diesem Grund wurde das ^{Me}Diboracumulen (A) ebenfalls mit Aminen umgesetzt. Hierzu wurden die Vertreter Mesidin, Toluidin, Anilin und *tert*-Butylamin mit dem ^{Me}Diboracumulen (A) versetzt. Während bei der Umsetzung mit Mesidin keine Reaktion beobachtet werden konnte, kam es nach der Zugabe von zwei Äquivalenten Toluidin zu einer ^{Me}Diboracumulenlösung in Benzol nach zwei Tagen bei 80 °C zur vollständigen Umsetzung des Edukts sowie zu einem Farbwechsel von Violett nach Grün. Im ¹¹B-NMR-Spektrum waren nach vollständiger Reaktion neue Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 47.6$ und 32.7 ppm zu beobachten. Im Falle des Anilins lieferte ein analoger Reaktionsverlauf ebenfalls eine grüne Lösung mit ¹¹B-NMR-Signalen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 42.8$ und 29.9 ppm. Im Falle des *tert*-Butylamins konnten mit einem Überschuss des Amins und einer Reaktionstemperatur von 100 °C über einen Tag im ¹¹B-NMR-Spektrum der erhaltenen roten Lösung zwar neue Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 41.5$ und 28.5 ppm detektiert werden, jedoch wurde stets unverbrauchtes Edukt beobachtet (*Schema 41*).



R = Ph, Tol, ^tBu;
für R = Mes: keine Reaktion

Schema 41: Postulierte Reaktionen des ^{Me}Diboracumulens (A) mit Aminen.

Da für die genannten Reaktionen *bis dato* keine Einkristalle erhalten werden konnten, lässt sich über die entstandenen Verbindungen nur spekulieren. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse des Diborins von *Braunschweig et al.*, liegt die Synthese vergleichbarer Produkte nahe. Die erhaltenen 1-Amino-2-hydrodiborene werden als grüne, blaue und violette Feststoffe mit ¹¹B-NMR-Signalen im Bereich von $\delta(^{11}\text{B}) = 35.5$ bis 30.7 ppm und 24.8 bis 15.3 ppm beschrieben. Diese Befunde stimmen mit den Beobachtungen der durchgeführten Reaktionen des ^{Me}Diboracumulens (A) überein. Die Tieffeldverschiebung der ¹¹B-NMR-Signale kann auf den Austausch des Liganden von einem gesättigten

N-heterocyclischen Carben zu einem cyclischen Alkyl(amino)carben zurückgeführt werden.^[210] Im Falle des aliphatischen *tert*-Butylamins ist dagegen sowohl eine Hydroaminierung als auch die Bildung eines Diborans möglich. Da die Reaktion jedoch unvollständig abläuft, kann die Farbe der Reaktionslösung nicht zweifelsfrei gedeutet werden. Es ist allerdings wahrscheinlicher anzunehmen, dass eine Hydroaminierungsreaktion abläuft. Die im *Kapitel III.4* beschriebene negative Reaktionsentropie bei Hydroaminierungen mit C–C-Doppelbindungen, welche das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der Edukte verschiebt, könnte bei dieser Reaktion ebenfalls eine Rolle spielen. Dieser Trend wird auch im Vergleich mit den aromatischen Aminen deutlich. Während das Diborin bereits bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Minuten reagiert, sind im Falle des ^{Me}Diboracumulens (**A**) erhöhte Temperaturen wie auch deutlich längere Reaktionszeiten für eine vollständige Umsetzung des Edukts nötig.^[210]

4.3 Reaktivität des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) gegenüber Aminen

Reaktionen von Aminen mit symmetrischen Diborenen sind, im Gegensatz zu Diborinen, nach derzeitigem persönlichen Kenntnisstand in der Literatur nicht beschrieben. Die Reaktivität des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) wurde zunächst gegenüber *iso*Propylamin getestet. Hierzu wurde **C** in Benzol gelöst und *iso*Propylamin zugegeben, wobei ein Farbwechsel der Reaktionslösung von Dunkelviolett nach Orange-Rot beobachtet werden konnte. Nach etwa zwei Stunden konnte im ¹¹B-NMR-Spektrum eine vollständige Umsetzung des Edukts sowie neue Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 30.7, 12.4, -16.4, -28.0$ und -33.1 ppm beobachtet werden. Nach einer Reaktionsdauer von 16 Stunden wurden die ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 12.4$ und -28.0 nicht mehr detektiert. Eine analoge Reaktion bei einer Reaktionsdauer von fünf Stunden bei 80 °C lieferte die gleichen finalen ¹¹B-NMR-Signale. Durch die Aufnahme in Pentan konnten durch Abdampfen des Lösungsmittels Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 60*). Ein Versuch der Aufreinigung unter Zuhilfenahme von Sublimation lieferte einen gelben Feststoff mit ¹¹B-NMR-Signalen von $\delta(^{11}\text{B}) = 39.4$ und 30.4 ppm. Im Rahmen der Arbeit gelang es nicht, die Verbindung **35** für eine weitergehende Charakterisierung analysenrein zu isolieren.

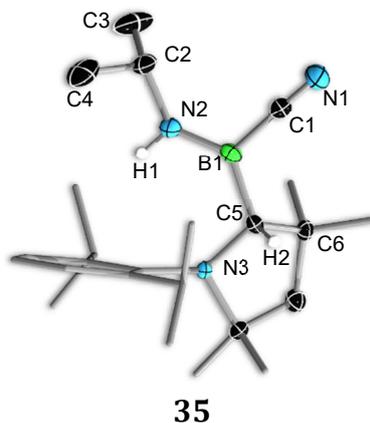
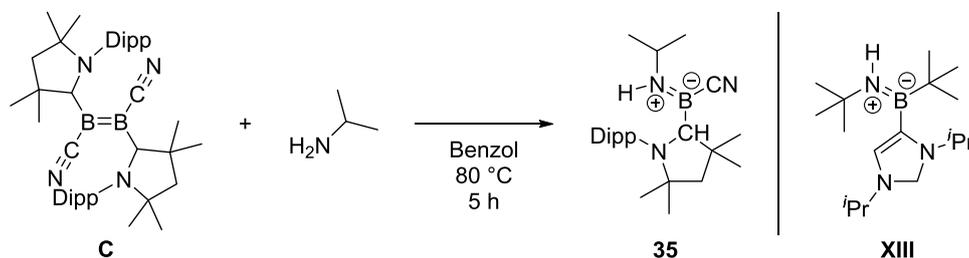


Abbildung 60: Molekülstruktur des Aminoboranderivats **35** im Festkörper. Wasserstoffatome außer H1 und H2 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–C1, 1.580(3); C1–N1, 1.141(3); B1–N2, 1.374(3); N2–C2, 1.470(3); C2–C3, 1.515(3); C2–C4, 1.526(3); B1–C5, 1.580(3); C5–N3, 1.468(2); C5–C6, 1.569(2); B1–N2–C2, 129.77(17); C5–B1–N2, 126.94(17); C1–B1–N2, 116.31(17); C5–B1–C1, 116.67(16).

Wie anhand der Molekülstruktur von **35** im Festkörper zu erkennen ist, handelt es sich bei der erhaltenen Verbindung um ein Aminoboran. In *Kapitel III.3.3.2* wurden die dargestellten cAAC-Iminoboran-Addukte mit den NHC-Iminoboran-Addukten von *Dr. Marius Schäfer* verglichen. Bei der Verwendung von *i*Pr konnte das entsprechende

NHC-Iminoboran-Addukt lediglich NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, da es durch eine Umlagerung sowie einer C–H-Aktivierung mit dem NHC-Rückgrat zur Bildung eines Aminoborans kam. Die erhaltene Verbindung **35** soll nun mit diesem Aminoboran **XIII** verglichen werden (Schema 42).^[199-200]



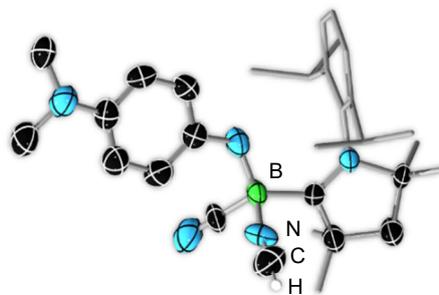
Schema 42: Darstellung des Aminoborans **35** und des von Dr. Marius Schäfer erhaltenen Aminoborans **XIII**.^[199-200]

Die Verbindung von Dr. Marius Schäfer weist ein ^{11}B -NMR-Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 43.0$ ppm auf. Bei dem isolierten Aminoboran **35** konnten ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 39.4$ und 30.4 ppm detektiert werden. Mittels quantenchemischer Rechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau konnte das ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 30.4$ ppm dem Produkt zugeordnet werden (DFT/GIAO-Analyse $\delta(^{11}\text{B}) = 29.8$ ppm). Ein Vergleich der relevanten Bindungslängen zeigt, dass sowohl die B–N-Bindungen (**35**: 1.374(3) Å; **XIII**: 1.397(1) Å) als auch die B–C-Bindungen (**35**: 1.580(3) Å; **XIII**: 1.621(7) Å) vergleichbar sind. Die B–N-Bindungslängen liegen hierbei im Bereich von Doppelbindungen, die der B–C-Bindungen im Bereich von Einfachbindungen. Während die Verbindung **XIII** eine *trans*-Stellung der *tert*-Butylreste aufweist, stehen der *iso*Propyl- und der Nitrilsubstituent in **35** in *cis*-Stellung.^[199-200] Dies könnte durch den geringeren sterischen Anspruch der Substituenten erklärt werden. Die Verbindung **35** kann zudem als eine hydrierte Form der in Kapitel III.3.3 beschriebenen cAAC-Iminoboran-Addukte gesehen werden. Eine Darstellung von Aminoboranen mittels Hydrierung der cAAC-Iminoboran-Addukte war jedoch nicht möglich.

Neben *iso*Propylamin wurde das $^{\text{Me}}$ Dicyanodiboren (**C**) mit Mesidin, Toluidin und Amino-1,3-dibromo-5-methylbenzol umgesetzt (Schema 43). Für einen vollständigen Umsatz des Edukts mussten in allen Fällen hohe Temperaturen bis zu 100 °C über mehrere Tage gewählt werden. Im Falle des Toluidins konnten so ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 34.4$, -17.8 und -33.1 ppm beobachtet werden, wobei das Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = -17.8$ ppm als Zwischenstufe bei unvollständigem Umsatz des Edukts auftrat und das Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = -33.1$ ppm durch Extraktion mit Pentan entfernt werden konnte. Bei der Verwendung des Mesidins konnten nach Extraktion Signale im ^{11}B -NMR-

Spektrum bei $\delta(^{11}\text{B}) = 32.6$ und 19.4 ppm beobachtet werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktion des $^{\text{Me}}\text{Dicyanodiborens (C)}$ mit Amino-1,3-dibromo-5-methylbenzol konnten ein sehr breites Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 33.2$ ppm sowie Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 0.5, -7.3, -16.9$ und -33.1 ppm detektiert werden. Die Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 34.4, 32.6$ und 33.2 ppm lassen zu **35** analoge Strukturen vermuten. Jedoch konnte im Rahmen der Arbeit für keine der drei Reaktionen ein Produkt isoliert oder identifiziert werden.

Nach Zugabe des 4-Amino-*N,N*-dimethylanilin Hydrochlorids zu einer $^{\text{Me}}\text{Diycanodiboren}$ -lösung konnte nach 20 Stunden bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ ein vollständiger Umsatz des Edukts sowie ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 32.1, -8.5, -19.0, -19.5, -31.7$ bis -33.5 ppm beobachtet werden (*Schema 43*). Die Signale im Bereich von -31.7 bis -33.5 ppm konnten hierbei als Multipletts detektiert werden. Obwohl auch bei dieser Reaktion das Produkt nur in unzureichender Reinheit und Ausbeute isoliert werden konnte, war es möglich, verschiedene Einkristalle zu erhalten, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Anhand der erhaltenen Daten einer Molekülstruktur von cAAC-BHCl_2 liegt die Vermutung nahe, dass sich die stark hochfeldverschobenen ^{11}B -NMR-Signale Verbindungen der Summenformel $\text{cAAC-BH}_n\text{X}_{3-n}$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{Cl}; n = 1$ bis 3) zuordnen lassen. Als weitere Molekülstruktur konnte das Aminoboran-HCN-Addukt **36** gefunden werden (*Abbildung 61*).

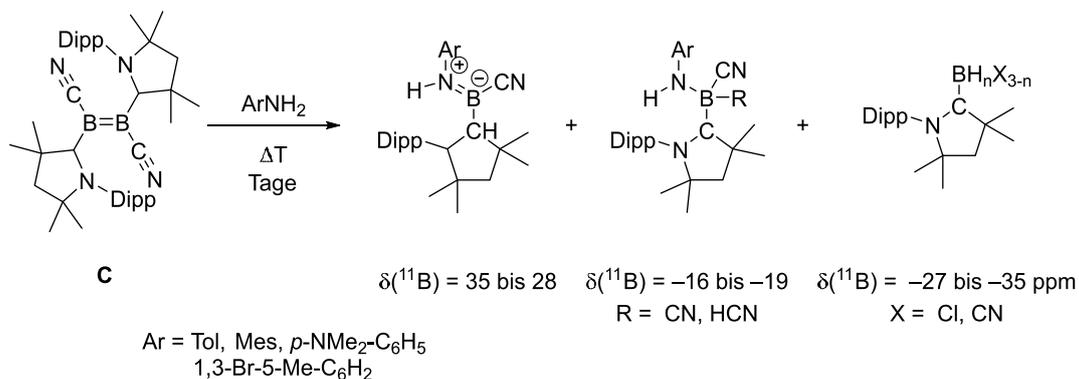


36

Abbildung 61: Molekülstruktur des Aminoboran-HCN-Addukts **36** im Festkörper. Die Einkristalle konnten nach Verdampfen des Lösungsmittels (Benzol) bei Raumtemperatur erhalten werden. Wasserstoffatome außer dem HCN-Proton wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die erhaltenen Daten können nicht für eine Diskussion der Bindungsparameter verwendet werden, dienen aber als Konnektivitätsbeweis.

Die Qualität der erhaltenen Daten für die Molekülstruktur im Festkörper von **36** ist zu gering, um Bindungsparameter zu diskutieren, weswegen sie lediglich als Konnektivitätsbeweis dient. Die Verbindung weist ein vierfach koordiniertes Boratom auf, was die ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = -19.0$ bzw. -19.5 ppm erklären könnte. Ein weiteres Indiz hierfür sind die Beobachtungen aus *Kapitel III.3.3*. Für die jeweiligen

Zwischenprodukte der Reaktion des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) mit Aziden wurden ¹¹B-NMR-Verschiebungen in einem vergleichbaren, tieffeldverschobenen Bereich ($\delta(^{11}\text{B}) = 30.0$ bis 40.0 ppm) detektiert. Somit können die Produkte der Umsetzungen des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) mit aromatischen Aminen gemäß dem *Schema 43* postuliert werden.



Schema 43: Postulierte mögliche und beobachtete Produkte der Umsetzung von ^{Me}Dicyanodiborenen (**C**) gegenüber Arylaminen mit Bereichen der ¹¹B-NMR Verschiebungen.

Eine *cis-trans*-Isomerie sowie weitere Produkte im Falle des Amino-1,3-dibromo-5-methylbenzols sind ebenfalls möglich.

5 Reaktivität von Nitril-Borverbindungen gegenüber Gruppe 13-Elementen, Erdalkali- und Übergangsmetallen

5.1 Einleitung

Im Jahr 1965 publizierte *Walton* einen Übersichtsartikel über die Chemie von Metall-Nitril-Komplexen, der in der Forschung ein großes Interesse hervorrief. Grund dafür war die Erkenntnis, dass Organonitrilkomplexe durch die geringe σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften der RCN-Gruppe als Vorläufer für eine Vielzahl an Koordinations- und Organometallkomplexen dienen können. Des Weiteren stellen Nitrilverbindungen durch ihre isoelektrische Beziehung mit molekularem Stickstoff, Kohlenstoffmonoxid, Isonitrilen und Alkinen eine interessante Verbindungsklasse im Bereich der Komplexchemie dar.^[211-213] Im Bereich der Boranchemie gibt es zahlreiche Cyanoboranverbindungen, wobei Borate und Borancluster den Großteil der Verbindungen für koordinierende Borannitrile mit Gruppe 13-Elementen darstellen. Für weitere Bornitrile, die nicht in diese zwei Verbindungsklassen fallen, gibt es dagegen nur sehr wenige Beispiele. Hierzu zählt das einfachste Nitrilboran BH_2CN . Dieses ist als Monoboran instabil und liegt daher als macrocyclisches Oligomer sowie Polymer vor. Im Jahr 1972 gelang es *Spielvogel et al.*, solche makrocyclischen Oligomere mit $n = 4$ bis 9 darzustellen und mithilfe von Massenspektrometrie, NMR- und IR-Spektroskopie zu charakterisieren (*Abbildung 62*).^[214] Weitere Verbindungen dieser Kategorie wurden von der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* erst 44 Jahre später im Bereich der Borylenchemie erhalten. Im Jahr 2016 gelang es der Gruppe, durch Reduktion eines cAAC-stabilisierten Cyano(dibrom)borans mit Kaliumgraphit ein Cyanoborylen-Tetramer darzustellen, das als Konstitutionsisomer des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten $\text{Me}_2\text{Dicyanodiborens (C)}$ gesehen werden kann (*Abbildung 62*).^[215] Des Weiteren gelang im selben Jahr die Umsetzung der elektronenreichen monovalenten Borverbindung $\text{DurB}(\text{CNDipp})_2$ mit den Lewis-Säuren AlCl_3 sowie GaX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Die harte Lewis-Säure Aluminiumtrichlorid bindet hierbei gemäß dem HSAB-Prinzip an die harte Stickstoff-Donorseite, die weichen Lewis-Säuren der Galliumtrihalogenide binden demgegenüber an das weiche, elektronenreiche Boratom (*Abbildung 62*).^[216]

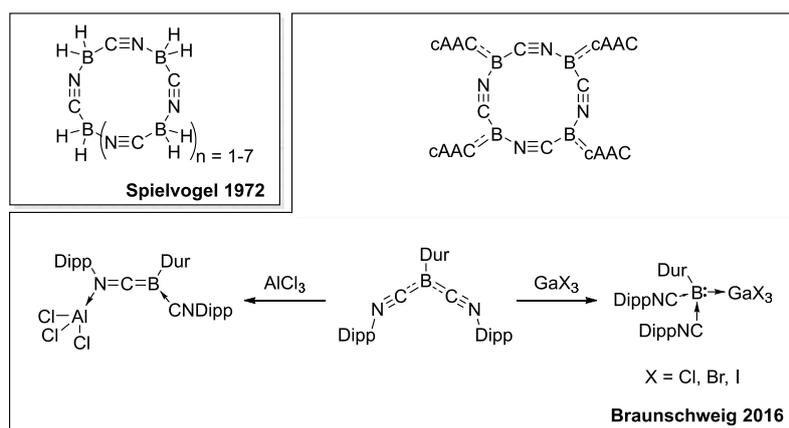


Abbildung 62: Literaturbekannte Verbindungen von Bornitrilen, welche an Gruppe 13-Verbindungen addieren; **links:** Macrocyclische BH_2CN -Oligo-/Polymere von Spielvogel et al.; **Mitte:** Cyanoborylen-Tetramer von Braunschweig et al; **rechts:** Lewis-Säure-Base-Addukte mit Aluminiumtrichlorid bzw. Galliumtrihalogeniden von Braunschweig et al.^[214-216]

Im Falle von Bornitril-Metallkomplexen spiegelt sich ein ähnliches Bild wider. Neben zahlreichen Borat- und Borclusterverbindungen gibt es nur wenige Verbindungen, bei denen ein Bornitril an ein Übergangsmetallatom koordiniert. Im Jahr 2000 gelang es *Pinnell et al.*, Bornitril-Cobaltkomplexe darzustellen und diese mithilfe von NMR-, UV/Vis- und IR-spektroskopischen Daten sowie Elementaranalysen zu charakterisieren. Hierzu wurden Trifluoromethansulfonatpentaammincobalt(III)-Komplexe mit Pyridin-, Trimethylamin- und Triphenylphosphan-stabilisierten (Cyano)dihydroboranen umgesetzt, wodurch ein Nitril-Triflat-Austausch stattfand.^[217] Der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* gelang es 2017 und 2018, drei weitere Bornitril-Metallverbindungen zu beschreiben. Durch die Deprotonierung eines cAAC-stabilisierten (Cyano)dihydroborans mit *n*-Butyllithium in THF-Hexan konnte ein (Cyano)hydroboryl-Anion-Dimer erhalten werden, bei welchem jeweils eine Nitrilgruppe eines Borylanions an zwei Lithiumatome koordinierte. Durch die Umsetzung dieses Dimers mit zwei Äquivalenten $ClSiR_3$ ($R = Me, Ph$) konnte quantitativ eine monomere Spezies, bei welcher die Nitrilgruppe nun an das Silan bindet, als kinetisches Produkt erhalten werden.^[218] Als letzte bekannte Verbindung dieser Klasse wurde im Jahr 2018 ein über das Stickstoff an das Chromzentrum koordinierendes Isonitril-stabilisiertes Boraketenimin erhalten, das durch die Reaktion eines Borylchromkomplexes mit Methylisonitril zugänglich war (*Abbildung 63*).^[219]

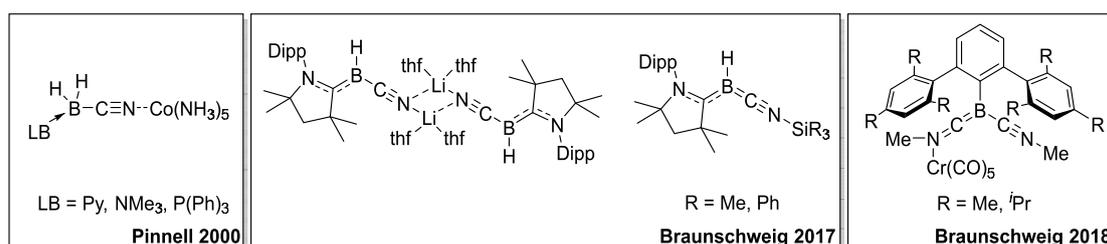
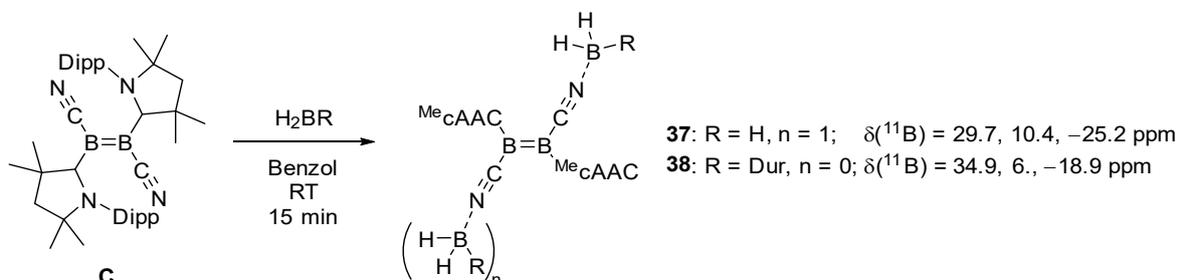


Abbildung 63: Literaturbekannte Bornitril-(Halb)Metall-Verbindungen.^[217-219]

5.2 Reaktivität des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) gegenüber Gruppe 13-Verbindungen

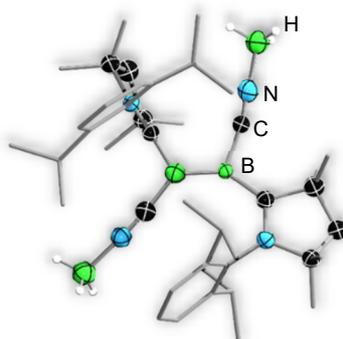
5.2.1 Reaktivität gegenüber Boranen

5.2.1.1 Reaktionen mit H-Boranen



Schema 44: Reaktivität des Dicyanodiborens (**C**) gegenüber H-Boranen.

Zur Untersuchung der Reaktivität des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) gegenüber Boranen wurde einer dunkelvioletten Benzollösung von **C** verschiedene Borane bei Raumtemperatur zugegeben. Zunächst wurde die Eduktlösung mit einem Überschuss einer Hexan-BH₃(SMe₂)-Lösung versetzt, wodurch ein direkter Farbwechsel der Reaktionslösung von Violett nach Rot zu beobachten war. Im aufgenommenen ¹¹B-NMR-Spektrum konnten neue Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 29.7$ und 10.4 ppm sowie ein sehr breites Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = -25.2$ ppm beobachtet werden (*Schema 44*). Die Signale der Reaktanden (^{Me}Dicyanodiborene (**C**): $\delta(^{11}\text{B}) = 32.6$ und 12.6 ppm; BH₃(SMe₂): $\delta(^{11}\text{B}) = -19.3$ ppm) liegen somit alle zu hohem Feld verschoben vor. Dies lässt vermuten, dass das BH₃ an eine oder zwei der Cyanogruppen addiert hat. Nachdem die flüchtigen Komponenten der Reaktionslösung im Feinvakuum entfernt wurden, konnte der zurückgebliebene rote Feststoff mit Pentan gewaschen und in Benzol aufgenommen werden. Durch Abdampfen des Lösungsmittels konnten Kristalle erhalten werden, welche für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Qualität der ermittelten Daten ist jedoch nicht ausreichend, um Bindungsparameter zu diskutieren und dient lediglich als Konnektivitätsbeweis (*Abbildung 64*).

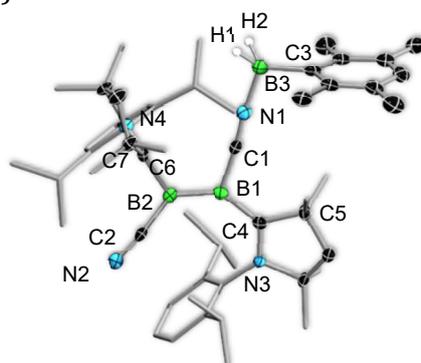


37

Abbildung 64: Molekülstruktur von Verbindung **37** im Festkörper. Wasserstoffatome außer die der BH_3 -Einheiten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die erhaltenen Daten dienen lediglich als Konnektivitätsbeweis.

Die erhaltene Molekülstruktur von **37** im Festkörper zeigt ein zweifaches BH_3 -Addukt des Me Dicyanodiborens (**C**) auf. Die beiden cAAC-Liganden stehen hierbei, wie auch im Edukt, orthogonal zueinander. Dies erklärt die zwei unterschiedlichen ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta(^{11}B) = 29.7$ und 10.4 ppm. Das breite Signal bei $\delta(^{11}B) = -25.2$ ppm kann den beiden BH_3 -Einheiten zugeordnet werden.

Die Reaktion mit dem sterisch anspruchsvolleren Durylboran wurde auf analoge Weise durchgeführt. Auch hier konnte ein direkter Farbwechsel der Reaktionslösung von Dunkelviolett nach Rot beobachtet werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnten Signale bei $\delta(^{11}B) = 34.9$, 6.6 und -18.9 ppm beobachtet werden. Da eines der Eduktsignale in Richtung des hohen Feldes und eines in Richtung des tiefen Feldes verschoben vorliegt, wird von einem Monoaddukt ausgegangen (*Schema 44*). Die Röntgenkristallstrukturanalyse dieser Verbindung (**38**) bestätigt das erwartete Strukturmotiv (*Abbildung 65*).



38

Abbildung 65: Molekülstruktur des Me Dicyanodiboren-Boranaddukts (**38**) im Festkörper. Die Einkristalle wurden durch Abdampfen des Lösungsmittels (Benzol) bei Raumtemperatur erhalten. Wasserstoffatome außer H1 und H2 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): B1–B2, 1.610(4); B1–C1, 1.554(4); C1–N1, 1.156(3); B2–C2, 1.547(4); C2–N2, 1.158(3); B1–C4, 1.545(4); B2–C5, 1.595(4); C4–N3, 1.338(3); C4–C5, 1.544(3); C6–N4, 1.309(3); C6–C7, 1.539(3); N1–B3, 1.584(4); B3–C3, 1.635(4); B1–C1–N1, 176.0(3); B2–C2–N2, 172.0(2); C1–N1–B3, 174.5(2).

Wie in der Molekülstruktur der Verbindung **38** zu erkennen ist, handelt es sich um ein mono-Durylboranaddukt des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**). Die beiden cAAC-Liganden liegen hier abermals orthogonal vor. Der Vergleich der Bindungsparameter der Verbindung **38** und des Edukts **C** zeigt, dass alle Bindungslängen innerhalb der Standardabweichungen identisch sind. Daraus ergibt sich, dass die Addition einer Lewis-Säure an die Cyanogruppe des Edukts lediglich einen Einfluss auf die Farbverschiebung von Violett nach Rot sowie auf die Verschiebung der ¹¹B-NMR-Resonanzen hat. Die Verbindung **38** weist nahezu keinerlei strukturelle Unterschiede mit der Ausgangsverbindung **C** in Bezug auf die Orientierung der cAAC-Liganden sowie auf die Bindungsparameter auf (siehe Kapitel III.5.2.1.2, Tabelle 5).^[117] Zudem führt die Addition einer Nitrilgruppe des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) an das DurBH₂ zu keinem drastischen Unterschied was die Verteilung der Elektronendichte über die B–B-Achse im Molekül betrifft. Es wird jedoch vermutet, dass diese Addition die rote Farbe der Verbindung **38** bewirkt. Um dies zu untersuchen, wurden quantenchemische Berechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau durchgeführt. Die Daten der erhaltenen Rechnungen bekräftigen die oben angeführten Vermutungen und sind vergleichbar mit den erläuterten Ergebnissen im nachfolgenden Kapitel III.5.2.2 (vgl. Abbildung 75).

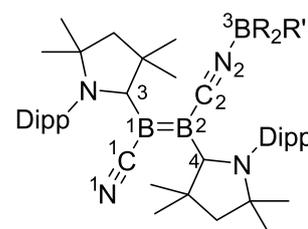
Zur Untersuchung von HBR₂-Verbindungen wurde das ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) mit einem Dichloroboran-cAAC-Addukt, mit Pinakolboran sowie mit Catecholboran umgesetzt. Die Reaktionen mit dem Dichloroboran-cAAC-Addukt und mit dem Pinakolboran führten hierbei auch nach Erhitzen der Reaktionslösung auf 80 °C über mehrere Wochen sowie nach einer Bestrahlung mittels einer UV-Lampe zu keinem Umsatz des Edukts. Bei der Reaktion mit Catecholboran konnte hingegen ein Farbwechsel der Reaktionslösung von Violett nach Rot-Violett beobachtet werden. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnten zudem Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 35.0, 20.0$ und 8.9 ppm beobachtet werden. Aufgrund der zuvor beschriebenen Beobachtungen lässt sich hier auf die Bildung eines weiteren mono-Boranaddukts schließen. Während sich die Verbindungen **37** und **38** auch bei thermischer Belastung als stabil erwiesen, konnte beim Erhitzen der Reaktionslösung von ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) mit Catecholboran ein Umsatz des Monoaddukts festgestellt werden. Durch das Erwärmen auf 80 °C über einen Zeitraum von vier Tagen konnten im ¹¹B-NMR-Spektrum zudem diverse Signale im Bereich von $\delta(^{11}\text{B}) = -15$ bis -34 ppm sowie ein breites Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 34.8$ ppm detektiert werden. Die Signale im hochfeldverschobenen Bereich deuten auf Zersetzungsprodukte hin. Das Signal bei

$\delta(^{11}\text{B}) = 34.8$ ppm erwies sich nach dem Erhalt eines Einkristalls als $\text{B}_2\text{Cat}_2(\text{cAAC})$. Diese Verbindung konnte 2014 von *Marder et al.* durch die Umsetzung von cAAC mit Bis(catecholato)diboran(4) erhalten werden.^[220]

Die Daten der Bindungsparameter der erhaltenen Monoboranaddukte der Halogenborane **39** bis **41** sowie des Durylborans **38** (siehe Kapitel III.5.2.1.1, Abbildung 65) sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Bindungslängen der erhaltenen Boranaddukte des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) im Vergleich mit dem Edukt.

R / R'	C	38 H / Dur	39 Cl / NPh ₂	40 Br / Br	41 Br / Fc
B1-B2 [Å]	1.614(3)	1.610(4)	1.596(8)	1.602(8)	1.607(6)
B1-C1 [Å]	1.551(3)	1.547(4)	1.537(7)	1.552(7)	1.554(5)
C1-N1 [Å]	1.154(2)	1.158(3)	1.146(6)	1.153(7)	1.144(4)
B1-C3 [Å]	1.595(3)	1.595(4)	1.589(8)	1.614(7)	1.605(5)
B2-C2 [Å]	1.574(3)	1.554(4)	1.500(7)	1.532(8)	1.538(5)
C2-N2 [Å]	1.159(2)	1.156(3)	1.171(6)	1.172(7)	1.152(4)
N2-B3 [Å]	n.a.	1.584(4)	1.527(7)	1.493(8)	1.535(5)
B2-C4 [Å]	1.530(3)	1.545(4)	1.571(7)	1.552(8)	1.539(5)



Der Vergleich der Bindungsparameter der Monoboranaddukte (**38** bis **41**) miteinander sowie mit dem Edukt **C** zeigt, dass alle Bindungslängen innerhalb der Messgenauigkeit identisch sind. Wie zuvor bei den H-Boranaddukten beschrieben, hat auch die elektronische Beschaffenheit der addierten Lewis-Säuren an die Cyanogruppe von **C** keinerlei Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften der Verbindungen, außer was die Farbänderung während der Umsetzung von Violett nach Rot betrifft. Hierzu wurden weitere Untersuchungen mittels quantenchemischer Berechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau durchgeführt, welche die zahlreichen Gemeinsamkeiten aller Verbindungen bestätigen. Die einzige strukturelle Besonderheit weist die Festkörperstruktur des Dichloro(diphenylamino)boran-Addukts (**39**) auf. Aufgrund des sterischen Einflusses des großen Substituenten NPh₂ am addierenden Boratom kann in **39** eine orthogonale Anordnung der cAAC-Liganden nicht mehr gewährleistet werden. Die cAAC-Liganden stehen daher coplanar zueinander. Neben den erwähnten Halogenboranen wurden ebenfalls BBr₂(NMe₂), Fc(BBr₂)₂, Dur₂BBr und DurBCl₂ mit dem ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) umgesetzt. Die ¹¹B-NMR-spektroskopischen Daten der hierbei erhaltenen roten Lösungen lassen auf vergleichbare Ergebnisse schließen. Die Beobachtung, dass lediglich die Umsetzung mit BH₃SMe₂ zu einem Bisaddukt mit dem ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) führt, könnte auf den geringen sterischen Anspruch zurückzuführen sein. Ferner ist es möglich, dass die Stärke der Lewis-Acidität eine signifikante Rolle spielt. Alle verwendeten Borane können als weiche Lewis-Säuren eingestuft werden. Das BH₃ bietet hierbei den geringsten sterischen Anspruch und besitzt zusammen mit BCl₂(NPh₂) die geringste Lewis-Acidität.

Bei der Verwendung von Dibrom(duryl)boran wurde indes ein gänzlich anderes Produkt erhalten. Die Zugabe des Halogenborans führte hierbei ebenfalls zu einer roten Reaktionslösung, die ^{11}B -NMR-Signale sind mit Verschiebungen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 4.6, 3.4$ und -15.9 ppm jedoch nicht vergleichbar mit denen der Monoaddukte. Durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung des Rohprodukts konnten Einkristalle von **42** erhalten werden, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 67*).

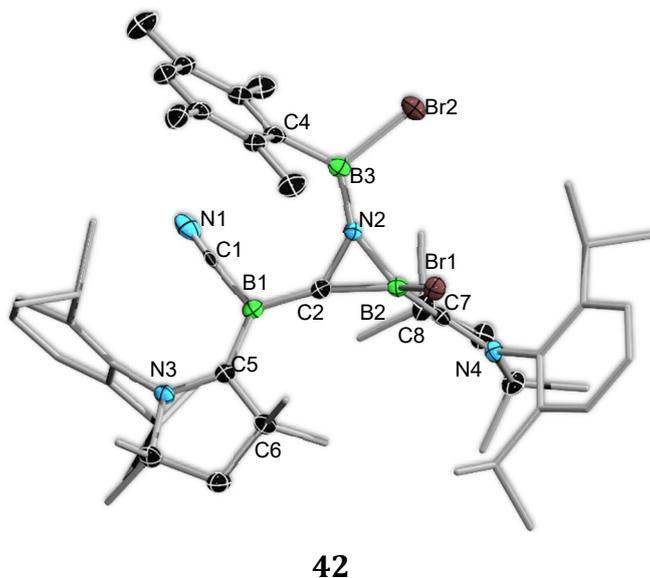
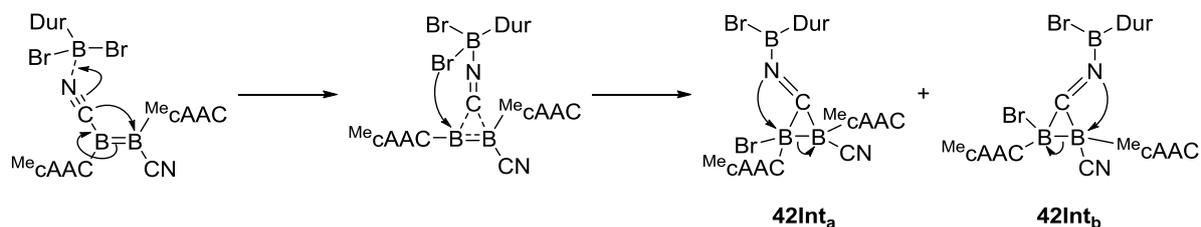


Abbildung 67: Molekülstruktur des Azaborirenderivats **42** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–C2, 1.482(4); B2–N2, 1.520(3); B2–C2, 1.597(4); C2–N2, 1.401(3); B1–C5, 1.538(4); B2–C7, 1.607(4); N2–B3, 1.396(4); B3–C4, 1.563(4); B1–C2–N2, 132.6(2); B1–C2–B2, 165.0(2); C2–N2–B2, 66.12(17); N2–B2–C2, 53.37(15); B2–C2–N2, 60.51(16); C4–B3–N2, 129.8(2); B3–N2–C2, 136.1(2); B3–N2–B2, 145.6(2).

Die Molekülstruktur der Verbindung **42** weist wider Erwarten keine Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts auf, sondern die Entstehung eines Azaborirenderivats, welches den Produkten aus der Reaktion des $^{\text{Me}}$ Dicyanodiborens (**C**) mit Isonitrilen strukturell ähnelt (*Kapitel III.2.3*). Die Bindungsparameter sind ebenfalls mit diesen vergleichbar. Der Unterschied der Verbindungen liegt jedoch in der Herkunft des CN-Fragments der Azaborireneinheit. Im Falle der in *Kapitel III.2.3* beschriebenen Produkte stammt dieses aus den eingesetzten Isonitrilen. Bei der Verbindung DurBBr₂ handelt es sich bei einer der Nitrilgruppen um eine des $^{\text{Me}}$ Dicyanodiborens (**C**). Es wird davon ausgegangen, dass sich zunächst, wie auch im Falle der zuvor beschriebenen Borane, ein Lewis-Säure-Base-Addukt bildet. Durch die räumliche Nähe eines Bromatoms zu einem der beiden Diboren-Boratome kommt es zu einer B–Br-Bindungsaktivierung. Ähnlich der Isonitrilreaktionen wird daraufhin die Spaltung der B–B-Bindung im Zuge einer B–C-Bindungsknüpfung beobachtet. Durch die dadurch entstandene räumliche Nähe des Lewis-sauren

Stickstoffatoms bildet sich eine B–N-Bindung, wodurch die Azaborinineinheit im Endprodukt gebildet wird (Schema 46).



Schema 46: Postulierter Mechanismus zum Intermediat **42Int**.

Da es sich bei dem postulierten Intermediat **42Int** um eine asymmetrische Verbindung handelt, ist eine B–N-Bindungsknüpfung sowohl mit dem CN- als auch mit dem Bromsubstituierten Borzentrum möglich. Es können hierbei also zwei unterschiedliche Produkte erhalten werden. Um diese Vermutungen zu untersuchen, wurden Berechnungen zu den Produkten **42a** und **42b** der Reaktion auf B3LYP/6-311g(d)-Niveau angefertigt (Abbildung 68).

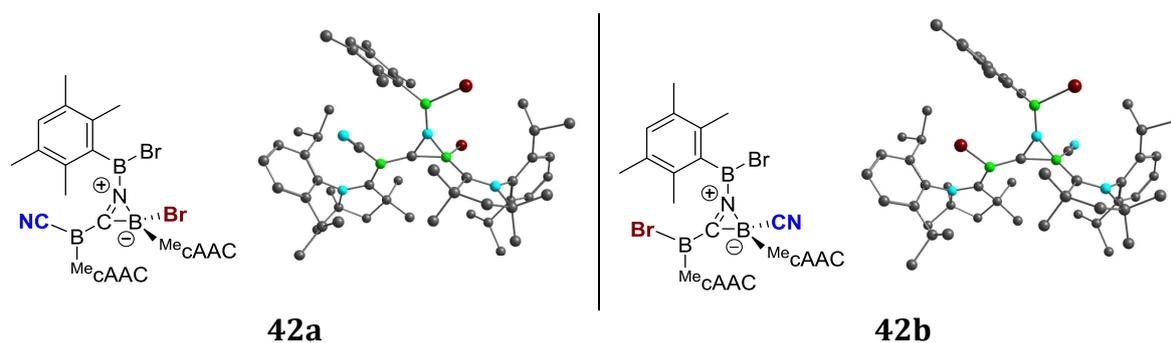


Abbildung 68: Quantenchemisch berechnete Produkte **42a** und **42b** auf B3LYP/6-311g(d)-Niveau.

Beide Verbindungen besitzen eine um bis zu $\Delta G = 20.0$ kcal/mol unterschiedliche Bildungsenthalpie, wobei das Produkt **42b** das energetisch günstigere Produkt darstellt. Aufgrund dieses relativ geringen Energieunterschieds ist es möglich, die Verbindung **42a** in **42b** zu überführen, was mithilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Nach dem Lösen der erhaltenen Einkristalle **42a** bei Raumtemperatur wurden die beiden Spezies **42a** und **42b** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Verhältnis von 1:1 bei Raumtemperatur detektiert. Durch Abkühlen der Lösung auf 6°C bzw. durch Erhitzen auf 80°C kann das Gleichgewicht zugunsten jeweils einer der Verbindungen verschoben werden (Abbildung 69). Beide Isostere konnten im Protonenspektrum durch die als Sonden verwendeten Septetts der CH-Protonen voneinander unterschieden werden. Die genaue Zuordnung der Isostere **42a** und **42b** zu einem Strukturmotiv bei 6°C bzw. 80°C via NMR-Spektroskopie oder Röntgenstrukturanalyse war nicht möglich.

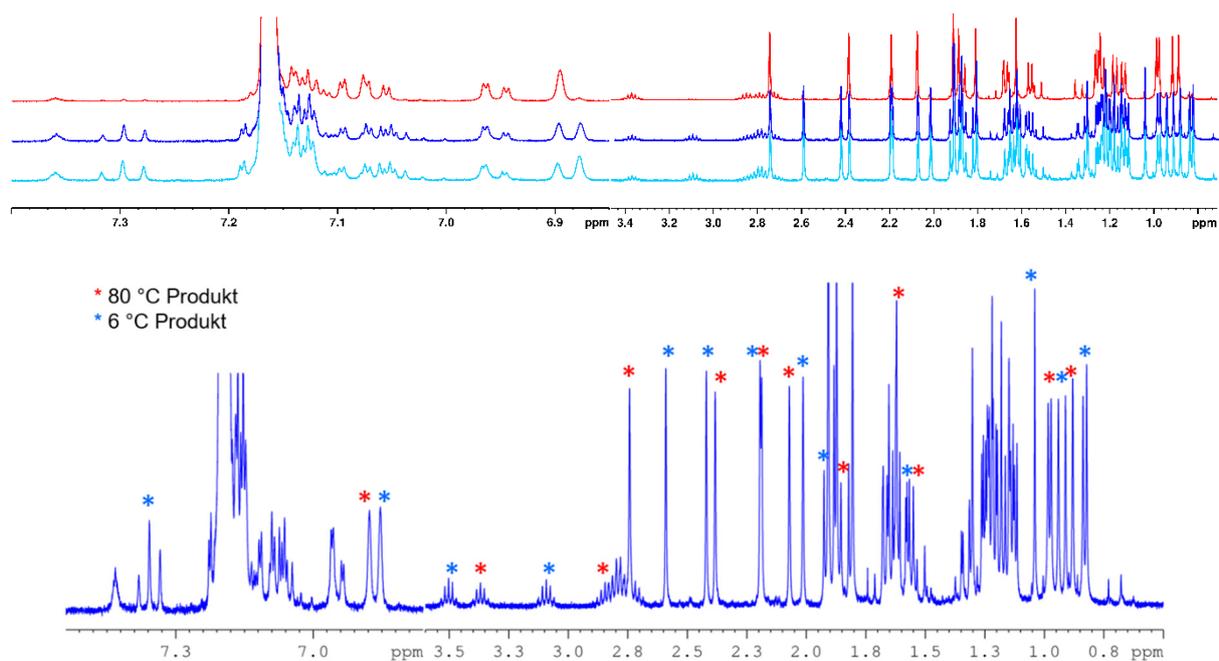
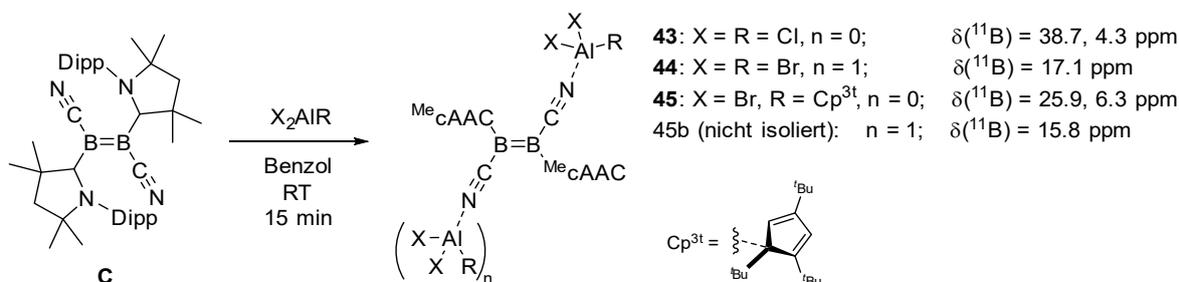


Abbildung 69: oben: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei 6 °C (hellblau), RT (blau) und 80 °C (rot); unten: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **42** bei Raumtemperatur. Die roten Sternchen markieren Protonenresonanzen, welche der Verbindung bei 80 °C zugeordnet werden können. Die hellblauen Sternchen sind der Verbindung bei tiefen Temperaturen zuzuordnen. Bei Raumtemperatur liegen die beiden Konformere (gemäß der Integration im Protonenspektrum) in einem Verhältnis von 1 : 1 vor. Eine eindeutige Zuordnung der Resonanzen zu den jeweiligen Verbindungen **42a** und **42b** war nicht möglich.

5.2.2 Reaktionen mit Halogeniden der höheren Homologen

Das ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) wurden neben Boranen auch mit Halogeniden der höheren Homologen der Gruppe 13 zur Reaktion gebracht. Die Reaktionen mit den Aluminiumhalogeniden wurden analog zu den Umsetzungen von **C** mit Boranen durchgeführt (Schema 47).



Schema 47: Reaktivität des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) gegenüber Aluminiumhalogeniden.

Es wurden zunächst zwei Äquivalente Aluminiumchlorid zu einer dunkelvioletten Benzollösung des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) hinzugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich binnen Sekunden rot. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnten neue Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 38.7$ und 4.3 ppm beobachtet werden. Diese Signale deuten zum einen auf eine asymmetrische Verbindung hin und sind zum anderen vergleichbar mit den Verschiebungen der Monoboranaddukte des ^{Me}Dicyanodiborens (**38** bis **41**). Durch Diffusion von Hexan in eine Benzol-Produktlösung konnten Einkristalle erhalten und die Vermutung eines Monoaddukts durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 70, links).

Unter Zugabe von zwei Äquivalenten Aluminiumtribromid konnte ebenfalls ein Farbwechsel der Reaktionslösung von Dunkelviolett nach Rot beobachtet werden. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnte ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 17.1 \text{ ppm}$ beobachtet werden, was auf ein symmetrisches Produkt schließen lässt. Durch Abdampfen des Lösungsmittels (Benzol) der Reaktionslösung wurden Einkristalle erhalten, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 70, Mitte).

Als letztes Aluminiumhalogenid wurde eine sterisch anspruchsvollere Verbindung gewählt. Die Zugabe von 1.5 Äquivalenten Cp^{3t}-Aluminiumdibromid zu einer Benzollösung von **C** führte nach einem Tag bei Raumtemperatur zu einer roten Reaktionslösung. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnte ein vollständiger Umsatz des Edukts beobachtet und Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 25.9, 15.8$ und 6.3 ppm detektiert werden. Durch die Zugabe von weiterem Cp^{3t}-Aluminiumdibromid wurde lediglich eine Resonanz bei

$\delta(^{11}\text{B}) = 15.8$ ppm detektiert. Aufgrund der zuvor erhaltenen Ergebnisse wurde davon ausgegangen, dass sich bei einem äquimolaren Verhältnis der Ausgangsverbindungen ein Monoaddukt bildet, welches bei der Zugabe von weiterem $\text{Cp}^{3\text{t}}$ -Aluminiumdibromid zum Bisaddukt weiterreagiert. Von **45** konnte ein Einkristall erhalten werden, welcher für die Röntgenstrukturanalyse geeignet war (*Abbildung 70, rechts*).

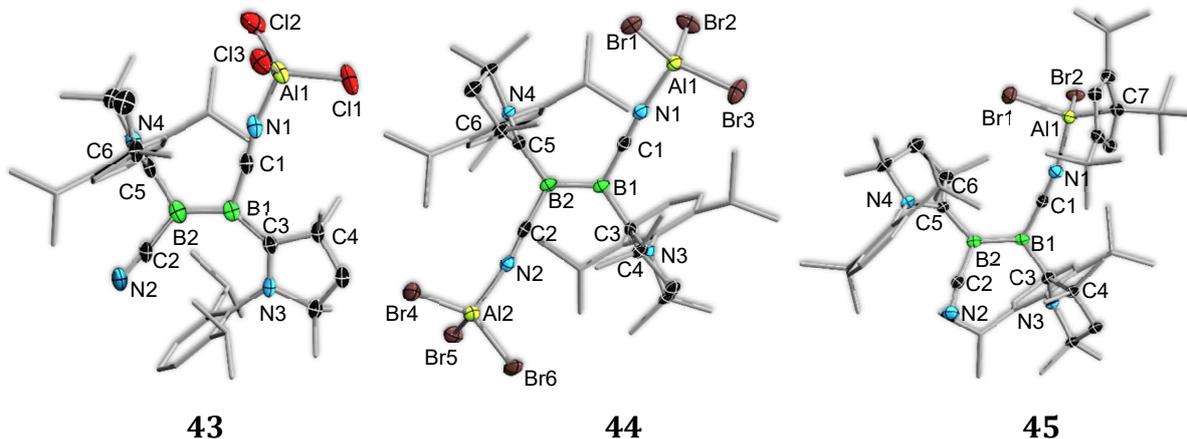
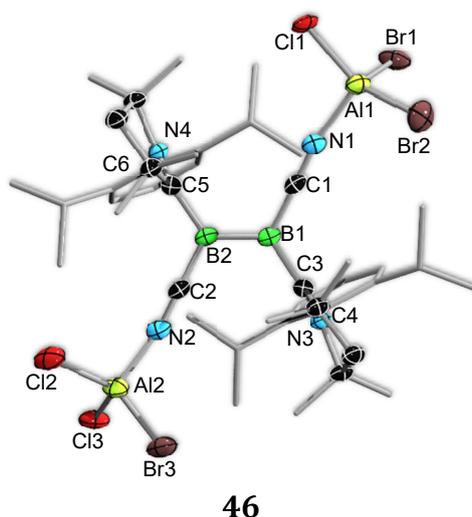


Abbildung 70: Molekülstrukturen der *Me*Dicyanodiboren-Aluminiumaddukte **43** (*links*), **44** (*Mitte*) und **45** (*rechts*) im Festkörper. Die jeweiligen Einkristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine Benzol-Produktlösung bei Raumtemperatur erhalten. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): **links: 43:** B1–B2, 1.615(7); B1–C1, 1.531(7); C1–N1, 1.173(5); B2–C2, 1.538(7); C2–N2, 1.153(6); B1–C3, 1.538(7); B2–C5, 1.593(7); C3–N3, 1.339(5); C3–C4, 1.538(6); C5–N4, 1.301(5); C5–C6, 1.546(5); N1–Al1, 1.862(4); B1–C1–N1, 175.6(5); B2–C2–N2, 172.9(5); C1–N1–Al1, 166.9(4); **Mitte: 44:** B1–B2, 1.586(5); B1–C1, 1.520(5); C1–N1, 1.168(4); B2–C2, 1.520(5); C2–N2, 1.162(4); B1–C3, 1.591(5); B2–C5, 1.584(5); C3–N3, 1.304(4); C3–C4, 1.472(4); C5–N4, 1.307(4); C5–C6, 1.529(4); N1–Al1, 1.875(3); N2–Al2, 1.871(3); B1–C1–N1, 177.1(3); B2–C2–N2, 177.9(3); C1–N1–Al1, 171.9(3); C2–N2–Al2, 169.8(3); **rechts: 45:** B1–B2, 1.612(5); B1–C1, 1.532(5); C1–N1, 1.156(4); B2–C2, 1.555(5); C2–N2, 1.152(4); B1–C3, 1.574(4); B2–C5, 1.577(4); C3–N3, 1.315(4); C3–C4, 1.537(5); C5–N4, 1.322(4); C5–C6, 1.533(4); N1–Al1, 1.920(3); Al1–C7, 2.021(4); B1–C1–N1, 176.5(3); B2–C2–N2, 172.7(3); C1–N1–Al1, 166.8(3).

Der Vergleich der erhaltenen Dicyanodiboren-Aluminiumaddukte **43** bis **45** zeigt, dass, analog zu den Boranaddukten, die Anzahl der addierenden Lewis-Säuren sowie deren Beschaffenheit keinen erheblichen Einfluss auf die Bindungsparameter ausüben. Die cAAC-Liganden des Monoaddukts **43** liegen orthogonal vor, die des Monoaddukts **45** und des Bisaddukts **44** coplanar. Dies zeigt, dass der sterische Anspruch der Substituenten der Lewis-Säuren die räumliche Anordnung der cAAC-Liganden steuert, was der Vergleich der Bisaddukte **44** (*Abbildung 70, Mitte*) und **37** (*Abbildung 64*) bekräftigt.

Um neben den erhaltenen symmetrischen Aluminium-Bisaddukten auch ein asymmetrisches Produkt zu erhalten, wurde eine Benzollösung von **C** zunächst mit einem Äquivalent Aluminiumtrichlorid umgesetzt. Dem hierbei selektiv entstandenen Monoaddukt wurde daraufhin ein Äquivalent Aluminiumtribromid hinzugegeben. Das

von dieser Reaktionslösung nach fünf Minuten aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum lieferte eine breite Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 19.2$ ppm. Die flüchtigen Komponenten wurden daraufhin im Feinvakuum und das entstandene rote Rohprodukt mit Pentan gewaschen sowie mit Benzol extrahiert. Durch Abdampfen des Lösungsmittels konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 71).



46

Abbildung 71: links: Molekülstruktur des asymmetrischen $^{\text{Me}}$ Dicyanodiborene-Aluminiumbisaddukts **46** im Festkörper. Die für die Bindungsdiskussion relevanten Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^{\circ}$): B1–B2, 1.583(5); B2–C2, 1.524(3); C2–N2, 1.161(3); B1–C1, 1.524(3); C1–N1, 1.161(3); B2–C5, 1.592(3); B1–C3, 1.592(3); C5–N4, 1.302(3); C5–C5, 1.527(3); C3–N3, 1.302(3); C3–C4, 1.527(3); N2–Al2, 1.877(13); N1–Al1, 1.90(3); B2–C2–N2, 177.3(2); B1–C1–N1, 177.3(2); C2–N2–Al2, 169.6(4); C1–N1–Al1, 168.6(7).

Anhand der Strukturen von **46** im Festkörper ist zu erkennen, dass ein asymmetrisches Bisaddukt erhalten wurde. Durch die schrittweise Addition von Aluminiumtrichlorid und Aluminiumtribromid kommt es sowohl zu einer zweifachen Addition als auch zu einem Halogenaustausch der Aluminiumhalogenide.^[221] Die cAAC-Liganden liegen, wie auch bei den zuvor beschriebenen Aluminiumbisaddukten, coplanar vor.

Die Befunde der Umsetzungen des $^{\text{Me}}$ Dicyanodiborens (**C**) mit den erwähnten Aluminiumhalogeniden geben Aufschluss darüber, warum im Falle des BH_3 nur ein Bisaddukt entsteht. Da sich die Sterik ausschließlich auf die Anordnung der cAAC-Liganden auswirkt, kann der Unterschied der Lewis-Acidität als Erklärung herangezogen werden. Unter den Boranen stellt das BH_3 das weichste dar. Da die härteste Lewis-Säure (Aluminiumchlorid) ein Monoaddukt bildet, die weicheren Aluminiumbromidverbindungen jedoch Bisaddukte, kann davon ausgegangen werden, dass der

weiche Charakter der Lewis-Säuren als ausschlaggebender Grund dafür gilt, dass beide Nitrilgruppen der Ausgangsverbindung **C** ein Lewis-Säure-Base-Addukt ausbilden können.

Diese These wird gestützt durch die Reaktion von **C** mit Galliumtrichlorid. Durch eine analoge Reaktionsführung konnte auch bei dieser Reaktion ein Einkristall erhalten werden, welcher für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet war (*Abbildung 72*).

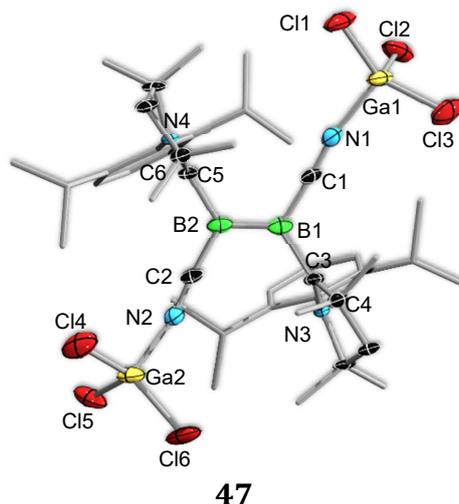


Abbildung 72: Molekülstruktur des ^{Me}Dicyanodiboren-Galliumbisaddukts **47** im Festkörper. Die Einkristalle wurden durch Abdampfen des Lösungsmittels (Benzol) bei Raumtemperatur erhalten. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–B2, 1.56(3); B2–C2, 1.512(15); C2–N2, 1.161(12); B1–C1, 1.512(15); C1–N1, 1.161(12); B2–C5, 1.600(14); B1–C3, 1.600(14); C5–N4, 1.302(12); C5–C6, 1.510(14); C3–N3, 1.302(12); C3–C4, 1.510(14); N2–Ga2, 1.937(9); N1–Ga1, 1.937(9); B2–C2–N2, 175.1(11); B1–C1–N1, 175.1(11); C2–N2–Ga2, 168.2(8); C1–N1–Ga1, 168.2(8).

Bei der Reaktion von **C** mit GaCl₃ entsteht selektiv ein Bisaddukt. Wie auch im Falle der Aluminium-Bisaddukte liegen die cAAC-Liganden hierbei coplanar vor. Die Bindungsparameter unterscheiden sich kaum von denen der niedrigeren Homologe oder von denen des Edukts.

Die roten Addukte **43**, **44** und **47** wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Es konnten für alle drei Verbindungen globale und lokale Absorptionsmaxima um $\lambda_{\text{max}} = 390$ und 500 nm gefunden werden, was mit der roten Farbe der Lösungen übereinstimmt (*Abbildung 74*).

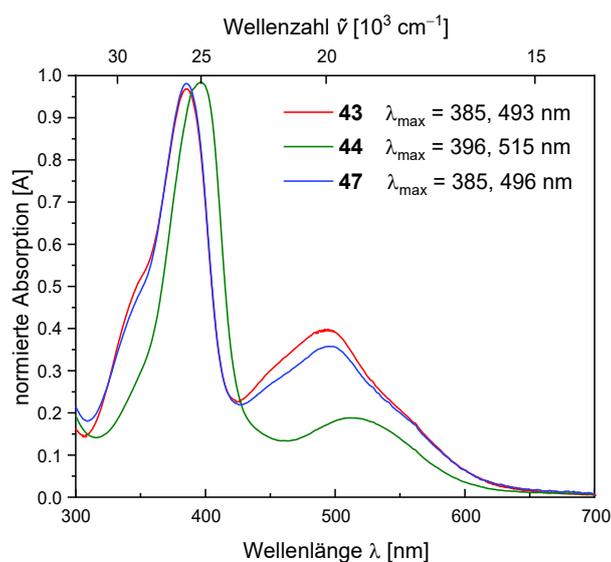
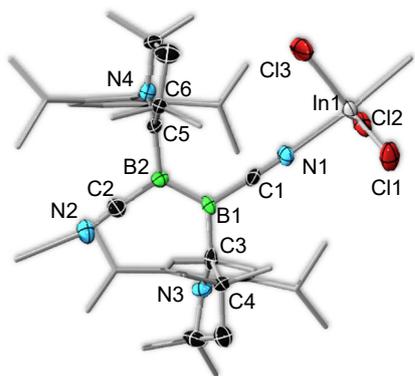
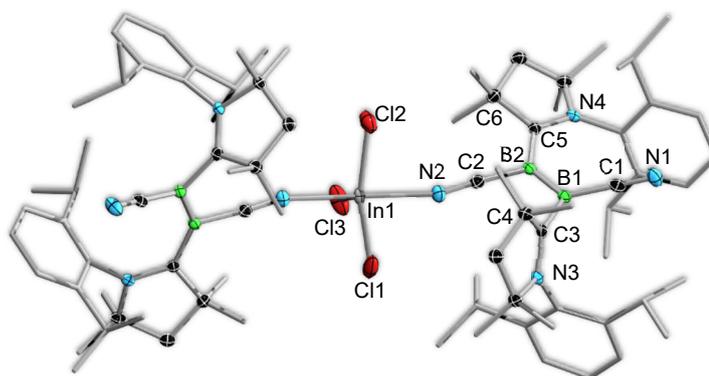


Abbildung 73: Normiertes UV/Vis-Spektrum der ^{Me}Dicyanodiborene-Addukte **44** (grün), **43** (rot) und **47** (blau) in Benzol mit Absorptionsmaxima. Aufgetragen ist die Absorption *A* gegenüber der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in inversen Zentimetern bzw. der Wellenlänge λ in Nanometern.

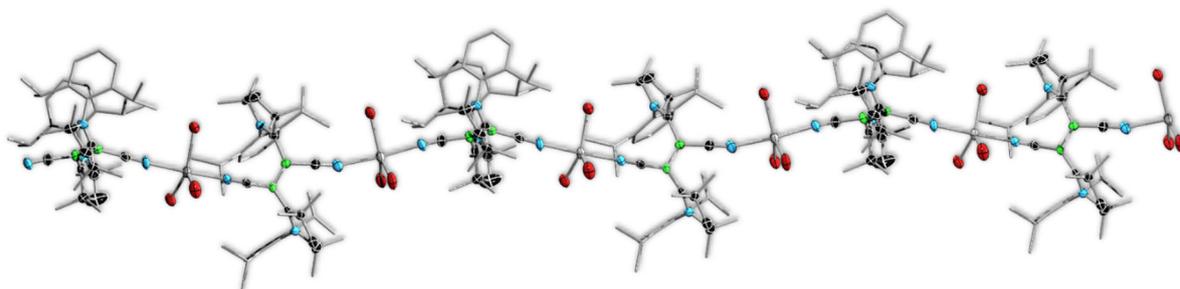
Nach Zugabe von Indiumtrichlorid zu einer Lösung aus **C** konnte ebenfalls ein Farbwechsel der Reaktionslösung von Dunkelviolett nach Rot beobachtet werden. Da es sich bei InCl_3 auch um eine weiche Lewis-Säure handelt, sollte bei dieser Reaktion ebenfalls ein Bisaddukt entstehen. Im ^{11}B -NMR-Spektrum konnten jedoch zwei neue Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 34.9$ und 8.1 ppm detektiert werden, welche vergleichbar mit denen des Aluminiumtrichlorid-Monoaddukts ($\delta(^{11}\text{B}) = 38.7$ und 4.3 ppm) sind. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum wurde der rote Feststoff mit Pentan gewaschen und in Benzol aufgenommen. Durch Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur bildeten sich rote Kristalle, welche für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 74, links*).



48 Monomerausschnitt



49 Dimer



48 Koordinationspolymer

Abbildung 74: Monomerausschnitt (*links*) und Oligomerausschnitt (*unten*) der Molekülstruktur des ^{Me}Dicyanodiboren-Indiumtrichlorid-Koordinationspolymers **48** im Festkörper sowie die Molekülstruktur des Dimers **49** (*rechts*) im Festkörper. Die Einkristalle wurden durch Abdampfen des Lösungsmittels (Benzol) bei Raumtemperatur erhalten. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): *links: 48:* B1–B2, 1.588(13); B1–C1, 1.531(12); C1–N1, 1.155(9); B2–C2, 1.510(11); C2–N2, 1.154(9); B2–C5, 1.561(11); B1–C3, 1.602(11); N1–In1, 2.280(7); N2–In2, 2.268(7); B1–C1–N1, 175.2(9); B2–C2–N2, 178.1(8); C1–N1–In1, 164.6(7); C2–N2–In2, 173.3(6); *rechts: 49:* B1–B2, 1.614(3); B1–C1, 1.551(3); C1–N1, 1.154(3); B2–C2, 1.548(3); C2–N2, 1.158(3); B2–C5, 1.549(3); B1–C3, 1.608(3); N1–In1, 2.2560(19); B1–C1–N1, 173.4(2); B2–C2–N2, 176.1(2); C1–N1–In1, 164.39(17).

Die Auswertung der erhaltenen Daten zeigt, dass es sich bei der Verbindung **48** um ein Koordinationspolymer handelt. Hierbei koordiniert jeweils eine Nitrilgruppe zweier verschiedener ^{Me}Dicyanodiboreneinheiten an ein Indiumatom, welches dadurch trigonalbipyramidal koordiniert vorliegt. Die B–B-Einheiten liegen alternierend sowie um 92.3° und 72.8° verdreht zueinander vor, wodurch die Indium-Bipyramiden in einem Winkel von ca. 160° zueinanderstehen. Die Bindungsparameter der Monomereinheiten unterscheiden sich nicht voneinander und sind mit denen der Mono- und Bisaddukte sowie denen des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) vergleichbar. Durch die Ausbildung des Koordinationspolymers kommt es zur Asymmetrisierung der Peripherie der Boratome, wodurch die zwei getrennten ¹¹B-NMR-Signale erklärt werden können. Bei der analogen Umsetzung unter Verwendung eines halben Äquivalents Indiumchlorid konnten ebenfalls Einkristalle erhalten werden. Hierbei stellte sich heraus, dass neben dem Polymerstrang

auch Dimere gebildet werden (*Abbildung 74, rechts*). Die Bindungsparameter der Verbindungen **48** und **49** wie auch die ^{11}B -NMR-Signale sind hierbei miteinander vergleichbar. Quantenchemische Berechnungen des Dimers, eines Monomerausschnittes (Monoaddukt) sowie des Polymerausschnittes auf B3LYP/Def2-SVP- (B, H, C, N, Cl) bzw. LANL2DZ- (In) Niveau deuten darauf hin, dass die Verbindung auch in Lösung als Oligomer vorliegt. Die experimentellen sowie berechneten ^{11}B -NMR-Verschiebungen sind in *Tabelle 6* zusammengefasst.

Tabelle 6: Zusammenfassung der ^{11}B -NMR-Verschiebungen der Verbindung **48** und **49** in Lösung sowie der berechneten ^{11}B -NMR-Verschiebungen eines Monomer- und Polymerausschnittes sowie eines Dimers.

experimentell $\delta(^{11}\text{B})$ [ppm] (in Lösung)	ber. $\delta(^{11}\text{B})$ [ppm] Monomerausschnitt	ber. $\delta(^{11}\text{B})$ [ppm] Dimer	ber. $\delta(^{11}\text{B})$ [ppm] Polymerausschnitt
$\delta(^{11}\text{B})_{\text{Polymer}}$: 34.9, 8.1 $\delta(^{11}\text{B})_{\text{Dimer}}$: 36.1, 13.7	29.0, 2.6	40.0, 5.7	24.3 bis 7.3

Die Reaktivität des $^{\text{Me}}\text{Dicyanodiborens}$ (**C**) gegenüber Gruppe 13-Verbindungen zeigt, dass ausschließlich die Sterik die räumliche Anordnung der cAAC-Liganden im Festkörper beeinflusst. Die elektronische Beschaffenheit der Lewis-Säuren ist dagegen ausschlaggebend für das Koordinationsmuster der Lewis-Säure-Base-Addukte. Je weicher die verwendete Lewis-Säure einzustufen ist, desto wahrscheinlicher ist eine Mehrfachsubstitution. Im Falle des Indiumtrichlorids ist es aufgrund der Größe und der Polarisierbarkeit des Zentralatoms sogar möglich, eine Mehrfachkoordination auszubilden, wodurch ein Koordinationspolymer entsteht. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass die Bindungsparameter des Dicyanodiborenfragments trotz Ausbildung von Lewis-Säure-Base-Paaren sehr ähnliche Werte aufweisen. Es ist daher nicht überraschend, dass keinerlei Elektronendichte des B-B-Fragments über die Nitrilgruppen in die Lewis-Säuren verschoben wird. Dies wurde anhand von quantenchemischen Berechnungen auf B3LYP/Def2-SVP- (B, H, C, N, Cl, Br) bzw. LANL2DZ- (Al, Ga, In)-Niveau untersucht. In *Abbildung 75* sind die Grenzorbitale des Monomerausschnittes der Verbindung **48** sowie die des Dimers **49** exemplarisch dargestellt.

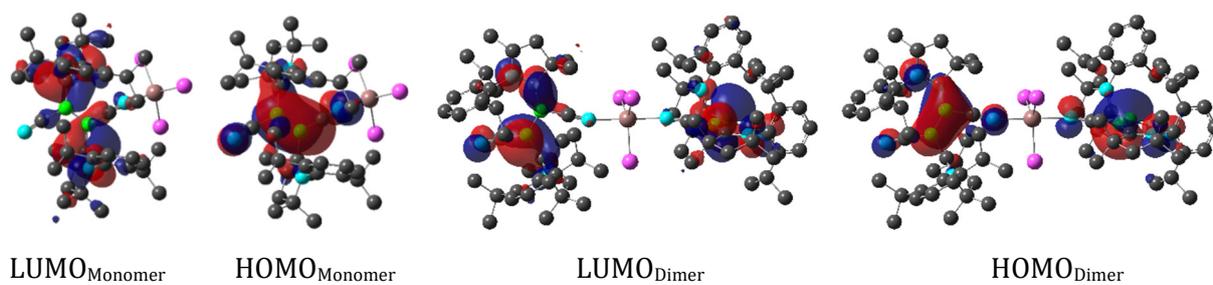


Abbildung 75: Darstellung der Grenzorbitale des Monomerausschnittes der Verbindung **48** (*links*) sowie des Dimers **49** (*rechts*) auf B3LYP/Def2-SVP- (B, H, C, N) bzw. LANL2DZ- (In)-Niveau, stellvertretend für alle erhaltenen Mono- und Bisaddukte des Kapitels III.5.2.

5.3 Reaktivität des ^{Me}Dicyanodiborens (C) gegenüber Alkali- und Übergangsmetallverbindungen

5.3.1 Stand der Forschung

Neben den Reaktivitätsstudien von C gegenüber Verbindungen der Gruppe 13 wurde das ^{Me}Dicyanodiboren (C) auf seine Reaktivität gegenüber Alkalimetall- und Übergangsmetallverbindungen untersucht. Wie zuvor beschrieben sind in der Literatur nur wenige Bor-Isonitril-Metallkomplexe bekannt. Jene konnten mit den (Halb)Metallen Lithium, Silicium, Chrom und Cobalt erhalten werden. Die Reaktivität von Diborenen gegenüber Metallverbindungen ist ebenfalls wenig untersucht. Das erste Beispiel eines Diboren-Übergangsmetallkomplexes wurde im Jahr 2012 von der Gruppe um *Braunschweig* veröffentlicht. Hierbei konnte bei der Reaktivität eines zweifach NHC-stabilisierten Diduryldiborens mit Silberchlorid ein neutraler π -Komplex mit einer η^2 -Koordination des AgCl erhalten werden. Innerhalb des letzten Jahrzehnts konnten weitere Diborenverbindungen von Kupfer, Platin, Zink, Cadmium, Gold sowie Molybdän und Wolfram erhalten werden. Während die Kupfer-, Zink- und Cadmium-Diborenkomplexe hierbei zu der Silberverbindung vergleichbare η^2 -Strukturen aufwiesen, konnte bei der Reaktion mit Platin sowohl eine η^2 -Koordination als auch eine $\eta^2;\mu_2$ -Koordination gefunden werden. *Kinjo et al.* beschrieben die Reaktion eines asymmetrischen Diborens mit Kupfer- und Goldverbindungen, wobei kationische, darunter auch dimere, Strukturen entstanden. Die *bis dato* veröffentlichten Strukturen von neutralen Diboren Übergangsmetallverbindungen sind in *Abbildung 76* zusammengefasst.^[75, 82, 222-226]

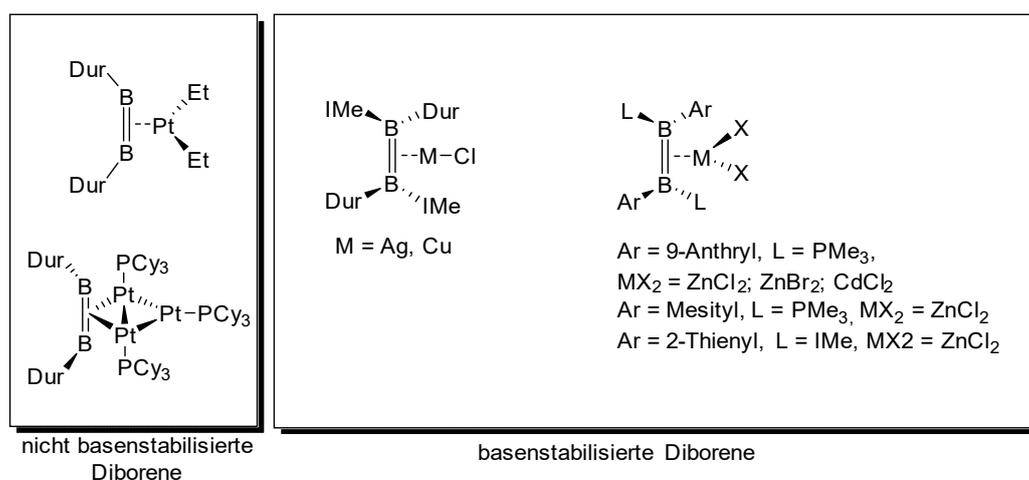


Abbildung 76: Literaturbekannte neutrale Diboren- π -Übergangsmetallkomplexe.^[75, 82, 222-226]

5.3.2 Reaktionen mit Münzmetallen

Die Reaktivität von ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) mit Übergangsmetallen wurde zunächst gegenüber Münzmetallverbindungen untersucht. Hierfür wurde **C** mit einem Äquivalent Kupferpentafluorophenyl versetzt, wodurch ein direkter Farbwechsel der Reaktionslösung von Dunkelviolett nach Rot beobachtet werden konnte. Im aufgenommenen ¹¹B-NMR-Spektrum konnte ein breites Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 22.8$ ppm detektiert werden. Dieses Signal ist vergleichbar mit dem von *Braunschweig et al.* beschriebenen Kupfer- π -Komplex, dem eine chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 18.3$ ppm zugeordnet wurde.^[222] Es ist daher davon auszugehen, dass auch bei der Verwendung des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) und des Kupferpentafluorophenyls ein solcher π -Komplex gebildet wurde. Die Koordination über einen der Nitrilsubstituenten ist ebenfalls denkbar. In diesem Fall wird ein asymmetrisches Produkt jedoch als weniger wahrscheinlich angenommen, da im ¹¹B-NMR-Spektrum lediglich ein Signal beobachtet wurde.

Die Entstehung eines ^{Me}Dicyanodiboren-Kupferpentafluorophenyl-Addukts ist dennoch nicht vollkommen auszuschließen, was die Ergebnisse der Umsetzung von **C** mit zwei Äquivalenten Kupferpentafluorophenyl zeigen. Diese Reaktion führte ebenfalls zu einem direkten Farbwechsel. Hier konnte eine dunkelorangefarbene Reaktionslösung beobachtet werden. Das aufgenommene ¹¹B-NMR-Spektrum zeigte neue, breite Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 32.3, 27.4, 14.5$ und 3.7 ppm. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten und dem Waschen mit Pentan, wurde der erhaltene rote Feststoff in Benzol aufgenommen. Das Abdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten Benzollösung führte zu zwei verschiedenen Sorten von Einkristallen, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 77*).

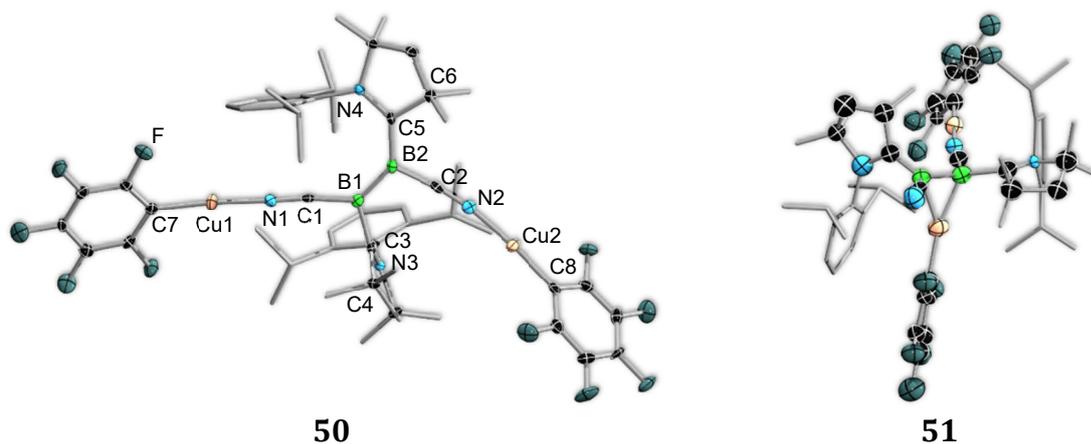
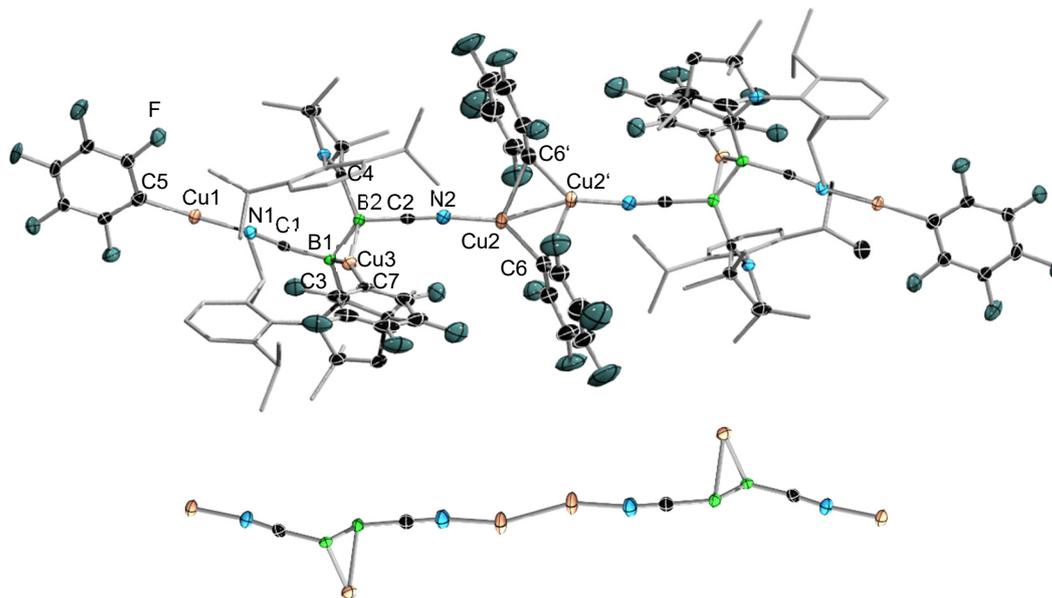


Abbildung 77: links: Molekülstruktur des ^{Me}Dicyanodiboren-Kupferbisaddukts **50** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–B2, 1.601(6); B1–C1, 1.538(5); C1–N1, 1.157(4); B2–C2, 1.553(6); C2–N2, 1.163(4); B1–C3, 1.600(5); B2–C5, 1.540(5); C3–N3, 1.300(4); C3–C4, 1.534(5); C5–N4, 1.338(4); C5–C6, 1.545(5); N1–Cu1, 1.832(3); Cu1–C7, 1.886(4); N2–Cu2, 1.837(3); Cu2–C8, 1.884(4); B1–C1–N1, 172.7(4); B2–C2–N2, 171.6(4); C1–N1–Cu1, 178.1(3); C2–N2–Cu2, 168.7(3); N1–Cu1–C7, 175.38(15); N2–Cu2–C8, 173.88(14); rechts: Molekülstruktur von **51** im Festkörper. Aufgrund der zu geringen Qualität der Daten dient diese Molekülstruktur im Festkörper lediglich als Konnektivitätsbeweis.

Die erhaltenen Bindungsparameter der Molekülstruktur des Bisaddukts **50** im Festkörper sind, wie auch im Falle der Gruppe 13-Verbindungen, vergleichbar mit denen des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**). Aufgrund des sterischen Anspruches der Pentafluorophenylsubstituenten stehen die cAAC-Liganden orthogonal zueinander. Mithilfe quantenchemischer DFT/GIAO-Berechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau konnten die gefundenen ¹¹B-NMR-Resonanzen den jeweiligen Strukturen zugeordnet werden. Die ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 32.3$ und 14.5 ppm können so dem Bisaddukt **50** (ber.: $\delta(^{11}\text{B}) = 35.7, 10.7$ ppm) die übrigen ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 27.4$ und 3.7 ppm dem ^{Me}Dicyanodiboren-Kupfer- π -Bisaddukt-Komplex **51** (ber.: $\delta(^{11}\text{B}) = 28.5, 1.6$ ppm) zugeordnet werden. Da bei dieser Reaktion die aufgeführten Konstitutionsisomere gefunden wurden, ist die Bildung eines Monoaddukts bzw. eines Kupfer- π -Komplexes bei der Verwendung von einem Äquivalent Kupferpentafluorophenyl nicht gänzlich auszuschließen.

Diese These wurde anhand der Reaktionen von **C** mit drei Äquivalenten sowie einem Überschuss an Kupferpentafluorophenyl näher untersucht. Bei der Verwendung von drei Äquivalenten wurde eine orange-rote Reaktionslösung mit ¹¹B-NMR-Signalen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 22.1$ und 6.6 ppm beobachtet. Bei der Reaktion des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) mit einem Überschuss an Kupferpentafluorophenyl konnte eine orange-gelbe Lösung mit ¹¹B-NMR-Signalen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 22.8$ und 6.1 ppm beobachtet werden, was auf eine analoge Verbindung hindeutet. Die in *Abbildung 78* dargestellte Molekülstruktur konnte durch Einkristalle

ermittelt werden, die bei der Umsetzung von **C** mit drei Äquivalenten Kupferpentafluorophenyl erhalten wurden.

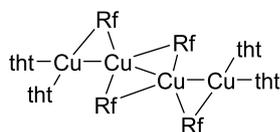


52

Abbildung 78: Molekülstruktur des ^{Me}Dicyanodiboren-Kupferkomplexes **52** (oben) im Festkörper und das $[(BCN)_2Cu_3]_2$ -Grundgerüst ohne Peripherie (unten). Die Einkristalle wurden durch Abdampfen des Lösungsmittels (Benzol) bei Raumtemperatur erhalten. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–B2, 1.633(6); B1–C1, 1.564(6); C1–N1, 1.150(5); B2–C2, 1.551(6); C2–N2, 1.153(5); B1–C3, 1.582(6); B2–C4, 1.605(6); N1–Cu1, 1.849(4); Cu1–C5, 1.894(4); N2–Cu2, 1.859(4); Cu2–C6, 1.974(5); B1–Cu3, 2.155(6); B2–Cu3, 2.186(5); Cu3–C7, 1.989(4); Cu2–Cu2', 2.349(3); Cu2–C6', 2.343(5); B1–C1–N1, 173.5(3); B2–C2–N2, 178.9(5); C1–N1–Cu1, 172.6(3); C2–N2–Cu2, 171.7(3); N1–Cu1–C5, 175.68(16); N2–Cu2–C6, 137.44(16); N2–Cu2–C6', 107.81(17); N2–Cu2–Cu2', 157.56(12), B1–Cu3–C7, 160.72(15); B1–Cu3–C7, 151.59(16).

Die Molekülstruktur von **52** im Festkörper zeigt, dass sowohl die B–B-Bindung als auch die CN-Fragmente des Dicyanodiborens durch ein Kupfermolekül adressiert werden. Der Vergleich der Bindungslängen von **50** und **52** mit dem Edukt **C** zeigt, dass die Koordination der Kupfermoleküle keinen nennenswerten Einfluss hat, weder auf die B–B- noch auf die C≡N-Bindungsabstände. Dies steht im Einklang mit den in Kapitel III.5.2 beschriebenen Beobachtungen die aufzeigten, dass die Bindungsparameter trotz unterschiedlicher Lewis-Säure-Base-Addukte kaum beeinflusst werden. Des Weiteren zeigt die erhaltene Festkörperstruktur von **52** eine Dimerisierung durch die Ausbildung eines $Cu(I)_2Ar_2$ -Clusters mit einer Cu–Cu-Bindungslänge von 2.349(3) Å und Cu–Ar-Bindungslängen von 2.343(5) Å und 1.974(5) Å. Ähnliche Cu(I)-Cluster wurden von den Arbeitsgruppen um Casares und Davies sowie von Zhang und Li beschrieben.^[227-229] Während bei den von Davies *et al.* erhaltenen Cu₄- und Cu₈-Clustern mit Cu–Cu-Bindungslängen von 2.690 Å bzw. 2.476(5) bis 2.824(6) Å von keiner

signifikanten Cu–Cu-Bindung, sondern von supramolekularen Wechselwirkungen im Kristallgitter gesprochen wird, handelt es sich bei den erhaltenen Verbindungen von *Casares et al.* und *Zhang* mit *Li et al.* gemäß den Autoren um Cu–Cu-Bindungen. Die Verbindung von *Casares et al.* ist in *Abbildung 79* vereinfacht dargestellt.^[227-229]



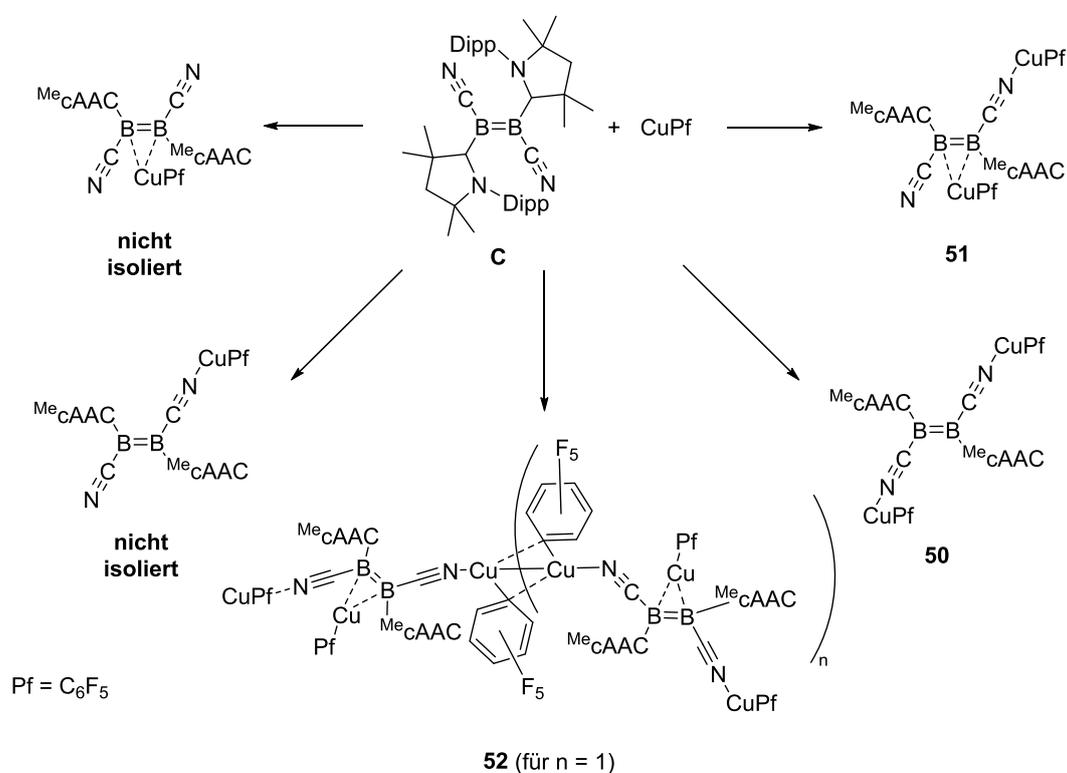
Rf = 3,5-Dichloro-2,4,6-trifluorophenyl
tht = Tetrahydrothiophen

Abbildung 79: Vereinfachte Darstellung des Cu(I)-Komplexes von *Casares et al.*^[227, 229]

Die Cu–Cu-Bindungslängen liegen im Komplex $[\text{CuRf}(\text{tht})]_4$ (Rf = 3,5-Dichloro-2,4,6-trifluorophenyl, tht = Tetrahydrothiophen) von *Casares et al.* bei 2.4443(9) Å und 2.4249(9) Å für die terminalen Cu–Cu-Bindungen und bei 2.5603(8) Å für die interne Cu–Cu-Bindung. Die Cu–Cu-Bindungslängen in der Verbindung von *Zhang* mit *Li et al.* liegen bei 2.585 Å für die terminalen und bei 2.437 Å für die interne Cu–Cu-Bindung. Da die Verbindung **52** einen deutlich kürzeren Cu–Cu-Atomabstand von 2.349(3) Å aufweist, kann auch hier von einer Cu–Cu-Bindung gesprochen werden. Die von *Casares et al.* dargestellte Verbindung weist zudem mit der verbrückenden Cu_2Rf_2 -Schmetterlingsstruktur noch ein weiteres vergleichbares Bindungsmotiv auf. Die Cu–Ar-Bindungslängen betragen hierbei 1.93 Å, 1.95 Å, 2.4 Å und 2.7 Å und liegen damit in einem ähnlichen Bereich wie die Cu–Ar-Atomabstände in **52**.^[227, 229]

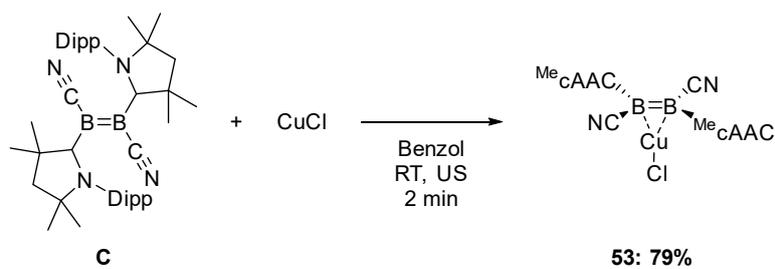
Da bei der Umsetzung des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) mit drei Äquivalenten und einem Überschuss an Kupferpentafluorophenyl nahezu identische ¹¹B-NMR-Signale detektiert wurden, besteht die Möglichkeit, dass die orangefarbene Reaktionslösung bei der Verwendung eines Überschusses an CuPf auf längere Ketten bzw. auf eine höhere Konzentration an Dimeren der Verbindung hindeutet. Die dunklere Reaktionslösung könnte zudem einen höheren Anteil an Monomeren enthalten. *Bis dato* war es nicht möglich, die verschiedenen Reaktionsprodukte voneinander zu trennen. Die erhaltenen Signale der Reaktionslösungen stehen jedoch im Einklang mit den auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau (DFT/GIAO-Analyse) berechneten ¹¹B-NMR-Signalen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 23.2$ und 5.4 ppm für die monomere Verbindung wie auch mit den berechneten ¹¹B-NMR-Signalen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 21.4$ und 3.9 ppm für die dimere Verbindung. Als generelles Problem stellte sich die Stabilität der Kupferkomplexe heraus. So werden durch die Aufreinigung und das

erneute Lösen der jeweiligen Ansätze/Kristalle höchstwahrscheinlich Kom- und Disproportionierungen sowie ungerichtete Zersetzungen der Verbindungen beobachtet. Diese Vermutungen konnten durch HRMS-Messungen bestätigt werden. Hierbei wurden zahlreiche Zersetzungsprodukte nachgewiesen, die nicht durch unmittelbare Fragmentierungsreaktionen während der Messung miteinander in Beziehung gebracht werden konnten. Für die Kom- und Disproportionierungen und die Zersetzung ist sowohl das Lösungsmittel, der Lichteinfluss als auch die Temperatur irrelevant. Aus diesem Grund konnte keine der Verbindungen als Reinstoff isoliert und somit auch keinerlei Folgechemie untersucht werden. Die beschriebenen Reaktionen sind in *Schema 48* zusammengefasst.



Schema 48: Reaktion von *Me*Dicyanodiboren (**C**) mit Kupfer(I)pentafluorophenyl.

Neben Kupferpentafluorophenyl wurde auch Kupferchlorid verwendet. Unter Zugabe von einem Äquivalent bzw. zwei Äquivalenten Kupferchlorid zu einer Benzollösung von **C** konnten nach einer zweiminütigen Umsetzung im Ultraschallbad breite ¹¹B-NMR-Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 17.8$ und 6.0 ppm der erhaltenen orange-braunen Reaktionslösung beobachtet werden (*Schema 49*).



Schema 49: Reaktion von ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) mit Kupfer(I)chlorid.

Obwohl sich das Produkt als sehr photo- und thermosensitiv herausstellte, konnte es in einer Ausbeute von 79% als goldgelber Feststoff erhalten werden und röntgenkristallographisch, massenspektrometrisch sowie schwingungs- und UV/Vis-spektroskopisch charakterisiert werden. Interessanterweise zeigt **53** eine Photolumineszenz unter UV-Licht. Eine längere Lagerung als Feststoff oder in Lösung und eine einhergehende Untersuchung der photochemischen Eigenschaften sowie eine Elementaranalyse sind jedoch nicht möglich.

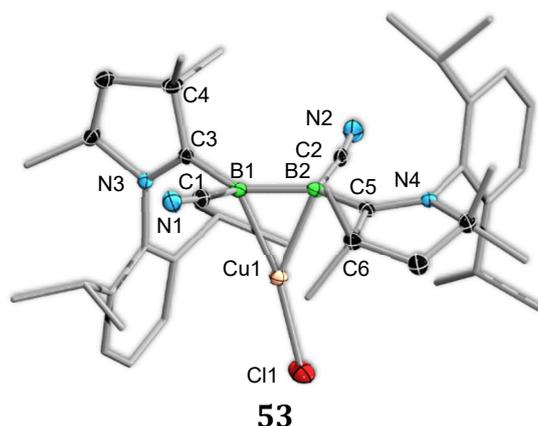


Abbildung 80: Molekülstruktur des side-on ^{Me}Dicyanodiboren-Kupferchlorid- π -Komplexes **53** im Festkörper. Die Einkristalle wurden durch Abdampfen des Lösungsmittels (Benzol) bei Raumtemperatur erhalten. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–B2, 1.643(4); B1–C3, 1.617(4); B2–C5, 1.595(4); Cu1–B1, 2.169(3); Cu1–B2, 2.115(3); B1–B2–Cu1, 69.19(14); B2–Cu1–B1, 45.10(10); Cu1–B1–B2, 65.71(13); Cl1–Cu1–B1, 168.86(7); Cl1–Cu1–B2, 144.35(8).

Wie die Molekülstruktur von **53** im Festkörper zeigt, handelt es sich nicht um ein Lewis-Säure-Base-Addukt, sondern um einen π -Komplex. Die B–B-Bindung von **53** weist durch die π -Koordination eines Kupferchlorids mit einer Länge von 1.614(3) Å eine geringfügig geweitete Bindung auf als die des Edukts (1.643(4) Å). Des Weiteren stehen die cAAC-Liganden, wie auch im ^{Me}Dicyanodiboren (**C**), orthogonal zueinander. Dies steht im Einklang mit den zwei experimentell erhaltenen ¹¹B-NMR-Signalen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 17.8$ und 6.0 ppm. Eine Überprüfung mit quantenchemischen DFT/GIAO-Berechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau ($\delta(^{11}\text{B}) = 17.7$ und 4.6 ppm) zeigt, dass die theoretischen mit den experimentellen Daten gut übereinstimmen.

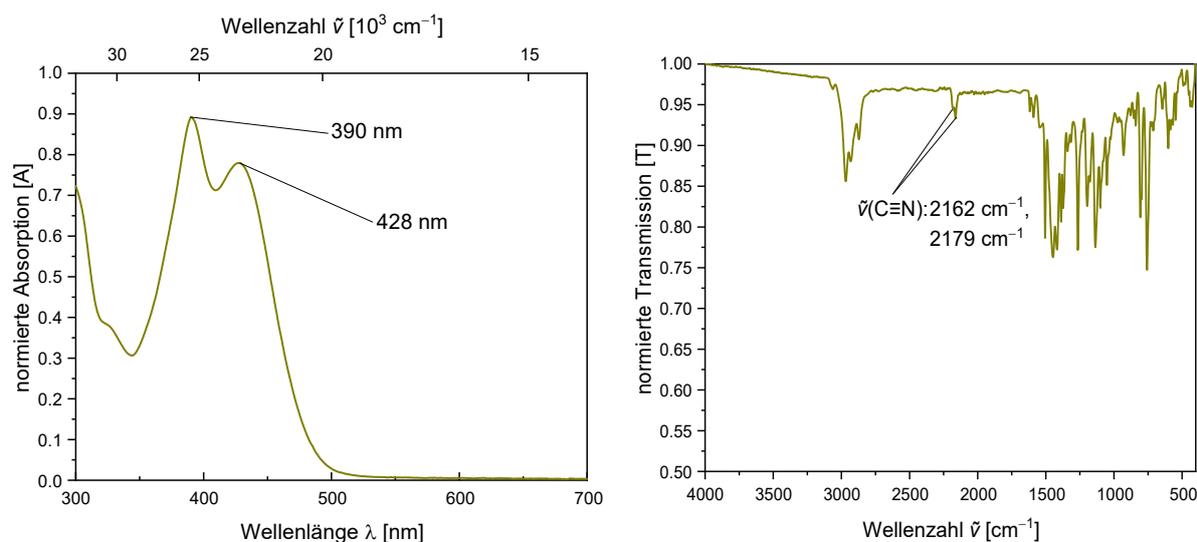
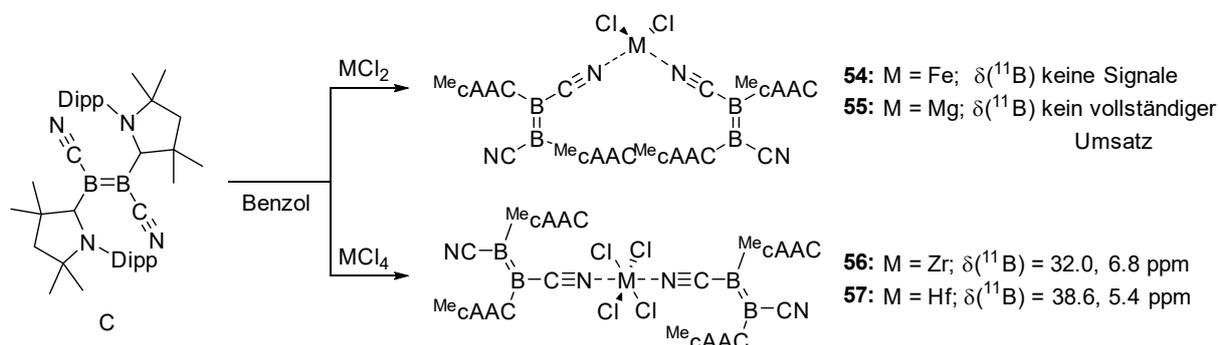


Abbildung 81: links: Normiertes UV/Vis-Spektrum des CuCl- π -Komplexes **53** in Benzol. Aufgetragen ist die Absorption A gegenüber der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in inversen Zentimetern bzw. gegenüber der Wellenlänge λ in Nanometern; **rechts:** Normiertes Infrarotspektrum der Verbindung **53** mit Zuordnung der charakteristischen C \equiv N-Schwingungsbanden. Aufgetragen ist die Transmission T gegenüber der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in inversen Zentimetern.

Eine *side-on* Koordination eines Diborens an Kupferchlorid wurde in *Kapitel III.5.3* bereits erörtert. Bei der hierbei erhaltenen Verbindung [IME₂B₂Dur₂]CuCl handelt es sich um eine symmetrische Verbindung. Die B–B-Bindung im Komplex [IME₂B₂Dur₂]CuCl liegt mit 1.633(5) Å, wie auch die von **53**, im Bereich einer Doppelbindung. Im UV/Vis-Spektrum der Verbindung **53** in Benzol sind Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von $\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$ und 428 nm zu beobachten. Diese liegen in einem vergleichbaren Bereich mit den Parametern der von *Braunschweig et al.* erhaltenen Verbindung ($\lambda_{\text{max}} = 417 \text{ nm}$ in Toluol) und erklären die goldgelbe Farbe in Lösung.^[222] Im Infrarotspektrum können für eine $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$ -Valenzschwingung charakteristische Schwingungen (2162 cm^{-1} , 2179 cm^{-1}) gefunden werden, welche, analog zu den Bindungslängen, nur geringfügig von denen des Edukts abweichen ($\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$: 2126 cm^{-1} , 2148 cm^{-1}).

Bei der Verwendung von Ag(I)Cl und Au(I)Cl konnte, analog der Reaktion mit Cu(I)Cl, ein Farbwechsel nach Goldgelb beobachtet werden. Allerdings konnte jedoch nach wenigen Minuten die Bildung von Metallspiegeln beobachtet werden, was bedeutet, dass sich die entstandenen Produkte innerhalb kürzester Zeit zersetzen.

5.3.3 Reaktionen mit Erdalkali- und Übergangsmetallchloriden



Schema 50: Übersichtsschema für die Reaktivität von **C** gegenüber Erdalkalimetall- und Übergangsmetallchloriden.

Um die Reaktivität gegenüber Eisenverbindungen zu untersuchen, wurde sowohl Eisen(III)- als auch Eisen(II)chlorid verwendet. Bei der Umsetzung von **C** mit FeCl_3 kam es zu einem direkten Farbwechsel der Reaktionslösung von Dunkelviolett nach Rot. Im ^{11}B -NMR-Spektrum konnte kein Signal detektiert werden, was auf das Vorhandensein von paramagnetischen Verbindungen hindeutet. *Bis dato* konnte jedoch kein Produkt isoliert werden. Bei der Reaktion mit FeCl_2 kam es zu analogen Beobachtungen (*Schema 50*). Durch das Waschen des in Pentan unlöslichen roten Feststoffes, anschließender Extraktion mit Benzol und Abdampfen des Lösungsmittels konnten rote Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 82*).

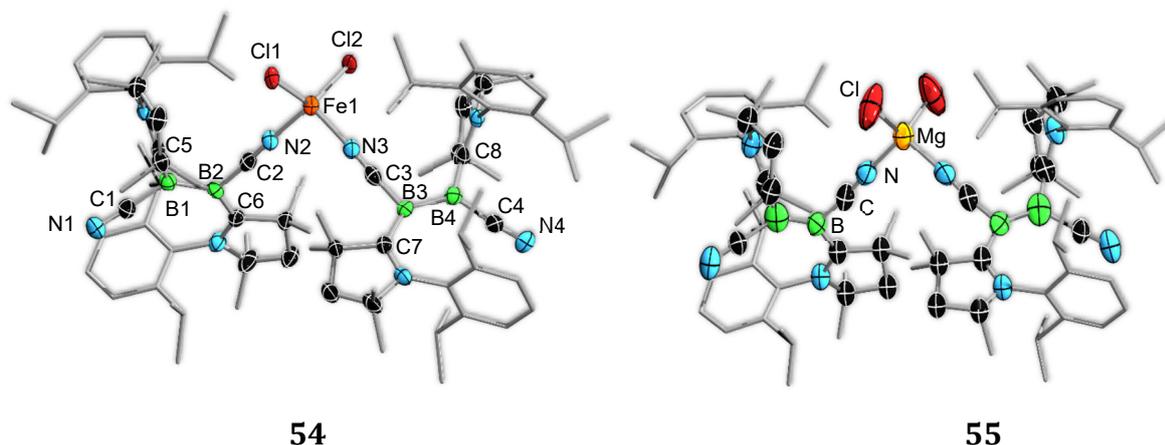


Abbildung 82: links: Molekülstruktur des Eisen(II)chlorid-verbrückten $^{\text{Me}}$ Dicyanodiborene-Dimers **54** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$): B1–B2, 1.618(8); B1–C1, 1.546(7); C1–N1, 1.153(6); B2–C2, 1.554(8); C2–N2, 1.160(6); B1–C5, 1.605(8); B2–C6, 1.527(7); N2–Fe1, 2.006(5); N3–Fe1, 2.006(5); B1–C1–N1, 171.5(6); B2–C2–N2, 175.7(5); C2–N2–Fe1, 177.3(4); N2–Fe1–N3, 102.6(3); **rechts:** Molekülstruktur des Magnesium(II)chlorid-verbrückten $^{\text{Me}}$ Dicyanodiborene-Dimers **55** im Festkörper. Die Qualität der erhaltenen Daten ist für eine Diskussion der Bindungsparameter zu gering, weshalb die Molekülstruktur im Festkörper lediglich als Konnektivitätsbeweis dient.

Die erhaltenen Daten der Molekülstruktur von **54** im Festkörper zeigen, dass bei der Reaktion erneut über die Isonitrileinheiten Lewis-Säure-Base-Addukte gebildet wurden (*Abbildung 82, links*). Während bei der Reaktion von **C** mit Indiumtrichlorid eine lineare Anordnung von zwei ^{Me}Dicyanodiboreneinheiten im Dimer, wie auch im Koordinationspolymer, beobachtet wurde (*Abbildung 74*), liegt hier eine gewinkelte dimere Struktur vor. Das Eisen(II)atom ist in der Lage, zwei Isonitrilgruppen zu binden, wodurch ein 16-Valenzelektronenkomplex mit tetraedrischer Koordinationssphäre ausgebildet wird. Durch diese tetraedrische Koordination des Eisen(II) handelt es sich um eine paramagnetische Verbindung, was das Fehlen jeglicher ¹¹B-NMR-Signale erklärt. Eine analog durchgeführte Reaktion mit Magnesium(II)chlorid in einem Benzol/THF-Gemisch konnte nach der Analyse des entstandenen Produkts mittels Röntgenstrukturanalyse aufzeigen, dass sich eine vergleichbare Verbindung bildet. Die erhaltenen Daten der in *Abbildung 82* rechts dargestellten Struktur dienen aufgrund der geringen Qualität der erhaltenen Daten jedoch nur als Konnektivitätsbeweis.

Neben den beschriebenen Metall- und -trichloriden wurde auch die Reaktivität des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) gegenüber Metalltetrachloriden untersucht. Hierzu wurde einer Lösung von **C** in Benzol ein Äquivalent Zirkonium(IV)chlorid bzw. Hafnium(IV)chlorid zugegeben (*Schema 50*). Die Reaktion mit Zirkonium(IV)-chlorid führte innerhalb von zehn Minuten zu einem Farbwechsel von Dunkelviolett zu Magenta. Ein vollständiger Umsatz des Edukts konnte nach drei Tagen bei Raumtemperatur beobachtet werden. Durch Kristallisation aus einer gesättigten Benzollösung konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 83, links*). Die Reaktionslösung mit Hafnium(IV)chlorid färbte sich nach Zugabe des Übergangsmetallchlorids Orange-Braun. Wie beim Zirkonium(IV)chlorid, konnte auch bei dieser Reaktion erst nach drei Tagen bei Raumtemperatur der vollständige Umsatz des Edukts beobachtet werden. Da das erhaltene Rohprodukt eine mäßige Löslichkeit in Benzol zeigte, wurde es in Dichlormethan aufgenommen und bei -30 °C gelagert. Durch Abdampfen des Dichlormethans bei -30 °C konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgendiffraktometrisch untersucht werden konnten. Die erhaltenen Daten können aufgrund der zu geringen Qualität nicht für eine Diskussion der Bindungsparameter verwendet werden, dienen aber als Konnektivitätsbeweis (*Abbildung 83, rechts*).

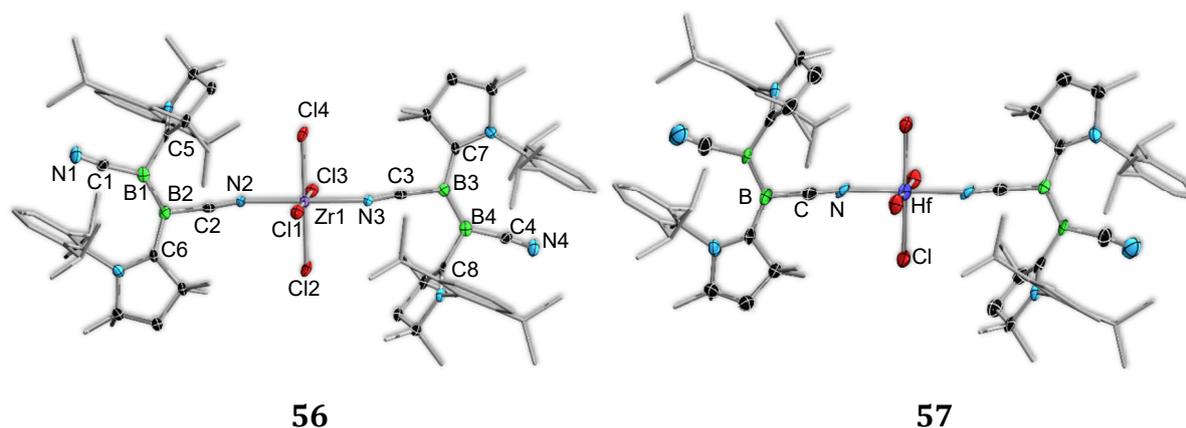


Abbildung 83: links: Molekülstruktur des Zirkonium(IV)chlorid-verbrückten ^{Me}Dicyanodiboren-Dimers **56** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–B2, 1.577(14); B1–C1, 1.559(12); C1–N1, 1.145(10); B2–C2, 1.551(12); C2–N2, 1.158(9); B1–C5, 1.620(13); B2–C6, 1.545(13); N2–Zr1, 2.227(6); B1–C1–N1, 170.7(10); B2–C2–N2, 175.5(9); C2–N2–Zr1, 164.5(6); N2–Zr1–N3, 180.0; **rechts:** Molekülstruktur des Hafnium(VI)chlorid-verbrückten ^{Me}Dicyanodiboren-Dimers **57** im Festkörper. Die Qualität der erhaltenen Daten ist für eine Diskussion der Bindungsparameter zu gering, weshalb die Molekülstruktur im Festkörper lediglich als Konnektivitätsbeweis dient.

Die in *Abbildung 83* gezeigten Festkörperstrukturen lassen erkennen, dass, wie bei den in *Kapitel III.5.3.3* beschriebenen Produkten, ein metallverbrücktes ^{Me}Dicyanodiboren-Dimer gebildet wird. Durch die Ausbildung einer oktaedrischen Koordinationssphäre der Metallzentralatome kommt es zu einer linearen Anordnung der Nitrileinheiten pro ^{Me}Dicyanodiboren. Wie in den zuvor beschriebenen Strukturen stehen auch in diesen Verbindungen die cAAC-Liganden aufgrund des sterischen Anspruchs orthogonal zueinander. Die erhaltenen ¹¹B-NMR-Signale stimmen mit chemischen Verschiebungen von $\delta(^{11}\text{B}) = 32.0$ und 6.8 ppm für die Zirkoniumverbindung **56** bzw. $\delta(^{11}\text{B}) = 38.6$ und 5.4 ppm für die Hafniumverbindung **57** mit den strukturellen sowie den theoretischen Befunden (**56** ber.: $\delta(^{11}\text{B}) = 43.9, 1.6$ ppm; **57** ber.: $\delta(^{11}\text{B}) = 43.1, 2.0$ ppm) überein. Die quantenchemischen DFT/GIAO-Berechnungen wurden auf B3LYP/Def2-SVP- (B, H, C, N, Cl) bzw. LANL2DZ- (Hf, Zr) Niveau durchgeführt.

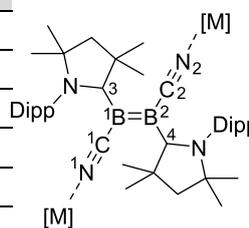
Die Metalltetrachloride wurden aufgrund der erhaltenen Molekülstrukturen in einem Verhältnis von 2 : 1 mit **C** umgesetzt. Während die Reaktion mit zwei Äquivalenten des Zirkonium(IV)chlorids vollständig ablief, musste der Reaktion mit Hafnium(IV)chlorid weiteres Metallchlorid zugegeben werden, um einen vollständigen Umsatz zu erhalten. Dies führte jedoch zu Problemen in der Aufreinigung, da das überschüssige Hafnium(IV)chlorid nicht vom Produkt getrennt werden konnte. Nichtsdestotrotz genügten die geringen Mengen an Einkristallen zur Aufnahme eines Infrarotspektrums. Die charakteristischen Eigenschaften der beschriebenen Verbindungen werden im folgenden Kapitel näher behandelt.

5.4 Zusammenfassender Vergleich der charakteristischen Eigenschaften ausgewählter Produkte

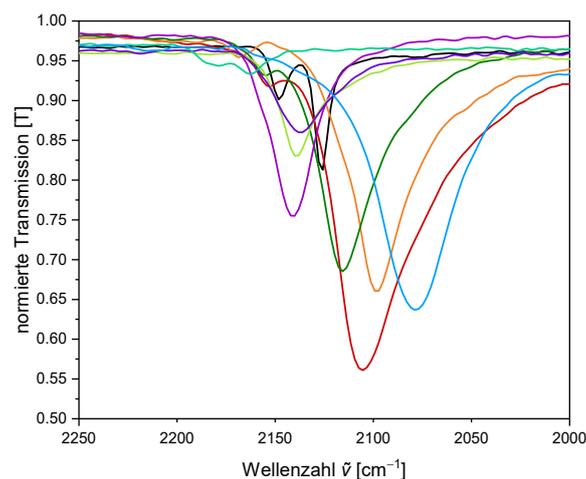
In diesem Kapitel sollen die charakteristischen Eigenschaften der ^{Me}Dicyanodiboren-Addukte mit den höheren Homologen der Gruppe 13 sowie den Übergangsmetallen näher erläutert werden. Hierzu sind die Bindungslängen von ausgewählten Kristallverbindungen der *Kapitel III.5.2* und *III.5.3* zum Vergleich untereinander und mit dem ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) in *Tabelle 7* zusammengefasst.

Tabelle 7: Zusammenfassung der Bindungsparameter von ausgewählten ^{Me}Dicyanodiboren-Addukten.

[M]	43 AlCl ₃	47 GaCl ₃	48 InCl ₃	56 ZrCl ₄	54 FeCl ₂	53 CuCl	C
B1-B2 [Å]	1.615(7)	1.56(3)	1.588(13)	1.577(14)	1.618(8)	1.643(4)	1.614(3)
B2-C2 [Å]	1.538(7)	1.512(15)	1.531(12)	1.559(12)	1.546(7)	1.569(4)	1.551(3)
C2-N2 [Å]	1.153(6)	1.161(12)	1.155(9)	1.145(10)	1.153(6)	1.154(3)	1.154(2)
B2-C4 [Å]	1.593(7)	1.600(14)	1.602(11)	1.620(13)	1.605(8)	1.595(4)	1.595(3)
B1-C1 [Å]	1.531(7)	1.512(15)	1.510(11)	1.551(12)	1.554(8)	1.570(4)	1.574(3)
C1-N1 [Å]	1.173(5)	1.161(12)	1.154(9)	1.158(9)	1.160(6)	1.151(4)	1.159(2)
B1-C3 [Å]	1.538(7)	1.600(14)	1.561(11)	1.545(13)	1.527(7)	1.617(4)	1.530(3)



Es zeigt sich, dass sowohl die Art der Koordination als auch die Anzahl der Metallfragmente keinen erheblichen Einfluss auf die Bindungslängen der ^{Me}Dicyanodiboreneinheiten ausübt. Die B-B-Bindungslängen weichen maximal 0.083 Å, die Nitrilbindungen maximal 0.09 Å, die B-CN-Bindungen maximal 0.064 Å und die B-C_{Carben}-Bindungen maximal 0.093 Å voneinander ab. Um diesen geringen Einfluss der Metallfragmente näher zu untersuchen, wurden von ausgewählten Verbindungen Infrarotspektren aufgenommen. Die relevanten Schwingungen sind in *Abbildung 84* zusammengefasst. Hierbei muss angemerkt werden, dass die relevanten Schwingungen zwar detektiert werden konnten, sie jedoch mitunter nur sehr schwach vorlagen.



	C	43 AlCl ₃	44 AlBr ₃	47 GaCl ₃	54 FeCl ₂	FeCl₃	55 MgCl ₂	57 HfCl ₄	53 CuCl
$\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$ [cm ⁻¹]	2126 2148	2098 2168	2105 2153	2115 2155	2139 2202	2137 2192	2140 2158	2079 2160	2162 2179

Abbildung 84: Ausschnitt der aufgenommenen normierten Infrarotspektren der Additionsprodukte von ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) mit metallischen Lewis-Säuren sowie des Edukts **C**. In der Tabelle sind die charakteristischen Schwingungsbanden für $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$ in inversen Zentimetern angegeben und mit dem Farbcode der jeweiligen Reaktionen zugeordnet.

Die aufgenommenen Infrarotspektren sowie der Vergleich der $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$ -Valenzschwingungen untermauern die oben aufgeführte These. Die jeweiligen Valenzschwingungen unterscheiden sich nicht maßgeblich voneinander und lassen daher auf ein intaktes ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) schließen. Diese Befunde wurden durch quantenchemische Berechnungen auf B3LYP/Def2-SVP- (B, H, C, N, Cl, Cu) bzw. LANL2DZ- (Al, Ga, Fe, Hf) Niveau bestätigt. Wie in *Abbildung 85* zu sehen, ist die Elektronendichte des HOMOs der jeweiligen Verbindungen größtenteils über die B=B-Bindung und, wenn vorhanden, dass in der Ebene liegende cAAC-Kohlenstoffatom verteilt. Einzig die Elektronendichte der CuCl-Verbindung wird über die B=B-Cu-Bindung hinaus delokalisiert, was die minimale Bindungsaufweitung erklären könnte. Die erhaltenen Daten lassen daher vermuten, dass die Farbgebung der jeweiligen Verbindungen größtenteils auf das Metallatom zurückzuführen ist.

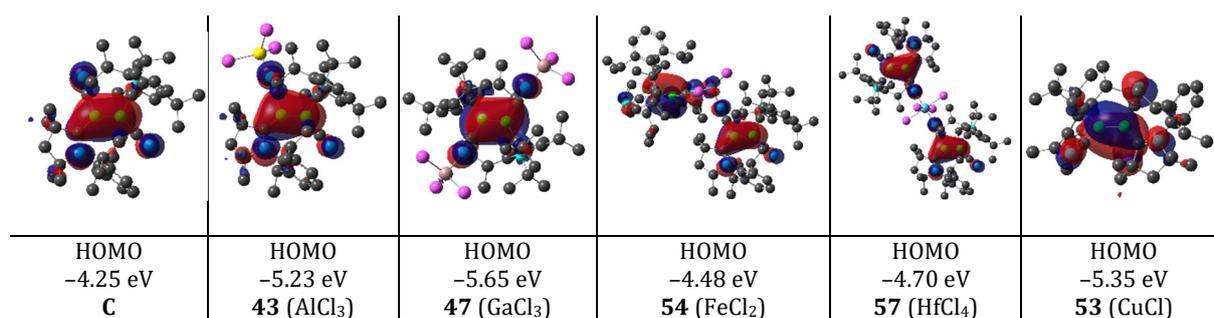
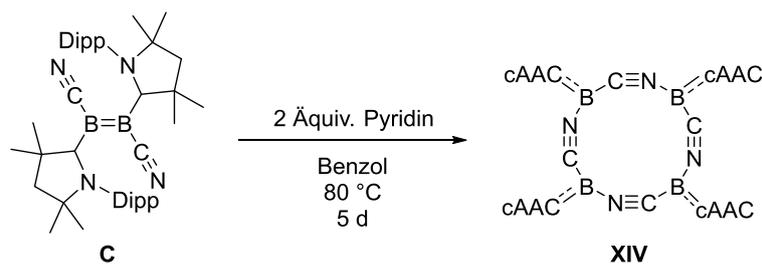


Abbildung 85: Gestalt und relative elektronische Lage der HOMOs des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) sowie dessen Produkte mit AlCl₃, GaCl₃, FeCl₂, HfCl₄ und CuCl.

6 Reaktivität gegenüber ausgewählten Lewis-Basen

Während die Reaktivität von Diborinen und dem Diboracumulen gegenüber Lewis-Basen literaturbekannt ist und in *Kapitel III.2* beschrieben wurde, lassen sich in der Literatur *bis dato* keine Beispiele für das Verhalten von Diborenen gegenüber Lewis-basischen Verbindungen wie Phosphanen, cAACs, NHCs und Pyridin finden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte bereits am Beispiel der Isonitrile gezeigt werden, dass das ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) mit sterisch wenig anspruchsvollen Lewis-Basen reagiert (*Kapitel III.2.3*). Auf diesen Ergebnissen aufbauend wurde das ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) mit weiteren Lewis-Basen, wie beispielsweise cyclischen Carbenen und Phosphanen, umgesetzt. Die verwendeten Lewis-Basen PMe₃, cAAC sowie die NHCs IDipp und *i*Pr zeigten jedoch keinerlei Reaktivität bei der Umsetzung mit **C**, was vermutlich auf eine kinetische Hemmung zurückzuführen ist. Die Verwendung der sterisch anspruchsloseren, kleinsten NHCs IMe und IMe^{Me} sowie die Verwendung von Pyridin führte dagegen zu definierten Produkten.

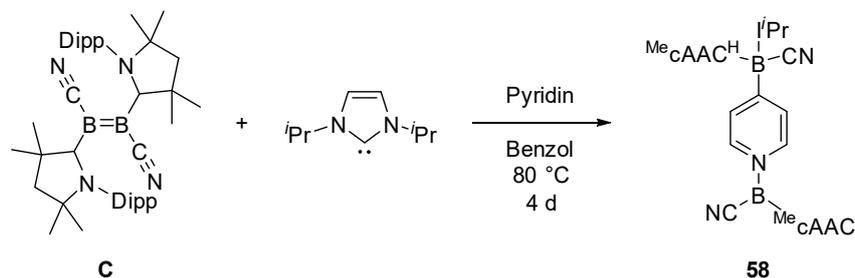
Die Umsetzung von **C** mit Pyridin führte innerhalb von fünf Tagen bei 80 °C zu einer rot-braunen Lösung. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnte ein breites Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = -4.4$ ppm beobachtet werden. Die Isolation des entstandenen Produktes durch Kristallisation aus Benzol zeigt, dass es sich bei der Verbindung um das durch *Dr. Dominic Auerhammer* dargestellte, tetramere Cyanoborylen **XIV** handelt (*Schema 51*). Das gefundene ¹¹B-NMR-Signal stimmt mit dem in der Literatur beschriebenen Wert überein.^[215]



Schema 51: Reaktion des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) mit Pyridin.

Im Verlauf der Reaktion wurde vor der vollständigen Bildung des tetrameren Cyanoborylens **XIV** ein intermediäres ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 8.6$ ppm beobachtet. Dieses NMR-Signal könnte das kurzlebige Monocyanoborylen-Pyridin-Addukt darstellen. Da dieses bei der Reaktion nicht isoliert werden konnte, sollte das entstehende Monocyanoborylen durch *i*Pr abgefangen werden. Wie zuvor beschrieben, kommt es bei der Reaktion von *i*Pr mit dem ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) zu keiner Umsetzung, daher wurde

zu einer Lösung dieser beiden Reagenzien Pyridin hinzugegeben und die Reaktionsmischung erneut für vier Tage auf 80 °C erhitzt (*Schema 52*).



Schema 52: Reaktion des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) mit *iPr* unter Zugabe von Pyridin.

Hierbei konnte ein Farbwechsel von Dunkelviolett zu Schwarz beobachtet werden. Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigte Signale mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 9.0$ und -16.6 ppm, was auf das Vorliegen eines trigonal koordinierten sowie eines sp^3 -hybridisierten Boratoms hindeutet. Das Signal des Tetramers bei $\delta(^{11}\text{B}) = -4.4$ ppm konnte in diesem Reaktionsgemisch nicht detektiert werden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels (Benzol) konnten Einkristalle gewonnen werden, welche für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 86*).

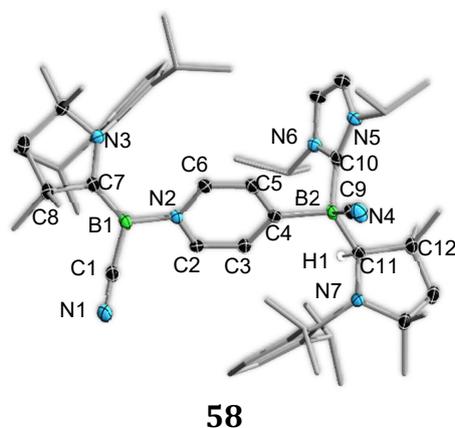


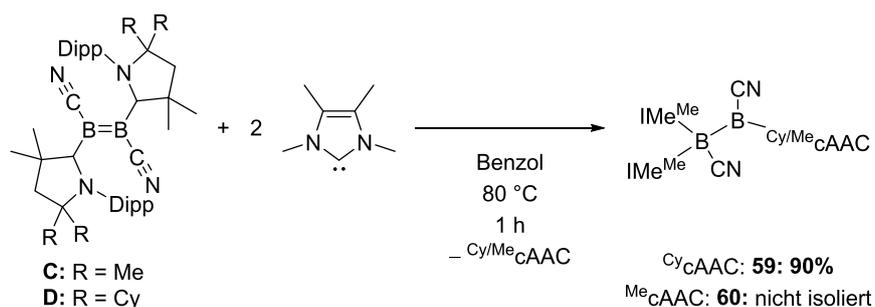
Abbildung 86: Molekülstruktur des abgefangenen Monocyano-borylens **58** im Festkörper. Wasserstoffatome außer H1 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å), -winkel und -torsionen (°): B1–C7, 1.462(4); C7–N3, 1.415(3); C7–C8, 1.541(3); B1–N2, 1.535(3); C2–N2, 1.356(3); C2–C3, 1.379(3); C3–C4, 1.394(4); C4–C5, 1.405(4); C5–C6, 1.378(3); C6–N2, 1.354(3); B2–C4, 1.659(4); B2–C9, 1.605(4); C9–N4, 1.146(3); B2–C10, 1.665(4); C10–N5, 1.370(3); C10–N6, 1.363(3); B2–C11, 1.660(4); C11–N7, 1.505(3); C11–C12, 1.577(3); C1–B1–N2, 110.8(2); C1–B1–C7, 123.6(2); N2–B1–C7, 125.6(2); C4–B2–C9, 102.4(2); C4–B2–C10, 110.2(2); C4–B2–C11, 117.0(2); C1–B1–N2–C2, 36.6(3).

Wie an der Molekülstruktur von **58** im Festkörper zu erkennen ist, war es möglich, das Pyridinaddukt des Monocyano-borylens mit *iPr* abzufangen. Es wird davon ausgegangen, dass es durch die Anwesenheit der stärkeren Lewis-Base *iPr* zunächst zu einem Ligandenaustausch kommt und dadurch das entsprechende cAAC/NHC-

Monocyanoborylen entsteht. Daraufhin substituiert dieses hochreaktive Molekül unter C-H-Aktivierung den Wasserstoff an einem Pyridin-stabilisierten Borylen in der *para*-Position des Pyridins, woraufhin **58** entsteht. Ein Vergleich der Bindungsabstände zeigt, dass der an B1-Atom gebundene cAAC-Ligand mit einem B1-C7-Atomabstand von 1.462(4) Å im Vergleich zu den an das B2-Atom gebundenen Liganden (*i*Pr: B2-C10, 1.665(4) Å; cAAC: B2-C11, 1.660(4) Å) eine stark verkürzte Bindungslänge aufweist. Dies deutet auf eine dative Wechselwirkung des Boratoms B1 mit dem cAAC-Liganden mit signifikanter π -Rückbindung hin. Die Bindungslänge von 1.462(4) Å für B1-C_{cAAC} ist zudem mit der B-C_{cAAC} Bindungslänge des tetrameren Cyanoborylens vergleichbar (1.470(2) Å). Des Weiteren ist die Pyridineinheit um etwa 37° aus der CN-cAAC-Bor-Ebene gedreht und über eine B-N-Bindung an das B1-Atom gebunden. Die B-N-Bindung von **58** ist hierbei im Vergleich zu der beschriebenen B-N-Bindung im Tetramer geweitet (**58**: 1.535(3) Å; Tetramer: 1.42(1) Å) und liegt im Bereich einer reinen B-N-Einfachbindung.^[215, 230]

Während das B1-Atom trigonal koordiniert vorliegt (Winkelsumme: $\Sigma_{B1} = 360.0(2)^\circ$), wird bei dem B2-Boratom eine tetraedrische Koordination beobachtet. Diese Befunde stimmen mit den im ¹¹B-NMR-Spektrum erhaltenen Signale überein. Demgegenüber zeigt das B2-Atom mit dem dativ gebundenen NHC-Carbenkohlenstoff eine weitaus schwächere π -Rückbindung auf als die B1-C_{cAAC}-Bindung. Die B2-C_{NHC}-Bindungslänge ist zudem mit 1.665(4) Å vergleichbar mit der kovalenten σ -B2-C_{cAAC}-Bindung (B1-C11, 1.660(4) Å). Dies deutet auf eine fast ausschließliche σ -Donor-Wechselwirkung zwischen dem B1-Atom und dem NHC hin.

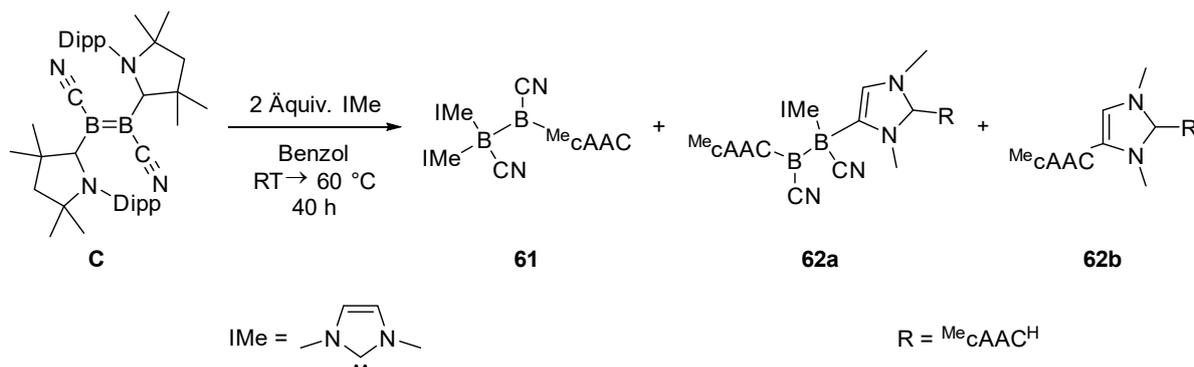
Eine analoge Reaktionsführung mit cAAC führte zu keiner Reaktion. Es wird davon ausgegangen, dass das cAAC durch seinen räumlichen Anspruch zu groß ist. Bei einer analogen Reaktion mit dem kleineren IMe^{Me} kam es zu einem vollständigen Umsatz der Dicyanodiborene **C** und **D**. Für **C** konnte eine braun-orangefarbene Lösung erhalten werden, bei der im ¹¹B-NMR-Spektrum Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta(^{11}\text{B}) = 0.4, -6.0, -15.9$ und -24.6 ppm beobachtet wurden.



Schema 53: Reaktion der ^{Cy/Me}Dicyanodiborene **D** und **C** mit IMe^{Me}.

Eine analoge Reaktionsführung in Abwesenheit von Pyridin führt zu gleichen Signalen im ¹¹B-NMR-Spektrum, was die Bildung einer **58** entsprechenden Verbindung ausschließt. Zudem zeigt die Umsetzung des ^{Cy}Dicyanodiborens (**D**) mit IMe^{Me} vergleichbare ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = -5.8$ und -24.9 ppm. Für beide Verbindungen konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren (*Schema 53, Abbildung 87*). Das Produkt **59** konnte zudem in einer Ausbeute von 90% als orange-gelber Feststoff erhalten und charakterisiert werden. Die NMR-Resonanzen der Protonen und der Kohlenstoffatome der IMe^{Me}-Substituenten fielen hierbei im ¹H-NMR- sowie im ¹³C-NMR-Spektrum zusammen, was auf eine ähnliche chemische Umgebung und eine freie Rotation der NHC-Liganden hindeutet.

Bei der Verwendung des im Rückgrat unsubstituierten NHCs IMe verläuft die Reaktion weniger selektiv. Im Laufe der Reaktion konnten in den aufgezeichneten ¹¹B-NMR-Spektren Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta(^{11}\text{B}) = 7.3, -2.2, -6.2, -15.6$ und -23.6 ppm beobachtet werden. Da die Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 7.3$ ppm bereits nach kurzer Reaktionsdauer detektiert wurde, jedoch nach einem Tag bei Raumtemperatur verschwand, liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um ein kurzlebiges IMe/cAAC-stabilisiertes Monocyanoborylen handelte. Die Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = -2.2$ und -15.6 ppm könnten für eine zu **58** vergleichbare Struktur sprechen, während die Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = -6.2$ und -23.6 ppm, die zum Ende der Reaktion als Hauptsignale beobachtet werden können, für eine zur IMe^{Me}-Verbindung **59** analoge Struktur sprechen. Durch mehrmalige Kristallisation der Reaktionsmischung konnten mittels Röntgenstrukturanalyse verschiedene Produkte nachgewiesen werden (*Schema 54*). Die Molekülstruktur des Hauptproduktes ist in *Abbildung 87* abgebildet.



Schema 54: Reaktion von ^{Me}Dicyanodiboren (**C**) mit IMe und durch R\u00f6ntgenstrukturanalyse nachgewiesene Produkte.

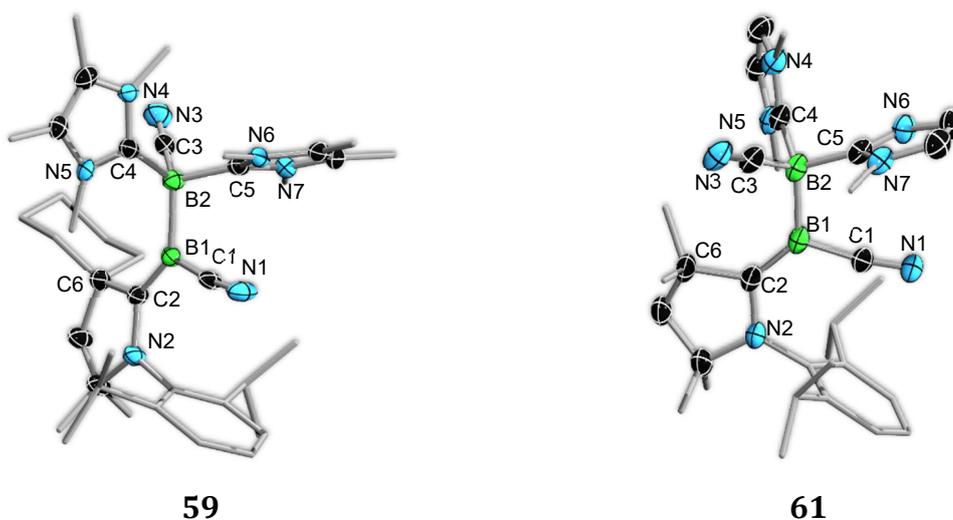


Abbildung 87: Molek\u00fclstrukturen der Mono-Basenaddukte von asymmetrischen ^{Me}Dicyanodiborenen **59** (links) und **61** (rechts) im Festk\u00f6rper. Ausgew\u00e4hlte Bindungsl\u00e4ngen (\u00c5), -winkel und -torsionen ($^\circ$): **links: 59:** B1–B2, 1.795(7); B1–C1, 1.547(7); B1–C2, 1.464(7); B2–C3, 1.588(7); B2–C4, 1.649(7); B2–C5, 1.612(7); C1–B1–C2, 120.5(4); C1–B1–B2, 106.5(4); C2–B1–B2, 132.8(4); C3–B2–C4, 101.9(4); C3–B2–C5, 105.0(4); C3–B2–B1, 117.7(4); C6–C2–B1–C1, $-176.2(5)$; **rechts: 61:** B1–B2, 1.776(3); B1–C1, 1.559(2); B1–C2, 1.468(3); B2–C3, 1.591(3); B2–C4, 1.651(2); B2–C5, 1.623(3); C1–B1–C2, 121.66(15); C1–B1–B2, 108.40(14); C2–B1–B2, 129.93(14); C3–B2–C4, 104.83(13); C3–B2–C5, 106.25(14); C3–B2–B1, 109.59(14).

Die Festk\u00f6rperstrukturen von **59** und **61** zeigen, dass w\u00e4hrend der Reaktion ein Ligandenaustausch eines cAAC- gegen einen NHC-Liganden sowie eine weitere NHC-Addition stattfand. Die Produkte lassen sich als Diborane(5) klassifizieren, k\u00f6nnen jedoch alternativ auch als Mono-Basenaddukte eines asymmetrischen Dicyanodiborens beschrieben werden. Eine vergleichbare desymmetrisierende Reaktion wurde von der Arbeitsgruppe Braunschweig beschrieben (siehe Kapitel III.2.2). Bei der Reaktion des ^{Me}Diboracumulens (**A**) mit einem \u00c4quivalent IMe^{Me} entsteht das Mono-Basenaddukt des ^{Me}Diboracumulens.^[147] Warum es, im Gegensatz zur Umsetzung des ^{Me}Diboracumulens (**A**), bei der Bildung von **60** und **61** zu einem NHC-cAAC-Austausch kommt, ist ungekl\u00e4rt. Aufgrund der vergleichbaren Bindungsparameter zwischen **59** und

61 wird im Folgenden stellvertretend nur Verbindung **59** näher beschrieben. Während das B1-Atom weiterhin als trigonal koordiniertes Boratom vorliegt (Winkelsumme: $\Sigma_{B1} = 359.8(2)^\circ$), kommt es beim B2-Atom aufgrund der zweifachen IMe^{Me} -Substitution zu einer Quaternisierung. Das ^{11}B -NMR-Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = -5.8$ ppm wurde dementsprechend dem trigonalen Bor zugeordnet, das bei $\delta(^{11}\text{B}) = -24.9$ ppm dem quartären. Die Zuordnung wurde mittels quantenchemischer Berechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau (DFT/GIAO-Analyse $\delta(^{11}\text{B}) = -1.5$ und -24.3 ppm) bestätigt. Wie auch beim Mono-Basenaddukt des $^{\text{Me}}$ Diboracumulens (**A**) ist die B–B-Bindung von **59** verglichen mit der des Edukts stark aufgeweitet (**59**: 1.795(7) Å; **C**: 1.614(3) Å). Der Vergleich der B–C_{Carben}-Bindungslängen zeigt, dass der cAAC-Ligand des trigonal koordinierten Boratoms mit einer signifikanten π -Rückbindung mit dem Bor wechselwirkt. Die B–C_{cAAC}-Bindungslänge beträgt hierbei 1.463(7) Å und liegt damit im Bereich derer des $^{\text{Me}}$ Diboracumulens (**A**) (B–C_{cAAC}: 1.458(2) Å und 1.459(2) Å). Im Vergleich dazu sind die B–C_{NHC}-Bindungslängen mit 1.612(7) Å und 1.649(7) Å aufgeweitet. Wie auch in der Verbindung **58** wird daher von einer ausschließlichen σ -Donor-Wechselwirkung der IMe^{Me} -Liganden mit dem Boratom ausgegangen. Durch die sp^3 -Hybridisierung des B2-Atoms wird der Doppelbindungscharakter der B–B-Bindung aufgehoben. Dies kann durch die in *Abbildung 88* illustrierten Molekülorbitale weiter verdeutlicht werden.

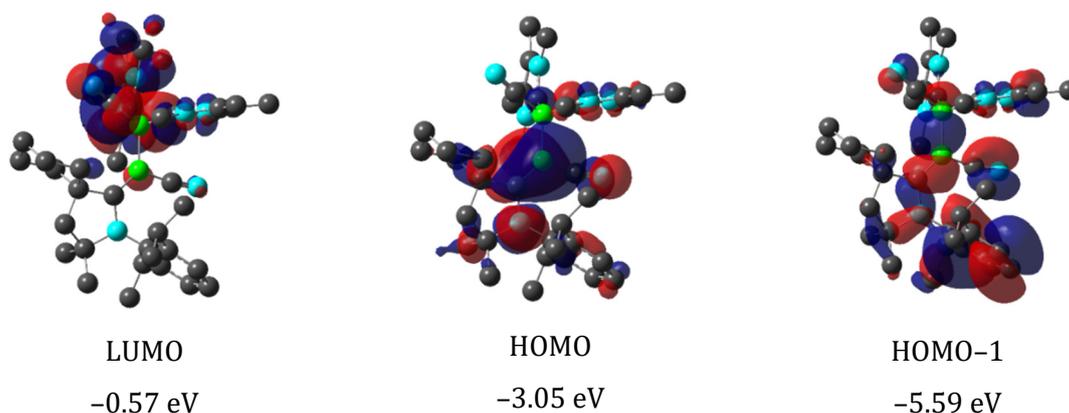


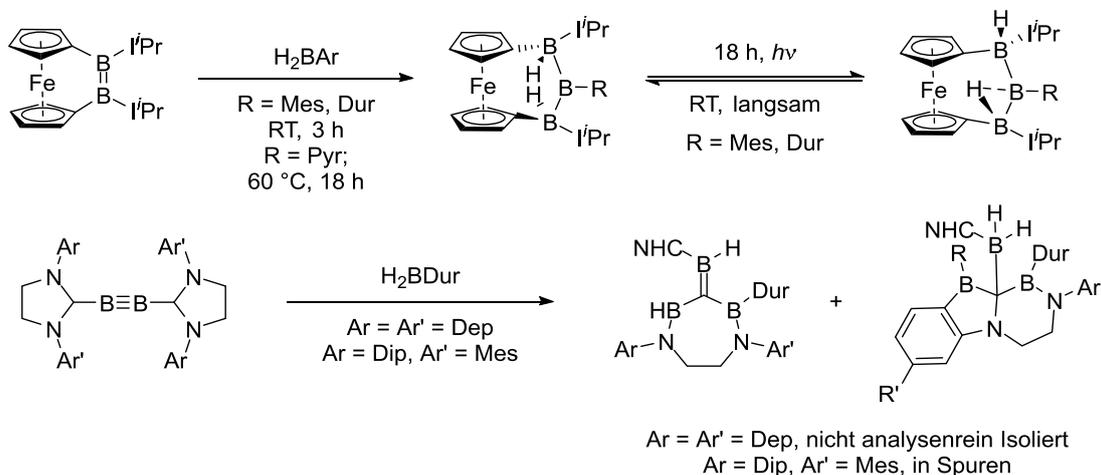
Abbildung 88: Ausgewählte Molekülorbitale der Verbindung **59** auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau mit entsprechenden Energien.

Es ist zu erkennen, dass das LUMO am tetraedrischen Boratom sowie an den daran bindenden NHC-Liganden zentriert ist. Das HOMO zeigt eine Delokalisation der π -Elektronendichte über die C_{cAAC}–B–CN-Atome. Für die B–B-Bindung können dagegen keine Orbitale mit π -Charakter beobachtet werden, was mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse ist die Beschreibung der Mono-Basenaddukte des Dicyanodiborens als Diborane(5) sinnvoller.

7 Reaktivität von Bor–Bor-Mehrfachbindungs-systemen gegenüber Boranen

Während im *Kapitel III.5.2.1* auf die Reaktivität von nitrilhaltigen Borverbindungen, unter anderem gegenüber Boranen, eingegangen wurde, soll dieses Kapitel die Reaktivität allgemeiner Bor–Bor-Mehrfachbindungssysteme behandeln.

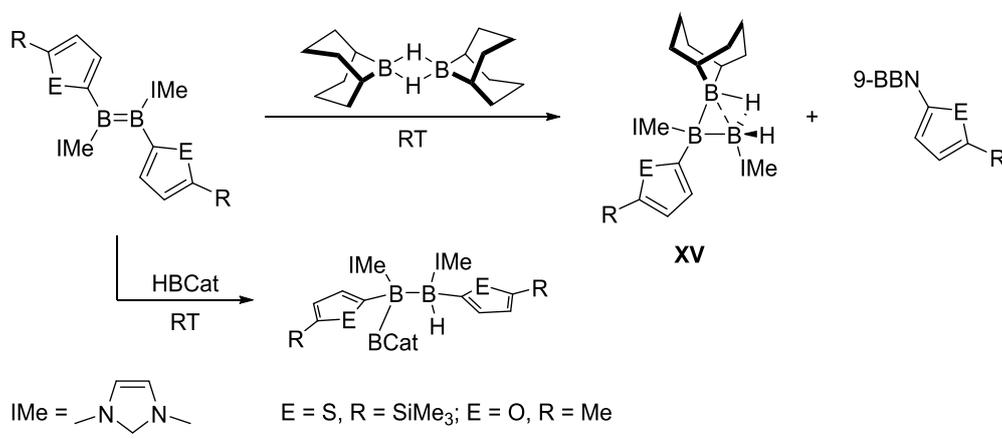
Im Jahr 2019 gelang *Braunschweig et al.* eine doppelte Hydroborierung eines *cis*-ständigen Ferrocenyldiborens durch die Reaktion mit Dihydroboranen (H_2BR ; R = Pyr ($N(CH_2)_4$), Mes, Dur). Es kam hierbei zu einer vollständigen B–B-Bindungsspaltung und der Ausbildung eines 1,3-*trans*-Dihydrotriborans (*Schema 54*). Aufbauend auf diesen Ergebnissen untersuchte *Dr. Tobias Brückner* im Rahmen seiner Dissertation die Reaktivität von Diborinen gegenüber Dihydroboranen. Nach Umsetzung der Diborine mit Durylboran konnte eine Farbveränderung von Rot nach Gelb beobachtet werden und die in *Schema 54* dargestellten Produkte identifiziert werden. Während es bei der Verwendung von Diborenen zu einer Insertion der Dihydroborane in die B–B-Bindung kam, wurde bei der Verwendung der Diborine die Insertion in die N–C_{NHC}-Bindung unter der Ausbildung von BN-Heterocyclen beobachtet.^[111, 231]



Schema 55: Literaturbekannte Reaktionen von Diborenen und Diborinen mit Dihydroboranen.^[111, 231]

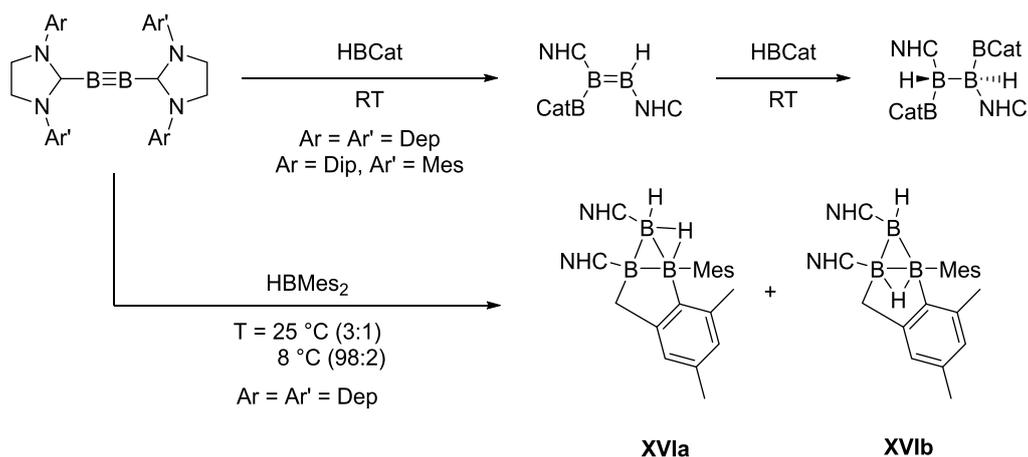
Die ersten Ergebnisse für Reaktivitäten von B–B-Mehrfachbindungssystemen gegenüber Monohydroboranen wurden im Jahre 2014 von der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* beschrieben. Durch die Reaktion von Diaryldiborenen mit 9-BBN (Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan)) kam es innerhalb von 72 Stunden bei Raumtemperatur über eine klassische Hydroborierung des Diborens mit anschließender B–B-Bindungsknüpfung unter Eliminierung eines Arylliganden zu einer Bildung eines B₃-Clusters (*Schema 56, XV*). Bei der Umsetzung von Diaryldiborenen mit Catecholboran

wurde stattdessen die Hydroborierung der Diborene zu Triboranen beobachtet (*Schema 56*). Durch den geringeren Elektronenmangel des HBCat im Vergleich zum 9-BBN kam es hier zu keiner weiteren B–B-Bindungsknüpfung.^[84, 232]



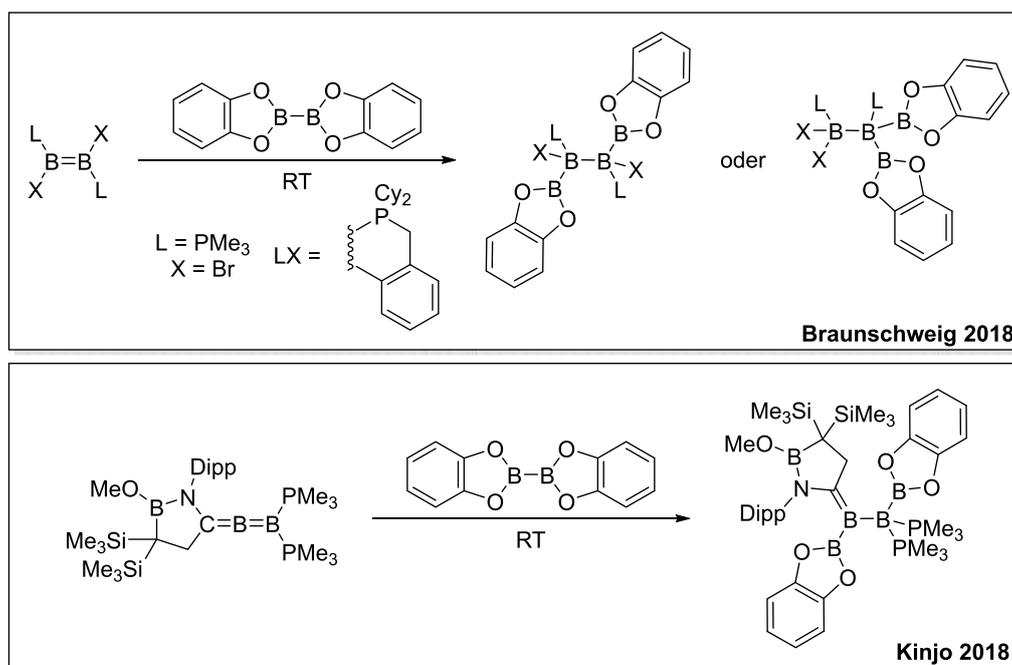
Schema 56: Literaturbekannte Reaktionen von Diborenen mit 9-BBN und HBCat.^[84, 232]

Ein analoges Reaktionsmuster mit HBCat wurde auch bei der Umsetzung mit Diborinen beobachtet. Während die Verwendung eines Äquivalents HBCat zu einem Triboran führte, kam es unter Zugabe eines weiteren Äquivalents Catecholboran zu einer zweiten Hydroborierung und somit zur Bildung von 2,3-Dihydrotetraboranen(8) (*Schema 57*). Im Rahmen seiner Dissertation beschrieb *Dr. Tobias Brückner* den Umsatz der abgebildeten Diborine mit 9-BBN, Pinacolboran, HBMe₂ und diversen weiteren Monohydroboranen, wobei aber lediglich HBMe₂ isolierbare Produkte lieferte. HBMe₂ reagiert hierbei mit dem Diborin in ähnlicher Weise wie das Diborene mit 9-BBN. Im Gegensatz zum Diborene kommt es bei der Umsetzung mit dem Diborin zur C–H-Aktivierung einer Methylgruppe eines Mesityls unter Bildung eines verbrückenden Arylliganden. Des Weiteren konnte hierbei eine temperaturabhängige Produktverteilung der in *Schema 57* abgebildeten Verbindungen **XVIa** und **XVIb** beobachtet werden. Die Verbindung **XVIa** stellt bei einer Reaktionstemperatur von 8 °C das Hauptprodukt dar (Verhältnis 97 : 3). Dieses Gleichgewicht kann durch Erhitzen auf 33 °C auf die Seite des Isomers **XVIb** verlagert werden (Verhältnis 1 : 6). Die Reaktion stellte sich als teilweise reversibel heraus, da ein gewisses Maß an Rückverschiebung durch Temperaturerniedrigung in Richtung des Isomers **XVIa**, und somit eine Wanderung der verbrückenden H-Atome, zu beobachten war.^[109, 111]



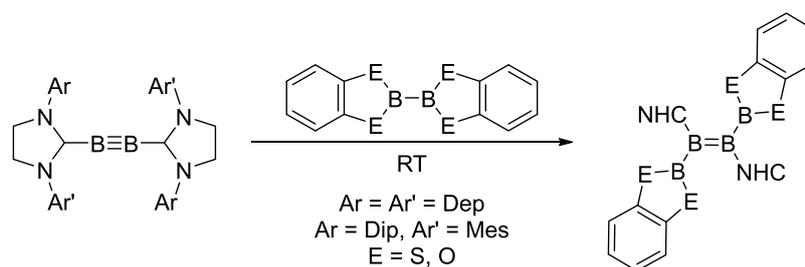
Scheme 57: Literaturbekannte Reaktion von Diborinen mit HBCat und HBMe₂.^[109, 111]

Die Reaktivität von B–B-Mehrfachbindungssystemen gegenüber Diboranen wurde von den Arbeitsgruppen *Braunschweig* und *Kinjo* im Jahr 2018 erstmals beschrieben. Bei der Umsetzung von B₂Cat₂ mit bicyclischen Diborenen und einem asymmetrischen Phosphan-stabilisierten Diboren konnte die Addition des Bis(catecholato)diborans und dessen B–B-Bindungsspaltung beobachtet werden. Bei den bicyclischen Vertretern kam es hierbei zur Ausbildung von B₄-Ketten. Das asymmetrische Diboren reagierte dagegen zu einem Triborylboran. *Kinjo et al.* konnten bei der Umsetzung eines Diboraallens mit Bis(catecholato)diboran ebenfalls die Bildung einer B₄-Kette beobachten (*Scheme 58*).^[233-234]



Scheme 58: Literaturbekannte Reaktivität von B–B-Doppelbindungssystemen gegenüber Diboranen(4).^[233-234]

Ein Jahr später konnte die Arbeitsgruppe um *Braunschweig* die Reaktivität von Diborinen mit Chalkogen-substituierten Diboranen(4) beschrieben. Auch hier konnten durch die Reaktion eines B-B-Mehrfachbindungssystems mit B_2Cat_2 sowie mit dessen Schwefelanalogon B_2SCat_2 B_4 -Ketten beobachtet werden. Aufgrund der höheren Bindungsordnung des eingesetzten Diborins handelt es sich bei den entstandenen Ketten um einfach ungesättigte B_4 -Ketten (*Schema 59*). *Dr. Tobias Brückner* konnte im Rahmen seiner Doktorarbeit bei der Verwendung von B_2Seg_2 (Seg = Thioethylenglykol) analoge Ergebnisse beobachten. Eine Umsetzung der Diborine mit Bis(pinakolato)diboran (B_2Pin_2) und B_2Eg_2 (Eg = Ethylenglykol) war nicht möglich [109, 111]



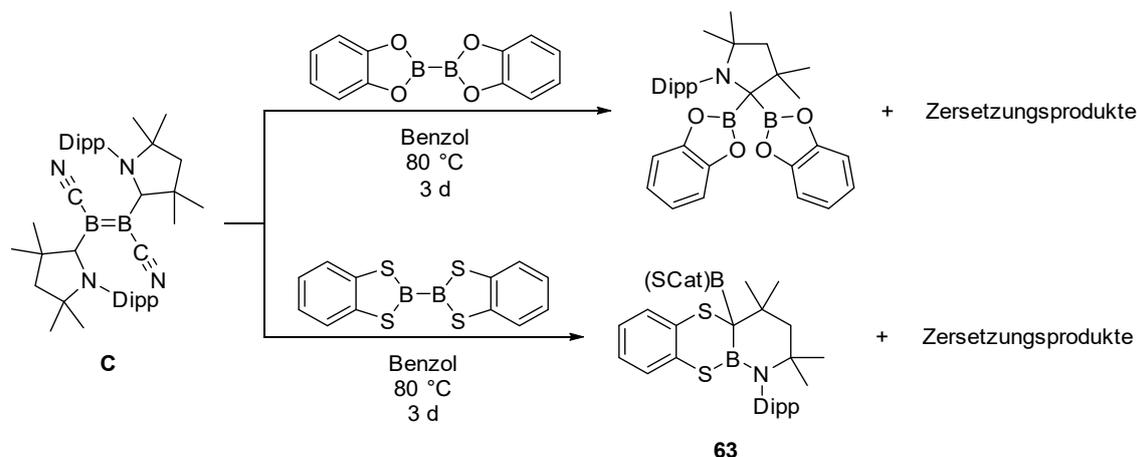
Schema 59: Literaturbekannte Reaktivität von Diborinen gegenüber Diboranen(4).^[109]

7.1 Reaktivität des ^{Me}Dicyanodiborens (C) gegenüber Diboranen(4)

Da bereits in *Kapitel III.5.2.1* auf die Reaktivität des ^{Me}Dicyanodiborens (C) gegenüber Boranen eingegangen wurde, beschäftigt sich dieses Kapitel hauptsächlich mit den Ergebnissen der Reaktionen des ^{Me}Diboracumulens (A) gegenüber Diboranen(4).

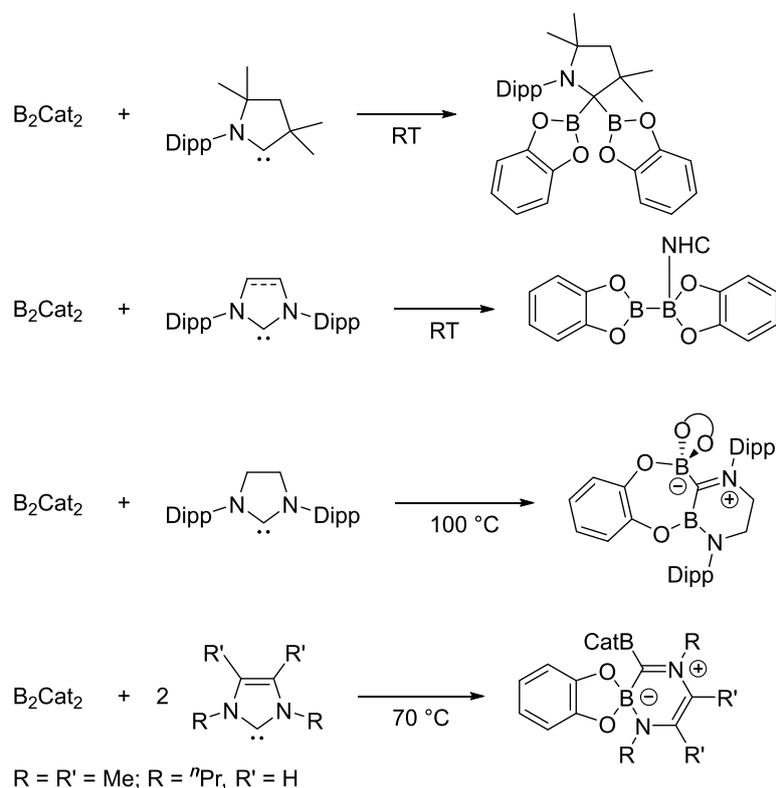
7.1.1 Reaktionen mit Diboranen(4)

Reaktivitätsstudien des ^{Me}Dicyanodiborens (C) gegenüber Hydroboranen des Typs HB(OR)₂ (Pinakolboran und Catecholboran) führten im Rahmen dieser Arbeit zu keiner Reaktion bzw. zu keinem isolierbaren Produkt. Des Weiteren wurde die Reaktivität von C gegenüber der Diborane(4) B₂Cat₂ und B₂SCat₂ untersucht. Unter Zugabe von insgesamt drei Äquivalenten Bis(catecholato)diboran(4) zu einer Lösung von C konnte nach einer Reaktionsdauer von drei Tagen bei 80 °C die vollständige Umsetzung des Borans bei $\delta(^{11}\text{B}) = 12.5$ ppm im ¹¹B-NMR-Spektrum beobachtet werden. Des Weiteren wurden Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 35.0, 31.3, -19.6, -22.9$ und -33.4 ppm detektiert. Durch die Röntgenkristallstrukturanalyse von erhaltenen Einkristallen konnte die Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 35.0$ ppm eindeutig der Verbindung ^{Me}cAAC(BCat)₂ zugeordnet werden. Diese wurde im Jahr 2017 von *Marder et al.* durch die Reaktion von ^{Me}cAAC mit Bis(catecholato)diboran(4) erhalten (*Schema 61*).^[220] Es wird davon ausgegangen, dass das Diboren C während der Reaktion von C mit B₂Cat₂ durch eine thermische Belastung in Anwesenheit von B₂Cat₂ zersetzt wird. Dies würde die Anzahl der hochfeldverschobenen Signale im negativen Bereich sowie die Abnahme des Eduktsignals bei $\delta = 12.5$ ppm im ¹¹B-NMR-Spektrum erklären.



Schema 60: Reaktion des ^{Me}Dicyanodiborens (C) mit Bis(catecholato)diboran(4) und Bis(thiocatecholato)diboran(4).

Die Reaktion mit B_2SCat_2 benötigte für die vollständige Umsetzung des $MeDicyanodiborens$ (**C**) 1.2 Äquivalente des Diborans(4). Nach insgesamt vier Tagen bei 80 °C konnten Signale bei $\delta(^{11}B) = 64.6, 54.9, 43.5, 11.1\text{ ppm}$ und diverse weitere Resonanzen im Bereich von -15 bis -33 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert werden. Nach Aufarbeitung konnten Einkristalle erhalten werden, welche mittels Röntgendiffraktometrie als Verbindung **63** identifiziert werden konnten. Durch quantenchemische Berechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau (DFT/GIAO) konnten die Resonanzen bei $\delta(^{11}B) = 64.6$ und 43.5 ppm der in *Schema 60* abgebildeten Verbindung **63** zugeordnet werden. Das Signal bei $\delta(^{11}B) = 54.9\text{ ppm}$ entspricht dem des überschüssigen B_2SCat_2 . Die verbleibenden Signale lassen auf ungerichtete Zersetzungsprodukte schließen, wie es auch in der Reaktion mit B_2Cat_2 der Fall war. Das erhaltene Produkt **63** kann mit den durch *Marder et al.* beschriebenen Erkenntnissen für Reaktionen von Bis(catecholato)diboran(4) mit *N*-heterocyclischen Carbenen verglichen werden. Während bei der Reaktion von Me_cAAC mit Bis(catecholato)diboran(4) das zuvor beschriebene Produkt erhalten wird, kommt es bei der Reaktion von NHCs bei Raumtemperatur zu der Bildung eines NHC-Monoaddukts des B_2Cat_2 . Eine analoge Reaktion bei einer Temperatur von 100 °C führt zur Ringexpansion des Carbens sowie zu einer Ringöffnung eines Catecholsubstituenten. Diese Ringöffnung des Catecholsubstituenten konnte durch die Verwendung von zwei Äquivalenten kleinerer NHCs unterdrückt werden (*Schema 61*).^[235]



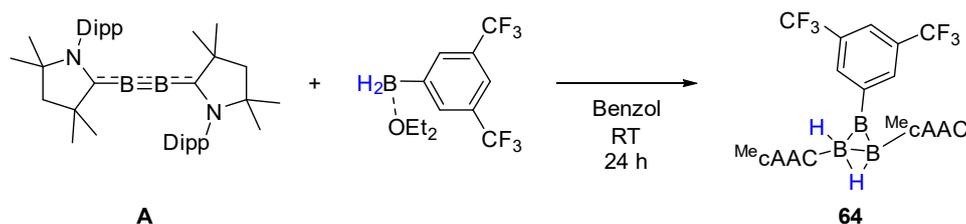
Schema 61: Literaturbekannte Reaktionen von NHCs und cAAC mit Bis(catecolato)diboran(4).^[220, 235]

Da in der durchgeführten Reaktion des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) mit B_2SCat_2 ein Überschuss an B_2SCat_2 verwendet wurde, kam es zu einer vergleichbaren Ringöffnung eines Thiocatecholsubstituenten. Der zweite BSCat-Substituent bindet in diesem Falle jedoch an das ehemalige Carbenkohlenstoffatom des cAACs und nimmt nicht an der Ringöffnung teil.

7.2 Reaktivität des ^{Me}Diboracumulens (A) gegenüber Boranen und Diboranen(4)

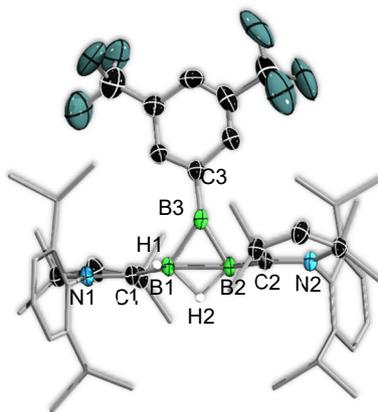
7.2.1 Reaktionen mit Dihydroboranen

Während es am Beispiel von HBMe₂ zu keiner Reaktion von Monohydroboranen mit dem ^{Me}Diboracumulen (A) kam, konnte bei einer Umsetzung mit Dihydroboranen eine Reaktivität beobachtet werden. Hierzu wurde zu einer violetten Diboracumulen-Benzollösung jeweils ein Äquivalent Dihydroboran hinzugegeben.



Schema 62: Reaktivität des ^{Me}Diboracumulens (A) gegenüber 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenylboran.

Bei der Verwendung von 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenylboran als Ether-Addukt konnte ein Farbwechsel von Violett nach Rot beobachtet werden. Nach 48 Stunden bei 80 °C wurde ein vollständiger Umsatz sowie Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 70$ bis 40, 27.8, 18.1, 3.0, -1.9, -15.2 und -24.6 ppm im ¹¹B-NMR-Spektrum detektiert (Schema 62). Durch Entfernen aller flüchtigen Komponenten der Reaktionslösung, Aufnehmen des Rohproduktes in Pentan und anschließendem Abdampfen des Lösungsmittels konnten Einkristalle erhalten werden, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 89). Aufgrund der unselektiven Reaktion wurden die ¹¹B-NMR-Resonanzen des nachgewiesenen Produkts **64** mittels quantenchemischer Rechnungen (B3LYP/Def2-SVP-Niveau, DFT/GIAO-Analyse) berechnet. Diese ergaben chemische Verschiebungen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 67.8$, 2.0 und -14.9 ppm. Das sehr breite Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 70$ bis 40 ppm wird hierbei dem B3-Atom zugeordnet, die Signale bei 3.0 und -15.2 ppm dem B2- bzw. dem B1-Atom.



64

Abbildung 89: Molekülstruktur von **64** im Festkörper. Die Struktur ist stark fehlgeordnet. Wasserstoffatome außer H1 und H2 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Da es sich bei der Molekülstruktur **64** um eine stark fehlgeordnete Struktur handelt, wurden zum näheren Einblick in die Bindungssituation quantenchemische Rechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau durchgeführt. Das Produkt **64** zeigt eine Addition des 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenylborans an das ^{Me}Diboracumulen (**A**) unter Ausbildung eines B₃-Rings. Dieser ist, hinsichtlich der B–B-Bindungsparameter, vergleichbar mit denen durch die Arbeitsgruppe Braunschweig erhaltenen B₃-Cyclen der Reaktion eines Diaryldiborens mit 9-BBN und mit den durch Dr. Tobias Brückner erhaltenen B₃-Cyclen der Reaktion eines Diborins mit HBMe₂ (*Abbildung 90*).^[111, 232]

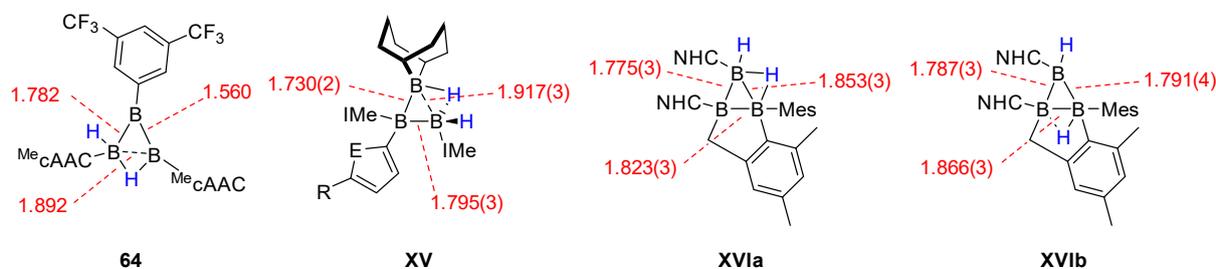


Abbildung 90: Abbildung des B₃-Cyclus **64** sowie den durch Braunschweig et al. synthetisierten B₃-Cyclen **XV** und **XVIa/b** mit zugehörigen B–B-Bindungslängen (berechnete Werte für **64**).^[111, 232]

Die berechneten Bindungslängen der B–B-Bindungen weichen erheblich von den experimentell gefundenen Daten ab, was vermutlich der Fehlordnung im Festkörper geschuldet ist. Die berechneten Werte der B–B-Atomabstände betragen 1.892 Å (B1–B2), 1.782 Å (B1–B3) und 1.560 Å (B2–B3) und werden zum Vergleich mit den Verbindungen **XV** und **XVIa/b** herangezogen. Die stark geweitete B1–B2-Bindung sowie die B1–B3-Bindung stimmen mit den in **XV** und **XVIa/b** gefundenen Bindungslängen der 2e3c-B–B-Bindungen (1.85 bis 1.92 Å) und der B–BH-Bindungen (1.73 bis 1.80 Å) überein.^[111, 232] Die B2–B3-Bindung liegt mit 1.560 Å im Bereich einer Doppelbindung.

Das DurB–HBcAAC-Fragment kann daher als ein protoniertes B–B-Mehrfachbindungssystem angesehen werden.^[236] Die cAAC-Liganden in **64** liegen wie die NHC-Liganden bei den aufgeführten Verbindungen **XV** und **XVIa/b** dativ gebunden vor. Das 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyltriboriran (**64**) unterscheidet sich jedoch elektronisch von **XV** und **XVI**. Die Verbindung **XV** wird mitunter als zweifach Basen-stabilisierter B₃H₅-Cluster beschrieben. Gemäß den *Wade'schen* Regeln entspricht er elektronisch betrachtet *arachno*-Clustern ($2n+6$), strukturell gesehen kann er jedoch den *nido*-Clustern zugeordnet werden.^[111, 232] Durch die Abwesenheit eines (C–H-aktivierten) Arylliganden sowie dem Austausch des 9-BBN-Fragments durch das einfach gebundene BDur-Fragment verringert sich die Anzahl an Gerüstelektronen in Verbindung **64** um zwei. Den *Wade'schen* Regeln zufolge kann **64** somit, elektronischer betrachtet, den *nido*-B₃H₇-Clustern ($2n+4$) zugeordnet werden. Aufgrund der geringen Anzahl an Bor-gebundenen Substituenten von **64** fällt ein struktureller Vergleich mit experimentell bekannten B₃-Clustern jedoch schwer, weshalb theoretische Befunde zu Rate gezogen wurden. Im Jahr 2009 führten *Olson* und *Boldyrev ab Initio* Studien für neutrale und anionische Cluster der Formel B₃H_y ($y = 4$ bis 7) durch. Die in dieser vorliegenden Arbeit dargestellte Struktur **64** entspräche gemäß der Arbeiten von *Olson* und *Boldyrev* strukturell betrachtet einem anionischen B₃H₅⁻-Cluster, welcher sich jedoch in deren Berechnungen als einziger gegenüber einer spontanen Wasserstoffeliminierung thermodynamisch instabiler Cluster herausstellte.^[237] Die Verbindung **64** ist dagegen auch über mehrere Tage bei Raumtemperatur sowie bei 80 °C stabil.

Neben dem 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenylboran wurde das ^{Me}Diboracumulen (**A**) mit Pyrrolidin-, Duryl- und *tert*-Butylboran umgesetzt. Hierbei sollten Einblicke in den Reaktionsverlauf, in Abhängigkeit der sterischen und elektronischen Eigenschaften der an das BH₂ gebundenen Substituenten, erhalten werden. Bei der Umsetzung von **A** mit Pyrrolidinboran konnte erst nach Erhitzen auf 80 °C über einen Zeitraum von 24 h ein vollständiger Umsatz des Edukts beobachtet werden, woraus eine orangefarbene Reaktionslösung resultierte. Die Umsetzung des *tert*-Butylboran-Ether-Addukts mit **A** benötigte dagegen eine Temperatur von 60 °C und eine Reaktionsdauer von zwei Tagen und ergab, wie **64**, eine rote Reaktionslösung. Die Reaktion von **A** mit Durylboran zeigte einen vollständigen Umsatz nach einem Tag bei Raumtemperatur. Neben den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen konnten auch im ¹¹B-NMR-Spektrum Unterschiede in den Reaktionen festgestellt werden. Während die Reaktionen von **A** mit

Pyrrolidin- und Durylboran selektiv abliefen, war dies bei der Verwendung von 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl- und *tert*-Butylboran nicht der Fall. Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **65** konnten zwei Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 74.1$ und -11.9 ppm beobachtet werden, in einem bei -70 °C aufgenommenen ^{11}B -NMR-Spektrum von **67** drei Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 36.2, 18.9$ und 16.7 ppm. Die Reaktion mit *tert*-Butylboran zeigte dagegen eine Vielzahl an Signalen zwischen $\delta(^{11}\text{B}) = 50$ und -25 ppm. Die ^{11}B -NMR-Signale der drei Reaktionen wiesen daher keine Gemeinsamkeit mit den berechneten Daten der Verbindung **64** auf. Bei der Reaktion des *tert*-Butylborans war es nur möglich, durch den Erhalt von Einkristallen eine Aussage über die Struktur zu treffen (*Abbildung 91, 68*). Bei **65** musste von einer symmetrischen Verbindung ausgegangen werden, da lediglich zwei ^{11}B -NMR-Resonanzen beobachtet wurden. Die Signale von **67** deuteten dagegen auf eine, wie für **64**, asymmetrische Verbindung hin. Die ausschließlich bei tiefem Feld lokalisierten ^{11}B -NMR-Signale ließen jedoch auf andere Bindungsmodi der Boratome schließen. Des Weiteren wurde durch die verschiedenen Reaktionsbedingungen und den erhaltenen ^{11}B -NMR-Signalen davon ausgegangen, dass nicht die Sterik, sondern die Elektronik einen Einfluss auf die Reaktion sowie auf die Reaktionsprodukte hat. Dies wurde zudem eine Reaktion von Pyrrolidinboran mit dem sterisch anspruchsvolleren $^{\text{Cy}}$ Diboracumulen (**B**) bestätigt, bei der eine zu **65** analoge Struktur (**66**) erhalten werden konnte. Durch Abdampfen von gesättigten Pentanlösungen der Verbindungen **65** bis **68** war es möglich, geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse zu erhalten, welche in *Abbildung 91*, mit Ausnahme der Verbindung **66**, dargestellt sind. Die Bindungslängen der abgebildeten Festkörperstrukturen sind in *Tabelle 8* zusammengefasst.

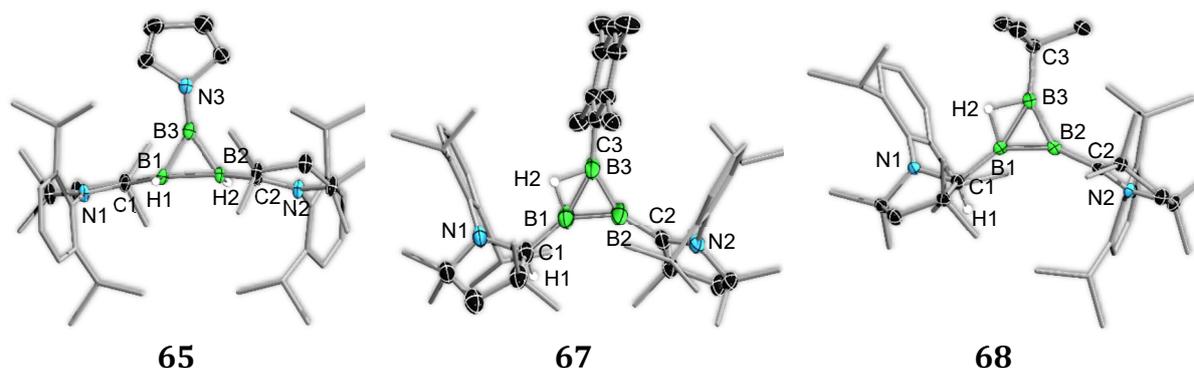
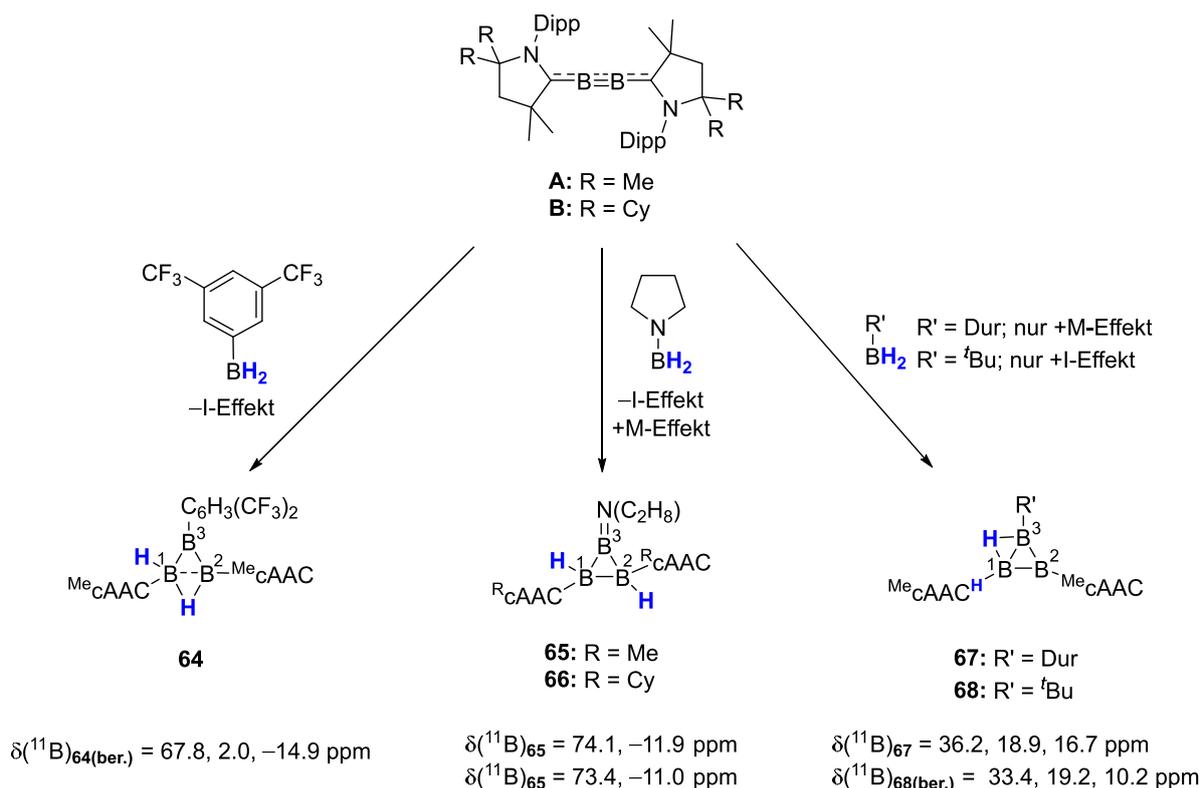
**65****67****68**

Abbildung 91: Molekülstruktur des Pyrrolidintriborirans (**65**) (links), Duryltriborirans (**67**) (Mitte) und tert-Butyltriborirans (**68**) (rechts) im Festkörper. Wasserstoffatome außer H1 und H2 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å), -winkel und -torsionen (°): **links: 65:** B1–B2, 1.839(3); B1–B3, 1.681(3); B2–B3, 1.676(3); B1–C1, 1.500(3); C1–N1, 1.364(2); B2–C2, 1.497(3); C2–N2, 1.364(2); B3–N3, 1.379(3); B1–B2–B3, 56.89(13); B2–B3–B1, 66.47(14); B3–B1–B2, 56.64(12); C1–B1–B2–C2, –164.1(2); C1–B1–B3–N3, 61.7(4); C2–B2–B3–N3, 68.2(4); **Mitte: 67:** B1–B2, 1.578(3); B1–B3, 1.662(3); B2–B3, 1.574(3); B1–C1, 1.591(3); C1–N1, 1.479(2); B2–C2, 1.503(3); C2–N2, 1.333(3); B3–C3, 1.460(3); B1–B2–B3, 63.66(14); B2–B3–B1, 58.30(13); B3–B1–B2, 58.05(13); C1–B1–B2–C2, 18.9(6); C1–B1–B3–C3, –0.9(10); C2–B2–B3–C3, –22.8(7); **rechts: 68:** B1–B2, 1.5800(17); B1–B3, 1.6719(17); B2–B3, 1.5800(17); B1–C1, 1.5966(16); C1–N1, 1.4701(14); B2–C2, 1.4917(16); C2–N2, 1.3373(14); B3–C3, 1.6012(16); B1–B2–B3, 63.89(8); B2–B3–B1, 58.06(7); B3–B1–B2, 58.05(7); C1–B1–B2–C2, –18.9(3); C1–B1–B3–C3, 9.7(3); C2–B2–B3–C3, –163.42(17).

Tabelle 8: Zusammenfassung der Bindungsparameter der dargestellten B₃-Ringstrukturen (*berechnete Werte auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau).

	64	65	67	68
B1–B2 [Å]	1.892*	1.839(3)	1.578(3)	1.5800(17)
B1–B3 [Å]	1.782*	1.681(3)	1.662(3)	1.6719(17)
B2–B3 [Å]	1.560*	1.676(3)	1.574(3)	1.5800(17)
B1–C1 [Å]	1.553*	1.500(3)	1.591(3)	1.5966(16)
B2–C2 [Å]	1.497*	1.497(3)	1.503(3)	1.4917(16)
B3–C3/N3 [Å]	1.546*	1.379(3)	1.460(3)	1.6012(16)

Bei der Betrachtung der Verbindungen und deren Bindungslängen wird deutlich, welchen Einfluss die elektronische Natur des Substituenten ausübt. Der Substituent im 3,5-Bis(trifluoromethyl)-phenyltriboriran (**64**) weist lediglich einen –I-Effekt auf. Das Pyrrolidin in **65** besitzt sowohl einen –I-Effekt als auch einen +M-Effekt. Der tert-Butyl- sowie der Durylsubstituent weisen dagegen lediglich einen +I-Effekt bzw. einen schwachen +M-Effekt auf.



Schema 63: Reaktivität des ^{Me}Diboracumulens (A) gegenüber Dihydroboranen.

Der elektronische Einfluss der Substituenten schlägt sich auch in den Positionen der Wasserstoffatome der Verbindungen nieder. Im 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyltriboriran (**64**) liegt ein verbrücktes Wasserstoffatom zwischen den cAAC-gebundenen Boratomen (B1 und B2) mit einer 2e3c-Bindung und eine elektronenpräzise B–H-Einheit vor. Das Duryltriboriran (**67**) und das *tert*-Butyltriboriran (**68**) besitzen ebenfalls ein 2e3c-verbrücktes Wasserstoffatom zwischen B1 und B3. Zudem besitzen die zuletzt genannten Strukturen einen protonierten cAAC-Liganden. Die Pyrrolidintriborirane (**65** und **66**) weisen dagegen weder eine 2e3c-Bindung noch einen protonierten cAAC-Liganden, sondern zwei terminale Wasserstoffatome, auf. Obwohl die Verbindungen **64**, **67** und **68** auf den ersten Blick strukturell viele Gemeinsamkeiten aufweisen, wird der elektronische Einfluss der Substituenten auf die Bindungsparameter deutlich. Wie auch in der Verbindung **64**, kommt es aufgrund des verbrückten Wasserstoffatoms H₂ zu einer Bindungsaufweitung der B–B-Bindung in **67** und **68**. Dennoch können hier um ca. 0.2 Å kürzere B–B-Bindungen nachgewiesen werden, welche mit 1.662(2) Å und 1.672(2) Å im Bereich von geweiteten Doppelbindungen liegen. Zudem weisen die B1–B2-Bindung, wie auch die B2–B3-Bindung, Bindungslängen von ca. 1.58 Å auf und liegen damit im Bereich von Doppelbindungen.

Es kann daher davon ausgegangen werden, dass in den Verbindungen mit +I-Substituenten eine Delokalisierung der Elektronendichte im B₃-System stattfindet, während in **64** mit einem –I-Substituenten eine lokalisierte Doppelbindung vorliegt. Die Verbindungen **65** und **66** liegen mit einem Substituenten mit stärkeren –I- und +M-Effekt dazwischen. Durch die dativ gebundenen cAAC-Liganden liegen die Boratome B1 und B2 von **65** trigonal-pyramidal und nahezu planar vor. Die B₃-Ebene steht nahezu orthogonal (88.7°) zur H₂B₂cAAC₂-Ebene. Mit einer Bindungslänge von 1.839(3) Å weist die B1–B2-Bindung nur eine geringe B–B-Wechselwirkung auf, während die B1–B3- und B2–B3-Atomabstände mit ca. 1.68 Å im Bereich von geweiteten Doppelbindungen liegen. Dennoch ist es dem System möglich, trotz der geweiteten B1–B2-Bindung, Elektronendichte über den B₃-Cyclus zu delokalisieren. Zudem liegt der Pyrrolidinsubstituent in der Ebene des B₃-Cyclus, während die Aromaten orthogonal zur B₃-Ebene stehen. Dies ist anhand der B3–N3-Bindung zu erklären, welche mit 1.379(3) Å im Bereich einer B–N-Doppelbindung liegt. Die angeführten Thesen wurden durch quantenchemische Berechnungen der Verbindungen **64**, **65** und **67** auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau überprüft. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden Modellsysteme ohne zugehöriger cAAC-Ligandenperipherie gewählt. Da die Energien und Molekülorbitale der vereinfachten Modellverbindungen mit denen der synthetisierten Verbindungen gut übereinstimmten, sind nur die Modellsysteme in *Abbildung 92* zusammengefasst abgebildet.

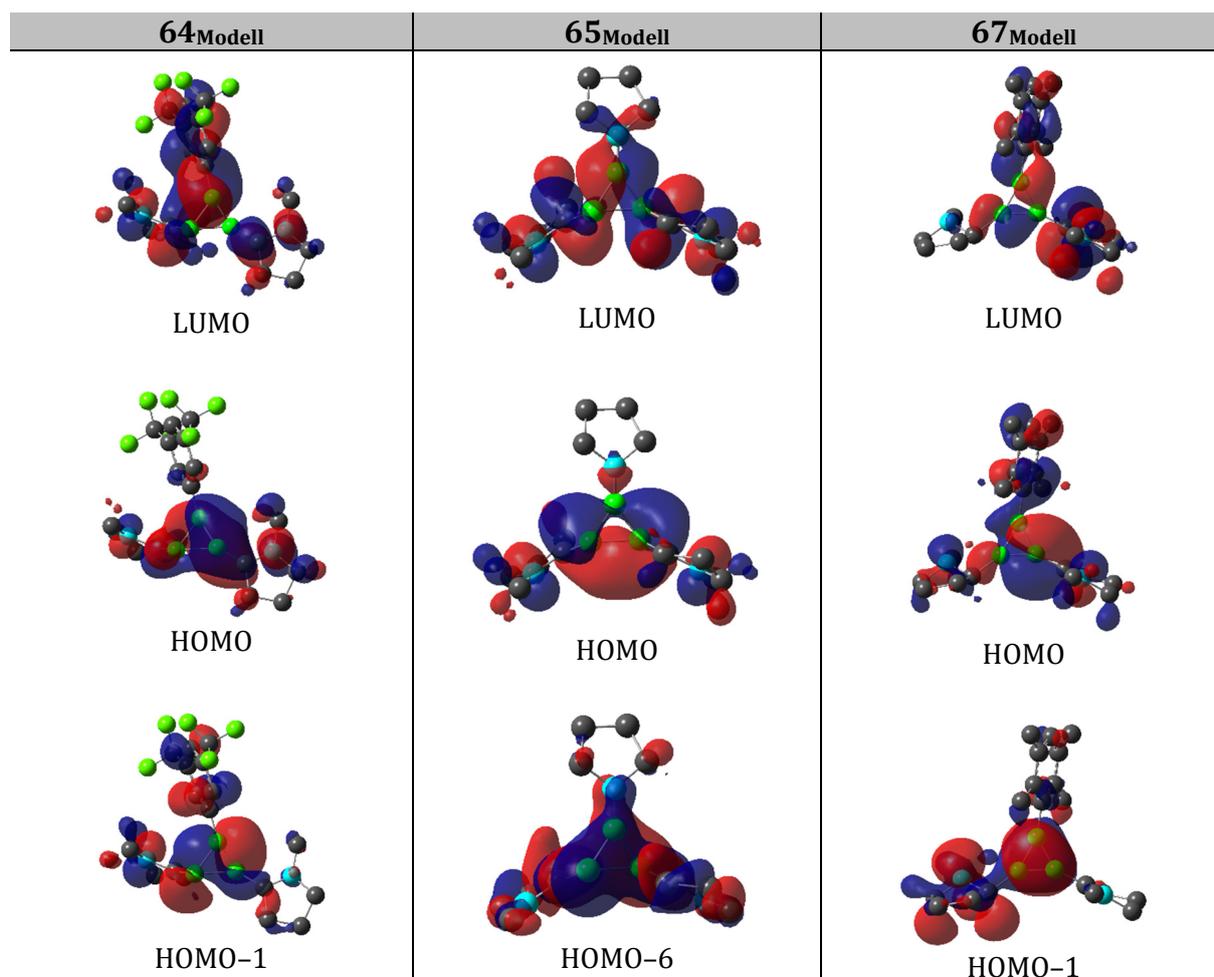


Abbildung 92: Ausgewählte Molekülorbitale der Modellsysteme der Triborirane **64**, **65** und **67** zur Verdeutlichung der elektronischen Struktur.

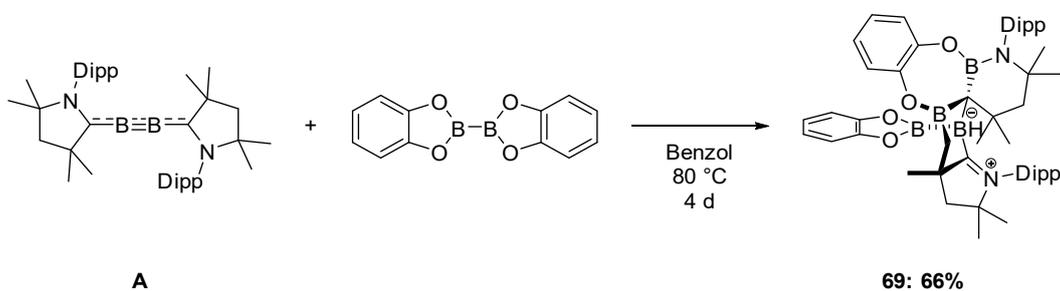
Die ^{11}B -NMR-Signale der Verbindungen können anhand der elektronischen Eigenschaften der Verbindungen **64** bis **68** erklärt werden. Die Boratome B3 in den Verbindungen **64**, **65** und **66** stellen mit chemischen Verschiebungen um $\delta(^{11}\text{B}) = 70$ ppm B(+I)-Atome ohne Elektronendefizit dar, welche von *Nöth et al.*, unter anderem in Hexakis(dimethylamino)-cyclohexaboran ($\text{cyclo-B}_6[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6$), beschrieben wurden.^[238] Die cAAC-stabilisierten BH-Boratome B2 in **64** und B1, B2 in **65** und **66** weisen Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = -11.9$ und -14.9 ppm auf und liegen damit im Bereich von vierfach koordinierten Boratomen der Oxidationsstufe +1. Die chemische Verschiebung des dreifach koordinierten Boratoms B1 in **64** stimmt mit $\delta(^{11}\text{B}) = 2.0$ ppm mit Resonanzen für dreifach koordinierte Boratome der Oxidationsstufe +1 überein.^[111, 232] Die ^{11}B -NMR-Signale der Verbindungen **67** und **68** liegen mit $\delta(^{11}\text{B}) = 16$ bis 37 ppm im Bereich von Diborenen, was die starke Delokalisierung im π -System des B₃-Cyclus unterstreicht. Gemäß den Beschreibungen der zuvor behandelten B₃-Cyclen **64** sowie **XV** stellen die Verbindungen **65** und **66** zweifach Basen-stabilisierte B₃H₃-Cluster dar, die Verbindungen **67** und **68** dagegen einfach Basen-

stabilisierte B_3H_3 -Cluster.^[111, 232] Gemäß den *Wade'schen* Regeln können die Verbindungen **65** und **66** elektronisch gesehen, wie zuvor **64**, den *nido*- B_3H_7 -Clustern zugeordnet werden. Demgegenüber lassen sich **67** und **68** als *closo*- B_3H_5 -Cluster klassifizieren. Eine strukturelle Beschreibung gemäß den *Wade'schen* Regeln ist aufgrund der geringen Anzahl an Atomen schwierig, weshalb die erhaltenen Verbindungen nicht als Cluster, sondern als Triborirane eingeordnet werden.

Die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome des Pyrrolidintriborirans **65** konnten mittels 2D-NMR-Spektroskopie eindeutig zugeordnet werden. Die *BH*-Wasserstoffsignale konnten hierbei bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^1H) = 2.06$ ppm gefunden werden. Im Falle des Duryltriborirans **67** wurden 2D-NMR-spektroskopische Experimente bei -40 °C, Raumtemperatur und 70 °C aufgenommen. Bei den Messungen bei -40 °C konnte trotz starker Linienverbreiterung aufgrund der *iso*Propylsignale der Dipp-Liganden zwei Konformere in einem Verhältnis von $1 : 1.3$ bis $1 : 1.5$ nachgewiesen werden. Aufgrund der starken Linienverbreiterungen bei den genannten Temperaturen konnte keine Zuordnung der Signale erfolgen.

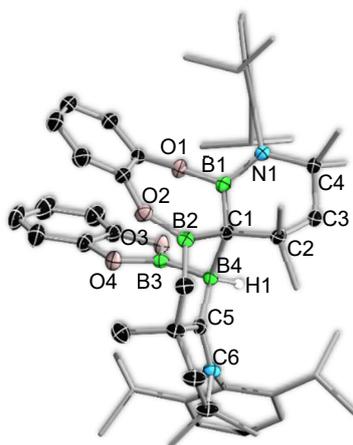
7.2.2 Reaktionen mit Diboranen(4)

Zur Untersuchung der Reaktivität des ^{Me}Diboracumulens (**A**) gegenüber Diboranen(4) wurde **A** mit B₂Pin₂ (Pin = Pinakol), B₂Neop₂ (Neop = Neopentylglykol) und B₂Cat₂ umgesetzt. Die Umsetzungen mit B₂Pin₂ und B₂Neop₂ führten sowohl unter thermischer Belastung als auch unter Bestrahlung mit UV-Licht zu keiner Reaktion. Bei der Verwendung von B₂Cat₂ kam es dagegen unter einer thermischen Belastung von 80 °C über eine Reaktionsdauer von vier Tagen zu einer Farbänderung der Reaktionslösung von Violett über Grün nach Orange. Im ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnten hierbei Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 42.3, 34.1, 30.9$ und -22.7 ppm erhalten werden (*Schema 64*).



*Schema 64: Reaktion des ^{Me}Diboracumulens (**A**) mit Bis(catecholato)diboran(4).*

Nach der Aufreinigung der Reaktionsmischung durch Entfernen der flüchtigen Komponenten und Extraktion des Rückstands mit Pentan konnte das Produkt **69** nach mehrmaliger Kristallisation in einer Ausbeute von 66% als farbloser Feststoff erhalten werden. Durch Abdampfen einer gesättigten Pentanlösung konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 93*).



69

Abbildung 93: Molekülstruktur von **69** im Festkörper. Wasserstoffatome außer H1 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–C1, 1.752(2); B1–O1, 1.414(2); B1–N1, 1.414(2); B2–C1, 1.551(2); B2–O2, 1.381(2); B2–C5, 1.598(3); B3–O3, 1.405(2); B3–O4, 1.402(2); B3–B4, 1.714(3); B4–C1, 1.752(2); B4–C6, 1.608(2); O1–B1–C1, 121.07(15); O1–B1–N1, 112.53(15); N1–B1–C1, 126.35(15); O2–B2–C1, 129.08(16); O2–B2–C5, 110.50(15); C1–B2–C5, 119.98(15); O3–B3–B4, 125.64(15); O3–B3–O4, 108.93(14); O4–B3–B4, 125.43(15).

Wie anhand der Molekülstruktur von **69** im Festkörper zu sehen ist, kam es bei der Reaktion nicht zu der erwarteten Bildung einer B₄-Kette. Aufgrund der Farbänderung der Reaktionslösung während der Reaktion sowie der Positionen der ehemaligen Boratome des B₂Cat₂-Fragments (B3 und B1 oder B2) ist eine solche B₄-Kette als Zwischenstufe nicht auszuschließen. Die Boratome von **69** zeigen eine ¹¹B-NMR-Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 42.3, 34.1, 30.9$ und -22.7 ppm. Dem vierfach koordinierten Boratom B3 konnte das Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = -22.7$ ppm zugeordnet werden. Die Boratome B1, B2 und B3 mit Winkelsummen von nahezu 360° liegen weiterhin trigonal-planar koordiniert vor. Mithilfe von quantenchemischen Rechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau (DFT/GIAO-Analyse) konnte das Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 42.3$ ppm dem B2-Atom (ber.: 52.4 ppm), das Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 34.1$ ppm dem B4-Atom (ber.: 37.8 ppm) und das Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 30.9$ ppm dem B1-Atom (ber.: 34.5 ppm) eindeutig zugeordnet werden. Des Weiteren konnte die Verbindung mittels 2D-NMR-Spektroskopie sowie HRMS vollständig charakterisiert werden. Das BH-Atom der Verbindung **69** wurde im ¹H-NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^1\text{H}) = 2.40$ ppm beobachtet.

8 Reaktivität von Borverbindungen gegenüber Nitrilen

Über die Reaktivität von borhaltigen Verbindungen gegenüber Nitrilen wurde erstmals im Jahr 1989 von *Sneddon et al.* im Rahmen von Reaktivitätsstudien an Borclustern berichtet.^[239] Anschließend dauerte es mehr als zwei Jahrzehnte bis weitere Reaktionen einer Borverbindung mit einem Nitril beschrieben wurden. Am Anfang des letzten Jahrzehnts berichteten *Stephan* und *Dureen* von der Synthese und Reaktivität von Boramidinaten, unter anderem mit Acetonitril. Hierbei kam es zu einer Insertion des Nitrils in die B–N-Bindung des Boramidinates unter Ausbildung eines BN_3C_2 -Heterocyclus (*Abbildung 94*).^[240] Eine ähnliche Insertion von Acetonitril konnten *Martin et al.* im Zuge der Reaktivitätsstudien von Borolen gegenüber Imiden, Nitrilen und Isonitrilen beobachten. Hierbei kam es bei der Verwendung von Acetonitril bei Raumtemperatur zunächst zu einer Addition des Nitrils an das Borzentrum. Durch eine thermische Belastung bei 80 °C insertierte die Nitrilgruppe in die C–B-Bindung des Borols unter einer Ringerweiterung zu einem siebengliedrigen BN-Heterocyclus, welcher anschließend dimerisierte (*Abbildung 94*).^[241] Die Arbeitsgruppe um *Kinjo* beobachtete 2016 eine Addition von Arylnitrilen an ein 1,4,2,5-Diazadiborinin mit zwei Boratomen am Brückenkopf (*Abbildung 94*).^[242]

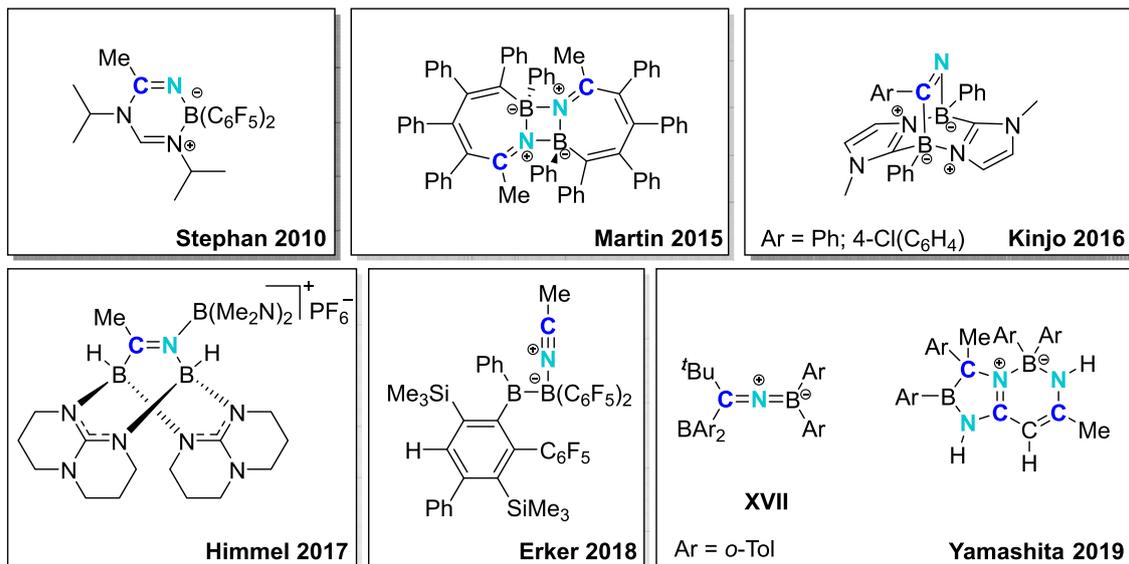


Abbildung 94: Ausgewählte Beispiele literaturbekannter Produkte der Umsetzung von borhaltigen Verbindungen mit Nitrilen.^[240-245]

Die ersten Reaktionen von B–B-Bindungen mit Nitrilen wurden zwischen den Jahren 2017 und 2019 von *Himmel*, *Erker* und *Yamashita* beschrieben. Durch die Umsetzung

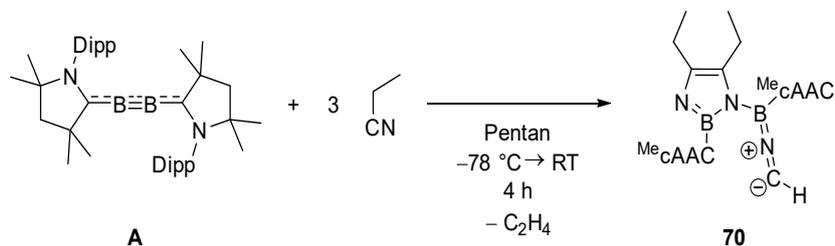
eines elektronenreichen Diborans(6) mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ und KPF_6 in Acetonitril konnte, wie auch bei den C–B-Bindungen, eine Insertion der Nitrilgruppe festgestellt werden (*Abbildung 94*).^[243] Bei der Umsetzung eines elektronenarmen Diborans(4) kam es dagegen lediglich zur Addition des verwendeten Acetonitrils (*Abbildung 94*).^[244] Bei der Reaktion des stark Lewis-sauren $\text{B}_2(o\text{-Tol})_4$ von *Yamashita et al.* konnte bei der Verwendung von *tert*-Butylnitril abermals eine Insertion in die B–B-Bindung beobachtet werden (*Abbildung 94, XVII*). Die Verwendung von drei Äquivalenten führte dagegen zur Darstellung eines bicyclischen B–N-Heteroaromaten (*Abbildung 94*).^[245]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Reaktivitätsstudien des ^{Me}Diboracumulens (**A**) gegenüber Nitrilen mit unterschiedlichen strukturellen und elektronischen Eigenschaften durchgeführt. Zur Untersuchung des Einflusses der sterischen Eigenschaften des Mehrfachbindungssystems wurde das im Vergleich zu **A** anspruchsvollere ^{Cy}Diboracumulen (**B**) ebenfalls mit verschiedenen Nitrilen umgesetzt.

8.1 Reaktionen der Diboracumulene **A** und **B** mit aliphatischen Nitrilen

Für die Umsetzung von ^{Me}Diboracumulen (**A**) mit Acetonitril wurde **A** vorgelegt und Acetonitril sowie eine kleine Menge an 1,2-Difluorbenzol zur Löslichkeitssteigerung von **A** zugegeben, woraufhin sich die Lösung unmittelbar orange-braun verfärbte. Im ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnten neue Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 38.6, 27.3, 20.0, 9.1$ und 0.7 ppm detektiert werden. Aufgrund der unselektiven Reaktion wurde die Umsetzung in Benzol durch Zugabe von drei Äquivalenten Acetonitril wiederholt. Innerhalb von 24 Stunden färbte sich die violette Eduktlösung bei Raumtemperatur über Rot nach Braun. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnten nach vollständigem Umsatz des Eduktes breite Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 44.5$ und 22.2 ppm detektiert werden. Die von *Yamashita et al.* gefundenen ¹¹B-NMR-Signale für das farblose *tert*-Butylnitrilprodukt **XVII** (*Abbildung 94*) liegen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 66.0$ und 30.0 ppm. Die Bildung eines analogen Produktes wurde daher mittels quantenchemischer Rechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau (DFT/GIAO-Analyse) untersucht. Diese ergaben jedoch deutlich abweichende chemische Verschiebungen von $\delta(^{11}\text{B}) = 133.4$ und 32.0 ppm, weshalb eine Monoinserterion als unwahrscheinlich gilt. Eine analoge Reaktion von ^{Cy}Diboracumulen (**B**) mit Acetonitril führte mit chemischen Verschiebungen von $\delta(^{11}\text{B}) = 42.6$ und 23.6 ppm zu ähnlichen ¹¹B-NMR-Resonanzen der Umsetzung von **A**. Es konnte jedoch auch hier kein Produkt identifiziert werden.

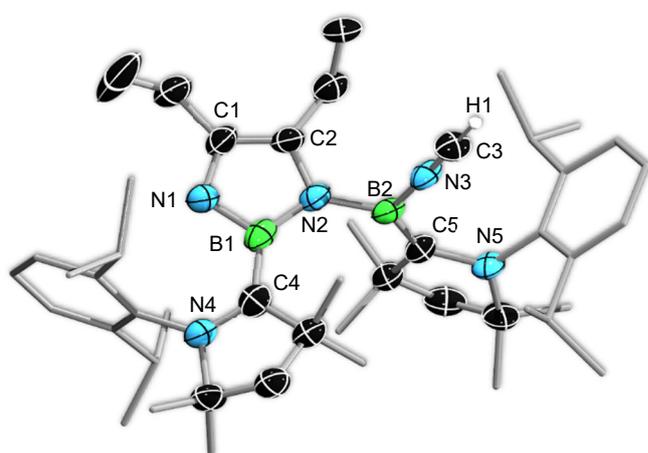
Bei der Reaktion von ^{Me}Diboracumulen (**A**) mit Ethylcyanid in Toluol bei -78 °C kam es nach Auftauen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur zu einem Farbwechsel der Reaktionslösung von Violett nach Rot-Braun (*Schema 65*).



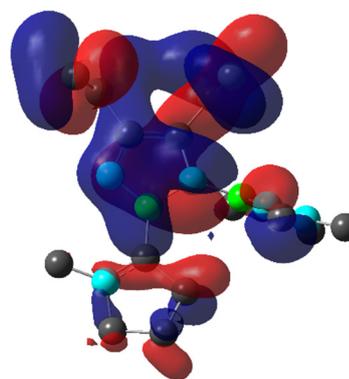
Schema 65: Reaktion von ^{Me}Diboracumulen (**A**) mit Ethylcyanid.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 29.3, 21.8$ und 8.8 ppm. Durch Abdampfen einer gesättigten Pentanlösung konnten wenige farblose Einkristalle erhalten werden (*Abbildung 95*). Da die Qualität der gesammelten Daten der Röntgenstrukturanalyse lediglich als Konnektivitätsbeweis diente, wurden

quantenchemische Berechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau für eine Analyse der Bindungsparameter angefertigt. Die Molekülstruktur im Festkörper zeigt des Weiteren ein an das B2-Atom addiertes HCN-Fragment, welches wahrscheinlich durch eine Abspaltung von Ethen entstanden ist. Die durch DFT/GIAO-Analyse erhaltenen ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 25.0$ und 12.2 ppm sind vergleichbar mit den experimentell beobachteten Verschiebungen. Eine genaue Zuordnung der Resonanzen von $\delta(^{11}\text{B}) = 29.3$ und 21.8 ppm zum Produkt konnte aufgrund der betragsmäßig ähnlichen Abweichung von der berechneten Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 25.0$ ppm nicht erfolgen. Da das Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 29.3$ ppm in den Bereich von Diazaborolderivaten fällt, ist es möglich, dass ein solches Derivat ohne ein Bor-substituiertes Stickstoffatom, oder dessen Salz, als Nebenprodukt gebildet wurde.^[246]



70

HOMO_{Modell}-10

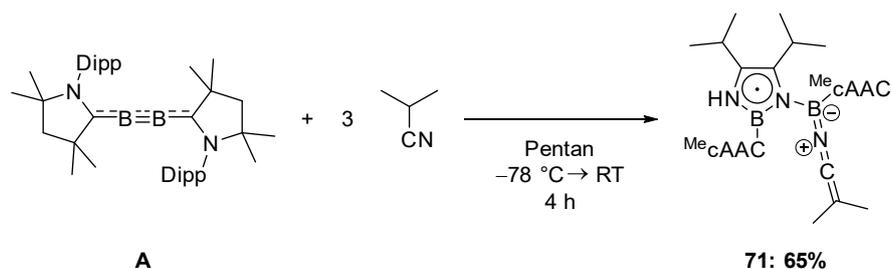
$$\text{NICS}(0)_{70} = -6.61 \quad \text{NICS}(1)_{70} = -7.84$$

Abbildung 95: links: Molekülstruktur von **70** im Festkörper. Wasserstoffatome außer H1 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die erhaltenen Daten sind nicht für eine Diskussion der Bindungsparameter geeignet, dienen jedoch als Konnektivitätsbeweis; **rechts:** abgebildetes HOMO-10 zur Verdeutlichung des aromatischen Systems des Modellsystems von **70** inklusive dessen energetischer Lage sowie die von **70** berechneten NICS(0)- und NICS(1)-Werte auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau (DFT/GIAO).

Da die erhaltenen Daten der Molekülstruktur von **70** lediglich als Konnektivitätsbeweis dienen, wird die Bindungsdiskussion anhand der berechneten Werte durchgeführt. Die Struktur zeigt die Darstellung eines Diazaborolderivats. Die ersten 2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborole wurden bereits in den frühen 1970er Jahren synthetisiert.^[247] Bei der erhaltenen Struktur **70** besitzen die Stickstoffatome im Fünfring jedoch eine asymmetrische Umgebung. Während es sich bei der berechneten N1-B1-Bindung mit einer Bindungslänge von 1.428 \AA um eine Doppelbindung handelt, liegen die B1-N2-Bindung mit 1.508 \AA und die N2-B2-Bindung mit 1.518 \AA als Einfachbindungen

vor.^[165] Das in der Molekülstruktur linear gebundene HCN-Fragment erfährt durch die quantenchemische Optimierung eine Abwinkelung des Wasserstoffatoms H1 durch ein B=N=C-H-Motiv (B2-N3: 1.410 Å; N3-C3: 1.207 Å). Das Boratom B2 liegt trigonal-planar koordiniert vor und steht, mit der aufgespannten N3-B2-C5-Ebene, orthogonal zur Diazaborolebene. Des Weiteren weist das Diazaborolgerüst mit dem an den B1 gebundenen Carbenliganden keine Torsion aus der Ebene heraus auf. Die Bindungslänge liegt hierbei mit einem Atomabstand von 1.542 Å im Bereich einer dativen Bindung mit signifikantem π -Rückbindungsanteil. Bei der Diazaboroleinheit handelt es sich, unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaares an N2, um ein planares 6π -Elektronensystem und dadurch gemäß der *Hückel-Regel* um einen zum Pyrrol isosteren und isoelektronischen Aromaten. Zur bildlichen Darstellung wurde das Modellsystem der Verbindung **70** ohne Peripherie auf dem selbem Niveau berechnet. Da die Molekülorbitale und deren Energien mit denen der Verbindung **70** vergleichbar sind, wurde das vereinfachte HOMO-10 der Modellverbindung in *Abbildung 95* dargestellt. Die berechneten NICS-Werte der Verbindung **70** (NICS(0) = -6.61; NICS(1) = -7.84; Benzol: NICS(0): -8.17 und NICS(1): -9.99) und die Molekülorbitale stützen die These der Aromatizität.

Die Umsetzung von ^{Me}Diboracumulen (**A**) mit *iso*Propylnitril führte zunächst zu ähnlichen Beobachtungen wie mit Ethylcyanid. Nach dem Auftauen des Reaktionsgemischs wurde von der rötlich braunen Lösung ein ¹¹B-NMR-Spektrum aufgenommen. Hierbei konnten keinerlei ¹¹B-NMR-Signale beobachtet werden, was zur These eines radikalischen Reaktionspfades führt. Im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **71** konnte eine starke Linienverbreiterung beobachtet werden. Da dies stark auf das Vorliegen einer radikalischen Spezies hindeutete, wurde das Produkt in Kooperation mit *Dr. Ivo Kruppenacher* EPR-spektroskopisch untersucht (*Abbildung 96, links*). Nach der Aufarbeitung wurde durch Abdampfen des Lösungsmittels (Pentan) ein rot-brauner kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 65% erhalten und die Verbindung **71** mittels Röntgenbeugung untersucht (*Schema 66, Abbildung 97*).



Schema 66: Reaktion des ^{Me}Diboracumulens (**A**) mit isoPropylnitril.

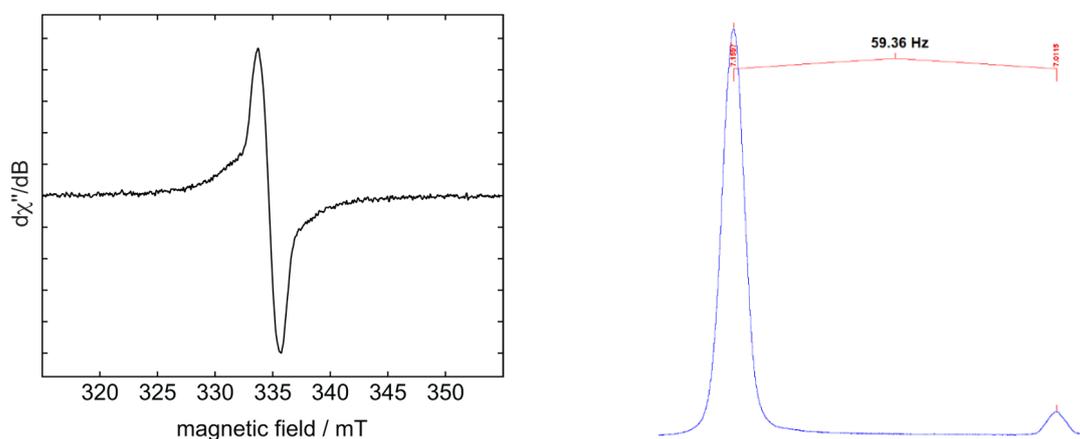


Abbildung 96: links: Experimentelles X-Band EPR-Spektrum der Verbindung **71** in Toluol. Der isotrope g -Faktor beträgt 2.0025; rechts: Aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum nach der Evans-Methode; linke Resonanz: reines C₆D₆-Signal der Kapillare; rechte Resonanz: Signal der Lösung der Verbindung **71**.

Das EPR-Spektrum von **71** zeigt eine breite Resonanz bei $g_{\text{iso}} = 2.0025$ ohne aufgelöste Hyperfeinaufspaltung. Mittels der *Evans-Methode* wurde die Anzahl der ungepaarten Elektronen ermittelt.^[248] Hierfür wurde die Verbindung **71** ($M = 801.91 \text{ g mol}^{-1}$; $m = 12.0 \text{ mg}$; $n = 1.496 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$) in C₆D₆ ($m = 578 \text{ mg}$) gelöst. Die entstandene Lösung der Konzentration $c = 2.494 \text{ mM}$ wurde zusammen mit einer verschlossenen Kapillare mit reinem C₆D₆ in ein *J-Young*-NMR-Röhrchen gegeben. Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaft der Verbindung **71** wurden zwei individuelle Signale bei 7.16 ppm (reines C₆D₆) sowie 7.01 ppm (Lösung der Verbindung **71**) detektiert. Anhand der Konzentration (2.494 mM) und der paramagnetischen Verschiebung des verbleibenden Lösungsmittelsignals (59.36 Hz verschoben in Richtung des Tieffelds der Referenzkapillare; siehe *Abbildung 96*, rechts) sowie der paramagnetischen Suszeptibilität (unter Vernachlässigung geringer Beiträge der diamagnetischen Suszeptibilität und Dichtedifferenzen) kann die molare Suszeptibilität der gelösten Verbindung χ^M gemäß *Gleichung 1* berechnet werden:^[248]

$$\chi^M = \frac{3 \cdot \Delta f}{4 \pi \cdot F \cdot c} \quad (1)$$

χ^M = molare Suszeptibilität der gelösten Verbindung; Δf = paramagnetischer Shift [Hz];
 F = Frequenz des Spektrometers [Hz]; c = Konzentration der Lösung [mol mL⁻¹].

Das effektive magnetische Moment μ^{eff} kann ausgedrückt werden mit der Formel:

$$\mu^{eff} = \sqrt{8(\chi^M \cdot T)} \quad (2)$$

μ^{eff} = effektives magnetisches Moment; χ^M = molare Suszeptibilität der gelösten Verbindung; T = Temperatur [K].

Das durch das Einsetzen der entsprechenden Werte in Gleichung 2 erhaltene effektive magnetische Moment μ^{eff} beträgt 1.839 μ_B .

Das magnetische Moment für ungepaarte Elektronen lässt sich wie folgt berechnen:

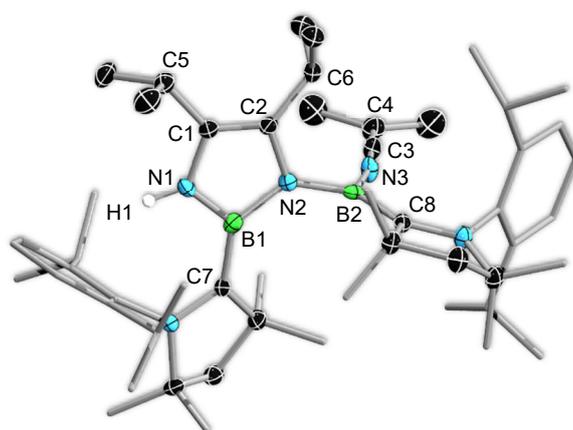
$$\mu = \sqrt{4 \cdot S \cdot (S + 1)} = \sqrt{n(n + 2)} \quad (3)$$

daraus ergibt sich die Anzahl der ungepaarten Elektronen:

$$n = \sqrt{\mu^2 + 1} - 1 = \sqrt{1.839^2 + 1} - 1 = 1.09 \quad (4)$$

S = Spinquantenzahl, n = Anzahl ungepaarter Elektronen.

Mittels der *Evans-Methode* konnte somit gezeigt werden, dass es sich bei der Verbindung um eine radikalische Spezies mit einem ungepaarten Elektron handelt. Das im EPR-Spektrum beobachtete Signal kann daher auf dieses ungepaarte Elektron zurückgeführt werden und wird durch die *NMR-Evans-Methode* bestätigt.



71

Abbildung 97: Molekülstruktur von **71** im Festkörper. Wasserstoffatome außer H1 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–N1, 1.443(4); N1–C1, 1.387(4); C1–C2, 1.351(4); C2–N2, 1.434(4); N2–B1, 1.469(4); B2–N2, 1.492(4); B2–N3, 1.436(4); N3–C3, 1.199(4); C3–C4, 1.318(5); B1–C7, 1.536(5); B2–C8, 1.522(5); C1–C5, 1.505(4); C2–C6, 1.501(4); B1–N1–C1, 110.8(3); N1–C1–C2, 108.8(3); C1–C2–N2, 109.7(3); C2–N2–B1, 107.3(3); N2–B1–N1, 103.2(3); B2–N3–C3, 169.0(3); N3–C3–C4, 177.6(4).

Die Molekülstruktur von **71** zeigt ein mit Verbindung **70** vergleichbares Strukturmotiv. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Verbindungen **70** und **71** mit den relevanten Bindungslängen in *Abbildung 98* dargestellt.



*Abbildung 98: Vergleich der Strukturen **70** und **71** mit relevanten Bindungslängen (rot).*

Ein markanter Unterschied der Verbindungen liegt in der Konstitution des N1-Atoms. Im Gegensatz zur Verbindung **70** liegt dieses in **71** protoniert vor. Während in **70** eine B₁-N₁-Doppelbindung (1.428 Å) und eine B₁-N₂-Einfachbindung (1.508 Å) vorliegt, handelt es sich im Diazaborolderivat (**71**) um zwei aufgeweitete Doppelbindungen (B₁-N₁, 1.443(4) Å; B₁-N₂, 1.469(4) Å). Die B₂-N₂-Bindung von **71** liegt mit 1.492(4) Å leicht verkürzt vor, jedoch in einem vergleichbaren Bereich mit der von **70** (1.518 Å). Wie auch in Verbindung **70** weisen die beiden C_{CAAC}-Kohlenstoffatome C₇ und C₈ eine sp²-Hybridisierung auf und zeigen mit B-C_{CAAC}-Bindungslängen von 1.536(5) Å und 1.522(5) Å dative Wechselwirkungen mit einer signifikanten π-Rückbindung auf. In **71** bindet das dritte Äquivalent *iso*Propylnitril unter Abspaltung eines Protons vollständig an das B₂-Atom. Durch das im Festkörper von **71** experimentell nachgewiesene B=N=C=C-Motiv (B₂-N₃, 1.436(4) Å; N₃-C₃, 1.199(4) Å; C₃-C₄, 1.318(5) Å) kann die durch quantenchemische Rechnungen postulierte Molekülstruktur von **70** mit einem B=N=C-Motiv als wahrheitsgemäß betrachtet werden. Die aufgespannte Ebene über C₈, B₂ und N₃ steht hierbei ebenfalls orthogonal zum Diazaborolfragment, wohingegen der Carbenligand nahezu planar dazu vorliegt. In Verbindung **71** handelt es sich, wie auch bei **70**, beim BC₂N₂-Heterocyclus um ein aromatisches System (*Abbildung 99*), was unter anderem durch die berechneten NICS-Werte (NICS(0) = -8.21 und NICS(1) = -5.06) bestätigt werden kann. Zudem zeigen die entarteten *alpha* HOMO-9 und *beta* HOMO-9 der Modellverbindung von **71** (ohne Peripherie) die Delokalisation der Elektronendichte über den Fünfring an (Optimierung und DFT/GIAO-Analyse als *open-shell* Triplett auf uB3LYP/Def2-SVP-Niveau). Für die Delokalisation des ungepaarten Elektrons im BN-Heterocyclus sprechen somit sowohl die Aromatisierung gemäß der NICS-Werte als

auch die Bindungslängen der B–N-Bindungen. Zum Nachweis des protonierten Stickstoffatoms sowie zur vollständigen Charakterisierung der Verbindung **71** wurde sowohl ein IR-Spektrum als auch eine hochaufgelöste Masse aufgenommen (*Abbildung 99*).

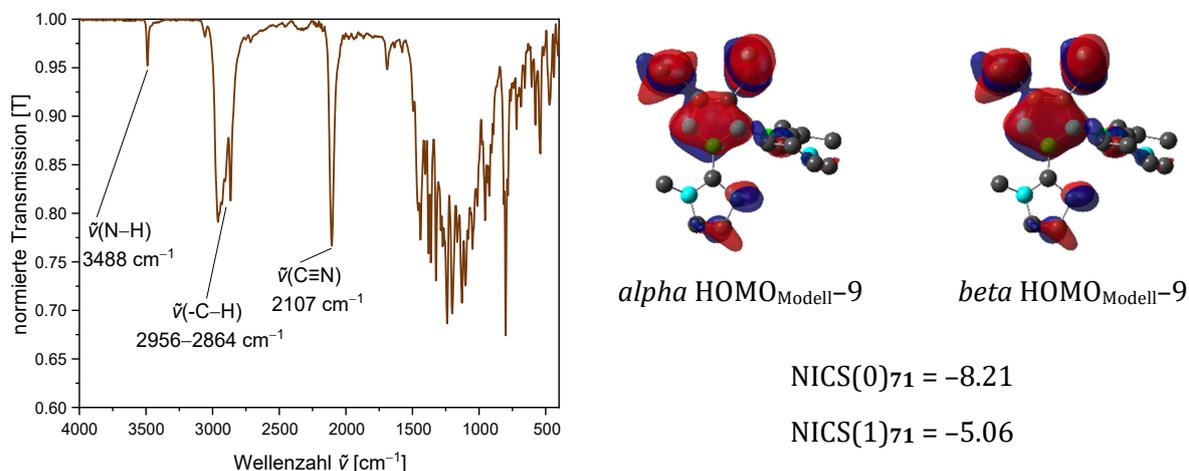


Abbildung 99: links: Normiertes Infrarotspektrum der Verbindung (**71**) mit Zuordnung der Schwingungsbanden. Aufgetragen ist die Transmission T gegenüber der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in inversen Zentimetern; rechts: abgebildete α und β HOMO-9 des Modellsystems von **71** sowie die berechneten NICS(0)- und NICS(1)-Werte von **71** auf uB3LYP/Def2-SVP-Niveau (DFT/GIAO).

Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung **71** in Benzol zeigt eine stark verbreiterte Absorption mit Schultern bei $\lambda = 422$, 475 , und 529 nm . Die intensivsten Absorptionsbanden liegen bei Wellenlängen von $\lambda_{\text{max}} = 336 \text{ nm}$ und $\lambda = 360 \text{ nm}$ und damit im nicht sichtbaren (UV) bis violetten Bereich. Die Verbindung **71** liegt als brauner Feststoff vor, eine Lösung in Benzol erscheint bei sehr starker Verdünnung violett-braun, was einer komplementären Mischfarbe der Absorptionskurve entspricht. Zur Überprüfung des experimentellen Absorptionsspektrums wurden zeitabhängige DFT-Berechnungen auf uB3LYP/Def2-SVP-Niveau durchgeführt. Die berechneten Absorptionen stimmen hierbei mit den experimentell erhaltenen Daten gut überein (*Abbildung 100*).

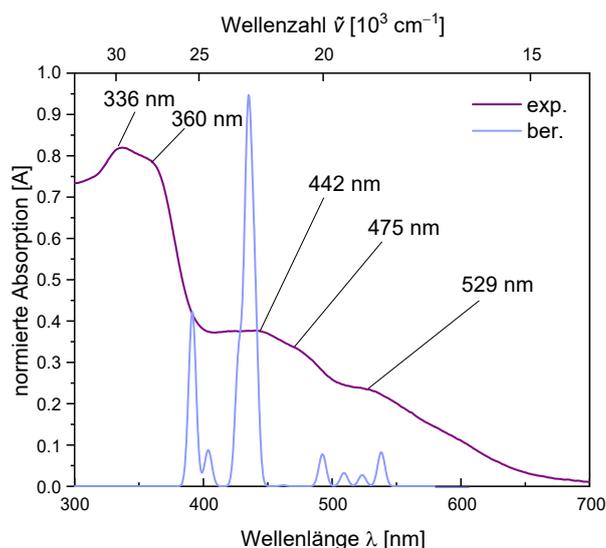
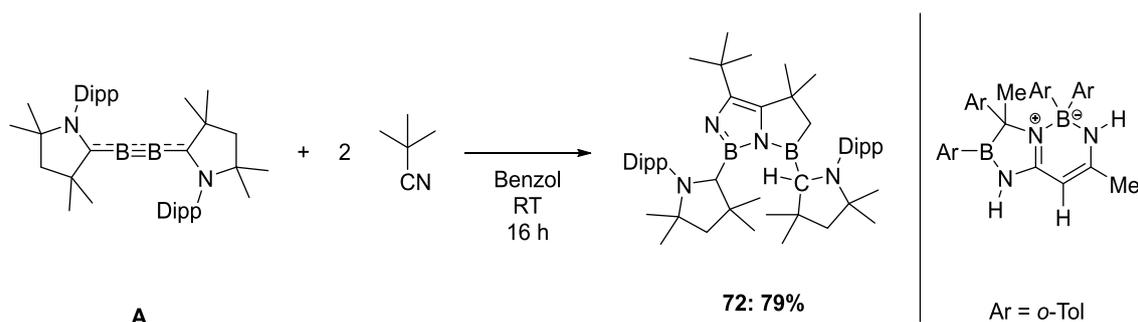


Abbildung 100: Normiertes experimentelles (violett) und berechnetes (blauschwarz) UV/Vis-Spektrum von **71** in Benzol mit Absorptionsmaxima. Aufgetragen ist die Absorption A gegenüber der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in inversen Zentimetern bzw. der Wellenlänge λ in Nanometern.

Die Umsetzung von *iso*Propylnitril mit dem ^{Cy}Diboracumulen (**B**) scheint demgegenüber zu einem anderen Produkt zu führen. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur konnten im ¹¹B-NMR-Spektrum der pinkfarbenen Reaktionslösung ein sehr breites Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 30.0$ ppm und ein Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 0.7$ ppm beobachtet werden, welches auf eine mit **71** vergleichbare, nicht radikalische Struktur hindeutet. Ein Produkt konnte jedoch *bis dato* nicht identifiziert werden.

Zur weiteren Untersuchung des sterischen Einflusses des Nitrils wurde **A** mit *tert*-Butylnitril umgesetzt. Unter Zugabe des Nitrils konnte unmittelbar eine Farbänderung der violetten Benzollösung von **A** zu Blau-Violett beobachtet werden. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten sowie dem Waschen des violetten Rückstandes wurde das Produkt **72** in einer Ausbeute von 79% erhalten (*Schema 67*). Innerhalb von 16 Stunden bei Raumtemperatur bildeten sich außerdem violette Einkristalle, welche der Lösung entnommen und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten (*Abbildung 101, links*).



Schema 67: links: Reaktion des ^{Me}Diboracumulens (**A**) mit *tert*-Butylnitril; **rechts:** Struktur von Yamashita et al.^[245]

Die erhaltenen ^{11}B -NMR-Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 57.9$ und 23.8 ppm lassen auf ein anderes Strukturmotiv als das von **71** schließen, liegen jedoch im Bereich der von Yamashita *et al.* beschriebenen Signale ($\delta(^{11}\text{B}) = 66.0$ und 30.0 ppm) des bicyclischen BN-Heteroaromaten (Abbildung 94, rechts).^[245] Die Verbindung konnte neben der Molekülstruktur mittels 2D-NMR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie einer Elementaranalyse vollständig charakterisiert werden. Dem kovalent an das cAAC-gebundene Boratom kann die ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 57.9$ ppm, dem cAAC-stabilisierten Boratom das Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 23.8$ ppm zugeordnet werden. Diese Ergebnisse konnten durch quantenchemische Berechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau (DFT/GIAO-Analyse) mit entsprechenden Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 56.5$ und 24.6 ppm bestätigt werden. Das ^1H -NMR-Signal des protonierten cAACs kann bei einer Resonanz von $\delta(^1\text{H}) = 4.53$ ppm detektiert werden. Die ^{13}C -NMR-Signale der aromatischen sp^2 -Kohlenstoffatome des Diazaborol-fragments sind bei chemischen Verschiebungen von $\delta(^{13}\text{C}) = 151.7$ und 150.7 ppm zu beobachten.

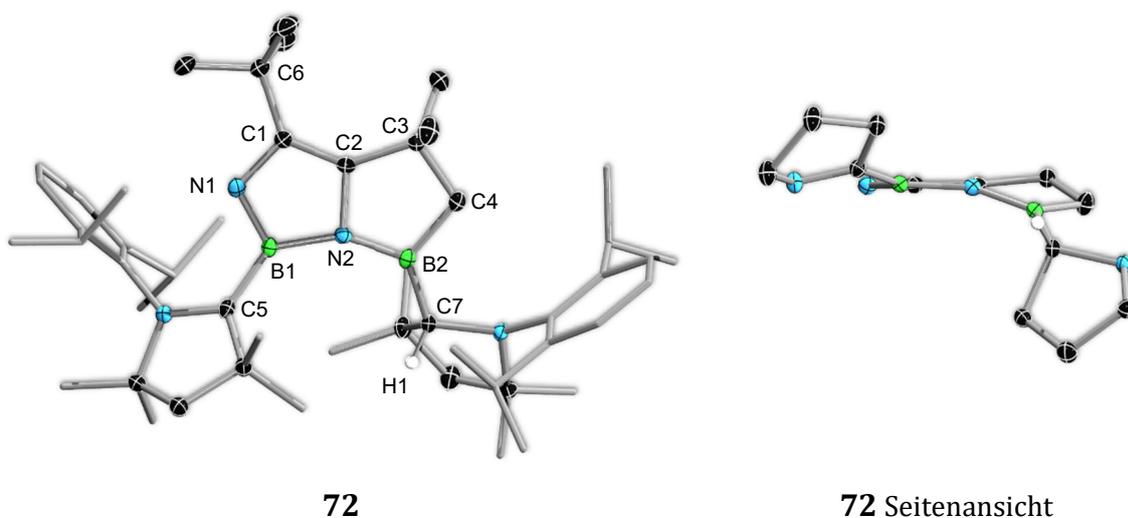


Abbildung 101: links: Molekülstruktur von **72** im Festkörper; rechts: Seitenansicht von **72**. Die Peripherie der Verbindung wurde in der Seitenansicht aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Wasserstoffatome außer H1 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–N1, 1.3985(18); N1–C1, 1.3716(17); C1–C2, 1.3823(18); C2–C3, 1.5205(17); C3–C4, 1.5398(18); C4–B2, 1.563(2); B2–N2, 1.4464(18); N2–B1, 1.5010(17); N2–C2, 1.4440(16); B1–C5, 1.558(2); C1–C6, 1.5330(18); B2–C7, 1.5943(19); N1–B1–N2, 109.44(11); N2–B1–C5, 132.83(11); N1–B1–C5, 116.86(11); N2–B2–C4, 108.08(10); N2–B2–C7, 130.22(11); C4–B2–C7, 120.77(11);

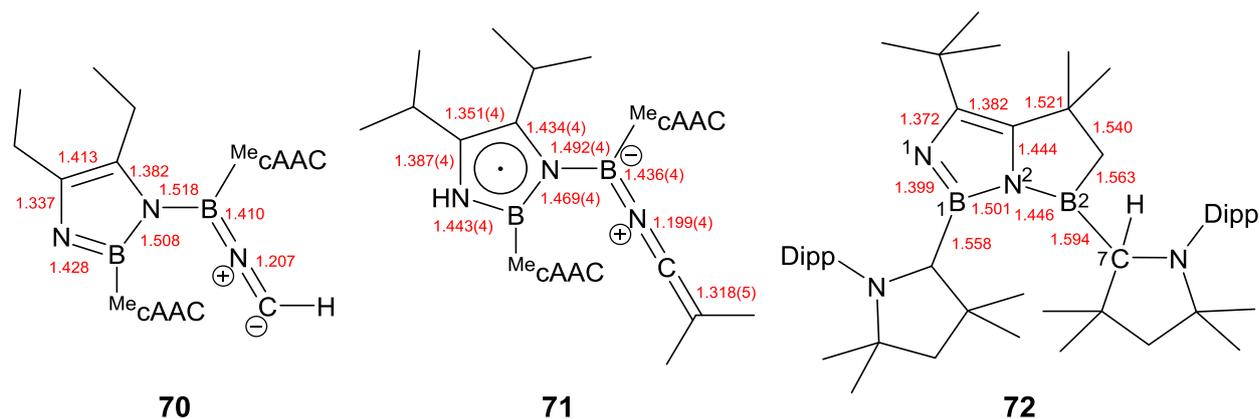
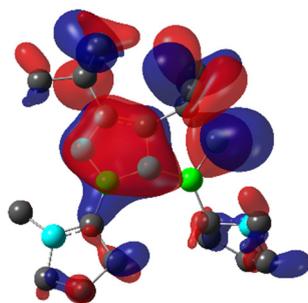
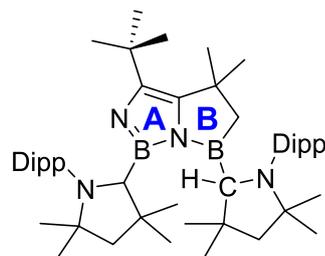


Abbildung 102: Vergleich der Strukturen **70**, **71** und **72** mit relevanten Bindungslängen (rot, gerundet für **72**).

Anhand der bicyclischen BN-heteroaromatischen Molekülstruktur von **72** wird deutlich, warum im Vergleich zu Acetonitril und *iso*Propylnitril lediglich zwei Äquivalente benötigt werden. Wie auch in den zuvor beschriebenen Strukturen **70** und **71** findet sich in **72** ein Diazaborolstrukturmotiv wieder. Die zum B2-Atom hin orientierte *tert*-Butylgruppe wurde C–H-aktiviert, wodurch ein weiterer fünfgliedriger Heterocyclus entstand. Weiterhin liegt das an B2 bindende cAAC aufgrund dieser C–H-Aktivierung protoniert und kovalent gebunden vor (B2–C7, 1.594(2) Å), wodurch kein drittes Äquivalent *tert*-Butylnitril für eine Absättigung von B2 benötigt wird. Das an B1 bindende cAAC liegt dagegen planar vor und bindet mit einer Bindungslänge von 1.558(2) Å weiterhin dativ, mit einer signifikanten π -Rückbindung, an das Boratom. Ein Vergleich der Bindungsparameter der Verbindung **70** mit denen der Verbindung **72** verdeutlicht die Gemeinsamkeiten beider Substanzen. Der B1–N1-Atomabstand liegt mit 1.399(2) Å im Bereich einer Doppelbindung, während die B1–N2-Bindung mit 1.501(2) Å einer Einfachbindung entspricht, was ebenfalls im Diazaborolderivat **70** zu beobachten ist. Während der BN₂C₂-Heterocyclus vollkommen planar vorliegt, ist der angrenzende Heterocyclus um ca. 15° aus dieser Ebene abgewinkelt, wie anhand der Seitenansicht von **72** ersichtlich ist (*Abbildung 101, rechts*). Die Abwinkelung in Kombination mit der sp³-Hybridisierung des C4-Atoms führt dazu, dass die Elektronendichte ausschließlich über das Diazaborolfragment delokalisiert ist. Dieses liegt damit, wie in den Verbindungen **70** und **71**, als 6 π -Hückelaromat vor, was mithilfe von quantenchemischen Berechnungen der Modelverbindung von **72** auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau sowie berechneten NICS-Werten der beiden enthaltenen cyclischen Fragmente von **72** (DFT/GIAO-Analyse) verdeutlicht werden kann (*Abbildung 103*).

HOMO_{Modell}-17

72

NICS(0)_A = -4.22; NICS(1)_A = -6.45NICS(0)_B = 0.17; NICS(1)_B = -0.71;

Abbildung 103: Abgebildetes HOMO-17 der Modellverbindung von **72** zur Verdeutlichung der Delokalisation der Elektronendichte sowie die berechneten NICS(0)- und NICS(1)-Werte von **72** auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau (DFT/GIAO).

Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung **72** in Dichlormethan zeigt eine intensive Bande bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 389$ nm und damit im nicht sichtbaren (UV) bis violetten Bereich. Ein weiteres lokales Absorptionsmaximum liegt bei der Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 561$ nm, was in Übereinstimmung mit der violetten Farbe der Substanz in Lösung steht (*Abbildung 104*). Die geringe Intensität des lokalen Absorptionsmaximums bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 561$ nm kann auf die geringe Stabilität der Verbindung in Dichlormethan zurückgeführt werden. Nach etwa fünf Minuten konnte eine gelbe Lösung beobachtet werden.

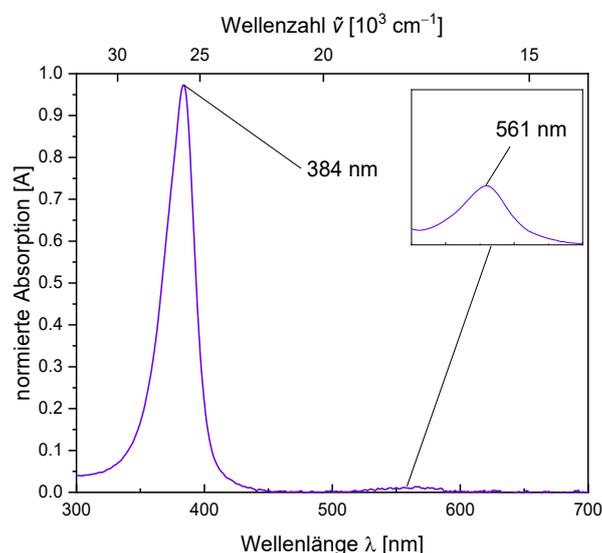
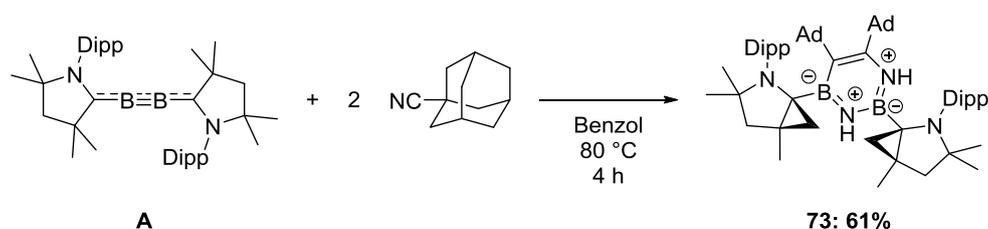


Abbildung 104: Normiertes UV/Vis-Spektrum von **72** in Dichlormethan mit Absorptionsmaxima. Aufgetragen ist die Absorption *A* gegenüber der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in inversen Zentimetern bzw. der Wellenlänge λ in Nanometern.

Um die C–H-Aktivierung zu unterdrücken, wurde zunächst die Sterik des Edukts durch die Verwendung des ^{cy}Diboracumulens (**B**) vergrößert. Nach Zugabe von *tert*-Butylnitril konnte ein Farbumschlag der Reaktionslösung von Violett über Türkis nach Blau beobachtet werden. Die ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 33.9$ und 19.9 ppm deuten zwar auf

ein neues Strukturmotiv hin, jedoch konnte bei dieser Reaktion *bis dato* kein Produkt isoliert werden.

Zur Unterdrückung der C–H-Aktivierung wurde daher in einem nächsten Schritt das sterisch anspruchsvolle Adamantynitril sowie das flexiblere Cyclohexylacetonitril verwendet. Beide Substanzen wurden sowohl mit dem ^{Me}Diboracumulen (**A**) als auch mit dem ^{Cy}Diboracumulen (**B**) umgesetzt. Bei der Reaktion von **A** mit Cyclohexylacetonitril färbte sich die Reaktionslösung binnen weniger Sekunden rot. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten und der Aufnahme des Rückstands in Pentan wurden im ¹¹B-NMR-Spektrum Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 40.4, 31.8, 23.8$ und -2.2 ppm detektiert. Es wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um ein Produktgemisch handelt. Eine definierte Verbindung konnte jedoch nicht identifiziert werden. Bei der Umsetzung von **A** mit Adamantynitril kam es nach einer Reaktionsdauer von vier Stunden bei 80 °C zu einem vollständigen Umsatz von **A** zu **73** (Schema 68).



Schema 68: Reaktion von ^{Me}Diboracumulen (**A**) mit Adamantynitril.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum der blauen Reaktionslösung wies breite Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 40.6$ und 28.0 ppm auf. Durch fraktionierende Kristallisation einer gesättigten Pentanlösung konnte das Produkt **73** in einer Ausbeute von 61% als blassblauer Feststoff erhalten werden. Die Verbindung **73** konnte mittels 2D-NMR-Spektroskopie, HRMS und Einkristallstrukturanalyse vollständig charakterisiert werden (Abbildung 106). Bei der Verbindung **73** handelt es sich um ein cAAC-stabilisiertes 1,3,2,4-Diazadiborinin. Durch Berechnung der ¹¹B-NMR-Signale auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau (DFT/GIAO-Analyse) konnten die Signale der Boratome eindeutig zugeordnet werden. Das Boratom der N₂B-Einheit wird dem Signal bei $\delta = 40.6$ (ber.: $\delta(^{11}\text{B}) = 45.3$ ppm) zugeordnet, dass der CBN-Einheit der Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 28.0$ ppm (ber.: $\delta(^{11}\text{B}) = 26.9$ ppm). Die NH-Protonen können im ¹H-NMR-Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^1\text{H}) = 6.37$ und 5.66 ppm detektiert werden. Die quartären sp²-Kohlenstoffatome des B₂N₂C₂-Fragments sind im ¹³C-NMR-Spektrum bei Verschiebungen von $\delta(^{13}\text{C}) = 157.9$ und 132.7 ppm zu beobachten und liegen dabei im Bereich der aromatischen Dipp-CH-Kohlenstoffatome.

Erste Arbeiten zu $B_2N_2C_2$ -Heterocyclen wurden 1963 von *Nöth et al.* publiziert. Die Reaktion von aromatischen Diaminen und Dialkyl[bis(dimethylamino)diboranen(4)] führte zu 2,3-Dialkyl-1,4,2,3-diazadiboranaphthalinen, -phenanthrenen und -anthracenen, welche durch Elementaranalyse, Schmelzpunktbestimmung und IR-Spektroskopie charakterisiert werden konnten.^[249] Im selben Jahrzehnt der ersten Veröffentlichungen zu Diazadiborininen wurden 1966 von *Bartlett et al.* die ersten 1,3,2,4-Diazadiboranaphthalene beschrieben, zu deren Klasse die Arbeitsgruppen um *Frange* in den 1970er und Jahren 1986 sowie *Paetzold* im Jahr 1988 weitere Beiträge leisteten.^[250-253] Hierbei stellte das von *Paetzold et al.* dargestellte 1,3,2,4-Diazadiborinin die erste strukturelle Charakterisierung eines $B_2N_2C_2$ -Heterocyclus dar.^[254] Des Weiteren konnten auf dem Gebiet der 1,3,2,4-Diazadiborinine in den 2000er Jahren weitere Verbindungen beschrieben werden. So wurde im Jahr 2006 das π -System der 1,3,2,4-Diazadiborinine von *Piers et al.* ausgedehnt.^[255] Als weitere Substanzklasse dieser BN-Heterocyclen beschrieben *Siebert et al.* im Jahr 1974 die erste Synthese von 2,3,1,4-Diazadiborininen sowie *Rösler et al.* im Jahr 2006 das erste 1,5,2,4-Diazadiborinin, welches ebenfalls mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde.^[256-257] In den Jahren 2003 und 2015 bis 2020 war es den Arbeitsgruppen um *Sahin*, *Braunschweig* und *Kinjo* möglich, neuartige 1,3,2,5-Diazadiborinine, 1,4,2,5-Diazadiborinin und 1,4,2,3-Diazadiborinine darzustellen.^[242, 258-262] Die Gruppe um *Braunschweig* konnte in den Jahren 2017, 2019 und 2020 weitere Beiträge zu den 1,4,2,3-Diazadiborininen beisteuern.^[263-265] Das 1,4,2,6-Diazadiborinin ist bis heute unbekannt. Zur besseren Übersicht der publizierten Diazadiborinine wurden die Verbindungen in *Abbildung 105* in einer Zeitachse zusammengefasst. Auf die elektronischen Eigenschaften von Diazadiborininen wird nach der Strukturanalyse von Verbindung **73** anhand derer quantenchemischer Analyse sowie theoretischen Vorarbeiten in der Literatur eingegangen.

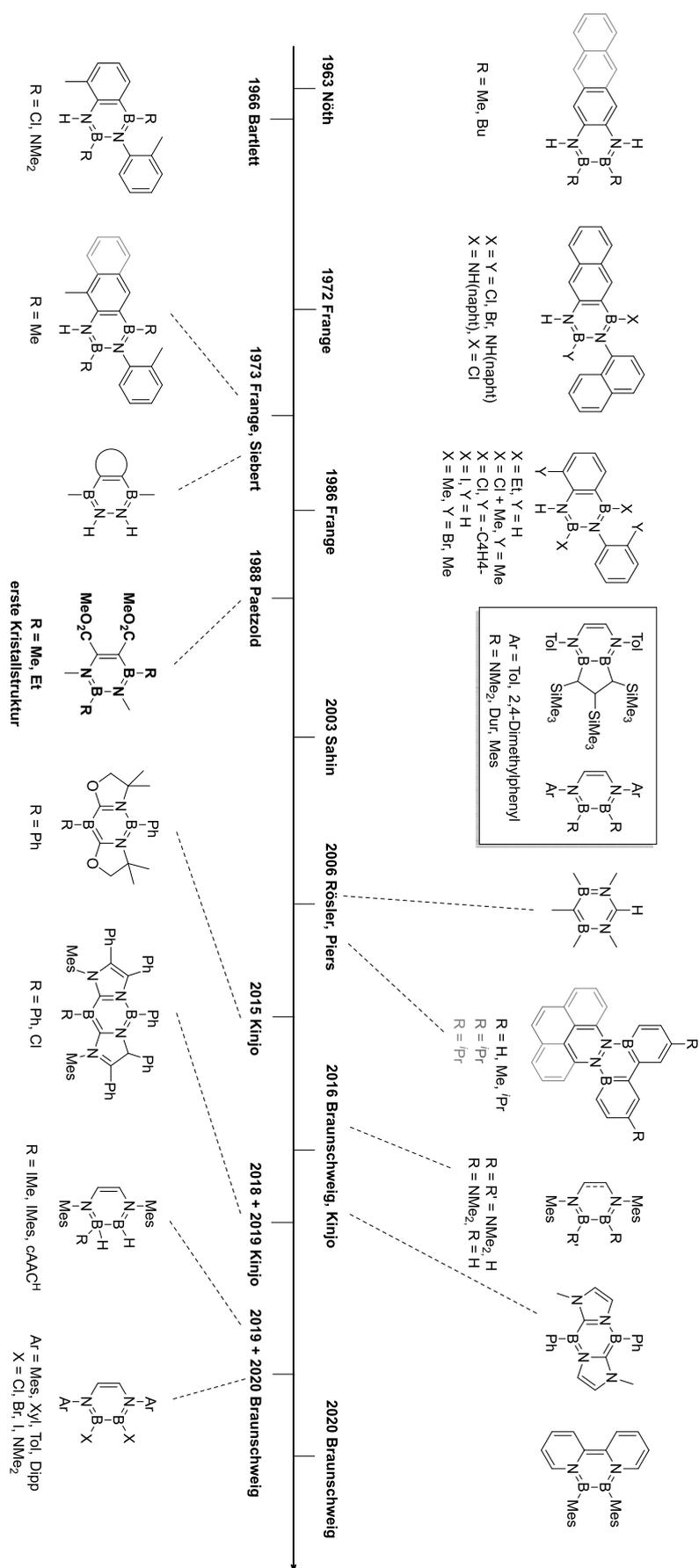


Abbildung 105: Zeitachse der literaturbekannten $B_2N_2C_2$ -Heterocyclen. Die Ladungen der Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.^[242, 249-260, 262-265]

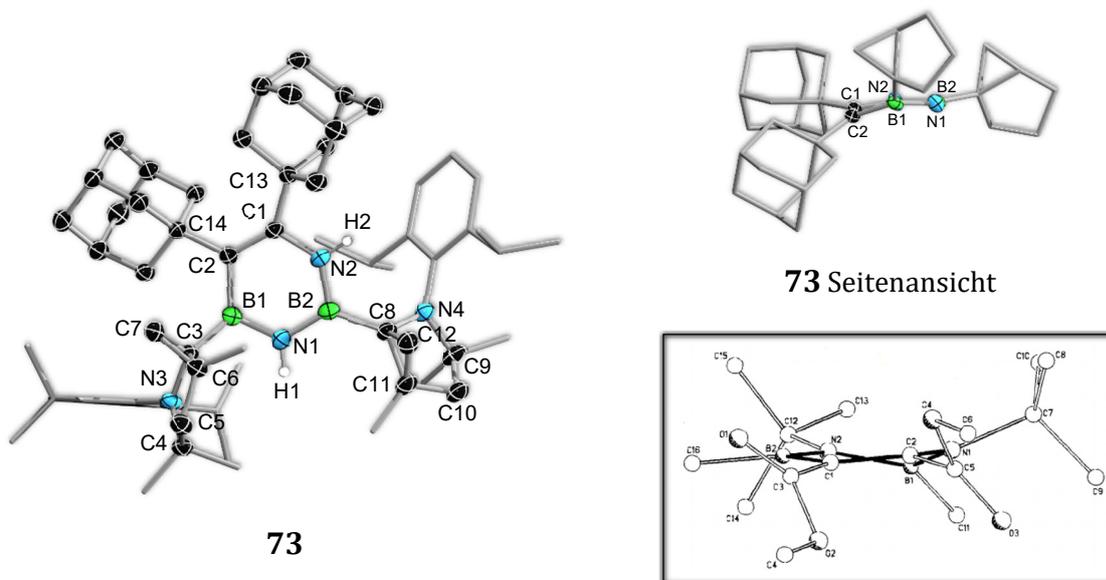
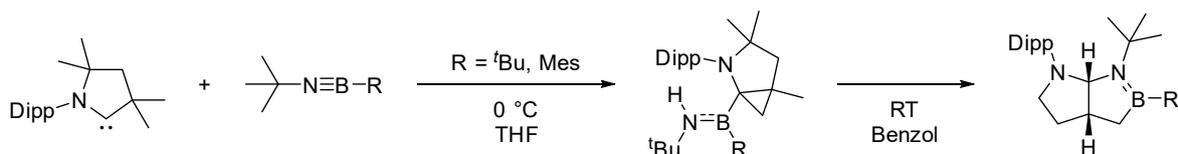


Abbildung 106: Molekülstruktur (**links:** Frontalansicht, **rechts oben:** Seitenansicht) von **73** im Festkörper. Wasserstoffatome außer H1 und H2 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–N1, 1.439(3); B1–C2, 1.573(3); C1–C2, 1.387(3); C1–N2, 1.411(3); N2–B2, 1.417(3); B2–N1, 1.424(3); C1–C13, 1.565(3); C2–C14, 1.574(3); B1–C3, 1.602(4); C3–N3, 1.468(3); C3–C6, 1.538(3); C3–C7, 1.538(4); C6–C7, 1.502(3); B2–C8, 1.587(4); C8–N4, 1.471(3); C8–C11, 1.524(3); C8–C12, 1.565(3); C11–C12, 1.501(4); B1–N1–B2, 120.6(2); N1–B2–N2, 114.3(2); B2–N2–C1, 128.7(2); N2–C1–C2, 118.0(2); C1–C2–B1, 114.7(2); C2–B1–N1, 118.36(19); C3–C6–C7, 60.78(15); C6–C7–C3, 60.75(16); C7–C3–C6, 58.47(15); C8–C11–C12, 62.26(16); C11–C12–C8, 59.59(15); C12–C8–C11, 58.15(16); **rechts unten:** Seitenansicht des 1,3,2,4-Diazadiborinins von Paetzold et al.^[254]

Bei dem erhaltenen 1,3,2,4-Diazadiborininstrukturmotiv **73** binden die cAAC-Liganden kovalent an die jeweiligen Boratome, was anhand der B–C_{cAAC}-Bindungslängen von 1.602(4) Å und 1.587(4) Å deutlich wird. Da es bei der Bildung von **73** zu einer spontanen Cyclopropanisierung durch eine C–H-Aktivierung einer Methylgruppe kommt, liegen die Kohlenstoffe aufgrund der Cyclopropanstruktur verzerrt tetraedrisch vor. Die C–N-Bindungslängen der Carbenliganden liegen mit Bindungslängen von 1.468(3) Å und 1.471(3) Å im Bereich von Einfachbindungen. Eine solche spontane Cyclopropanisierung eines cAAC-Liganden konnte bereits von Braunschweig et al. beobachtet werden (Schema 69).^[198]



Schema 69: Spontane Cyclopropanisierung eines cAAC-Liganden von Braunschweig et al.^[198]

Bei der Umsetzung von Iminoboranen mit cAAC kam es bei 0 °C in THF zur Bildung eines Cyclopropanfragments durch das Übertragen eines Wasserstoffatoms auf das räumlich

nahe Stickstoffatom. Die erhaltene Verbindung reagierte hierbei jedoch aufgrund der Ringspannung beim Aufwärmen auf Raumtemperatur direkt weiter. Die Bindungslängen des Carbens dieser Verbindung sind mit denen von **73** vergleichbar. *Braunschweig et al.* postulierten für diese Reaktion einen Mechanismus, bei welchem die Cyclopropanisierung über radikalische Spezies abläuft.^[198] Dies deckt sich mit der Vermutung, dass die in *Kapitel III.8* beschriebenen Strukturen allesamt unter Auftreten von Radikalen gebildet werden. Der Cyclopropanring der Verbindung **73** ist bei Temperaturen bis mindestens 80 °C stabil. Es wird daher davon ausgegangen, dass aufgrund der strukturellen Beschaffenheit von **73** keine Möglichkeit besteht, die Ringspannung der Dreiringe abzubauen. Neben den spontan entstandenen und temperaturstabilen Cyclopropanfragmenten in den cAAC-Liganden liegt im Falle des Reaktanden nur noch eines der Adamantylnitrile in seinem ursprünglichen Strukturmotiv (Ad-C-N) vor. Die C≡N-Dreifachbindung des zweiten Äquivalents an Substrat wurde unter der Ausbildung der 1,3,2,4-Diazadiborineneinheit vollständig gespalten. Die neugeknüpften C=C- und B=N-Bindungen liegen mit Atomabständen von 1.387(3) Å (C1-C2), 1.439(3) Å (B1-N1), 1.424(3) Å (N1-B2) und 1.417(3) Å (B2-N2) im Bereich von Doppelbindungen. Die B-N-Bindungs-längen sind vergleichbar mit denen von *Paetzold et al.* in der Literatur beschriebenen Bindungslängen (1.45 bis 1.46 Å) und liegen im durchschnittlichen Bereich von B-N-Atomabständen in planaren Borazinen.^[254] Die Arbeitsgruppe um *Paetzold* beschreibt die B-C- und N-C-Bindungen mit Bindungslängen von 1.54 Å und 1.38 Å als verkürzte Einfachbindungen bzw. geweitete Doppelbindungen. Die B1-C2- und die N2-C1-Bindung der Verbindung **73** weisen dagegen mit 1.573(3) Å und 1.411(3) Å geweitete Bindungen zur Verbindung von *Paetzold et al.* auf und können daher als B-C- bzw. N-C-Bindungen mit einer Bindungsordnung von eins beschrieben werden. Die Unterschiede der Verbindungen in Bezug auf die abweichenden Bindungslängen werden durch eine Betrachtung der Seitenansichten deutlich. Während das 1,3,2,4-Diazadiborinin von *Paetzold et al.* in einer *twist*-Anordnung vorliegt, ist das B₂N₂-Fragment der Verbindung **73** vollkommen planar. Die C=C-Einheit hingegen ist aufgrund des großen sterischen Anspruchs der Adamantylsubstituenten aus der Ebene gekippt (*Abbildung 106, rechts*).^[254] Um einen Einblick in die elektronische Struktur der Verbindung zu erhalten und diese mit literaturbekannten quantenchemischen Berechnungen zu vergleichen, wurden Berechnungen auf B3LYP/Def2-SVP- und 6-311+G(d,p)-Niveau durchgeführt.

Theoretische Studien über Diazadiborinine wurden bereits 1964 von *Hoffmann* im Rahmen der *Extended Hückel Theorie* durchgeführt.^[266] 1996 fanden *Scheiner et al.* heraus, dass das 1,3,2,4-Diazadiborinin von elf untersuchten Isomeren (4 x *ortho*-CH-Gruppen, 4 x *meta*-CH-Gruppen und 3 x *para*-CH-Gruppen) der Summenformel $B_2N_2C_2H_6$ die höchste Stabilität aufweist.^[267] Zwei Jahre später führten *Thakkar* und *Doerksen* weitere *ab initio* Studien zur Struktur, den Vibrationsfrequenzen und der Polarisierbarkeit von Azaborininen mithilfe anderer Basissätze und Funktionale durch. Für die Grundstruktur des 1,3,2,4-Diazadiborinins wurde hierbei die gleiche Geometrie in C_{2v} -Symmetrie gefunden. Der in dieser Publikation gezogene Vergleich der berechneten Struktur und der experimentell dargestellten Struktur von *Paetzold et al.* beschreibt den Unterschied in den Bindungslängen und der Geometrie. Wie zuvor erläutert handelt es sich bei der Verbindung von *Paetzold et al.* um eine *twist*-Ringstruktur, wohingegen die *ab initio* Studien ein planares Ringssystem nahelegen. Weiterhin sind die Bindungslängen in den experimentellen Befunden im Durchschnitt um 0.016 Å länger.^[268] Die Verbindung **73** liegt hierbei zwischen den beschriebenen Strukturen, da das B_2N_2 -Fragment vollkommen planar und nur die C=C-Bindung aus der Ebene gedreht vorliegt. Zudem liegen die C-C- und B-N-Abstände im Bereich der berechneten Werte von *Thakkar et al.* Die N-C- und B-C-Bindungslängen sind dagegen um 0.05 bzw. 0.07 Å größer als die berechneten Bindungslängen, was durch den sterischen Anspruch der Adamantylreste und dem damit einhergehenden Abwinkeln der C=C-Bindung zu erklären ist.^[254, 268] In den letzten zwei Jahrzehnten wurden weitere theoretische Studien im Bereich der $B_2N_2C_2$ -Heterocyclen durchgeführt. Die hierbei berechneten 1,3,2,4-Diazadiborinine werden ausschließlich in der C_s -Symmetrie beobachtet.^[269-272] Die elektronischen Eigenschaften der veröffentlichten berechneten 1,3,2,4-Diazadiborinine soll im Folgenden mit den berechneten Daten des experimentell gefundenen 1,3,2,4-Diazadiborinins **73** verglichen werden (*Tabelle 9*).

Tabelle 9: Literaturbekannte berechnete Werte für das 1,3,2,4-Diazadiborinin $B_2N_2C_2H_6$, Benzol und Borazin sowie für das 1,3,2,4-Diazadiborinin **73** auf unterschiedlichen quantenchemischen Niveaus.^[269, 271, 273]

	$B_2N_2C_2H_6$ /Benzol (MP2/6-311+G(d,p))	$B_2N_2C_2H_6$ /Benzol/Borazin (MP2/aug-cc-pVDZ)	73 /Benzol/Borazin (B3LYP/6-311+G(d,p))
NICS(0)	-2.50 / -7.91	-2.48 / -7.60 / -1.42	-3.45 / -8.03 / -1.58
NICS(1)	-4.29 / -10.2	-4.35 / -9.96 / -2.56	-5.36 / -10.2 / -2.66

Durch den Austausch von zwei CC-Einheiten des Benzols durch zwei BN-Einheiten bzw. den Austausch von einer BN-Einheit des Borazins durch eine CC-Einheit erhält man zu

diesen Modellverbindungen isostere und isoelektronische 1,3,2,4-Diazadiborinine. Während das Benzol durch seine sechs delokalisierten π -Elektronen gewissermaßen als die klassische Modellverbindungen der Aromaten betrachtet wird, besitzt das isoelektronische anorganische Benzol, das Borazin, stark polarisierte BN-Bindungen, weshalb dessen Aromatizität als umstritten gilt. Die in *Tabelle 9* abgebildeten NICS-Werte verdeutlichen diese These, da das Borazin hier lediglich leicht negative Werte aufweist. Bei den NICS-Werten der 1,3,2,4-Diazadiborinine $B_2N_2C_2H_6$ und **73** handelt es sich um etwas negativere Werte, was für einen ausgeprägteren aromatischen Charakter der Verbindungen relativ zum Borazin spricht. Während im Benzol ausschließlich delokalisierte Doppelbindungen vorliegen, kommt es bei den 1,3,2,4-Diazadiborininderivaten durch die starken, polaren B–N-Bindungen zu einer verkürzten C–C-Bindung, was zuvor anhand der experimentell gefundenen Bindungsparameter ebenfalls beobachtet worden war. Es wird jedoch trotzdem von einem gewissen Grad an Delokalisation ausgegangen, da die Verbindung eine BNB- und NCC-Drei-Zentren-Bindungen aufweist (*Abbildung 107*).^[269, 271, 273] Im berechneten Modellsystem von **73** ohne Peripherie liegt der Sechsring vollständig planar vor, was eine vollständige Delokalisation über den Heterocyclus erlaubt (*Abbildung 107, Mitte*).

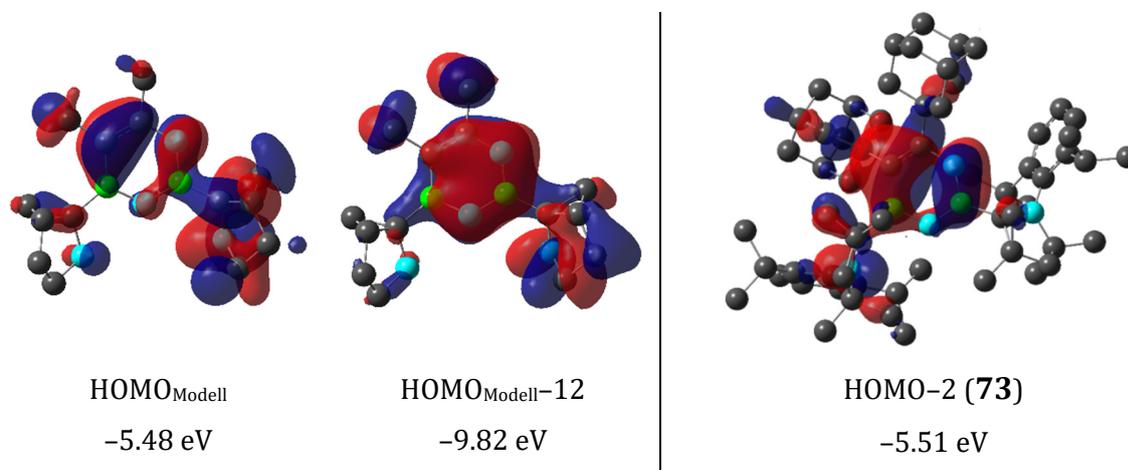
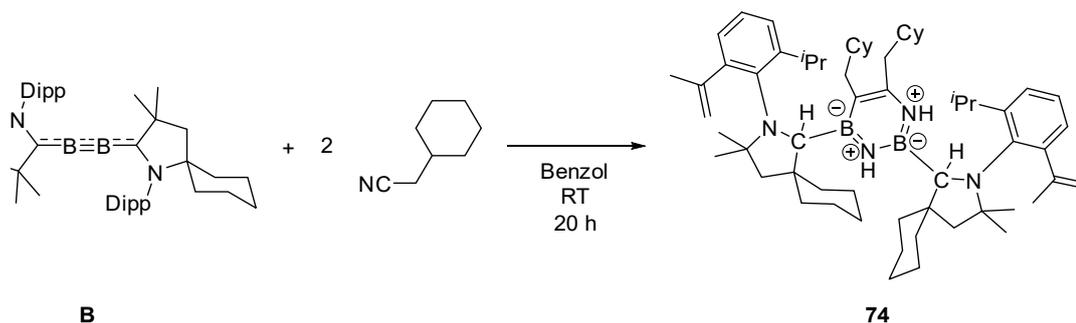


Abbildung 107: Ausgewählte Molekülorbitale von **73** und dessen Modellsystem zur Darstellung der BNB- und NCC-Drei-Zentren-Bindungen sowie der vollständigen Delokalisation über den Sechsring auf B3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau.

Die Reaktion des ¹⁰B-Diboracumulens (**B**) mit Adamantylnitril führte nach der Zugabe des Nitrils zunächst zu einer türkisfarbenen bis blauen Reaktionslösung mit breiten ¹¹B-NMR-Signalen bei $\delta(^{11}B) = 35.1$ und 21.1 ppm. Nach einer Reaktionsdauer von fünf Tagen konnte der vollständige Umsatz des Edukts und eine rot-violette Lösung beobachtet werden. Im ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung wurde ein sehr breites Signal bei $\delta(^{11}B) = 26.9$ ppm nachgewiesen. Eine Identifikation des Produkts gelang bislang nicht. Im Gegensatz zur Ausgangsverbindung **A** konnten bei der Umsetzung

von **B** mit Cyclohexylacetonitril Einkristalle erhalten werden, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 108*).



Schema 70: Reaktion von $\text{C}_2\text{Diboracumulen (B)}$ mit Cyclohexylacetonitril.

Nach Zugabe von CyCH_2CN zu einer Lösung aus **B** in Benzol konnte innerhalb eines Tages ein Farbwechsel der violetten Lösung über Rot nach Orange beobachtet werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wurde ein sehr breites Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 30.4$ ppm sowie ein scharfes Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = -3.8$ ppm detektiert. Bisher war es nicht möglich, das Produkt in einer ausreichenden Reinheit und Menge zu isolieren (*Schema 70*). Die Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = -3.8$ ppm stellt ein Nebenprodukt dar, welches jedoch nicht identifiziert werden konnte.

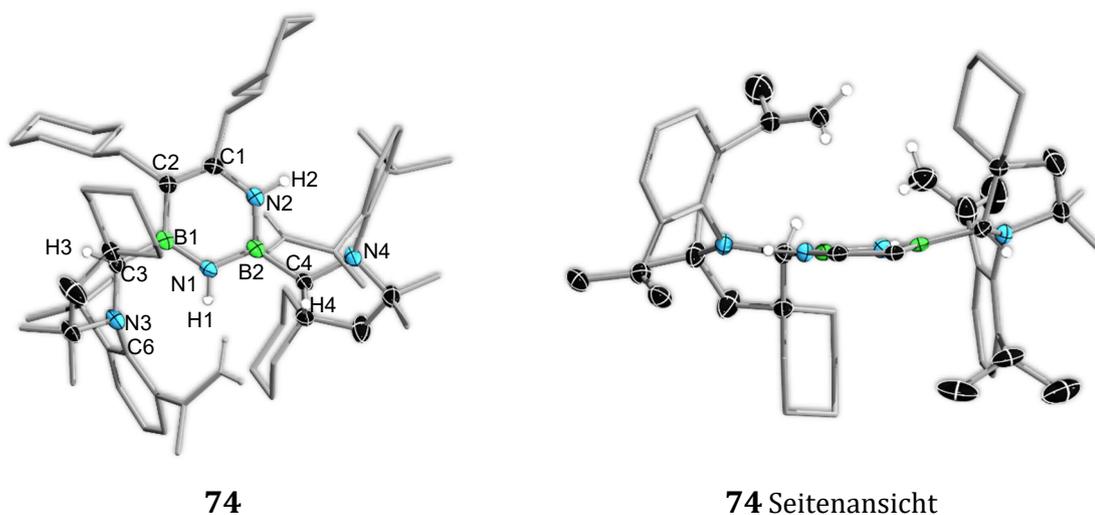
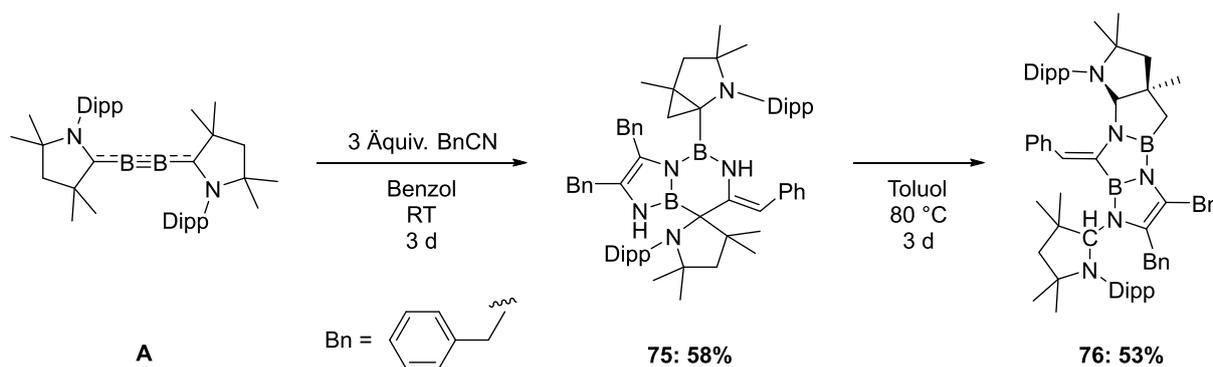


Abbildung 108: links: Molekülstruktur von **74** im Festkörper. Wasserstoffatome außer H1 bis H4 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): B1–N1, 1.423(2); B1–C2, 1.550(2); C1–C2, 1.369(2); C1–N2, 1.396(2); N2–B2, 1.411(2); B2–N1, 1.430(2); B1–C3, 1.608(2); C3–N3, 1.491(2); B2–C4, 1.590(2); C4–N4, 1.480(2); C5–C6, 1.496(3); C6–C7, 1.453(3); C6–C8, 1.387(3); B1–N1–B2, 123.84(14); N1–B2–N2, 114.47(15); B2–N2–C1, 125.86(14); N2–C1–C2, 120.90(14); C1–C2–B1, 117.42(14); C2–B1–N1, 116.53(14); C5–C6–C7, 117.3(2); C5–C6–C8, 122.55(18); C7–C6–C8, 119.2(2); rechts: Seitenansicht der Verbindung **74** mit relevanten Wasserstoffatomen der CH_2 -Isopropen-Gruppen. Die Peripherie wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Bei der Molekülstruktur von **74** handelt es sich, wie bei der Verbindung **73**, um ein 1,3,2,4-Diazadiborininderivat. Die Bindungslängen des $\text{B}_2\text{N}_2\text{C}_2$ -Fragments von **74** liegen im Bereich von **73**. Ein Unterschied des BN-Heterocyclus wird jedoch in der Seitenansicht

der Verbindungen deutlich. So liegt der BN-Heterocyclus in Verbindung **74**, wie beim zuvor beschriebenen Modellsystem, vollständig planar vor, wohingegen das C=C-Fragment in Verbindung **73** aus der Ebene gekippt wird. Dies kann durch die Flexibilität und den geringeren sterischen Anspruch des Cyclohexylmethylsubstituenten im Gegensatz zum sperrigen Adamantylsubstituenten erklärt werden. Nachdem in **73** eine außergewöhnliche Cyclopropanisierung durch die C-H-Aktivierung einer Methylgruppe beobachtet werden konnte, wurde bei der Verbindung **74** ebenfalls ein unerwarteter Befund erhalten. Durch den Cyclohexylsubstituenten wird eine C-H-Aktivierung am cAAC-Liganden unterbunden. Um dennoch das 1,3,2,4-Diazadiborininderivat mit zwei protonierten Stickstoff-Ringatomen bilden zu können, kommt es zu einer H₂-Eliminierung an jeweils einer der *iso*Propylgruppen der Arylsubstituenten des cAACs. Diese liegen in **74** planar vor (Winkelsumme: $\Sigma C_6 = 359.05(18)^\circ$) und stehen orthogonal zur der Ebene des Aromaten. Die Bindungslängen des *iso*Propylsubstituenten um C6 weisen mit Bindungslängen von 1.453(3) Å (C6–C7) und 1.387(3) Å (C6–C8) eine Doppelbindung sowie eine verkürzte Einfachbindung auf. Eine derartige spontane, unkatalysierte Wasserstoffabstraktion an einem cAAC-Liganden bei Raumtemperatur ist *bis dato* gänzlich literaturunbekannt.

Als Brücke zwischen den aromatischen und den aliphatischen Verbindungen wurde Benzylnitril mit den Diboracumulenen **A** und **B** umgesetzt. Die Reaktion des ^{cy}Diboracumulens (**B**) führte bei der Umsetzung mit zwei Äquivalenten Benzylnitril bei Raumtemperatur innerhalb von sieben Tagen zu einer rot-braunen Lösung, einem vollständigen Umsatz des Edukts und ¹¹B-NMR-Signalen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 32.2$ und 22.4 ppm. Das gleiche Ergebnis konnte durch die Verwendung eines Überschusses an Benzylnitril innerhalb von einer Minute erhalten werden. Die ¹¹B-NMR-Signale lassen darauf schließen, dass sich, wie auch bei Verwendung des analogen, aliphatischen Cyclohexylacetonitrils, ein 1,3,2,4-Diazadiborininderivat gebildet hat. Ein Produkt konnte indes *bis dato* noch nicht identifiziert werden. Zur vollständigen Umsetzung des ^{Me}Diboracumulens (**A**) wurden drei Äquivalente Benzylnitril benötigt.



Schema 71: Reaktion von ^{Me}Diboracumulen (**A**) mit Benzylnitril.

Die Zugabe des Benzylnitrils zu einer Lösung von **A** in Benzol führte zu einem unmittelbaren Farbumschlag von Violett nach Orange-Braun. Die vollständige Umsetzung des Edukts bei Raumtemperatur benötigte indessen drei Tage. Das Entfernen der flüchtigen Komponenten im Vakuum, das Aufnehmen des Rückstandes in Pentan und das anschließende Abdampfen des Lösungsmittels führte zu farblosen Einkristallen und einem grün-braunen viskosen Feststoff. Durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Pentan konnte der farblose Feststoff **75** in einer Ausbeute von 58% mit einem breiten ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta = 30.8$ ppm erhalten werden (*Schema 71*). Durch eine thermische Belastung von **75** in Benzol konnten nach einem Tag Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 40.8$ und 32.7 ppm beobachtet werden. Die Umsetzung von **A** mit drei Äquivalenten Benzylnitril in Toluol bei 80 °C führte innerhalb von einem Tag zum selben Ergebnis. Durch eine zu **75** analoge Aufarbeitung konnte das Produkt **76** in einer Ausbeute von 53% als grün-gelber Feststoff erhalten werden (*Schema 71*). Die Verbindungen **75** und **76** konnten zudem mittels 2D-NMR-, UV/Vis-Spektroskopie (nur Verbindung **75**), hochaufgelösten Massen und Röntgenstrukturanalysen vollständig charakterisiert werden (*Abbildung 109*). Die NH-Protonen der Verbindung **75** konnten bei ¹H-NMR-Resonanzen von $\delta(^1\text{H}) = 6.22$ und 6.05 ppm, das Proton des CH-Benzylfragments bei $\delta(^1\text{H}) = 5.98$ ppm detektiert werden. Die CH₂-Gruppen der anderen Benzylgruppen liegen tieffeldverschoben bei Resonanzen von $\delta(^1\text{H}) = 5.14$ und 3.44 ppm bzw. $\delta(^1\text{H}) = 4.33$ und 3.51 ppm vor (vgl. cAAC CH₂: $\delta = 2.14$ und 2.00 ppm). Die zugehörigen Kohlenstoffatome liegen im ¹³C-NMR-Spektrum im erwarteten Bereich für aliphatische C-Atome, das des sp²-hybridisierten Benzylkohlenstoffatoms mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{13}\text{C}) = 110.8$ ppm im Bereich von sp²-Kohlenstoffen. In der Verbindung **76** werden die CH₂-Protonen der Benzylgruppen im Bereich von $\delta(^1\text{H}) = 3.4$ bis 3.6 ppm detektiert und liegen daher stärker abgeschirmt vor als in **75**.

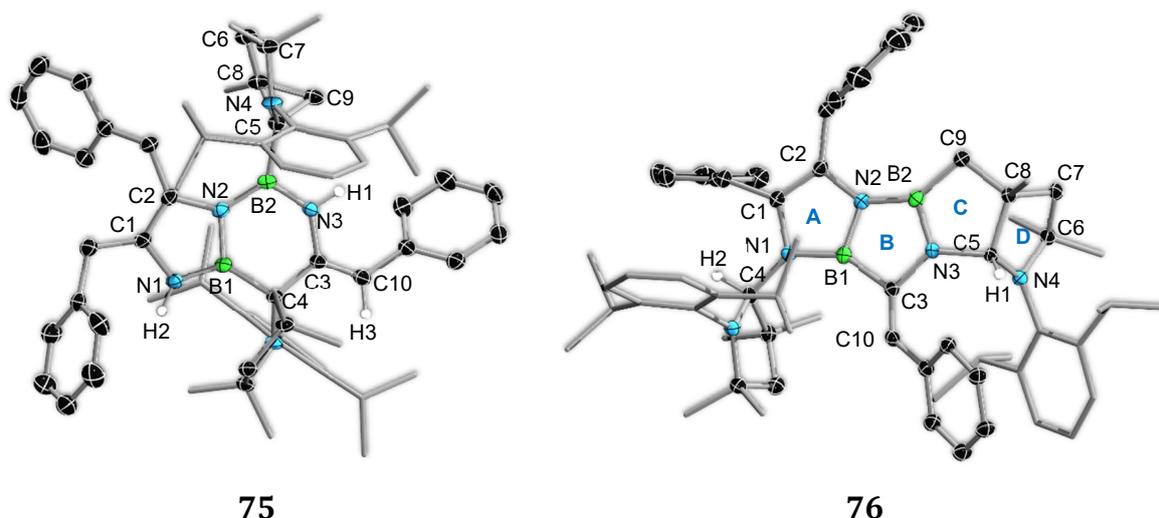
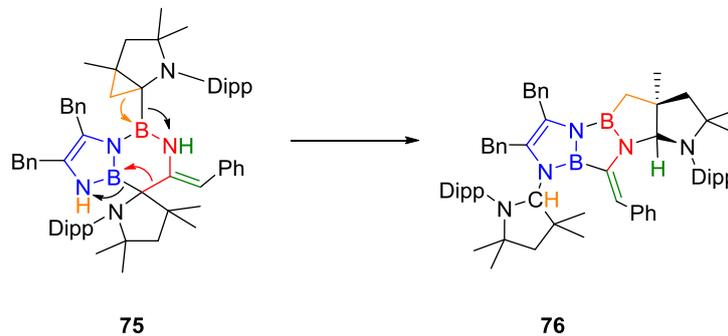


Abbildung 109: Molekülstruktur von **75** (links) und von **76** (rechts) im Festkörper. Wasserstoffatome außer H1, H2 und H3 (für **75**) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel:
links: 75: B1–N1, 1.410(3); N1–C1, 1.400(2); C1–C2, 1.343(3); C2–N2, 1.434(2); N2–B2, 1.438(3); B2–N3, 1.414(3); N3–C3, 1.407(2); C3–C4, 1.529(2); C4–B1, 1.622(3); B1–N2, 1.458(2); C3–C10: 1.340(3); B2–C5, 1.592(3); C5–N4, 1.451(2); N4–C6, 1.505(2); C5–C8, 1.519(3); C5–C9, 1.559(3); C6–C7, 1.543(3); C7–C8, 1.514(3); C8–C9, 1.495(3); C2–N2–B1, 107.34(15); B2–N2–B1, 118.24(15); N1–B1–N2, 104.53(16); C4–B1–N2, 125.04(16); B1–N1–C1, 109.96(16); N1–C1–C2, 109.50(17); C1–C2–N2, 108.61(16); C2–N2–B2, 133.78(15); N2–B2–N3, 115.54(16); B2–N3–C3, 132.26(17); N3–C3–C4, 116.79(15); C3–C4–B1, 109.65(14); C4–B1–N1, 129.98(17); **rechts: 76:** B1–N1, 1.4406(19); N1–C1, 1.4386(18); C1–C2, 1.350(2); C2–N2, 1.3965(17); N2–B2, 1.4351(19); B2–C9, 1.552(2); C8–C9, 1.5620(19); C7–C8, 1.5354(19); C6–C7, 1.538(2); C6–N4, 1.4921(18); N4–C5, 1.4616(18); C5–N3, 1.4810(17); N3–C3, 1.4291(17); C3–B1, 1.604(2); B1–N2, 1.437(2); B2–N3, 1.422(2); C5–C8, 1.5873(19); N1–C4, 1.4842(17); C3–B1–N1, 147.41(13); C3–B1–N2, 106.11(12); N1–B1–N2, 106.15(12); N2–B2–N3, 108.78(12); N2–B2–C9, 140.85(13); N3–B2–C9, 110.31(12); A–B, 3.7; A–B, 8.11; A–B, 110.7.

Die Molekülstruktur der Verbindung **75** zeigt, analog zu den zuvor beschriebenen Reaktionen der sterisch weniger anspruchsvollen Nitrile, die Bildung eines Diazaborolfragments. Dies bedeutet, dass die Einführung eines aromatischen Substituenten in Bezug auf das BN₂C₂-Grundgerüst keinen Einfluss hat (*Schema 72, blau*). Bei der Entstehung von **75** kommt es nicht zur Ausbildung eines B=N=C-Motivs durch das dritte Äquivalent Benzylnitril, sondern zu einer C–C-Knüpfung zwischen dem cAAC-Kohlenstoffatom C4 und dem ehemaligen Nitrilkohlenstoffatom C3 (*Schema 72, rot*). Zudem liegt die ehemalige CH₂-Gruppe des dritten Benzylnitril Äquivalents sp²-hybridisiert vor. Hierdurch wird zwischen dem Kohlenstoffatom der vormaligen funktionellen CN-Gruppe und dem daran gebundenen vormaligen Benzylkohlenstoffatom eine Doppelbindung (C3–C10: 1.340(3) Å) sowie eine NH-Funktionalität ausgebildet (*Schema 72, grün*). Des Weiteren kommt es, wie auch schon zuvor bei der Bildung des 1,3,2,4-Diazadiborinins **73**, zu einer spontanen Cyclopropanisierung in einem cAAC-Liganden (*Schema 72, orange*). Während einer der cAAC-Liganden aufgrund der C–C-Knüpfung als Spiroverbindung vorliegt, bindet der zweite weiterhin dativ an das

B2-Atom. Obwohl das Boratom B2 einen Großteil seiner Elektronendichte über die N2–B2–N3-Achse verteilt (N2–B2: 1.438(3) Å, B2–N3: 1.414(3) Å), kommt es zu einer π -Rückbindung zum Carbenkohlenstoff C5 mit einer Bindungslänge von 1.592(3) Å. Durch die Ausbildung des sechsgliedrigen Heterocyclus um B1 und B2 besitzt das BN₂C₂-Grundgerüst eine weit weniger ausgeprägte Aromatizität. Diese konnte mittels quantenchemischer Berechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau sowie der Berechnung von NICS-Werten mittels DFT/GIAO-Analyse überprüft werden. Die NICS(0)- und NICS(1)-Werte für den BN₂C₂-Heterocyclus der Verbindung **75** belaufen sich hierbei auf -2.17 und -4.76 (vgl. **70**: NICS(0) = -6.61; NICS(1) = -7.84).



Schema 72: Thermische Umlagerung der Verbindung **75** zu **76** inklusive Farbcode zur Verbildlichung der im Text beschriebenen Bindungsknüpfungen.

Durch die thermische Belastung der Verbindung **75** kommt es zur Ausbildung eines weiteren fünfgliedrigen Heterocyclus unter Abbau der im Cyclopropan herrschenden Ringspannung und einer Wasserstoffwanderung des vormaligen N3–H1-Wasserstoffatoms zu C5 (*Schema 72, grünes H*). Dies wurde analog in der von *Braunschweig et al.* beschriebenen Cyclopropanisierungsreaktion beobachtet (siehe *Schema 69*).^[198] Des Weiteren kommt es zur Auflösung der Spiroverbindung. Die zuvor geknüpfte C3–C4-Bindung sowie die B1–C4-Bindung werden gespalten, wodurch die B1–C3-Bindung, sowie die N1–C4-Bindung geknüpft wird. Zusätzlich kommt es zu einer Wasserstoffwanderung von N1 zu C4 (*Schema 72, gelbes H*). Die Bildung von **76** aus **75** ist im *Schema 72* unter Zuhilfenahme eines Farbcodes dargestellt. Die B–N-Atomabstände der Produkte **75** und **76** liegen mit Bindungslängen von 1.41 bis 1.46 Å allesamt im Bereich von Doppelbindungen. Die Untersuchung der ¹¹B-NMR-Signale mittels quantenchemischer Berechnungen (B3LYP/Def2-SVP-Niveau, DFT/GIAO-Analyse) ergaben Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 31.7$ und 29.5 ppm für Verbindung **75** (exp.: $\delta(^{11}\text{B}) = 30.8$ ppm) und bei $\delta(^{11}\text{B}) = 40.2$ und 33.2 ppm für Verbindung **76** (exp.: $\delta(^{11}\text{B}) = 40.8$ und 32.7 ppm) und stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten überein.

Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung **75** in Benzol zeigt ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 433 \text{ nm}$, was mit der gelben Farbe der Substanz in Lösung übereinstimmt (*Abbildung 110*).

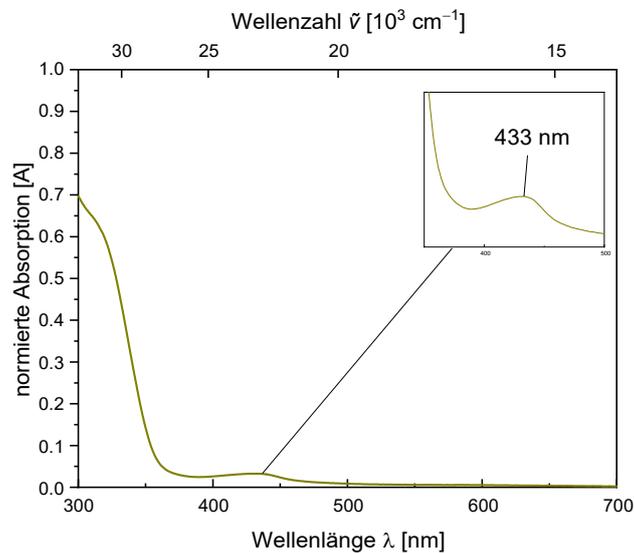


Abbildung 110: UV/Vis-Spektrum von **75** in Benzol mit Absorptionsmaxima. Aufgetragen ist die Absorption A gegenüber der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in inversen Zentimetern bzw. der Wellenlänge λ in Nanometern.

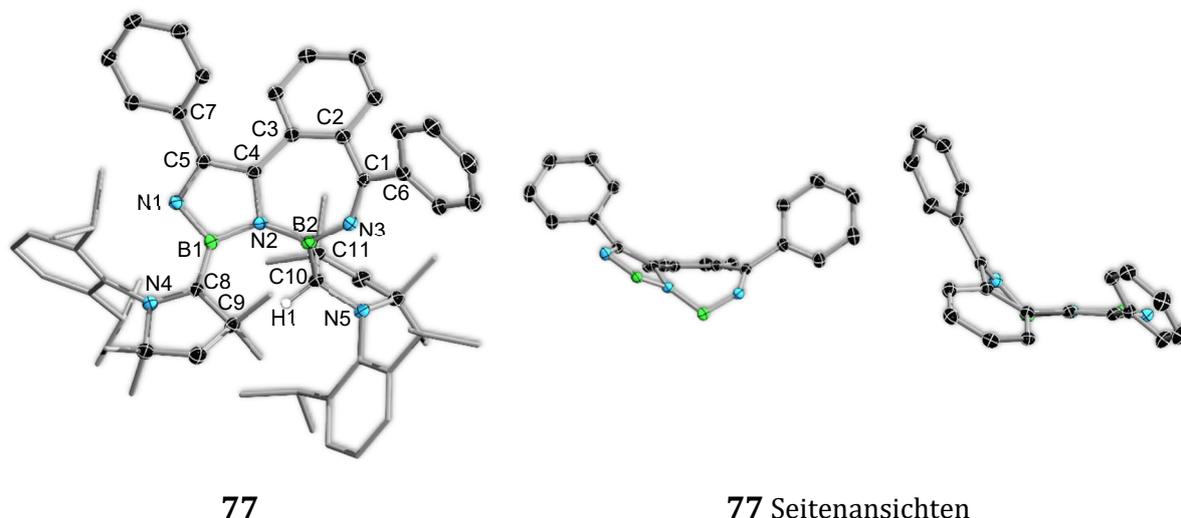


Abbildung 111: links: Molekülstruktur von **77** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–N1, 1.4142(12); N1–C5, 1.3515(11); C5–C4, 1.4032(12); C4–C3, 1.4750(12); C3–C2, 1.4192(12); C2–C1, 1.4811(12); C1–N3, 1.2772(12); N3–B2, 1.4112(12); B2–N2, 1.4795(12); N2–B1, 1.4826(12); C4–N2, 1.4196(11); C5–C7, 1.4847(12); C1–C6, 1.4937(12); C8–B1, 1.5585(19); C10–B2, 1.6165(13); B2–N2–B1, 139.92(7); C8–B1–N1, 116.71(11); C8–B1–N2, 129.81(10); N2–B1–N1, 109.95(8); C1–N3–B2, 133.55(8); C10–B2–N2, 122.65(8); C10–B2–N3, 123.21(8); N3–B2–N2, 114.14(8); N2–C4–C3, 126.55(8); C4–C3–C2, 125.24(8); C2–C1–N3, 120.55(8); **Mitte** und **rechts**: Seitenansichten der Verbindung **77** im Festkörper. Die Peripherie wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die ermittelte Festkörperstruktur zeigt auch bei dieser Reaktion die Ausbildung einer N₃B₂-Kette sowie die eines Diazaborolfragments. Die Atomabstände der endständigen B–N-Bindungen der Kette liegen mit 1.414(12) Å (B1–N1) und 1.4112(12) Å (N3–B2) im Bereich von Doppelbindungen. Die inneren B–N-Bindungen B2–N2 und N2–B1 fallen mit Bindungslängen von 1.4795(12) Å und 1.4826(12) Å in den Bereich von Einfachbindungen mit Doppelbindungscharakter. Dies deckt sich mit den zuvor erhaltenen Befunden der B₃N₂-Ketten. Zur Ausbildung des Diazaborolfragments werden erneut zwei Nitrilfragmente miteinander verknüpft. Der cAAC-Ligand bindet dativ an B1 und obwohl dieses Boratom einen großen Anteil seiner Elektronendichte in das aromatische System verteilt, deutet die B1–C8-Bindungslänge von 1.559(2) Å auf eine starke Wechselwirkung und eine signifikante π-Rückbindung hin. Das an das Boratom B2 bindende cAAC liegt dagegen protoniert vor und bindet über eine σ-Bindung, und damit kovalent, an B2 (B2–C8: 1.6165(13) Å). Das Proton dieses cAAC^H stammt aus einer *ortho*-C–H-Aktivierung eines Phenylrings. Das dritte Äquivalent Benzonnitril bindet, wie in den zuvor beschriebenen Verbindungen, an das B2-Atom. Im Gegensatz zu den bisher erhaltenen Oligocyclen besitzen alle Bindungen innerhalb der BN-Heterocyclen mindestens einen Doppelbindungscharakter bis hin zu einem Dreifachbindungscharakter. Die B2–N3-Bindung sowie die C1–N3-Bindung liegen mit 1.4112(12) und

1.2772(12) Å im Bereich von Doppelbindungen und in einer vergleichbaren Region der linearen B=C=N-Motive der Verbindungen **70** und **71** (C–N: 1.207 Å (ber.) und 1.199(4) Å; B–N: 1.410 Å und 1.436(4) Å). Der B2–N3–C1-Winkel beträgt hierbei 133.55(8)°, was auf ein äußerst gespanntes System schließen lässt. Dies wird auch durch die Seitenansichten der Verbindung **77** deutlich (*Abbildung 111*). Obwohl jedes endocyclische Atom eine sp²-Hybridisierung aufweist (C–C-Bindungen im Bereich von 1.40 bis 1.48 Å, C–N-Bindungen 1.27 bis 1.42 Å, B–N-Bindungen 1.41 bis 1.48 Å), handelt es sich nicht um ein planares System, wie dies bei einem berechneten organischen Modellsystem ohne Substituenten der Fall ist. Dies könnte unter anderem mit den außerhalb des BN-Heterocyclus liegenden Phenylresten zusammenhängen, welche sich zu einem bestimmten Anteil an π-Bindungen mit den Atomen im Ringsystem beteiligen können, sowie einen gewissen sterischen Anspruch aufweisen. Die C1–C6- und C5–C7-Bindungen befinden sich mit Bindungslängen von 1.4937(12) Å und 1.4847(12) Å im Bereich verkürzter Einfachbindungen. Die Phenylreste von C7 bzw. C2/3 liegen gegenüber der BN₂C₂-Ebene 48.7° bzw. 35.4° verdreht vor, die Ebene des cAAC-Liganden 35.6°. Die über die Atome N2–B2–N3–C10 aufgespannte Ebene steht in einem Winkel von 57.5° zur BN₂C₂-Ebene und mit einer Verdrehung von 79.5° beinahe senkrecht zur PhC_{2/3}-Ebene. Die Boratome liegen weiterhin trigonal-planar koordiniert vor, mit Winkelsummen von Σ_{B1} = 356.5(11)° und Σ_{B2} = 360.0(8)°. Es wird davon ausgegangen, dass sowohl die Sterik als auch die einhergehenden repulsiven Wechselwirkungen die Ursache für die derartige Spannung im System darstellen. Diese Annahme wurde mittels quantenchemischer Berechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau des oben genannten Modellsystems, mit und ohne Phenylsubstituenten, bestätigt.

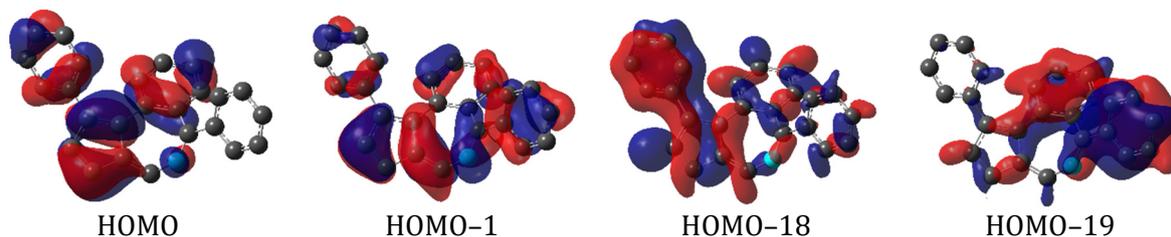
Durch die hohe Anzahl an sp²-hybridisierten Atomen, dem gespannten Bicyclus und den geringen Bindungsabständen schließt sich die Frage nach den elektronischen Gegebenheiten der Verbindung **77** an. Um hierzu einen genaueren Einblick zu erhalten, wurden quantenchemische Rechnungen und eine Analyse der NICS-Werte angefertigt. Des Weiteren wurden zum Vergleich Berechnungen für Azulen (**XVIII**) sowie für ein vom Grundkörper der Verbindung **77** analoges, benzanneliertes Azulen **XIX** bzw. isoelektronisches benzanneliertes 5-Azaazulen **XX** auf selbem Niveau durchgeführt. Die ebenfalls isoelektronischen Azaazulenderivate für das 2-Azaazulen und 3a-Azaazulen wurden ebenfalls berechnet, zeigten jedoch Unterschiede in den Molekülorbitalen und wurden deshalb nicht zum Vergleich herangezogen (Beschriftung gemäß Lindner^[274]).

Zur besseren Übersichtlichkeit der Molekülorbitale wurde zudem ein Modellsystem von Verbindung **77** ohne Peripherie des cAAC-Liganden berechnet. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse stimmen mit der Verbindung **77** sehr gut überein. Zur Übersicht wurden die quantenchemischen Befunde in *Tabelle 10* zusammengefasst.

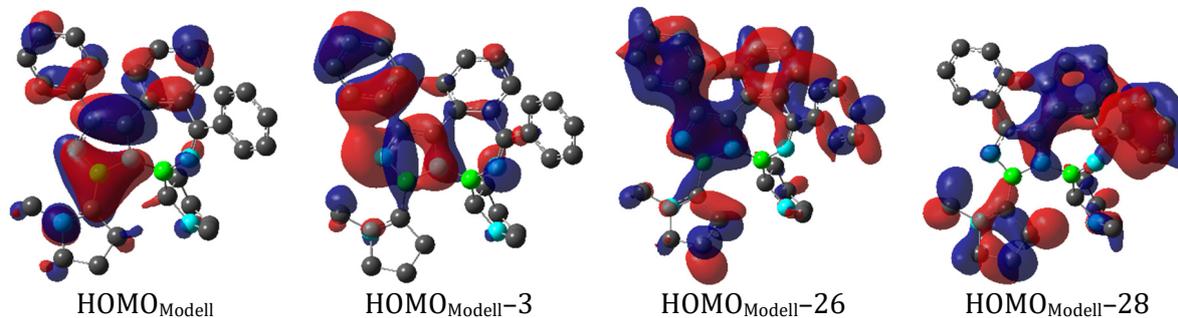
Tabelle 10: oben: Auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau berechnete NICS-Werte (DFT/GIAO-Analyse) von Azulen (**XVIII**), einem benzannelierten, Phenyl-substituierten Azulen- **XIX** bzw. 5-Azaazulenderivat **XX** und der Modellverbindung von **77** (ohne Peripherie); **unten:** Ausgewählte Molekülorbitale von **XX** und der Modellverbindung von **77**.

	XVIII Fünfring	XVIII Siebenring	XIX Fünfring	XIX Siebenring	XX Fünfring	XX Siebenring	77 Fünfring	77 Siebenring
NICS(0)	-17.5	-6.03	-9.57	+0.80	-9.22	+0.61	-6.66	+2.91
NICS(1)	-13.9	-8.14	-12.0	-4.44	-10.5	-3.79	-8.10	-0.45

Ausgewählte Molekülorbitale von **XX**



Ausgewählte Molekülorbitale der Modellverbindung von **77**



Durch die Einführung einer Phenylgruppe in das Rückgrat des Siebenrings des Azulens bzw. des 5-Azaazulens sowie zweier Phenylsubstituenten kommt es zu einer Verzerrung der planaren bicyclischen Grundkörper. Dies führt zu einer signifikanten Verminderung der Delokalisation verglichen mit Azulen, was anhand der NICS-Werte in *Tabelle 10* verdeutlicht wird. Aufgrund der isoelektrischen Beziehung von **XX** zu **77** soll im Weiteren das 5-Azaazulenderivat **XX** als Vergleich dienen. In diesem liegt, wie auch in Verbindung **77**, lediglich der Fünfring aromatisch vor. Auch die in *Tabelle 10* abgebildeten Molekülorbitale weisen signifikante Ähnlichkeiten auf. In Verbindung **77** findet sich eine Aromatizität des BN₂C₂-Fünfringfragments wider (NICS(0): -6.66, NICS(1): -8.10), welche leicht geringer ausgeprägt ist als die des C₅-Fragments in **XX** (NICS(0): -9.22, NICS(1): -10.5). Weiterhin konnte eine nicht unbeträchtliche Menge an Delokalisation der

Elektronendichte über den Bicyclus und den exocyclischen Phenylliganden festgestellt werden (*Tabelle 10*). Zur Ausbildung eines möglichen planaren Bicyclus wäre eine Abstraktion des aciden Wasserstoffatoms H1 des cAAC^H in Verbindung **77** von großem Interesse. Eine solche Reaktion wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung **77** in Benzol zeigt ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 549$ nm und ein weiteres lokales Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 662$ nm, was in Übereinstimmung mit der bläulich violetten Farbe der Substanz in Benzol steht (*Abbildung 112*). Ein Lösen der Verbindung **77** in Dichlormethan resultiert in einer tiefblauen Lösung, was mit dem Absorptionsmaximum von $\lambda_{\max} = 662$ nm übereinstimmt. Diese violetten bzw. tiefblauen Lösungen weisen abermals eine gewisse Ähnlichkeit mit Azulen sowie 5-Azaazulen auf.^[275-276]

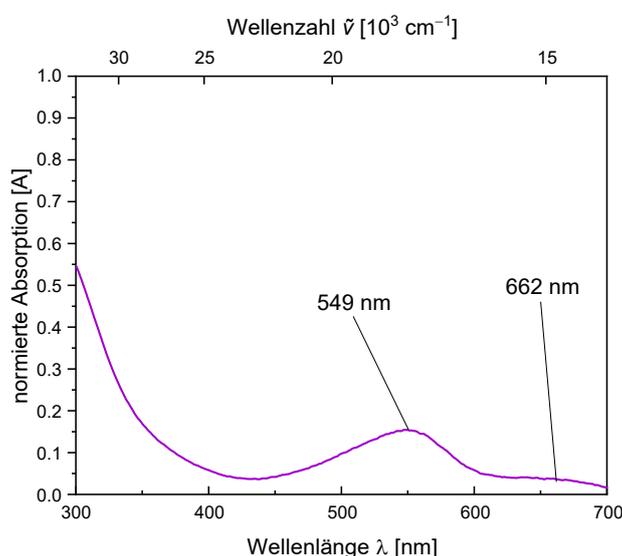
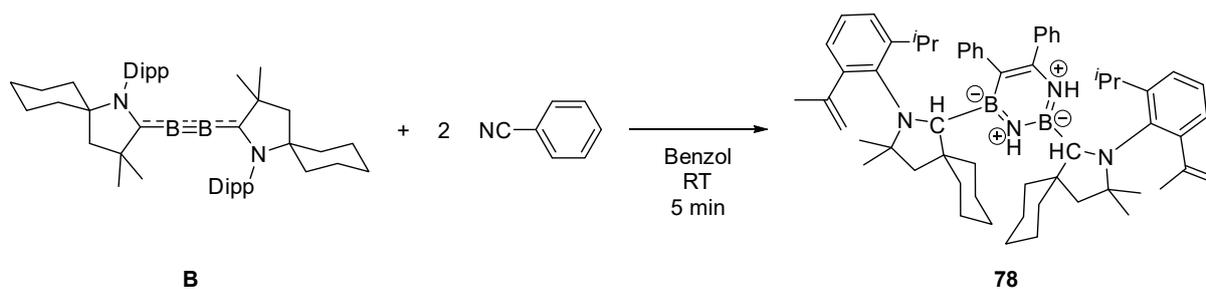


Abbildung 112: UV/Vis-Spektrum von **77** in Benzol mit Absorptionsmaxima. Aufgetragen ist die Absorption *A* gegenüber der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in inversen Zentimetern bzw. der Wellenlänge λ in Nanometern.

Eine Umsetzung des CyDiboracumulens (**B**) mit Benzonitril zeigte ein ähnliches Reaktionsmuster wie die Reaktion mit Cyclohexylacetonitril. Auch hierbei kam es bei Raumtemperatur nach kürzester Zeit zu einer vollständigen Umsetzung des Edukts **B**. Ein ¹¹B-NMR-Spektrum der entstandenen orangefarbenen Lösung zeigte Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 35.7$ und 30.3 ppm, welche damit im Bereich des detektierten Signals von **74** ($\delta(^{11}\text{B}) = 30.4$ ppm) lagen. Die Annahme, dass es zur Bildung eines 1,3,2,4-Diazadiborininderivats kam, konnte durch den Erhalt von Einkristallen bestätigt werden (*Schema 74, Abbildung 113*). Trotz einer, gemäß dem ¹¹B-NMR-Spektrum, sehr selektiven Reaktion und erfolgter Kristallisation konnte das Produkt bisher nur in unzureichender Reinheit isoliert und somit nicht vollständig charakterisiert werden.



Schema 74: Reaktivität von Δ -Diboracumulenen (**B**) gegenüber Benzonitril.

Die Molekülstruktur der Verbindung **78** bestätigt die Bildung eines 1,3,2,4-Diazadiborinins und weist das gleiche Strukturmotiv wie die durch das Cyclohexylacetonitril erhaltene Verbindung **74** auf. Die Diazadiborininstruktur wird ebenfalls durch eine vollständige Spaltung einer Nitrilgruppe wie auch einer zweifachen H_2 -Eliminierung an den *iso*Propylresten der Dipp-Substituenten gebildet. Es wird vermutet, dass die Wasserstoffatome H1 bis H4 anschließend auf die Stickstoffatome N1 und N2 und die ehemaligen Carbenkohlenstoffatome C3 und C5 übertragen werden.

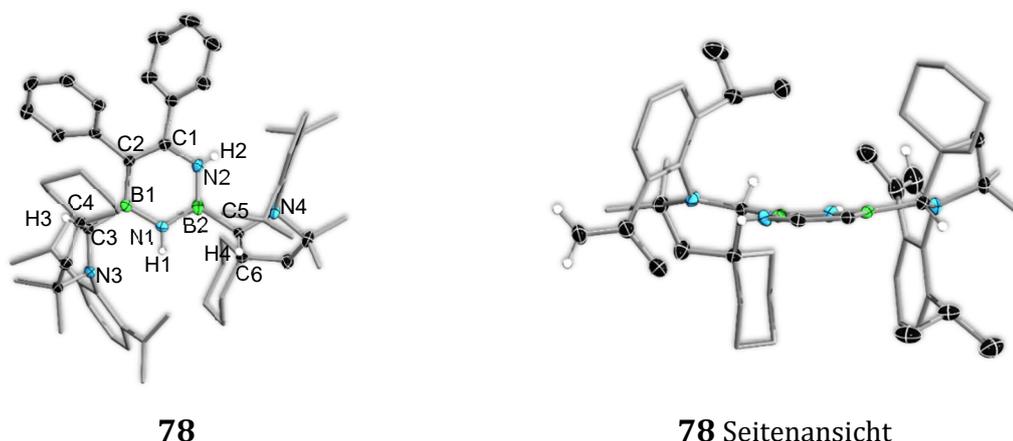
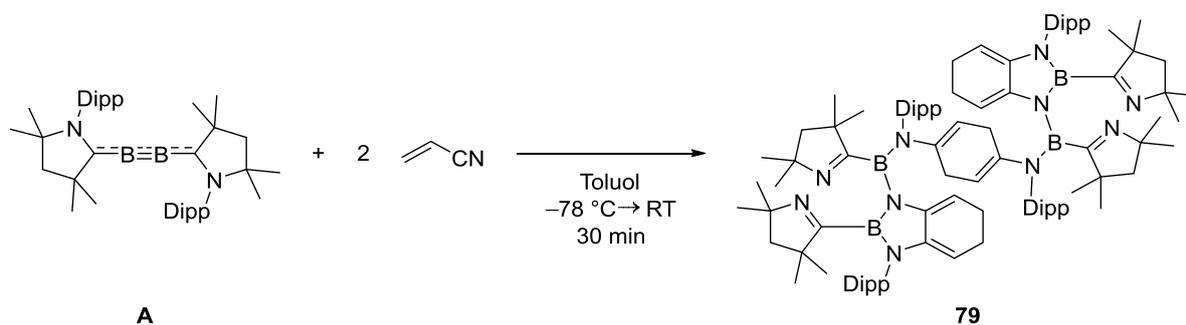


Abbildung 113: links: Molekülstruktur von **78** im Festkörper. Wasserstoffatome außer H1 bis H4 sowie die Protonen der Isopropenylreste wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1-N1, 1.431(3); N1-B2, 1.431(3); B2-N2, 1.399(3); N2-C1, 1.370(3); C1-C2, 1.380(3); C2-B1, 1.550(3); B1-C3, 1.605(3); C3-N3, 1.504(3); C3-C4, 1.582(3); B2-C5, 1.625(3); C5-N4, 1.423(14); C5-C6, 1.616(13); B1-N1-B2, 122.80(19); N1-B2-N2, 118.4(2); B2-N2-C1, 122.1(2); N2-C1-C2, 123.3(2); C1-C2-B1, 118.19(19); C2-B1-N1, 114.94(19); C3-B1-C2, 124.16(19); C3-B1-N1, 120.84(19); C5-B2-N1, 118.3(4); C5-B2-N2, 123.0(5); rechts: Seitenansicht der Verbindung **78** mit abgebildeten relevanten Wasserstoffatomen. Die Peripherie wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Neben den gesättigten aliphatischen und aromatischen Nitrilen wurden die Diboracumulene **A** und **B** mit vinylicen und allylicen Nitrilen umgesetzt. Die Substrate Allylnitril und Zimtsäurenitril wurden hierbei mit dem ^{11}B -Diboracumulenen (**A**) umgesetzt. Es wurden für beide Reaktionen ^{11}B -NMR-Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta(^{11}B) = 24.4$ und 1.3 ppm detektiert, was auf ähnliche Produkte hinweist. In beiden Fällen konnte *bis dato* keine definierte Substanz identifiziert werden.

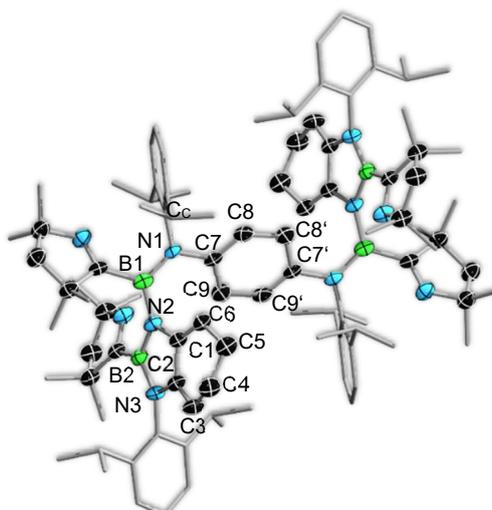
Bei der Verwendung von Acrylnitril gelang es mit den Diboracumulenen **A** und **B**, die Struktur im Festkörper mittels Röntgenstrukturanalyse aufzuklären.



*Schema 75: Reaktivität von ^{Me}Diboracumulen (**A**) gegenüber Acrylnitril.*

Acrylnitril wurde gewählt, um die Einführung einer Doppelbindung in die sterisch weniger anspruchsvollen Nitrile zu untersuchen. Die so erhaltenen Ergebnisse dienten als Vergleich zur Reaktion von **A** mit Ethylcyanid.

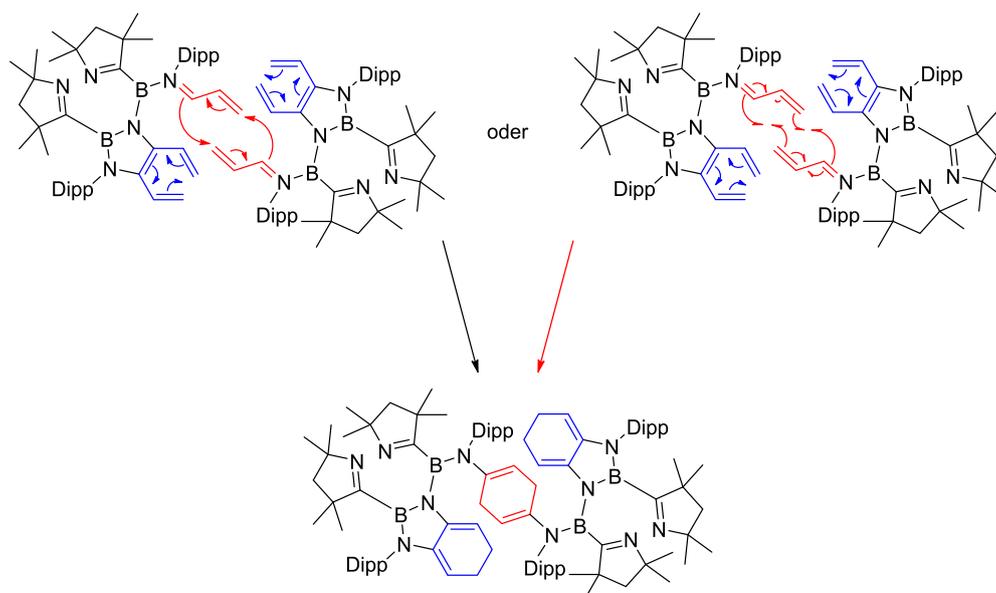
Die Zugabe von Acrylnitril zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Suspension von **A** in Pentan führte während des Auftauens auf Raumtemperatur zu einem Farbwechsel der Reaktionslösung von Violett nach Blau-Violett. Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnten hierbei Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 42.6$ und 26.5 ppm detektiert werden (*Schema 75*). Durch das Entfernen des Lösungsmittels, das Aufnehmen des Rohprodukts in Benzol und anschließendem langsamen Abdampfen des Lösungsmittels konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 114*). Das Produkt **79** konnte trotz der selektiven Reaktion *bis dato* noch nicht in ausreichender Reinheit und Menge für eine vollständige Charakterisierung dargestellt werden.



79

Abbildung 114: Molekülstruktur von **79** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: N1–C7, 1.456(4); N1–B1, 1.422(5); B1–N2, 1.492(4); N2–B2, 1.446(5); N2–C1, 1.427(4); B2–N3, 1.425(4); N3–C2, 1.414(4); C1–C2, 1.469(4); C2–C3, 1.338(4); C3–C4, 1.504(5); C4–C5, 1.516(5); C5–C6, 1.505(4); C6–C1, 1.323(4); C7–C8, 1.486(4); C7–C9, 1.332(5); C9–C9', 1.503(5); N1–C7–C9, 121.7(3); B1–N1–C7, 125.4(3); N1–B1–N2, 122.1(3); B1–N2–B2, 130.3(3); B1–N2–C1, 121.8(3); B2–N2–C1, 107.8(3); N2–B2–N3, 107.9(3); B2–N3–C2, 109.1(3); N3–C2–C3, 130.1(3); N3–C2–C1, 107.2(3).

Durch die Verwendung von Acrylnitril kommt es zu einer vergleichbaren Reaktion wie bei der Umsetzung von **A** mit Ethylcyanid. Wie auch die Produkte der Umsetzungen von **A** mit kleinen aliphatischen Nitrilen zeigt die Verbindung **79** die Bildung eines BN_2C_2 -Heterocyclus. Die Bindungslängen im BN_2C_2 -Heterocyclus sind hierbei zwar vergleichbar mit den beschriebenen Bindungslängen in **71**, jedoch ergibt sich aus den nachfolgenden Begebenheiten eine Veränderung der elektronischen Eigenschaften des BN-Heterocyclus. Bei Verbindung **79** handelt es sich um eine dimere Struktur.

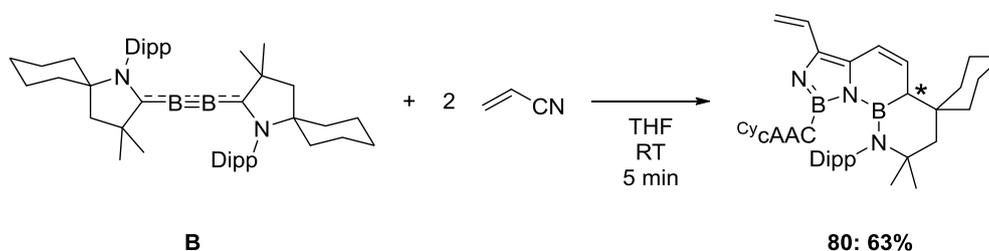


Schema 76: Mögliche Reaktionspfade zur Dimerisierung (rot) und Ausbildung der verbrückenden 1,3-Cyclohexadieneinheit (blau) in **79**.

Die Dimerisierung könnte hierbei durch eine Cyclisierung der Acryleinheiten und dem dadurch entstehenden 1,4-Cyclohexadienspacer zustandekommen. Die in *Schema 76* (rot) dargestellte radikalische Cyclisierung erscheint wahrscheinlicher. Diese könnte dadurch erklärt werden, dass das verwendete Acrylnitril aufgrund der C-C-Doppelbindung im Gegensatz zum Acetonitril und Ethylcyanid keine Möglichkeit für eine Eliminierung von Ethen, einer Abspaltung eines Protons oder Ähnlichem besitzt, was zu einer Ausbildung eines vergleichbaren linearen B=C=N-Motivs der Verbindungen **70** und **71** führen würde. Eine weitere Möglichkeit zur Cyclisierung zum 1,3-Cyclohexadienfragment findet sich in den jeweiligen Monomereinheiten. Es ist davon auszugehen, dass sich zunächst die Azaboroleinheit durch eine C-C-Knüpfung der Nitrileinheiten bildet und so eine zu **70** vergleichbare Zwischenstufe entsteht. Aufgrund der endständigen Doppelbindungen der Acryleinheiten und derer räumliche Nähe, kommt es durch eine Cyclisierung zur Bildung eines 1,3-Cyclohexadienfragments (*Schema 76, blau*). Ein weiterer interessanter Aspekt wird bei der Betrachtung der cAAC-Liganden deutlich: Die ehemals an die Stickstoffatome gebundenen Dipp-Substituenten der cAAC-Liganden binden nun an die Stickstoffatome der ehemaligen Nitrilgruppen. Eine solche Wanderung eines zuvor cAAC-gebundenen Diisopropylphenylsubstituenten ist zwar ungewöhnlich, wurde jedoch bereits bei Vertretern der *N*-heterocyclischen Carbene sowie der cyclischen Alkyl(amino)carbene beschrieben.^[277-282] Die organischen Tetramethyldihydropyrrolfragmente aus den ehemaligen cAAC-Liganden liegen weiterhin nahezu planar zu den NBN-Ebenen vor. Die aufgespannte Ebene über

N1–B1–C_c zeigt dazu annähernd orthogonal auf die Ebene des BN-Heterocyclus. Durch die Benzannelierung des Diazaborolfragments sowie der Substitution des N3-Atoms liegt dieses in der Verbindung **79** mit einer geringeren Aromatizität vor als im Ethylcyanidprodukt **70**. Diese These wurde mithilfe von quantenchemischen Berechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau und anschließender Berechnung der NICS-Werte (**79**: NICS(0): -1.26, NICS(1): -1.54; **70**: NICS(0) = -6.61; NICS(1) = -7.84) mittels DFT/GIAO-Analyse überprüft.

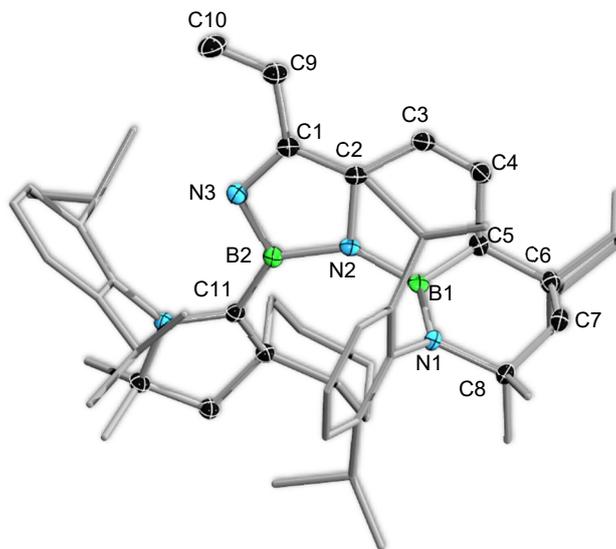
Unter Zugabe einer Acrylnitril-THF-Lösung zu einer Lösung von ^cDiboracumulen (**B**) in THF kam es innerhalb von fünf Minuten zu einem Farbwechsel von Violett nach Blau. Im ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnten hierbei Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 42.6$ und 26.4 ppm detektiert werden.



Schema 77: Reaktivität von ^cDiboracumulen (**B**) gegenüber Acrylnitril.

Das Abdampfen einer gesättigten Pentanlösung bei -30 °C führte zu blauen Einkristallen, ein Diffusionsansatz einer gesättigten Benzolphase mit Hexan bei Raumtemperatur führte zu rot-braunen Einkristallen (Schema 77, Abbildung 115). Durch ¹¹B- und ¹H-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass es sich bei beiden kristallinen Feststoffen um dieselbe Verbindung handelte, die dadurch in einer Gesamtausbeute von 63% erhalten wurde. Des Weiteren konnte **80** durch 2D-NMR- und UV/Vis-Spektroskopie, einer hochaufgelösten Masse sowie durch Röntgenkristallstrukturanalyse vollständig charakterisiert werden. Dem Boratom des ringerweiterten cAACs kann die ¹¹B-NMR-Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 42.6$ ppm und dem cAAC-stabilisierten Boratom das Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 26.4$ ppm zugeordnet werden. Die ¹H-NMR-Signale der olefinischen Protonen der Acryleinheit liegen im erwartbaren Bereich (exo_{CH_2} : $\delta(^1\text{H}) = 5.00$ und 5.53 ppm; exo_{CH} : $\delta(^1\text{H}) = 6.85$ ppm; endo_{CH} : $\delta(^1\text{H}) = 5.80$ und 6.62 ppm). Im Falle des endständigen Acrylrestes kann hierbei sowohl eine ($^3J_{\text{HH}} = 16.7$ Hz) *cis*- wie auch eine ($^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz) *trans*-Kopplung detektiert werden. Das CH-Wasserstoffatom des ringerweiterten cAACs wurde bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^1\text{H}) = 2.93$ ppm als ein breites Signal zweier überlappender Dubletts nachgewiesen. Dies deutet auf das

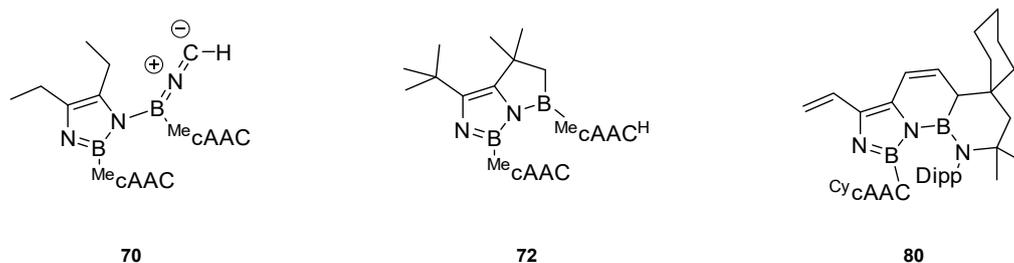
Vorliegen zweier Enantiomere der Verbindung **80** in Lösung hin (*Schema 77*, Chiralitätszentrum mit * markiert).



80

Abbildung 115: Molekülstruktur von **80** im Festkörper. Die Einkristalle wurden durch Diffusion (Lösungsmittel: Hexan in Benzol) bei Raumtemperatur erhalten. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–B1, 1.4229(18); B1–N2, 1.4929(18); N2–B2, 1.4932(18); B2–N3, 1.4195(18); N3–C1, 1.3561(17); C1–C2, 1.3941(18); C2–C3, 1.4405(18); C3–C4, 1.3371(19); C4–C5, 1.5244(18); C5–C6, 1.5468(4); C6–C7, 1.5313(18); C7–C8, 1.5396(18); C8–N1, 1.5296(16); C1–C9, 1.4627(18); C9–C10, 1.326(2); N2–C2, 1.4067(16); B1–C5, 1.6088(18); B2–C11, 1.5548(18); C11–N4, 1.3436(16); C11–C12, 1.5320(17); N1–B1–N2, 124.87(11); N1–B1–C5, 122.69(11); N2–B1–C5, 111.65(11); N2–B2–N3, 110.02(11); N2–B2–C11, 128.19(11); N3–B2–C11, 118.37(11).

Die Molekülstruktur von **80** lässt sich mit der von Verbindung **72** vergleichen. Beide Reaktionen benötigen zwei Äquivalente des eingesetzten Nitrils für einen vollständigen Umsatz der Diboracumulene (*Schema 78*). Zur Darstellung von **72** wird das sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylnitril verwendet, zur Darstellung von **80** dagegen das sterisch wenig anspruchsvolle Acrylnitril. Da beide Reaktionen zu vergleichbaren Produkten führen, kann geschlussfolgert werden, dass die Erhöhung des räumlichen Anspruchs der Substituenten am Diboracumulene einen ähnlichen Einfluss auf die Reaktionsprodukte hat wie die Erhöhung der Sterik der Substituenten der Nitrile. Wie bei der Umsetzung des ^{Me}Diboracumulens (**A**) mit *tert*-Butylnitril, kann kein drittes Äquivalent Acrylnitril an das B2-Atom binden, weshalb eine anderweitige elektronische Absättigung erreicht werden muss. Es entsteht daher keine zu **70** vergleichbare Zwischenstufe, wie dies für **79** angenommen wird (vgl: *Schema 76*). Eine Ausbildung eines 1,3-Cyclohexenylfragments kann daher nicht erfolgen und es entstehen weitere BN-Heterocyclen durch diverse C–C-Bindungsknüpfungen.



Schema 78: Struktureller Vergleich der Verbindungen **70**, **72** und **80**.

Um den Bicyclus in Verbindung **72** zu bilden, wird eine Methylgruppe des *tert*-Butylsubstituenten C–H-aktiviert. In Verbindung **80** kommt es dagegen zur Insertion des B1-Atoms in die C–N-Bindung eines cAAC-Liganden und zu einer C–H-Aktivierung unter Ausbildung eines Tricyclus. Während das Diazaborolfragment vollkommen planar vorliegt, liegt das B1-Atom aufgrund der sp^3 -Hybridisierung des C5-Atoms oberhalb der Diazaborol-Ebene. Der Winkel zwischen der über die Atome N2–B1–C5–N1 aufgespannten Ebene und der Diazaborol-Ebene beträgt hierbei 54° . Die B2–C11-Bindungslänge deutet mit einem Atomabstand von $1.555(2) \text{ \AA}$ auf eine Wechselwirkung mit signifikanter π -Rückbindung hin, weshalb von einer dativen Bindungssituation zwischen dem cAAC-Liganden und dem Boratom ausgegangen werden kann. Weiterhin besitzt das Diazaborolfragment im Gegensatz zu den Verbindungen **70**, **71** und **72** aufgrund der tricyclischen Struktur eine schwächer ausgeprägte Aromatizität. Die berechneten NICS(0)- und NICS(1)-Werte -2.17 und -4.09 (vgl. Verbindung **70**: NICS(0) = -6.61 ; NICS(1) = -7.84) und die in *Abbildung 116* dargestellten Molekülorbitale stützen diese These.

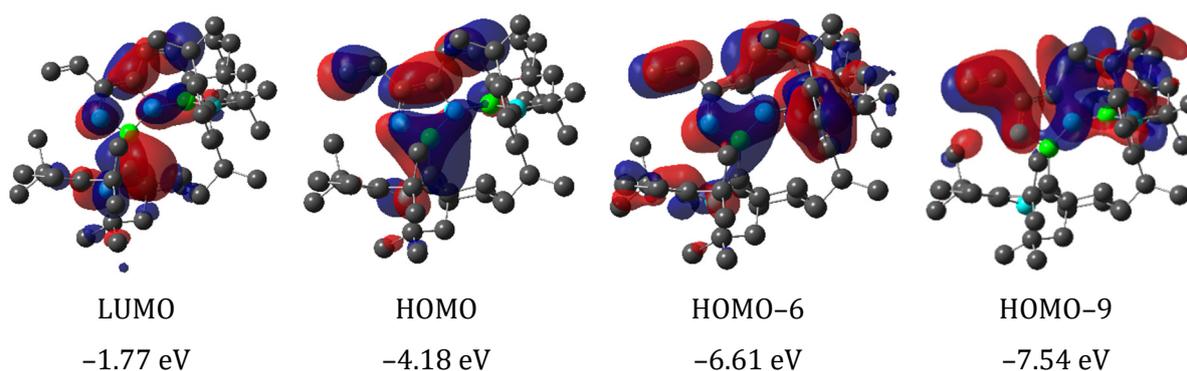


Abbildung 116: Abbildung ausgewählter Molekülorbitale von **80** mit relativen Energien (B3LYP/Def2-SVP-Niveau).

Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung **80** in Benzol zeigt eine intensive Bande bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 375 \text{ nm}$ und damit im nicht sichtbaren (UV) bis violetten Bereich. Ein weiteres lokales Absorptionsmaximum liegt bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 621 \text{ nm}$, was mit der blauen Farbe der Substanz in Lösung übereinstimmt (*Abbildung 117*).

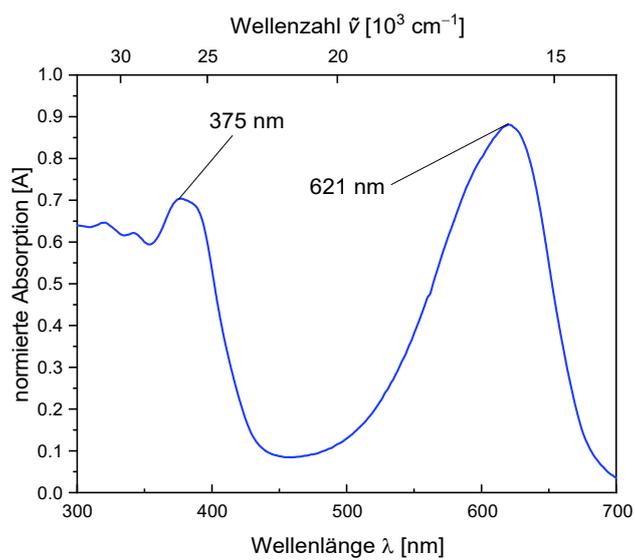
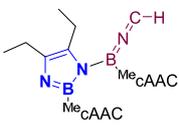
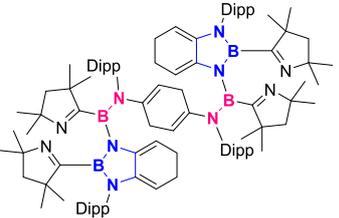
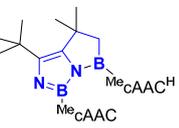
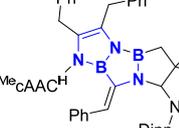
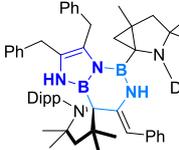
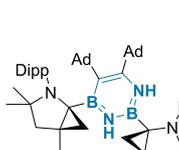
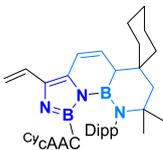
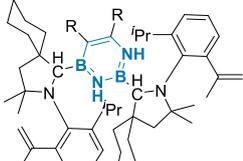
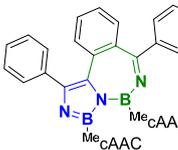


Abbildung 117: UV/Vis-Spektrum der Verbindung **80** in Benzol mit Absorptionsmaxima. Aufgetragen ist die Absorption A gegenüber der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in inversen Zentimetern bzw. der Wellenlänge λ in Nanometern.

8.3 Vergleich und theoretische Aspekte der in Kapitel 8.1 und 8.2 beschriebenen Produkte

Im Folgenden soll zusammenfassend auf die Reaktionen der Diboracumulene **A** und **B** mit Cyaniden eingegangen werden.

Tabelle 11: Zusammenfassung der erhaltenen Produkte der Reaktionen der Diboracumulene **A** und **B** mit Nitrilen. Farbcode: Fünfring-BN-Heterocyclen dunkelblau, Sechsring-BN-Heterocyclen hell- bzw. türkisblau, Siebenring-BN-Heterocyclen grün, „B2“-Fragmente rosa- bzw. weinrot. Die Atomladungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Durch Diboracumulen-Nitril-Reaktion entstandene BN-Heterocyclen ausschließlich fünfgliedrig	
 70	 71
 79	 72
 76	
fünfgliedrig und sechs- bzw. siebengliedrig	ausschließlich sechsgliedrig
 75	 73
 80	 74: R = CyCH ₂ 78: R = Ph
 77	

Die in den *Kapiteln III.8.1* und *III.8.2* beschriebenen Produkte stellen nach bestem Wissen und Gewissen neuartige BN-Heterocyclen dar (*Tabelle 11*). Als Ausnahme können in dieser Hinsicht die 1,3,2,4-Diazadiborininderivate **73**, **74** und **78** genannt werden, wobei auch hier Unterschiede der strukturellen Eigenschaften verglichen mit den Verbindungen von *Paetzold et al.* vorliegen.^[254] Bei den Reaktionen der Diboracumulene **A** und **B** mit Nitrilen wurden neben den beschriebenen Produkten zudem unidentifizierte farbige Nebenprodukte ohne erkennbare ¹¹B-NMR-Resonanzen erhalten. Hierbei wurde bei der Reaktion von **A** mit einem Überschuss an Acrylnitril die Polymerisation der Reaktionsmischung beobachtet. Es wird daher vermutet, dass jedes der beschriebenen Produkte (**70** bis **80**) über einen radikalischen, meist hochselektiven Mechanismus bei milden Bedingungen entstanden ist. Eine Ausnahme stellte hier erneut das 1,3,2,4-Diazadiborininderivat **73** dar, welches eine thermische Belastung von 80 °C zur Synthese benötigte. Die Auswirkung der Sterik, sowohl die des Nitrils als auch die des

Diboracumulens, hat einen enormen Einfluss auf die entstehenden BN-Heterocyclen. Kleine Nitrile bevorzugten mit dem kleinen ^{Me}Diboracumulen (**A**) die Ausbildung eines Diazaborols unter Beibehaltung der dativ gebundenen cAAC-Liganden (**70**, **71** und **79**). Durch eine Erhöhung der Sterik kam es zu einer Ausbildung von Oligocyclen (**72**, **75**, **76**, **77** und **80**) und einer Teilnahme von mindestens einem der cAAC-Liganden an der Reaktion. Durch die Verwendung von Adamantylnitril wurde ein sterisch sehr anspruchsvolles Nitril verwendet, an welchem eine C–H-Aktivierung erschwert wird. Bei dieser Reaktion handelte es sich damit um die einzige Reaktion, bei der thermische Energie zugeführt werden musste. Des Weiteren stellte diese Umsetzung die einzige der ^{Me}Diboracumulenreaktionen mit Nitrilen dar, bei der kein Diazaborolfragment gebildet wurde. Bei den Umsetzungen des ^{Cy}Diboracumulens (**B**) zeigte sich, dass ausschließlich zwei Äquivalente des Nitrils für einen vollständigen Umsatz benötigt wurden und mindestens einer der cAAC-Liganden an der Reaktion beteiligt war. Weiterhin scheint das bevorzugte Strukturmotiv der Reaktionen mit **B** das Diazadiborin und nicht das Diazaborol zu sein. Bei der Betrachtung der Verbindungen **73**, **74** und **78** wurde deutlich, dass die Darstellung der Diazadiborine außergewöhnliche Reaktionsschritte beinhalten muss. Während das 1,3,2,4-Diazadiborin von *Paetzold et al.* durch eine konventionelle [4+2]-Cycloaddition gebildet wurde, ist für die Bildung von **73**, **74** und **78** die Spaltung einer C≡N-Dreifachbindung und eine spontane Cyclopropanisierung bzw. spontane H₂-Eliminierung an den *iso*Propylresten vorausgesetzt.^[254] Die Namensgebung der Diazaborolderivate geht auf die Bindungssituation der BNC-Heteroaromaten zurück. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass die erhaltenen Verbindungen nicht als solche, sondern ähnlich ihren organischen, isoelektronischen Analoga (Pyrrole) reagieren. Weiterführende Reaktivitätsstudien wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Festgehalten werden kann jedoch, dass die Umsetzung von Diboracumulens mit Nitrilderivaten einen einfachen Zugang zu neuartigen BN-Heterocyclen bietet.

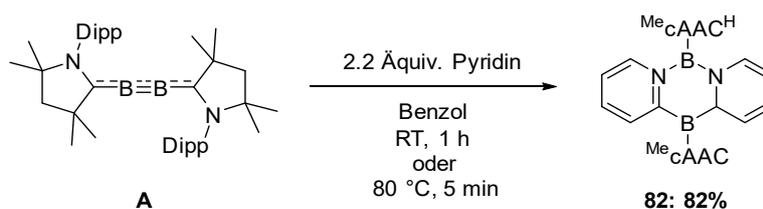
9 Reaktivität gegenüber *N*-Heteroaromaten

Stickstoffhaltige Heteroaromaten stellen aromatische Verbindungen dar, welche mindestens ein Stickstoffatom im aromatischen Ringgerüst aufweisen. Als Beispiele hierfür können unter anderem Pyrrol, Imidazol, Pyridin, Pyridazin oder Triazin angeführt werden. Diese Heteroaromaten ergeben sich formell durch den Austausch einer oder mehrerer Methineinheiten in fünf- bzw. sechsgliedrigen, ausschließlich kohlenstoffhaltigen Aromaten durch ein Stickstoffatom, respektive einer NH-Einheit. *N*-Heteroaromaten spielen eine erhebliche Rolle in der Naturstoff- und Biochemie (z. B. Chlorophyll, Koffein, DNA, NADP), was auch am Beispiel des erstmaligen Nachweises von Pyridin verdeutlicht wurde.^[283] Im Jahr 1849 entdeckte *Anderson* Pyridin als ein Produkt der trockenen Destillation von Knochen.^[284] Ein weiteres bedeutendes Anwendungsgebiet dieser Verbindungsklasse ist das der Pharmazeutika. Zudem finden sich *N*-Heteroaromaten unter anderem in zahlreichen optischen oder funktionalen Materialien, dienen als Organokatalysatoren oder Liganden u.v.m.^[285-289] Durch die immense Bedeutung von Heteroaromaten führte die intensive Forschung zu zahlreichen Möglichkeiten, die enthaltenen, vergleichsweise reaktionsträgen CH-Gruppen zu funktionalisieren.^[289-293] Die Borylierung von Aromaten und Heteroaromaten spielt im Rahmen dieser Funktionalisierungen eine große Rolle, da die hierbei entstehenden Produkte als Substrate der *Suzuki-Miyaura-Kupplung* dienen können.^[64, 291] Bezogen auf die Borchemie erweisen sich Heteroaromaten aufgrund der freien Elektronenpaare am Heteroatom als geeignete Substrate zur Quaternisierung von Boratomen.^[294-295] So konnte im Jahr 1959 durch die Verwendung von *N*-Heteroaromaten das Diboran(6) aus einem Gemisch von Bortrifluorid und Ethan erhalten und im Jahr 1961 ein B₂Cl₄-Dipyridin-Addukt dargestellt werden.^[296-297] Des Weiteren konnten durch die Verwendung von Pyridinderivaten ein *N*-(Dialkylboryl)pyridyl-Radikal beim Zerfall von Tetraalkyldiboran(4)-Radikalanionen abgefangen sowie Diborane(4) desymmetrisiert und gespalten werden.^[298-300] Neben den Quaternisierungen von Boratomen gelang es *Braunschweig et al.* im Jahr 2020 durch die Verwendung von 2,2'-Bipyridin, Borylenfragmente (R-B:) von diversen hypovalenten Borverbindungen abzuspalten.^[261]

Die Reaktionen des Dicyanodiborens und des Diboracumulens mit ausgewählten Lewis-Basen (*Kapitel III.2* und *III.6*) verlaufen über eine Adduktbildung zwischen Heteroatom und einem Borzentrum. Es lag deshalb nahe, die Reaktivität gegenüber aromatischen Lewis-Basen, in diesem Falle *N*-Heteroaromaten, zu untersuchen.

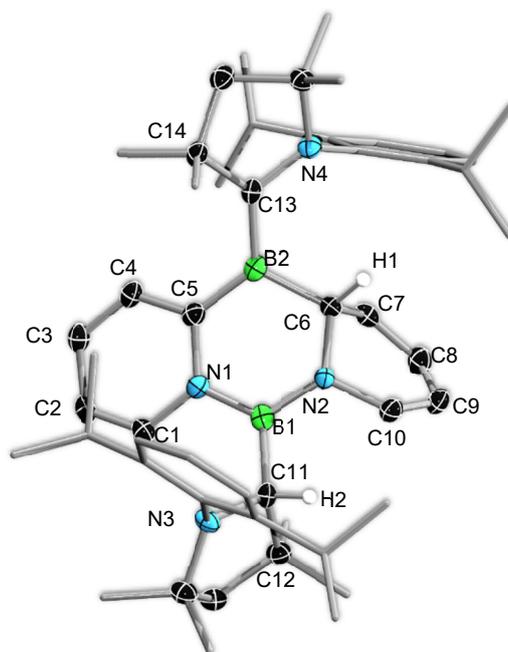
9.1 Reaktionen von ^{Me}Diboracumulen (**A**) mit einfachen N-Heteroaromaten

Die Zugabe von Pyridin zu einer ^{Me}Diboracumulenlösung führte innerhalb von einer Stunde zu einer rosa-violetten Reaktionslösung und einem neuen Satz an ¹¹B-NMR-Signalen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 32.2$ und 22.3 ppm. Nach der Aufarbeitung konnte das Produkt **81** als violetter Feststoff in einer Ausbeute von 82% erhalten werden (*Schema 79*).



*Schema 79: Reaktion des ^{Me}Diboracumulens (**A**) mit Pyridin.*

Die Verbindung zeigte im ¹H-NMR-Spektrum vier Septetts für die CH(CH)₃-Protonen der Diisopropylphenylsubstituenten, was für eine asymmetrische Umgebung der cAAC-Liganden spricht. Des Weiteren konnte ein Signal bei $\delta(^1\text{H}) = 4.26$ ppm detektiert werden, welches einem cAAC-CH entspricht. Zudem wurden neben den zu erwartenden aromatischen Signalen der Dipp-Substituenten nur vier zusätzliche Protonen bei tiefem Feld gefunden, ein weiterer Signalsatz von vier Protonen konnte im Bereich von Alkenen ($\delta(^1\text{H}) = 5.89$ bis 5.54 ppm) beobachtet werden. Dies legt den Verlust der Aromatizität einer Pyridylgruppe unter der Ausbildung eines butadienartigen Strukturmotivs nahe. Eine breite ¹H-NMR-Resonanz bei $\delta(^1\text{H}) = 3.33$ ppm entspricht hierbei dem am sp³-Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatom dieses Pyridylfragments. Durch Kristallisation aus Pentan konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (*Abbildung 118*).



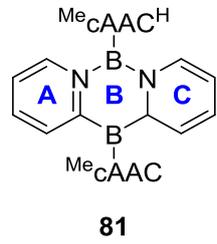
81

Abbildung 118: Molekülstruktur des Dihydrodiazadiborininderivats **81** im Festkörper. Wasserstoffatome außer H1 und H2 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å), -winkel und -torsionen (°): B1–N1, 1.477(4); B1–N2, 1.402(4); N1–C5, 1.433(3); C5–B2, 1.507(5); B2–C6, 1.611(4); C6–N2, 1.505(3); C1–N1, 1.387(4); C1–C2, 1.346(4); C2–C3, 1.425(4); C3–C4, 1.359(4); C4–C5, 1.425(4); C6–C7, 1.504(4); C7–C8, 1.342(4); C8–C9, 1.450(4); C9–C10, 1.328(4); C10–N2, 1.421(3); B1–C11, 1.615(4); B2–C13, 1.521(4); C11–C12, 1.574(4); C11–N3, 1.489(4); C13–C14, 1.550(4); C13–N4, 1.393(4); N1–B1–N2, 117.7(3); B1–N1–C5, 121.6(2); N1–C5–B2, 119.6(2); C5–B2–C6, 115.1(2); B2–C6–N2, 110.1(2); C6–N2–B1, 125.4(2); B2–C6–C7, 118.7(2); B1–N2–C6–B2, 25.2(3); C7–C6–N2–C10, 55.7(3); C6–C7–C8–C9, 1.9(4); C6–N2–C10–C9, 38.1(3); B2–N2–C10–C9, 123.7(3).

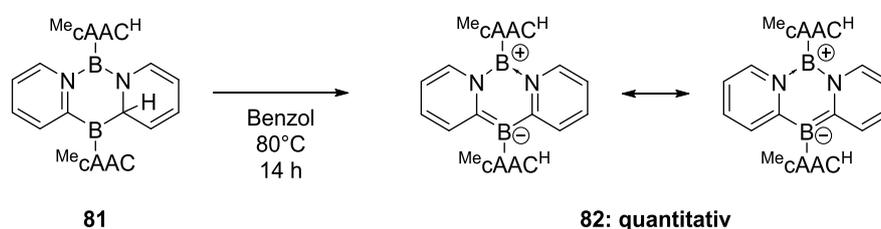
Die Festkörperstruktur von **81** zeigt die Bildung eines tricyclischen 1,3,2,5-Diazadiborininderivats mit einer butadienähnlichen Struktur eines der Pyridylfragmente, was sowohl mit den ^{11}B - wie auch den ^1H -NMR-Signalen in Einklang steht. Hierbei ist eine Bindungslängenalternanz der C–C-Bindungen (C7–C8: 1.342(4) Å; C8–C9: 1.450(4) Å; C9–C10 1.328(4) Å) sowie eine Einfachbindung zwischen C6 und C7 (1.504(4) Å) zu beobachten. Das aromatische Pyridylfragment zeigt dagegen eine typische Bindungslängenalternanz zwischen den C–C-Einfach- und Doppelbindungen (C1 bis C5) mit Atomabständen von 1.346(4) bis 1.425(4) Å. Diese sind vergleichbar mit den C–C-Bindungslängen des von *Braunschweig et al.* veröffentlichten cAAC-stabilisierten Diboraanthracenradikals.^[301] Die Boratome der Verbindung liegen trigonal-planar koordiniert vor. Während C11 mit einer B–C-Bindungslänge von 1.615(4) Å kovalent an das Boratom gebunden ist, handelt es sich bei der B2–C13-Bindung um eine dative Wechselwirkung mit signifikanter π -Rückbindung und einem Atomabstand von 1.521(4) Å. Die B–N-Bindungen liegen mit 1.477(4) Å (N1–B1) bzw. 1.402(4) Å (N2–B1)

im Bereich einer verkürzten Einfachbindung bzw. einer Doppelbindung, was auf eine Delokalisierung der Elektronendichte über die NBN-Achse hindeutet. Die CBC-Achse liegt dagegen asymmetrisch mit einer B–C-Doppelbindung zwischen C5 und B2 (1.507(5) Å) und einer Einfachbindung zwischen C6 und B2 (1.611(4) Å) vor. Die N–C-Atomabstände der Pyridylfragmente weisen mit 1.433(3) Å (N1–C5) und 1.505(3) Å (N2–C6) auf einen Einfachbindungscharakter hin. Dies deutet auf zwei nicht aromatische Ringfragmente hin, was mittels quantenchemischer Berechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau sowie berechneten NICS-Werten der Ringfragmente (DFT/GIAO-Analyse) von **81** bestätigt werden konnte (Tabelle 12).

Tabelle 12: Berechnete NICS-Werte der Verbindung **81** auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau (DFT/GIAO-Analyse).

	A	B	C
NICS(0)	-0.66	+1.44	+4.23
NICS(1)	-3.11	-0.51	-0.30

Die Umsetzung von Pyridin mit ^{Me}Diboracumulenen (**A**) führte bei 80 °C bereits innerhalb von fünf Minuten zu den der Verbindung **81** zugeordneten ¹¹B-NMR-Signalen. Bei weiterem Erwärmen auf 80 °C für 14 Stunden konnte eine Farbveränderung der Reaktionslösung von Rosa-Violett nach Magenta sowie ein breites ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 28.4$ ppm beobachtet werden. Im Protonenspektrum wurde hierbei kein Hydropyridylsignal im Bereich von $\delta(^1\text{H}) = 3.33$ ppm, jedoch zwei cAAC-CH-Resonanzen bei $\delta(^1\text{H}) = 4.96$ und 4.87 ppm beobachtet. Zudem konnte eine Verschiebung aller Signale der Pyridylfragmente um ca. 1 ppm zu tiefem Feld detektiert werden, was auf eine Rearomatisierung des Systems hindeutet (*Schema 80*).



Schema 80: Thermische induzierte Umlagerung des Reaktionsproduktes **81** zu **82**.

Während die Reaktion NMR-spektroskopisch quantitativ abläuft, konnte das Produkt **82** nach Aufarbeitung in einer Ausbeute von 91% als dunkelrosafarbener Feststoff isoliert werden. Durch Kristallisation aus Pentan oder Benzol konnten geeignete Einkristalle der

Verbindung **82** erhalten werden, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 118).

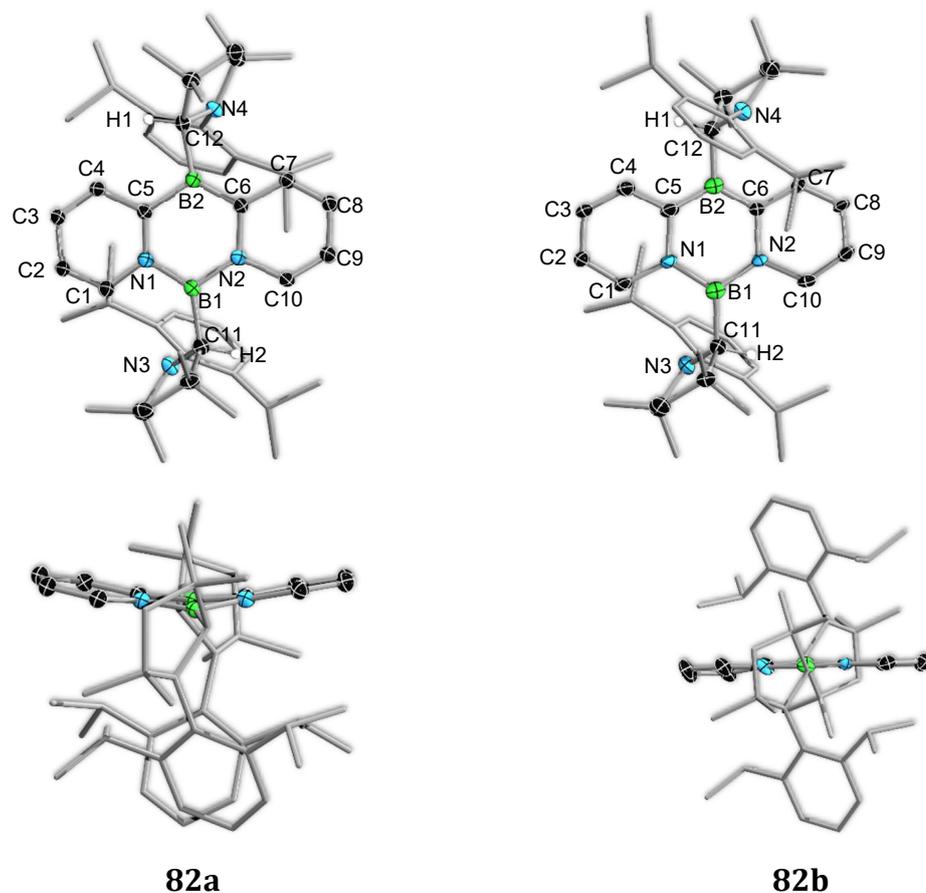
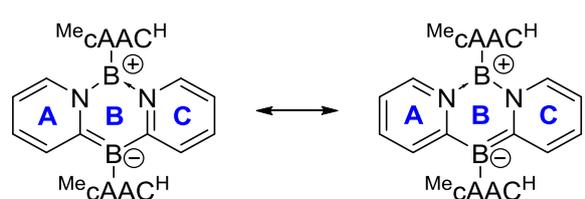


Abbildung 119: Front- und Seitenansicht der Molekülstrukturen des Diazadiborininderivats **82a** (links) und des Diazadiborininderivats **82b** (rechts) im Festkörper. Wasserstoffatome außer H1 und H2 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å), -winkel und -torsionen (°): links: **82a**: B1–N1, 1.481(15); B1–N2, 1.39(3); N1–C5, 1.42(2); C5–B2, 1.497(15); B2–C6, 1.49(2); C6–N2, 1.48(3); C1–N1, 1.397(18); C1–C2, 1.368(9); C2–C3, 1.424(9); C3–C4, 1.365(10); C4–C5, 1.396(18); C6–C7, 1.47(3); C7–C8, 1.366(10); C8–C9, 1.416(9); C9–C10, 1.341(12); C10–N2, 1.402(19); B1–C11, 1.59(2); B2–C12, 1.627(18); C11–N3, 1.500(4); C12–N4, 1.497(3); N1–B1–N2, 114.7(14); C5–B2–C6, 115.5(14); B1–N2–C6–B2, 8(3); B1–N1–C5–B2, 0.7(14); rechts: **82b**: B1–N1, 1.563(14); B1–N2, 1.513(14); N1–C5, 1.450(5); C5–B2, 1.425*; B2–C6, 1.382*; C6–N2, 1.449(5); C1–N1, 1.448(5); C1–C2, 1.365(4); C2–C3, 1.372(4); C3–C4, 1.365(4); C4–C5, 1.369(5); C6–C7, 1.367(5); C7–C8, 1.365(4); C8–C9, 1.371(4); C9–C10, 1.365(4); C10–N2, 1.451(5); B1–C11, 1.613(5); B2–C11, 1.613(4); C11–N3, 1.498(4); C12–N4, 1.498(4); N1–B1–N2, 112.3(10); C5–B2–C6, 121.31*; C6–N2–B1, 121.7(11); B2–C5–C4, 123.76*; B2–C6–C7, 121.82*; B1–N2–C6–B2, 5.21*; B1–N1–C5–B2, –3.31*; *B2 ist symmetriegenert, daher stammen die Bindungsparameter direkt aus der .res-, nicht wie üblich aus der .cif-Datei.

Die erhaltenen Molekülstrukturen der Verbindung **82** zeigen eine Abhängigkeit der Ausrichtung der protonierten cAAC-Substituenten vom Lösungsmittel während des Kristallisationsvorgangs. Die Festkörperstruktur der Kristalle, welche aus einer gesättigten Pentanlösung gewonnen wurden (**82a**), zeigt eine planare tricyclische Zentraleinheit auf, wobei die Arylsubstituenten der beiden protonierten cAAC-

Substituenten *trans* zueinander orientiert sind. Die Festkörperstruktur der Kristalle, die aus einer gesättigten Benzollösung gewonnen wurden (**82b**), weisen demgegenüber eine *cis*-Orientierung der Arylsubstituenten auf. Im Gegensatz zur Molekülstruktur von **82a** liegt das tricyclische Grundgerüst in **82b** mit einem Winkel von 21° in einer schmetterlingsartigen Struktur vor. Der Vergleich der Verbindungen **82a** und **82b** in Lösung deutet darauf hin, dass dies lediglich auf Packungseffekte während der Kristallisation zurückzuführen ist. Mittels NOESY- und ROESY-2D-NMR-Spektren in deuteriertem Benzol konnte nur die Konfiguration von **82a** nachgewiesen werden. Aufgrund der hohen Symmetrie der Verbindung kommt es zu Fehlordnungen der Molekülstrukturen, in denen ein Molekül ein anderes mit vertauschten C- und N-Atomen überlagert. Demzufolge wurden quantenchemische Berechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau angefertigt, um die Bindungsparameter zu diskutieren. Die berechneten Daten beider Konfigurationen ergaben hierbei vergleichbare Bindungslängen, weshalb diejenigen von **82a** zur Diskussion verwendet werden. Alle Abstände des zentralen Heterocyclus liegen im Bereich zwischen Einfach- und Doppelbindungen (B–N: 1.46 Å; N–C: 1.42 Å; C–B: 1.52 Å), was auf eine ausgedehnte Delokalisierung hindeutet. Diese Befunde sind vergleichbar mit den von *Kinjo et al.* berichteten Ergebnissen für die dargestellten 1,3,2,5-Diazadiborinine. *Kinjo et al.* bewiesen außerdem durch die Untersuchung von NICS-Werten einen hohen Grad an Aromatizität der zentralen B₂N₂C₂-Einheit und zeigten durch Reaktionen mit Methyltriflat, Phenylacetylen und CO₂, dass es sich bei dem beschriebenen 1,3,2,5-Diazadiborinin um ein frustriertes Lewis-Paar handelt.^[258-259] Analog dazu kann das erhaltene Produkt **82** ebenfalls als frustriertes Lewis-Paar mit der in *Tabelle 13* abgebildeten zwitterionischen Struktur beschrieben werden, wobei das innere B₂N₂C₂-Fragment aromatisch ist.

Tabelle 13: Mesomere Grenzformeln der zwitterionischen Verbindung **82** und berechnete NICS-Werte auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau (DFT/GIAO-Analyse).

		A	B	C
NICS(0)	-3.13	-7.88	-3.13	
NICS(1)	-7.18	-9.73	-7.18	

Die Verbindungen **81** und **82** wurden sowohl mittels Schwingungs- als auch mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Beim Vergleich der IR-Spektren von **81** und **82** kann eine Schulter bei 2820 cm⁻¹ für Verbindung **81** detektiert werden, die der

CH-Valenzschwingung der Hydropyridyl-CH-Gruppe zugeordnet werden könnte (Abbildung 120, links).

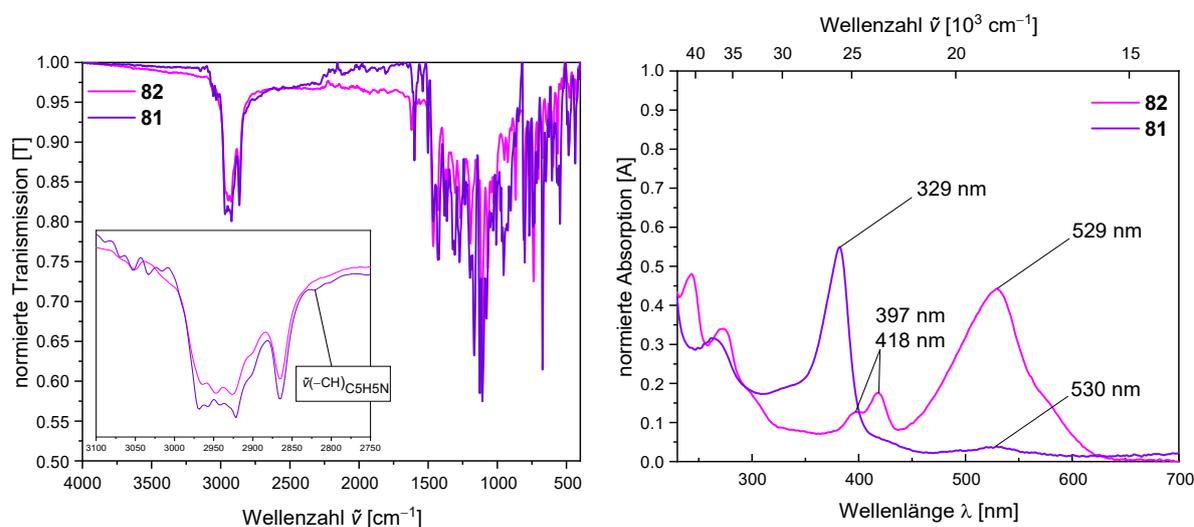
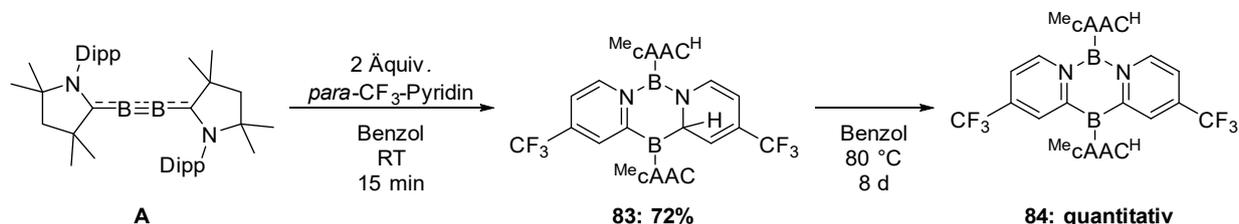


Abbildung 120: links: Infrarotspektrum der Verbindungen **81** und **82** mit Zuordnung der charakteristischen Schwingungsbanden der Hydropyridyl-CH-Gruppe. Aufgetragen ist die Transmission T gegenüber der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in inversen Zentimetern; rechts: UV/Vis-Spektrum der Verbindungen **81** und **82** in THF; Aufgetragen sind die Absorption A gegenüber der Wellenlänge λ in Nanometern und der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in inversen Zentimetern.

Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung **81** zeigt eine intensive Bande bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 329 \text{ nm}$ und damit im nicht sichtbaren (UV) Bereich. Ein weiteres lokales Absorptionsmaximum liegt bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$, was mit der violetten Farbe der Substanz in Lösung übereinstimmt. Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung **82** zeigt dagegen eine intensive Bande bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 529 \text{ nm}$ auf. Weitere lokale Absorptionsmaxima liegen bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 419$ und 397 nm . Durch den Anteil der Absorption bei niedrigeren Wellenlängen kommt es zu einem helleren Violettton der Komplementärfarbe, was in Übereinstimmung mit der magentafarbenen Lösung der Substanz steht (Abbildung 120, rechts).

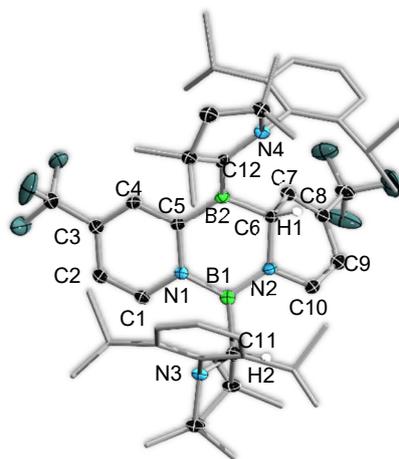
Um den Einfluss der Sterik auf die Produktbildung zu untersuchen, wurde das Me^e Diboracumulen (**A**) mit *ortho*-, *meta*- und *para*-substituierten Pyridinderivaten umgesetzt. Bei der Verwendung von 2,6-Lutidin sowie perfluoriertem Pyridin konnte hierbei selbst bei harschen Reaktionsbedingungen keine Umsetzung beobachtet werden. Die *meta*- und *para*-substituierten Derivate 3,5-Lutidin, DMAP (*N,N*-Dimethylamino-pyridin) und 4-(Trifluormethyl)pyridin zeigten dagegen eine Reaktivität. Die Zugabe von 3,5-Lutidin zu einer violetten Lösung des Me^e Diboracumulens (**A**) führte spontan zu einer Farbveränderung nach Grün. Im ^{11}B -NMR-Spektrum konnten neue Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 68.2, 35.1, 4.7, 3.4$ und -24.8 ppm beobachtet

werden, was auf eine geringe Selektivität der Reaktion hindeutet. Die Umsetzung mit 4-(Trifluormethyl)pyridin führte dagegen selektiv zur Bildung einer zu **81** analogen Verbindung. Das erhaltene Produkt **83** konnte hierbei als dunkelblauer Feststoff in einer Ausbeute von 72% isoliert werden (*Schema 81*).



*Schema 81: Reaktion des ^{Me}Diboracumulens (**A**) mit 4-(Trifluormethyl)pyridin.*

Die durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung von **83** erhaltenen Einkristalle zeigen hierbei vergleichbare Bindungsparameter mit denen des zuvor beschriebenen Produkts **81** (*Abbildung 121*).



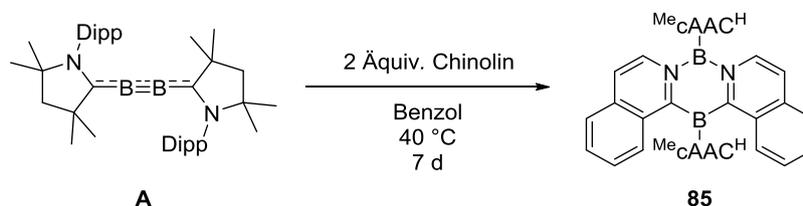
83

*Abbildung 121: Molekülstruktur des Diazadiborininderivats **83** im Festkörper. Wasserstoffatome außer H1 und H2 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å), -winkel und -torsionen (°): B1-N1, 1.471(2); B1-N2, 1.415(2); N1-C5, 1.423(2); C5-B2, 1.511(2); B2-C6, 1.614(2); C6-N2, 1.4964(19); C1-N1, 1.387(2); C1-C2, 1.347(2); C2-C3, 1.427(2); C3-C4, 1.365(2); C4-C5, 1.415(2); C6-C7, 1.511(2); C7-C8, 1.339(2); C8-C9, 1.455(2); C9-C10, 1.337(2); C10-N2, 1.411(2); B1-C11, 1.606(2); B2-C12, 1.515(2); C11-N3, 1.4960(19); C12-N4, 1.385(2); N1-B1-N2, 117.25(14); C5-B2-C6, 114.72(13); B1-N2-C6-B2, 8.4(2); C7-C6-N2-C10, 51.75(16); C6-C7-C8-C9, 4.7(2); C6-N2-C10-C9, -33.7(2); B1-N2-C10-C9, 140.22(16).*

Wie bereits bei Verbindung **81** erfolgt, wurde auch **83** auf eine thermisch induzierte Rearomatisierung des Pyridylfragments untersucht. Die thermische Belastung von **83** bei 80 °C über acht Tage führte so zur quantitativen Umsetzung der ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 34.6$ und 24.7 ppm hin zu $\delta(^{11}\text{B}) = 30.8$ ppm, was auf ein zu **82** analoges 1,3,2,5-Diazadiborininderivat (**84**) schließen lässt (*Schema 81*).

Während der Reaktion von ^{Me}Diboracumulen (**A**) mit DMAP konnten im ¹¹B-NMR-Spektrum mit Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 28.2$ und 22.9 ppm vergleichbare Signale zu den Verbindungen **81** und **83** ($\delta(^{11}\text{B}) = 32.2 / 34.6$ und $22.3 / 24.7$ ppm) beobachtet werden. Es wurde jedoch erst durch die Verwendung eines Überschusses an DMAP sowie unter thermischer Belastung der vollständige Umsatz des Edukts erreicht. Nachteilig wirkte sich hierbei die Bildung weiterer unbekannter Reaktionsprodukte aus, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht identifiziert werden konnten.

Neben der Verwendung von monocyclischen stickstoffhaltigen Heteroaromaten wurde **A** mit dem bicyclischen *N*-Heteroaromaten Chinolin umgesetzt. Während die Umsetzung bei Raumtemperatur selbst mit einem großen Überschuss an Chinolin zu keiner Reaktion führte, konnten unter thermischer Belastung bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ Zersetzungsprodukte im hochfeldverschobenen Bereich zwischen $\delta(^{11}\text{B}) = -10$ und -35 ppm des ¹¹B-NMR-Spektrums beobachtet werden. Die Umsetzung bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von sieben Tagen mit zwei Äquivalenten Chinolin führte zu einem vollständigen Umsatz des Edukts **A** und zu neuen Signalen im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta(^{11}\text{B}) = 50.0, 45.9, 29.4, -6.8$ ppm (Schema 82). Durch die Berechnung der ¹¹B-NMR-Signale auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau (DFT/GIAO-Analyse) konnten die Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 45.9$ und 29.4 ppm (ber.: $\delta(^{11}\text{B}) = 46.1$ und 27.7 ppm) der Struktur **85** zugeordnet werden.



Schema 82: Reaktion des ^{Me}Diboracumulens (**A**) mit Chinolin.

Obwohl die Isolierung der Verbindung nicht möglich war, konnten durch fraktionierende Kristallisation Einkristalle der Verbindung **85** erhalten werden, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Aufgrund eines unvollständigen Datensatzes konnte lediglich ein Konnektivitätsbeweis der Struktur erhalten werden. Für eine Diskussion der Bindungsparameter wurden daher quantenchemische Berechnungen der Struktur auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau durchgeführt (Abbildung 122).

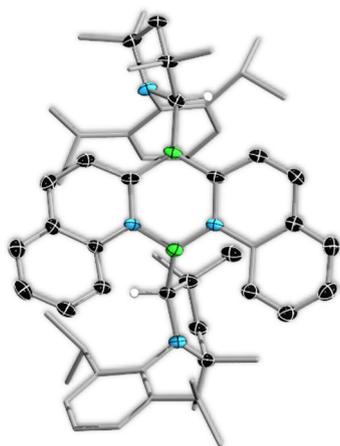
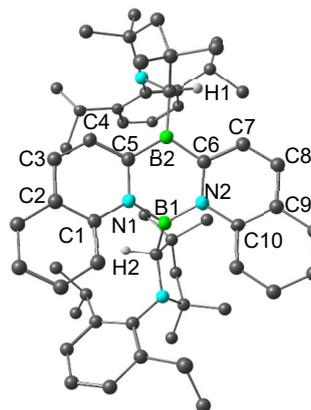
**85****85** (berechnet)

Abbildung 122: links: Molekülstruktur des Diazadiborinderivats **85** im Festkörper. Wasserstoffatome außer H1 und H2 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Eine Bindungsdiskussion kann aufgrund unvollständiger Daten nicht durchgeführt werden, die Struktur dient jedoch als Konnektivitätsbeweis; rechts: berechnete Struktur der Verbindung **85** mit ausgewählten Bindungslängen in Å: B1–N1, 1.480; B1–N2, 1.471; N1–C5, 1.407; C5–B2, 1.520; B2–C6, 1.527; C6–N2, 1.419; C1–N1, 1.413; C1–C2, 1.424; C2–C3, 1.433; C3–C4, 1.363; C4–C5, 1.428; C6–C7, 1.430; C7–C8, 1.363; C8–C9, 1.432; C9–C10, 1.423; C10–N2, 1.415; B1–C11, 1.657; B2–C13, 1.637.

Die Molekülstruktur von Verbindung **85** zeigt, dass bei der Reaktion mit Chinolin unmittelbar das rearomatisierte 1,3,2,5-Diazadiborinin gebildet wird. Die Bindungslängen sind hierbei vergleichbar mit den zuvor beschriebenen Strukturen **82a** und **82b**. Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs des ausgeweiteten, planaren π -Systems kommt es zu einer schmetterlingsartigen Struktur, bei der die Chinolineinheiten in einem Winkel von 30.6° zueinanderstehen. Das B2-Atom liegt zudem 45.4° aus der $B_2N_2C_2$ -Ebene gedreht vor. Die B–C_{AACH}-Bindungen liegen aus demselben Grund mit 1.657 Å und 1.637 Å im oberen Bereich von B–C-Einfachbindungen mit stark ausgeprägtem σ -Bindungsanteil. Die unselektive Reaktion könnte damit begründet werden, dass dem System die Ausbildung einer dienartigen Struktur durch den Bicyclus erschwert wird. Es wird vermutet, dass aufgrund der dadurch fehlenden Zwischenstufe (vgl. **81** und **83**) ein Reaktionspfad abläuft, bei dem zum einen eine gewisse Aktivierungsenergie benötigt wird, zum anderen aber thermisch labile Intermediate gebildet werden. Dies könnte die Bildung von Zersetzungsprodukten bei zu starker thermischer Belastung erklären. Anhand der dargestellten Verbindung **85** wird jedoch deutlich, dass die Bildung eines 1,3,2,5-Diazadiborinins trotz der sterischen Hinderungen der Bildung eines 1,4,2,5-Diazadiborinins vorgezogen wird. Dies könnte mit der höheren Stabilität und Aromatizität von 1,3,2,5-Diazadiborininen gegenüber 1,4,2,5-Diazadiborininen erklärt werden.^[267, 270]

Um den sterischen Anspruch durch die U-förmige Struktur zu minimieren, wurde das ^{Me}Diboracumulen (**A**) mit Isochinolin umgesetzt. Durch das Stickstoffatom an Position 2 steht dem System die CH-Gruppe an Position 3 für eine C-H-Aktivierung zur Verfügung, was zu einer linearen, anstatt zu einer gewinkelten Struktur führen würde. Unter Zugabe von zwei Äquivalenten Isochinolin zu einer Lösung von **A** kam es zu einer direkten Rotfärbung der Reaktionslösung sowie zu einem neuen Satz an ¹¹B-NMR-Signalen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 43.8$ und 24.6 ppm. Da es sich bei der Struktur **85** um vergleichbare ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 45.9$ und 29.4 ppm handelt, wird von der Bildung des gewünschten Produkts ausgegangen. Es konnte *bis dato* jedoch kein Produkt isoliert werden.

9.2 Reaktionen von ^{Me}Diboracumulen (A) mit mehrfach stickstoffhaltigen *N*-Heteroaromaten

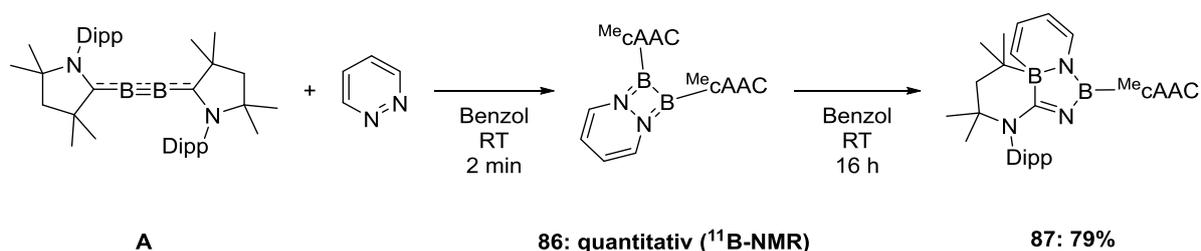
Im Jahr 2020 konnte die Arbeitsgruppe *Braunschweig* zeigen, dass 2,2'-Bipyridyl als redox-aktives Borylenabfang-Reagenz wirken kann. Bei der Reaktion des Bipyridyls mit dem Diboren (Me₃P)₂Mes₂B₂ kam es sowohl zu einer Abspaltung eines Borylenfragments unter der Bildung eines Diazaborols als auch zu einem Austausch zweier PMe₃-Liganden durch das bidentate 2,2'-Bipyridyl unter der Ausbildung eines 1,4,2,3-Diazadiborinins.^[261]

Die Umsetzung des ^{Me}Diboracumulens (A) mit den 3,3'- und 4,4'-Bipyridylen (Bpy) benötigte für einen vollständigen Umsatz lediglich ein Äquivalent des jeweiligen Bipyridyls. Nach Zugabe der Reagenzien konnten direkte Farbwechsel der Reaktionslösung von Violett zu Blau (3,3'-Bpy) bzw. Grün (4,4'-Bpy) beobachtet werden. Hierbei wurden für 3,3'-Bpy ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 22.9$ und 19.0 ppm und für 4,4'-Bpy ein breites Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 25.2$ ppm detektiert. Diese Signale liegen im Bereich der während der Umsetzung von A mit Pyridin erhaltenen Resonanzen. Da hierbei nur ein Äquivalent der *N*-Heteroaromaten benötigt wurde, ist es möglich, dass sich oligo- bzw. polymere Verbindungen der gewünschten 1,3,2,5-Diazadiborininderivate gebildet haben. *Bis dato* konnten jedoch keine Produkte identifiziert werden. Bei der Synthese des 2,2'-Bipyridyls konnte erst nach Zugabe von zwei Äquivalenten und unter thermischer Belastung von 80 °C ein vollständiger Umsatz von A beobachtet werden. Ein ¹¹B-NMR-Spektrum der gelb-braunen Reaktionslösung zeigte neue Signalsätze bei $\delta(^{11}\text{B}) = 32.7, 22.7, -17.5$ und -31.4 ppm. Während die negativen Signale auf vierfach koordinierte Boratome und damit häufig auf Zersetzungsprodukte hindeuten, liegen die Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 32.7$ und 22.7 ppm im Bereich der 1,3,2,5-Diazadiborinine. Aufgrund der 2,2'-Verknüpfung wird die Oligo- bzw. Polymerbildung eingeschränkt. Um die Bildung eines 1,4,2,3-Diazadiborinins bzw. eines Diazaborols, ähnlich den Ergebnissen von *Braunschweig et al.* zu untersuchen, wurden quantenchemische Berechnungen (DFT/GIAO-Analyse) auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau zur Untersuchung der NMR-Signale durchgeführt. Die Signale für das 1,4,2,3-Diazadiborinin wurden dadurch mit chemischen Verschiebungen von $\delta(^{11}\text{B}) = 51.0$ und 45.0 ppm, die des Diazaborols mit $\delta(^{11}\text{B}) = 22.1$ ppm berechnet. Daneben konnten für eine dienartige Struktur eines 1,3,2,5-Diazadiborinins Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 33.4$ und 18.3 ppm bestimmt werden und für die eines planaren 1,3,2,5-Diazadiborinins Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 54.9$ und 23.9 ppm.

Anhand dieser Berechnungen wird von einer zu Verbindung **81** analogen Struktur ausgegangen.

Um oligo- bzw. polymere 1,3,2,5-Diazadiborininstrukturen mit ausgedehntem π -System zu erhalten, wurde das ^{Me}Diboracumulen (**A**) mit einem Äquivalent 1,5-Naphthyridin umgesetzt. Hierbei konnte eine dunkelblaue Reaktionslösung mit ¹¹B-NMR-Signalen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 41.9, 29.3, -12.0$ und -19.7 ppm beobachtet werden. Die Farbe der Lösung sowie die ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 41.9$ und 29.3 ppm liegen im Bereich der erhaltenen Struktur **85**, weshalb von der Bildung einer gewünschten oligo- bzw. polymeren 1,3,2,5-Diazadiborininstruktur ausgegangen wird. Es gelang jedoch nicht, ein definiertes Produkt zu isolieren. Analog dazu wurden ebenfalls die Substrate Pyrazin und Pyrimidin mit **A** umgesetzt. Hierbei konnte die vollständige Umsetzung von **A** allerdings erst durch die Zugabe von zwei Äquivalenten des jeweiligen *N*-Heteroaromaten beobachtet werden. Die ¹¹B-NMR-Signale deuteten abermals auf 1,3,2,5-Diazadiborinine hin, welche jedoch nicht eindeutig identifiziert werden konnten.

Bei der Bildung aller in *Kapitel III.9* beschriebenen Verbindungen wird von einer Adduktbildung des *N*-Heteroaromaten an das Boratom im Zuge einer Vorkoordination für eine *ortho*-C-H-Aktivierung ausgegangen. Bei der Reaktion von 2,2'-Bipyridyl bietet das Bpy einen perfekten Bisswinkel zur Ausbildung eines sechsgliedrigen Heteroaromaten, wie bei der Entstehung des 1,4,2,3-Diazadiborinins zu erkennen ist.^[261] Bei der Verwendung von Pyridazin liegen die beiden Stickstoffatome nebeneinander, was zur Ausbildung eines viergliedrigen 1,2,3,4-Diazadiboretidins führen könnte.



*Schema 83: Umsetzung des ^{Me}Diboracumulens (**A**) mit Pyridazin.*

Unter Zugabe eines Äquivalents Pyridazin zu einer Lösung von **A** konnte ein direkter Farbwechsel der Reaktionslösung von Violett nach Rot beobachtet werden. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnte eine intensive Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 25.7$ ppm detektiert werden. Innerhalb eines Tages wurde eine Farbänderung der Lösung ins Braune sowie eine Abnahme des ¹¹B-NMR-Signals, bei

gleichzeitiger Ausbildung neuer Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 32.4$ und -3.8 ppm, beobachtet (Schema 83). Bei einer Durchführung der Umsetzung bei -30 °C konnte die Reaktion auf der Stufe des $\delta(^{11}\text{B}) = 25.7$ ppm ^{11}B -NMR-Signals angehalten werden. Durch die Aufnahme von 2D-NMR-Spektren und röntgenkristallographischer Daten konnte das 1,2,3,4-Diazadiboretidin **86** als Produkt identifiziert werden (Abbildung 123). Im ^1H -NMR-Spektrum wurde für die Protonen der cAAC-Liganden jeweils ein Signalsatz gefunden. Für die vier *iso*Propyl-CH-Protonen tritt nur ein einziges Septett auf, was für die symmetrische Struktur der Verbindung spricht. Die Signale der CH-Gruppen des Pyrimidinfragments sind bei chemischen Verschiebungen von $\delta(^1\text{H}) = 3.58$ und 4.33 ppm zu beobachten und liegen somit im olefinischen Bereich.

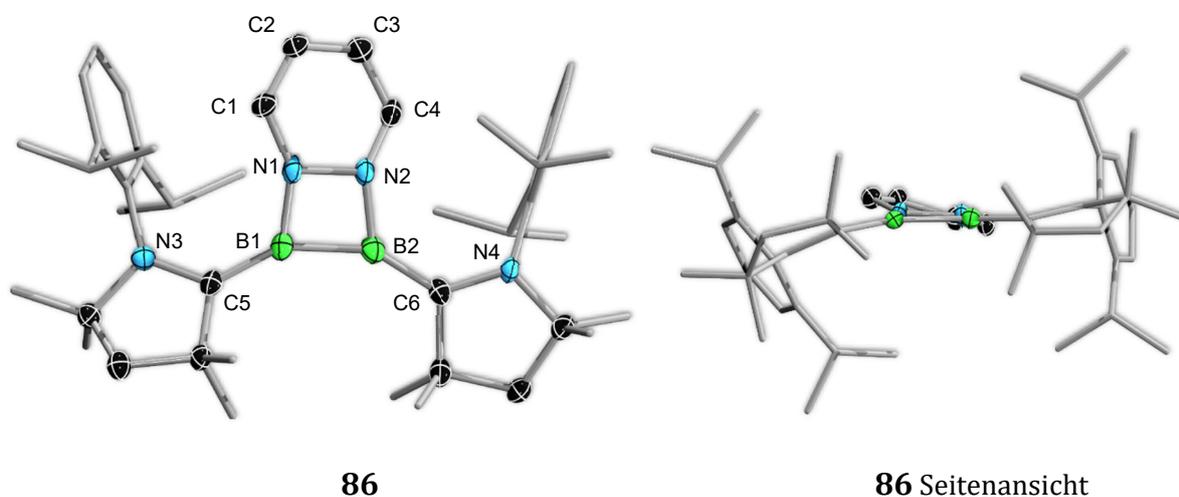
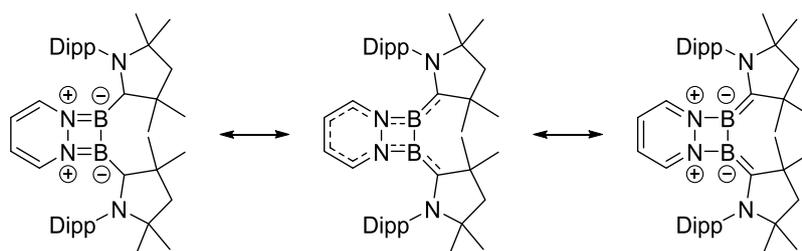


Abbildung 123: links: Molekülstruktur des 1,2,3,4-Diazadiboretidinderivats **86** im Festkörper. Die Einkristalle konnten durch Diffusion von Hexan in THF bei -30 °C erhalten werden. Ausgewählte Bindungslängen (Å), -winkel und -torsionen (°): B1–B2, 1.772(5); B1–N1, 1.500(6); B2–N2, 1.477(6); N1–N2, 1.445(4); N1–C1, 1.352(5); C1–C2, 1.351(5); C2–C3, 1.428(4); C3–C4, 1.344(6); C4–N2, 1.368(4); B1–C5, 1.501(5); B2–C6, 1.521(5); B1–B2–N2, 83.6(2); B2–N2–N1, 97.2(2); N2–N1–B1, 95.3(2); N1–B1–B2, 83.7(3); C5–B1–N1, 126.9(3); C5–B1–B2, 149.5(4); C6–B2–B1, 149.7(3); C6–B2–N2, 125.9(3); B1–N1–C1, 145.7(3); B2–N2–C4, 145.4(3); C5–B1–N1–C1, 23.3(8); C5–B1–N1–N2, $-175.2(4)$; C6–B2–N2–C4, 168.8(4); C6–B2–N2–N1, $-168.8(4)$; C1–N1–N2–C4, $-23.8(3)$; **rechts:** Seitenansicht der Molekülstruktur von **86** im Festkörper.

Die Festkörperstruktur von **86** zeigt eine Addition des Pyridazins an die B–B-Bindung des $\text{Me}_2\text{Diboracumulens}$ (A). Hierdurch kann es nicht zu einer *ortho*-C–H-Aktivierung einer dem Stickstoff benachbarten Gruppe durch das zweite Boratom kommen. Die cAAC-Liganden liegen weiterhin dativ an die Boratome gebunden vor. Die B–C-Bindungslängen von $1.501(5)$ Å und $1.521(5)$ Å deuten jedoch auf eine Wechselwirkung mit geringerem Anteil an π -Rückbindung hin als dies im Edukt mit B–C-Atomabständen von $1.459(2)$ Å und $1.458(2)$ Å der Fall ist. Im Vergleich zu den jeweiligen frei vorliegenden Ausgangsverbindungen wird zudem die B–B-Bindung von $1.489(2)$ Å auf $1.772(5)$ Å und die N–N-Bindung von 1.33 Å auf $1.445(5)$ Å aufgeweitet.^[76, 302] Die B–N-Bindungen liegen

mit 1.500(6) Å und 1.477(6) Å im Bereich von verkürzten Einfachbindungen. Das Kohlenstoffgerüst liegt, wie die Signale der NMR-Daten andeuten, als butadienartiges Fragment mit lokalisierten Doppelbindungen zwischen C1–C2 (1.351(5) Å) und C3–C4 (1.344(6) Å) sowie mit einer verkürzten Einfachbindung zwischen C2–C3 (1.428(4) Å) vor. Die C–N-Bindungslängen von 1.352(5) Å und 1.368(4) Å deuten dennoch auf ein gewisses Maß an Delokalisation der Elektronendichte über die BNCC-Achsen hin. Aufgrund der beschriebenen Bindungssituation werden die in *Schema 84* dargestellten mesomeren Grenzstrukturen postuliert.



Schema 84: Postulierte mesomere Grenzformeln der Verbindung **86**.

Im Jahr 2017 untersuchte *Baranac-Stojanovic* 4 π -Elektronen BN-Monocyclen auf ihre Stabilität sowie auf ihre aromatischen Eigenschaften. Hierbei berechnete *Baranac-Stojanovic*, dass ein nicht vollständig planares 1,2,3,4-Diazadiboretidin im Vergleich zu Cyclobutadien, 1,3,2,4-Diazadiboretidin, 1,2- und 1,3-Azaboret den stabilsten viergliedrigen Monocyclus darstellt. Die planare Struktur liegt hierbei energetisch um 0.76 kcal/mol höher als die nicht-planare Form und wird als Übergangszustand beschrieben. Die berechneten Bindungsparameter der planaren Struktur stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten von **86** überein. In Bezug auf die (Anti)Aromatizität handelt es sich hierbei gemäß der *Hückel-Regel* um 4 π n-Antiaromaten.^[303] Zur Untersuchung der elektronischen Struktur der erhaltenen, benzannelierten Verbindung **86** wurden quantenchemische Berechnungen auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau angefertigt und mit Bicyclooctatetraen verglichen (*Abbildung 124*). Im Sinne einer vereinfachten Darstellung wurden die dativ gebundenen cAAC-Liganden ohne Substituenten berechnet. Die Orbitale des gesamten Moleküls **86** stimmen hierbei mit denen des vereinfachten Modellsystems überein. Ein vollständiges Entfernen der cAAC-Liganden führte während der quantenchemischen Rechnungen zu einem Diazadiborocin, was die Bedeutung der stabilisierenden cAAC-Liganden unterstreicht.

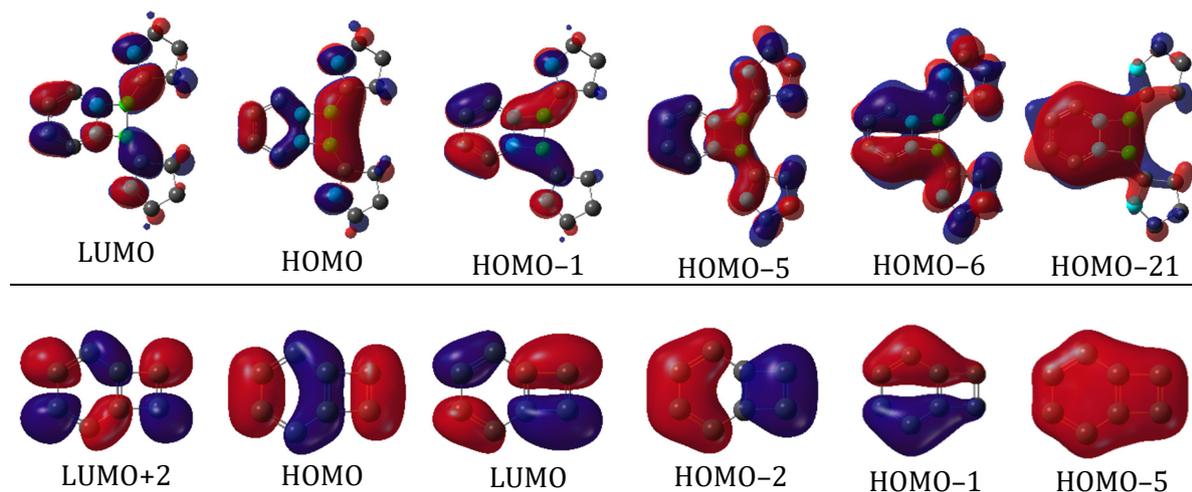


Abbildung 124: oben: ausgewählte Molekülorbitale der vereinfachten Struktur von **86**; unten: ausgewählte Molekülorbitale des isosteren Bicyclooctatetraens; Niveau der Berechnungen: B3LYP/Def2-SVP.

Anhand der berechneten Molekülorbitale wird die Ähnlichkeit der erhaltenen Verbindung mit dem isosteren Bicyclooctatetraen deutlich. In **86** wird eine erhebliche Menge der Elektronendichte aus dem viergliedrigen BN-Heterocyclus über die B-C_{CAAC}-Bindungen abgeführt. Durch die Delokalisation der Elektronendichte werden so die repulsiven Wechselwirkungen der benachbarten Ladungen minimiert. Diese Erkenntnisse stehen im Einklang mit den in *Schema 84* dargestellten postulierten mesomeren Grenzstrukturen. Ein weiteres Resultat der Delokalisation sind die aromatischen Eigenschaften der Verbindung welche sich, im Gegensatz zu den Molekülorbitalen, erheblich von denen des Bicyclooctatetraens unterscheiden. Während das Butadienfragment im Bicyclooctatetraen stark antiaromatisch vorliegt (NICS(0) = +23.9, NICS(1) = +14.0), weist das Benzolfragment einen schwach aromatischen Charakter auf (NICS(0) = -0.96, NICS(1) = -3.33). Bei der Betrachtung der von **86** erhaltenen NMR-Daten, den Bindungsparametern – vor allem in Bezug auf die erste mesomere Grenzstruktur in *Schema 84* – kann das benzannelierte Fragment (N₂C₄H₄) mit 4 π -Elektronen als antiaromatisch angesehen werden. Diese Antiaromatizität fällt jedoch aufgrund der Stickstoffsubstituenten sowie der Mesomerie geringer aus als im Bicyclooctatetraen. Der B₂N₂-Vierring liegt dagegen mit 2 π -Elektronen schwach aromatisch vor, was durch die berechneten NICS-Werten bestätigt wird (NICS_{N₂C₄H₄}(0) = +4.62, NICS_{N₂C₄H₄}(1) = +1.80; NICS_{B₂N₂}(0) = -3.37, NICS_{B₂N₂}(1) = -2.81).

Durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung bei Raumtemperatur konnten Einkristalle des Konstitutionsisomers **87** erhalten werden, welche für die Aufnahme von

röntgenkristallographischen Daten geeignet waren (*Abbildung 125*). Die ^{11}B -NMR-Signale von **87** liegen mit chemischen Verschiebungen von $\delta(^{11}\text{B}) = 32.4$ und -3.8 ppm im Bereich eines N,N' -substituierten, dreifach koordinierten und eines vierfach koordinierten Boratoms. Im ^1H -NMR-Spektrum bei -30 °C konnten vier breite Signale im Bereich von $\delta(^1\text{H}) = 2.2$ bis 3.4 ppm beobachtet werden, welche aufgrund der asymmetrischen Umgebung den *iso*Propyl-*CH*-Gruppen entsprechen. Die Linienverbreiterung ist auf das stark gespannte tricyclische System und die einhergehende gehinderte Rotation zurückzuführen, welche bei Raumtemperatur stärker zu tragen kommt als bei -30 °C. Die Protonensignale des ehemaligen Pyridazinrückgrats sind bei tiefem Feld zwischen $\delta(^1\text{H}) = 5.4$ und 6.7 ppm zu beobachten, was auf eine stärkere Delokalisation der π -Elektronen im Vergleich zu Verbindung **86** hindeutet.

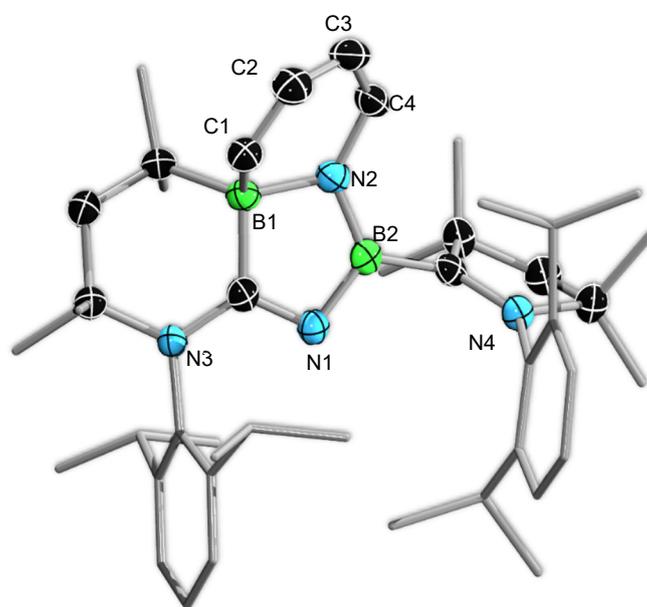
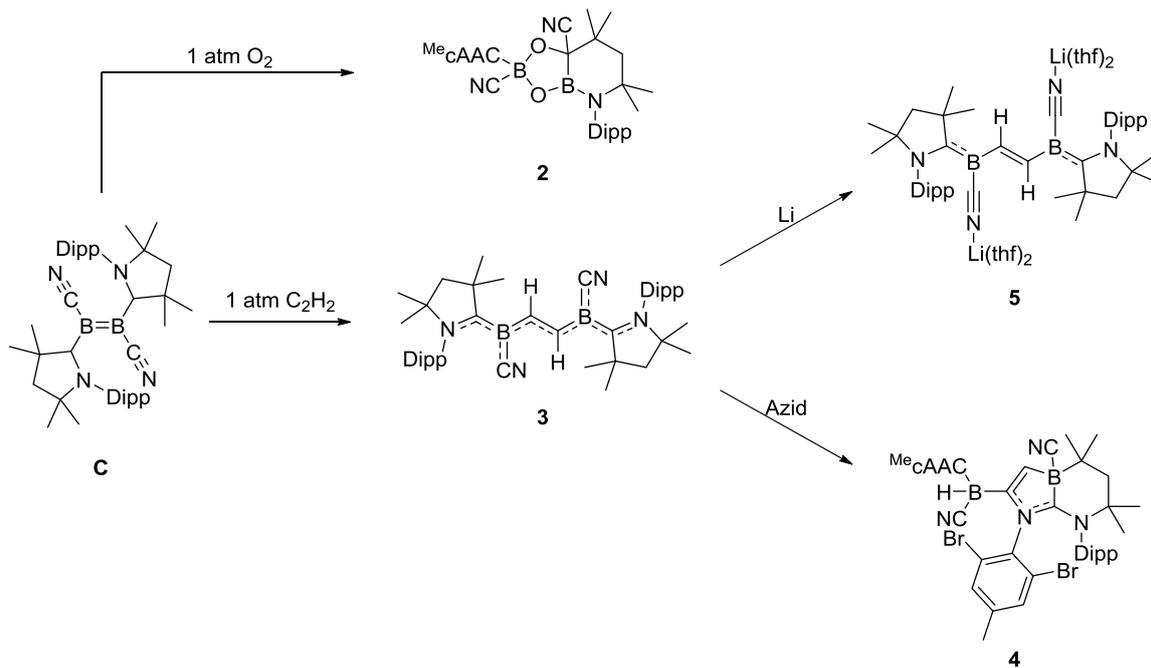
**87**

Abbildung 125: Molekülstruktur des Umlagerungsprodukts des 1,2,3,4-Diazadiboretidinderivats **87** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen (Å), -winkel und -torsionen (°): B1–C1, 1.613(4); B1–N2, 1.585(4); N2–B2, 1.432(4); B2–N1, 1.424(4); N1–C5, 1.343(3); C5–B1, 1.599(4); C1–C2, 1.344(4); C2–C3, 1.439(4); C3–C4, 1.343(4); C4–N2, 1.397(4); B2–C6, 1.606(4); C5–N3, 1.351(3); C6–N4, 1.308(3); C5–B1–N2, 97.3(2); B1–N2–B2, 105.9(2); N2–B2–N1, 116.0(2); B2–N1–C5, 104.6(2); C5–B1–C1, 122.6(2); N2–B1–C1, 106.8(2); C4–N2–B2, 131.8(2); N1–C5–B1–N2, 4.0(3); N1–C5–B1–C1, $-111.3(3)$; N1–B2–N2–B1, 1.0(3); N1–B2–N2–C4, 158.4(3).

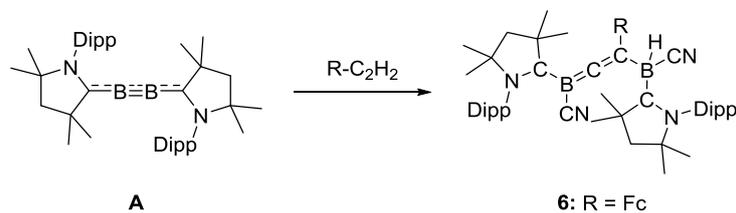
Die Festkörperstruktur von **87** zeigt die thermisch induzierte Umlagerung der Verbindung **86**. Während einer der cAAC-Liganden dativ an das B2-Atom gebunden ist, erfährt das zweite Pyrrolidinfragment eine Ringerweiterung durch die Insertion von B1 in die C–C-Bindung des ehemaligen Carbens. Es wird davon ausgegangen, dass **87** durch die Umlagerung des 1,2,3,4-Diazadiboretidins über den Übergangszustand eines

1,3,2,4-Diazadiboretidins zum Abbau der Ringspannung des Vierrings entsteht. Hierfür spricht das B1–N2–B2–N2-Strukturmotiv, welches im Anschluss die Ringerweiterung des cAACs induziert. Die B–N-Bindungslängen liegen hierbei für das trigonal koordinierte Boratom in Bereich von Doppelbindungen (1.432(4) Å und 1.424(4) Å) und für das tetraedrische B1 im Bereich einer Einfachbindung (1.585(4) Å). Das C₄-Rückgrat weist zwar mit C–C-Bindungen von 1.344(4) Å (C1–C2), 1.439(4) Å (C2–C3) und 1.343(4) Å (C3–C4) beinahe gleiche Bindungslängen auf wie in **86**, besitzt aber eine geweitete C4–N2-Bindung (1.397(4) Å) und eine C1–B1-Einfachbindung (1.613(4) Å). Die hierdurch verminderte Delokalisation der Elektronendichte über die benachbarten Atome erklärt die Verschiebung der entsprechenden Protonen in Richtung des tiefen Feldes im ¹H-NMR-Spektrum.



Schema 86: Reaktivität des Dicyanodiborens **C** gegenüber kleinen Molekülen und Folgereaktionen.

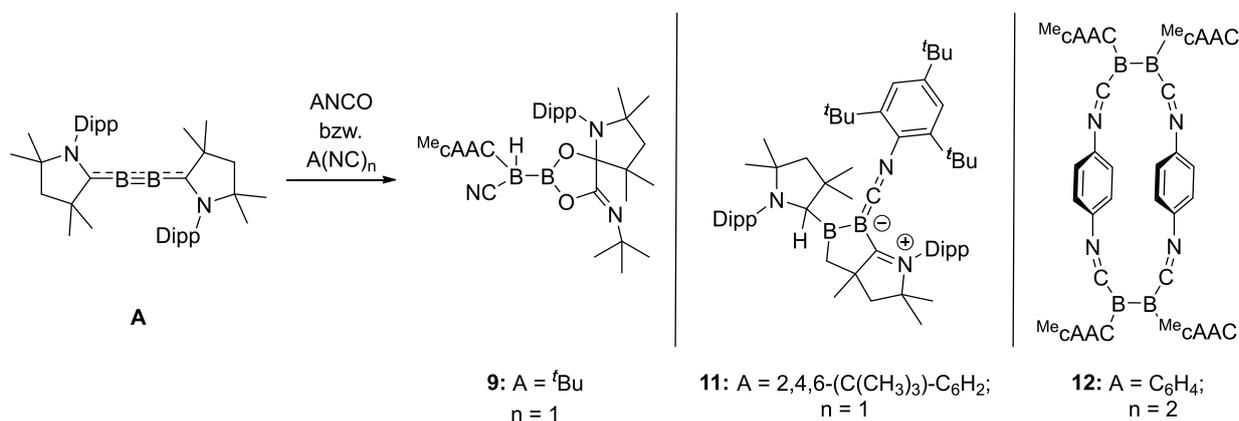
Da die Reaktion von **C** mit Acetylen zu einem interessanten Strukturmotiv führte, wurde dieses mit weiteren internen und terminalen Alkinen umgesetzt. Bei der Verwendung von internen Alkinen kam es aufgrund der sterischen Überfrachtung zu keiner Reaktion. Bei den verwendeten terminalen Alkinen konnte dagegen eine vollständige Umsetzung der Edukte beobachtet werden, wobei für die Reaktion mit Ferrocenylacetylen ein Produkt identifiziert werden konnte (*Schema 87*). Die hierbei erhaltene Verbindung **6** diente als Vorbild für Berechnungen der nicht identifizierten Produkte und gab so einen Einblick in die Reaktivität gegenüber terminalen Alkinen, welche durch C–H-Aktivierung, anders als das freie Acetylen, unter Ausbildung einer Boraalleneinheit in die B–B-Bindung insertieren.



Schema 87: Darstellung der Verbindung **6** durch C–H-Aktivierung von Ferrocenylacetylen.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit war die Darstellung weiterer Pseudohalogenid enthaltender Diborene, weshalb das Diboracumulen **A**, analog zur Reaktion mit *tert*-Butylisonitril, *tert*-Butylisocyanat und *tert*-Butylisothiocyanat umgesetzt wurde. Zur Darstellung eines asymmetrischen Diborens wurden sterisch anspruchsvolle Isonitrile, zur Darstellung von oligomeren Verbindungen Bis(isonitrile) verwendet. Während die

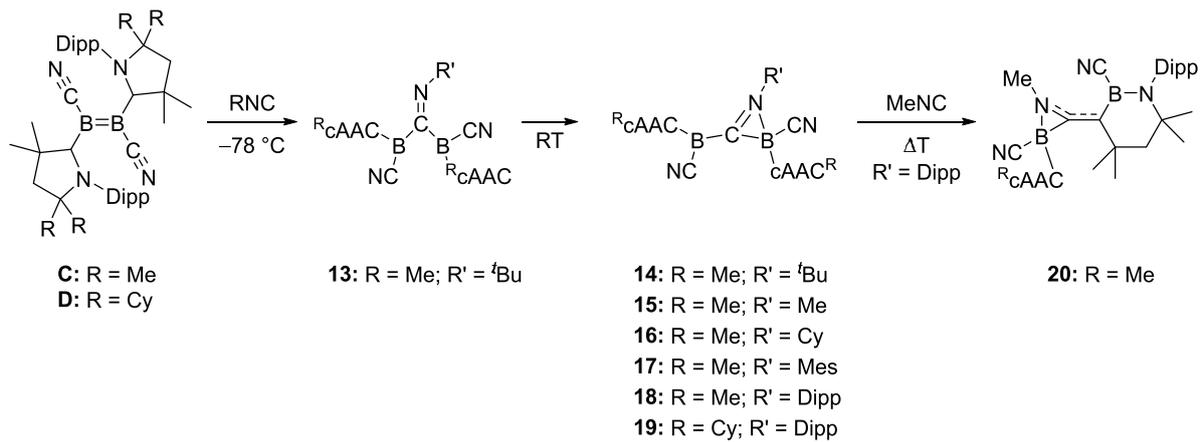
Verwendung von *tert*-Butylisothiocyanat durch Insertion der Schwefelatome zu bekannten $cAAC_2B_2S_n$ -Verbindungen ($n = 1, 2$) führte, konnte bei der Umsetzung mit *tert*-Butylisocyanat eine Insertion sowie ein Zerfall eines Isocyanats beobachtet werden (*Schema 88, 9*). Die Bildung eines Dicyanatodiborens wird nicht ausgeschlossen, dieses konnte jedoch *bis dato* nicht isoliert werden.



Schema 88: Reaktivität des Diboracumulens **A** mit Isocyanat und Isonitrilen.

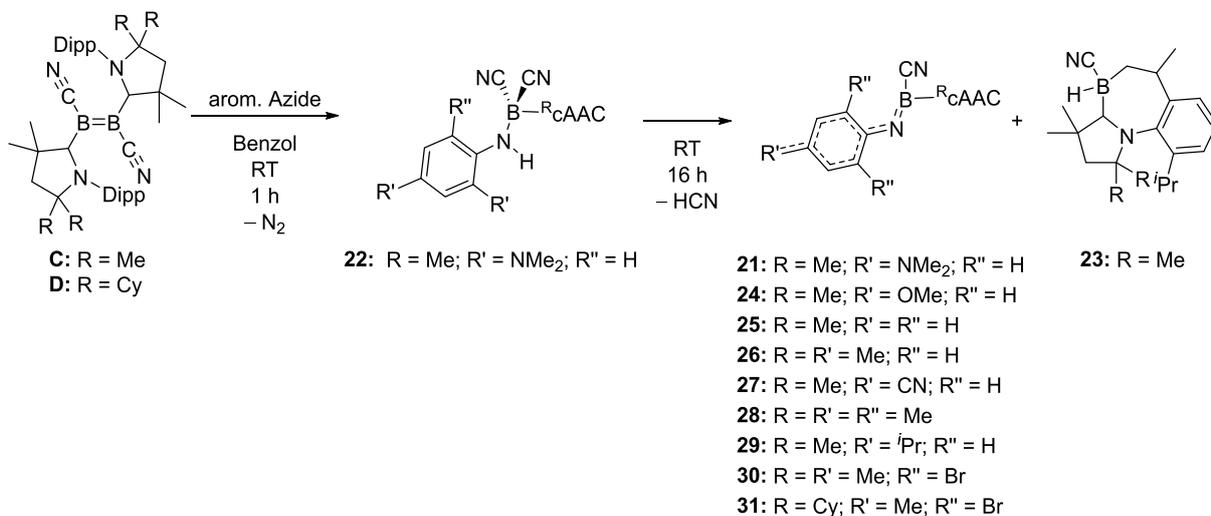
Durch die Umsetzungen des Diboracumulens **A** mit sterisch anspruchsvollen Isonitrilen konnte Verbindung **11** erhalten werden. Diese wies strukturelle Ähnlichkeiten mit einer Verbindung von *Braunschweig et al.* auf, welche bei der Umsetzung von **A** mit IMe^{Me} und anschließender thermischen Belastung erhalten wurde. Beide Verbindungen konnten somit miteinander verglichen werden.^[147] Die Verwendung von Bis(isonitrilen) führte mit großer Wahrscheinlichkeit zu der erwarteten Bildung von Oligomeren, welche jedoch nicht isoliert bzw. identifiziert werden konnten. Bei der Verwendung von 1,4-Diisocyanobenzol konnte die dimere Struktur **12** röntgenkristallographisch nachgewiesen werden, was die Möglichkeit der Verbrückung mehrerer Diboracumuleneinheiten mittels Bis(isonitrilen) bestätigte (*Schema 88*).

Ausgehend von den Dicyanodiborenen **C** und **D** konnten neue Azaborininderivate durch die Umsetzung mit diversen Isonitrilen in guten Ausbeuten dargestellt werden (*Schema 89*). Das beobachtete Reaktionsmuster zeigte dabei, in Analogie zu den von *Braunschweig et al.* erhaltenen Ergebnisse der Umsetzung von Diaryl(dihalogen)-diboranen(4) mit Isocyanaten, eine Insertion der CN-Einheiten der Isonitrile. Der für die Bildung von **14** berechnete Reaktionsmechanismus war mit dem von *Braunschweig et al.* beschriebenen Mechanismus vergleichbar. Das in früheren Arbeiten bereits postulierte Auftreten eines zu **13** analogen Intermediats konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **13** bestätigt werden.^[299]



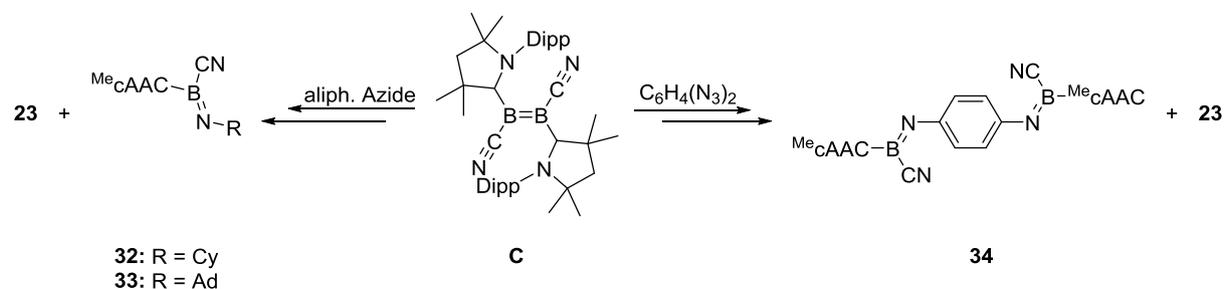
Schema 89: Darstellung der Azaborininderivate **14** bis **19** sowie die thermische Belastung von **18**.

Neben der Umsetzung mit Isonitrilen wurden außerdem Reaktivitätsstudien der Dicyanodiborene **C** und **D** gegenüber Aziden durchgeführt, wobei eine höchst bemerkenswerte HCN-Eliminierung bei Raumtemperatur zu beobachten war. Durch die Verwendung von aromatischen Aziden mit unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften konnte eine Vielzahl neuer Carben-stabilsierter Iminoborane in guten Ausbeuten erhalten werden. Zudem war es möglich, den Einfluss der induktiven (I) und mesomeren (M) Effekte der Substituenten in *para*-Stellung zu untersuchen, was mithilfe von quantenchemischen Berechnungen unterstützt wurde. Es konnte eine Abhängigkeit der chinoiden Strukturanteile sowie der damit einhergehenden Ausrichtung der Aromate von den elektronischen Eigenschaften der *para*-Substituenten herausgearbeitet werden. Bei der Verwendung von 4-Azido-*N,N*-dimethylanilin konnte außerdem das Intermediat **22** nachgewiesen und dessen Struktur im Festkörper röntgenkristallographisch aufgeklärt werden (*Schema 90*).



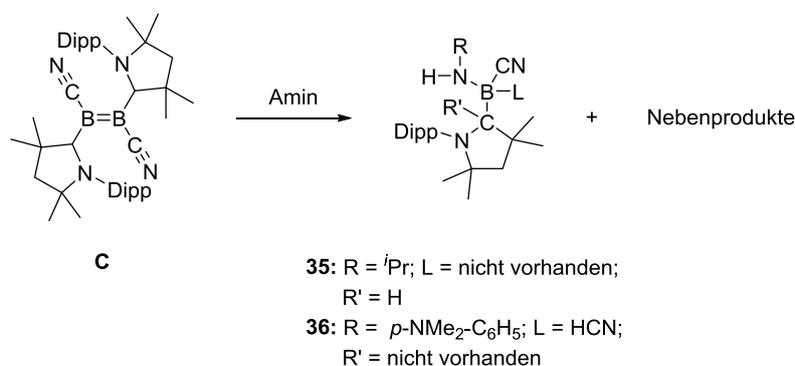
Schema 90: Darstellung neuer cAAC-stabilsierter Iminoborane **21** und **24** bis **31**, ausgehend von Dicyanodiborenen.

Die Verwendung von aliphatischen Aziden führte zu analogen Produkten (*Schema 91*). Durch die Umsetzung des Dicyanodiborens **C** mit 1,5-Naphthalindiazid und 1,4-Phenyldiazid konnten zudem cAAC-stabilisierte Bis(iminoborane) dargestellt werden, welche im Falle des 1,4-Phenyldiazids eindeutig identifiziert werden konnten (*Schema 91*, **34**).



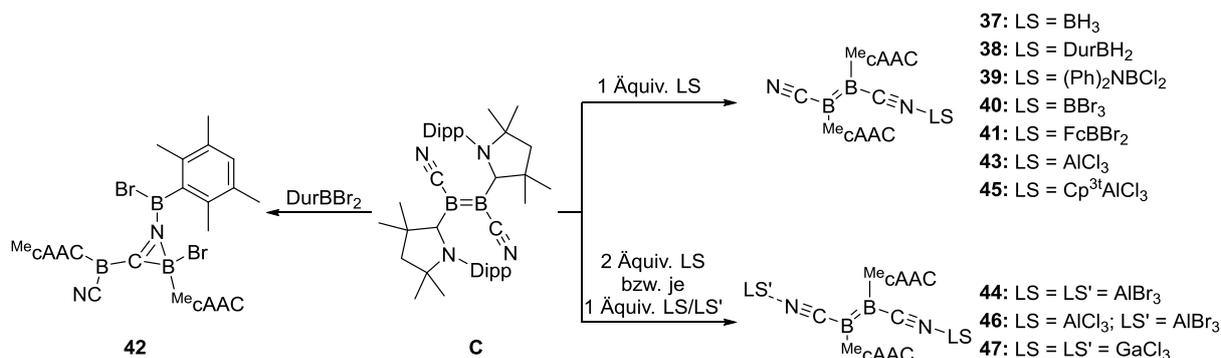
Schema 91: Umsetzung des Dicyanodiborens **C** mit aliphatischen Aziden sowie 1,4-Phenyldiazid.

Da die intermediären cAAC-stabilisierten Aminoborane – analog der Verbindung **22** – bei Reaktionen von **C** und **D** mit Aziden als *in situ* HCN-Quelle angesehen werden können, wurde versucht, diese gezielt darzustellen. Die *bis dato* einzigen Darstellungsversuche ausgehend von einem cAAC-stabilisierten Brom(dicyano)boran waren jedoch nicht erfolgreich. Ähnliche Struktur motive wie die von **22** konnten durch den Umsatz vom ^{Me}Dicyanodiborens **C** mit Aminen erhalten werden. Eine Reaktion gegenüber *iso*Propylamin führte hierbei zu einer vergleichbaren Verbindung mit der von *Braunschweig et al.*, welche durch die Umsetzung eines Iminoborans mit *i*Pr (**35**) erhalten wurde.^[199] Die Verwendung von 4-Amino-*N,N*-dimethylanilin Hydrochlorid führte dagegen zu einem vergleichbaren HCN-Addukt (**36**) (*Schema 92*). Da bei diesen Reaktionen Produkte isoliert werden konnten, welche Hydrierungsprodukten der cAAC-stabilisierten Iminoborane ähneln, wurde **30** mit Wasserstoff umgesetzt. Dies zeigte jedoch keine Reaktion.



Schema 92: Umsetzung des Dicyanodiborens **C** mit Aminen.

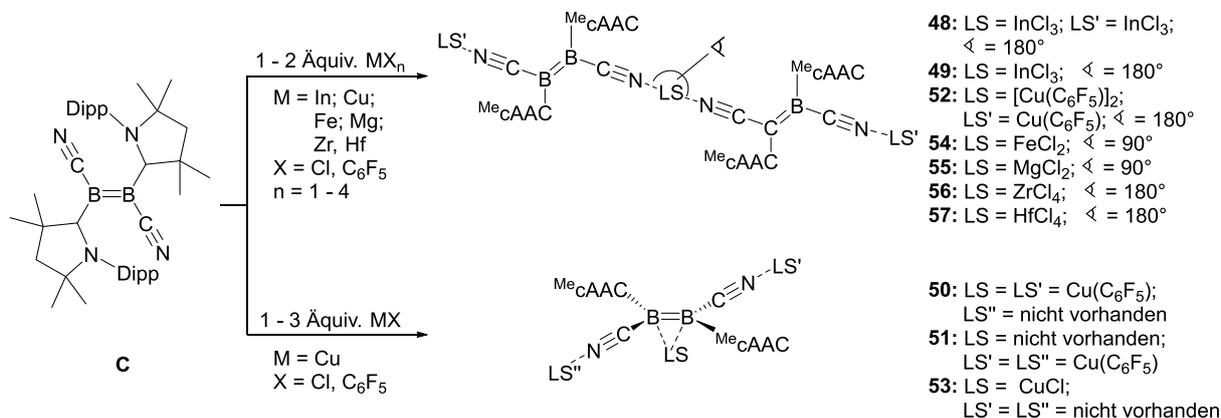
Da die Dicyanodiborene **C** und **D** neben der reaktiven B–B-Mehrfachbindung zwei Nitrilgruppen, und somit Lewis-basische Substituenten, tragen, wurde deren Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren untersucht. Die Umsetzung von **C** mit Gruppe 13-Verbindungen führte hierbei zu den erwarteten Lewis-Säure-Base-Addukten. Es konnte gezeigt werden, dass die unterschiedlichen Ladungsdichten der Lewis-Säuren (hart oder weich) einen Einfluss auf die Anzahl der koordinierenden Moleküle an die Nitrilgruppen des Dicyanodiborens haben. So konnten bei der Umsetzung von **C** mit Boranen lediglich Monoaddukte gefunden werden. Im Falle der Aluminiumverbindungen konnten sowohl Mono- als auch Bisaddukte isoliert werden. Die Reaktion mit Galliumtrichlorid führte dagegen ausschließlich zu einem Bisaddukt. Die Umsetzung von **C** mit Dibrom(duryl)boran führte indessen nicht zu einem Lewis-Säure-Base-Addukt, sondern zu einem, den Verbindungen **14** bis **19** vergleichbaren, Azaborininderivat **42**.



Schema 93: Darstellung von Mono- und Bisaddukten des Dicyanodiborens durch die Umsetzung von **C** mit Gruppe 13-Verbindungen sowie die Bildung eines Azaborininderivats durch die Umsetzung mit DurBBR₂.

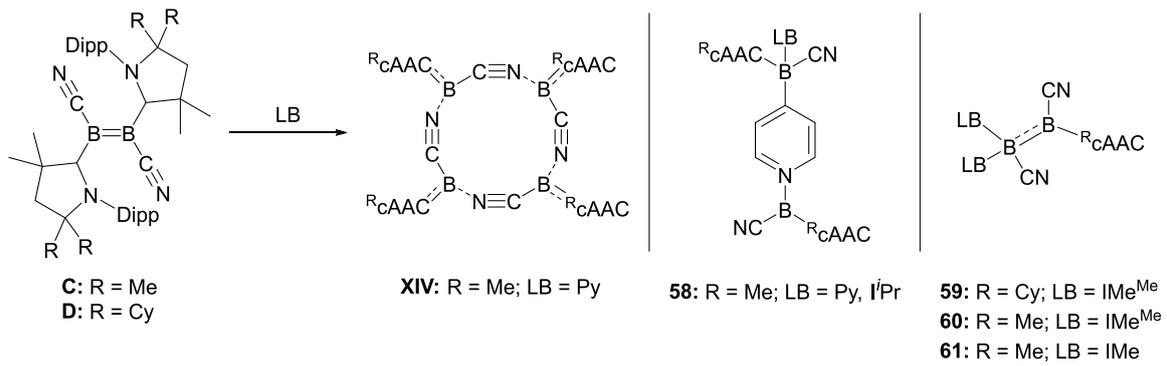
Den Übergang von Gruppe 13-Verbindungen zu Übergangsmetallen bildete die Umsetzung von **C** mit Indiumtrichlorid. Die Größe und Polarisierbarkeit des Indiumchlorids sowie der verwendeten Übergangsmetalle ermöglicht die Ausbildung von Di- sowie Oligomeren durch Addition von zwei Nitrilgruppen an das Zentralatom. Während InCl₃ durch die Ausbildung einer trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre und ZrCl₄ sowie HfCl₄ durch die Ausbildung von oktaedrischen Koordinationssphären lineare Strukturen ergeben, bilden Eisen(II)- und Magnesium(II)chlorid durch die Ausbildung von tetraedrischen Koordinationssphären gewinkelte Strukturen (*Schema 94, oben*). Eine Abweichung von den Strukturmotiven der erhaltenen Übergangsmetallverbindungen zeigen die Produkte der Umsetzung von **C** mit Kupfer(I)-Verbindungen. Hierbei konnten neben der Koordination der Übergangsmetalle an die Nitrilgruppen auch eine Addition an die B–B-Bindung beobachtet werden (*Schema 94, unten*). Bei der

Umsetzung von **C** mit Kupferpentafluorophenyl in unterschiedlichen Stöchiometrien konnten jegliche Bindungsstellen des ^{Me}Dicyanodiborens (**C**) adressiert werden. Aufgrund der Bildung von Produktgemischen bei diesen Umsetzungen war eine Trennung und damit die Isolierung der diversen Kupferpentafluorophenylverbindungen nicht möglich.



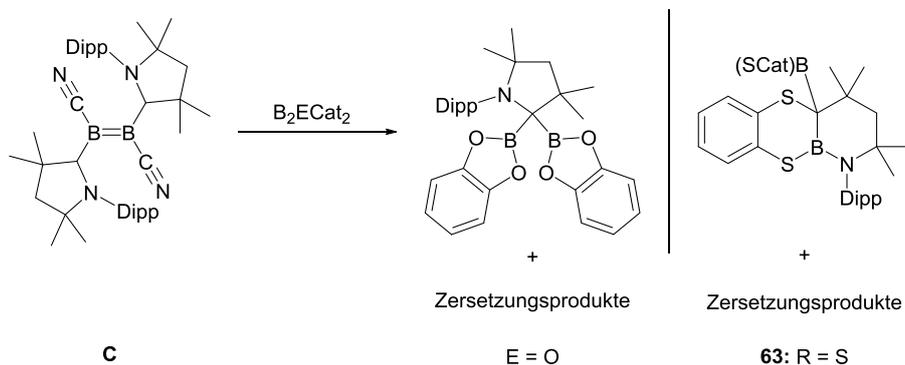
Schema 94: Umsetzung von **C** mit InCl₃ und Übergangsmetallverbindungen.

Neben den Reaktivitätsstudien von **C** gegenüber Lewis-Säuren wurden die Dicyanodiborene **C** und **D** auch auf ihre Reaktivität gegenüber Lewis-Basen untersucht. Durch die Umsetzung des ^{Me}Dicyanodiborens **C** mit Pyridin konnte hierbei das Bindeglied zwischen dem „dimeren Cyanoborylen“ **C** und dem tetrameren, literaturbekannten Cyanoborylen **XIV** gefunden werden. Die Verwandtschaft dieser beiden Verbindungen wurde zuvor durch *Braunschweig et al.* in Bezug auf die Reaktion mit Chalkogenen beschrieben. Eine Umsetzung von **C** zu **XIV** oder von **XIV** zu **C** wurde zuvor jedoch noch nie beobachtet.^[172] Das bei der Bildung von **XIV** aus **C** vermutlich auftretende Monocyanoborylen konnte durch die Zugabe von *i*Pr als Verbindung **58** abgefangen und nachgewiesen werden. Die Verwendung der sterisch weniger anspruchsvollen NHCs IMe und IMe^{Me} führte hierbei zu einem cAAC-NHC-Austausch und einer damit einhergehenden Desymmetrisierung der Dicyanodiborene (*Schema 95*). Reaktionen mit Phosphanen, cAAC und größeren NHCs in Abwesenheit von Pyridin führten aufgrund der Größe der eingesetzten Lewis-Basen zu keiner Reaktion.



Schema 95: Reaktion der Dicyanodiborene **C** und **D** mit Lewis-Basen zur literaturbekannten Verbindung **XIV** sowie zu den neuen Verbindungen **58** bis **61**.^[172]

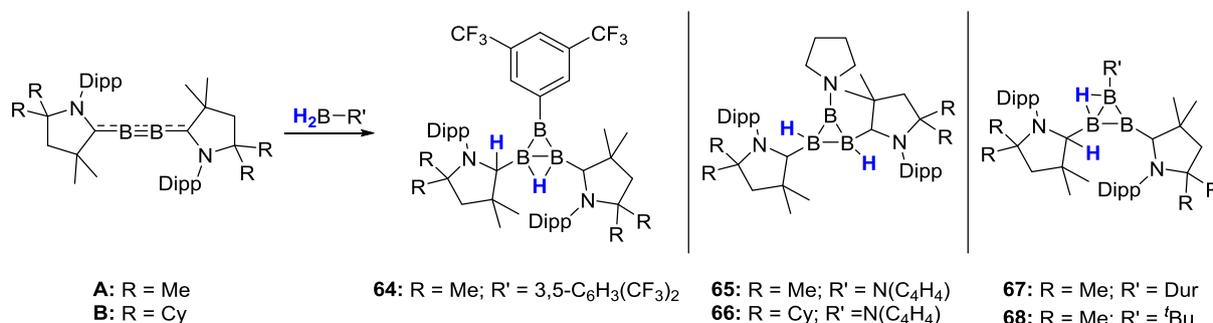
In Anlehnung an die Literatur wurde versucht, durch die Umsetzung des MeDicyanodiborens **C** mit B₂(ECat)₂-Verbindungen (E = O, S), B₄-Ketten darzustellen.^[233-234] Es stellte sich heraus, dass B₂(OCat)₂ und B₂(SCat)₂ die Zersetzung von **C** induzieren, wodurch lediglich freie cAAC-Liganden mit den Substraten reagierten (*Schema 96*). Die hierbei identifizierten Produkte konnten mit den literaturbekannten Ergebnissen von *Marder et al.* über die Reaktivität von Carbenen gegenüber B₂(OCat)₂ verglichen werden.^[220, 235]



Schema 96: Reaktivitätsstudien von **C** gegenüber B₂(ECat)₂ (E = O, S).

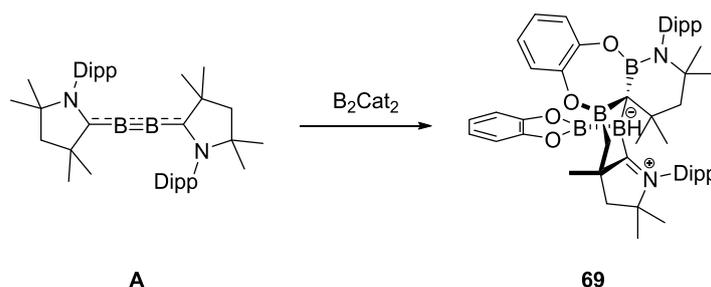
Neben der Untersuchung der Reaktivität der Dicyanodiborene **C** und **D** gegenüber diversen Substanzklassen war auch die weiterführende Erforschung der Diboracumulene **A** und **B** ein großer Teilbereich dieser Arbeit. Die Umsetzung von **A** bzw. **B** mit Dihydroboranen lieferte durch die Anlagerung der Borane an die B–B-Mehrfachbindung B₃-Cluster. Je nach elektronischer Beschaffenheit der Substituenten konnten hierbei die ehemaligen H₂BR-Wasserstoffe auf unterschiedlichen Positionen als H–C_{cAAC}, H–B oder verbrückendes B–H–B, beobachtet werden (*Schema 97, blau*). Beschreibt man die erhaltenen Triborirane als Cluster, so ergibt sich je nach Position der Protonen gemäß den *Wade'schen* Regeln für die Verbindungen **64**, **65** und **66** elektronisch gesehen ein *nido*-Cluster; **67** und **68** können dagegen als *closo*-Cluster beschrieben werden.

Strukturell gesehen wird eine Beschreibung als Cluster nicht als sinnvoll erachtet, da die jeweiligen Verbindungen hierfür zu wenige Atome beinhalten. Neben den Strukturparametern wurden **64** bis **68** zudem quantenchemisch untersucht, um die elektronischen Unterschiede, insbesondere die Delokalisation der Elektronendichte im B₃-Fragment, zu vergleichen.



Schema 97: Darstellung von B₃-Clustern durch die Umsetzung der Diboracumulene **A** und **B** mit Dihydroboranen.

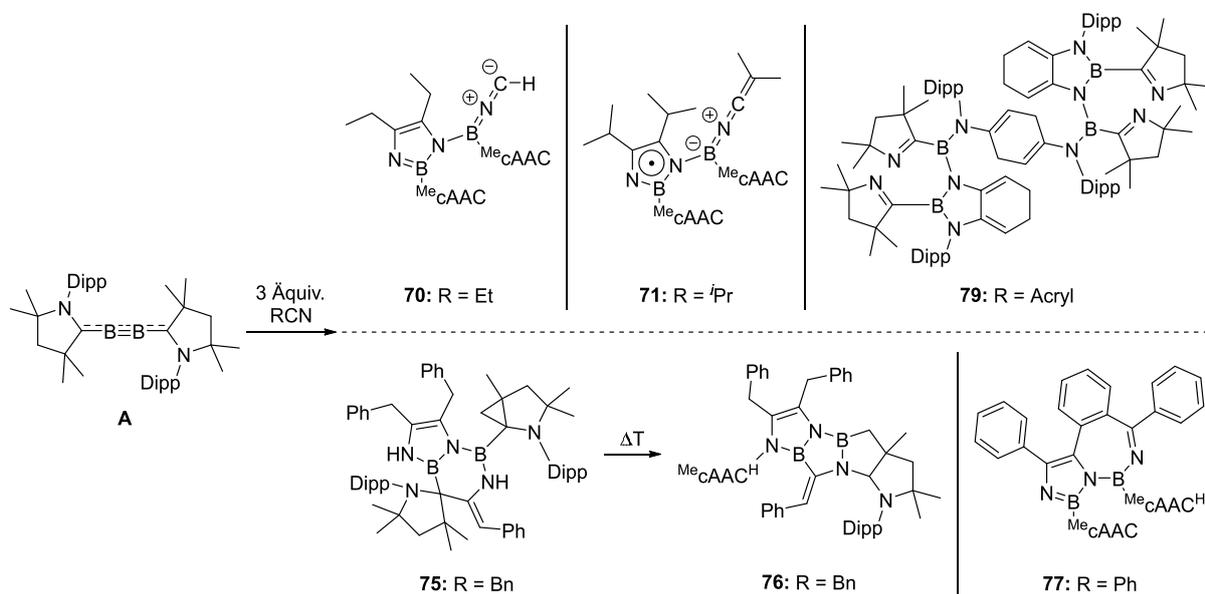
Wie zuvor bei den Dicyanodiborenen **C** und **D** beschrieben, sollten durch die Verwendung von Diboranen(4) der Summenformel B₂R₂ (mit R = Pin, Neop und Cat) B₄-Ketten dargestellt werden. Die Verwendung von B₂Pin₂ und B₂Neop₂ führten sowohl bei thermischer Belastung als auch unter UV-Strahlung zu keiner Reaktion. Im Falle des B₂Cat₂ konnte dagegen ein Produkt (Verbindung **69**) isoliert und eindeutig identifiziert werden. Es wird davon ausgegangen, dass eine gewünschte B₄-Kette während der Reaktion als reaktive Zwischenstufe auftritt, welche jedoch direkt zur Verbindung **69** weiterreagiert (**Schema 98**).



Schema 98: Umsetzung des Diboracumulens **A** mit B₂Cat₂.

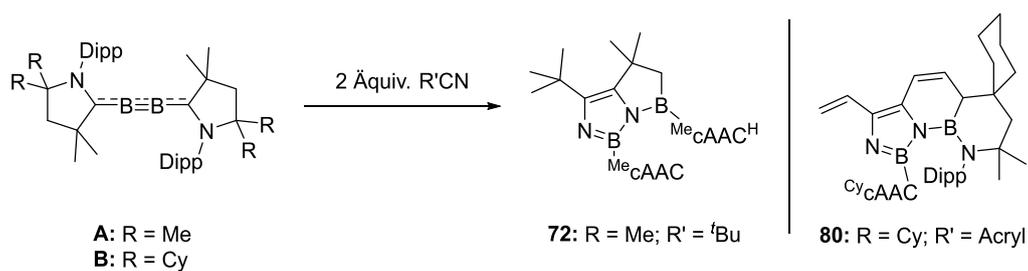
Einen weiteren Teilaspekt dieser Arbeit stellte die Umsetzung der Diboracumulene **A** und **B** gegenüber aromatischen, olefinischen und aliphatischen Nitrilen dar. Dies führte zu einer Vielzahl von neuartigen Heteroaromaten, wobei ein großer Einfluss der sterischen Eigenschaften der cAAC-Liganden sowie der Nitrile auf die Struktur motive der erhaltenen Produkte nachgewiesen werden konnte. Bei der Verwendung kleinerer Nitrile wie Ethyl-, *iso*Propyl-, Acryl- und *tert*-Butylnitril sowie der Kombination des kleineren MeDiboracumulens **A** mit Benzyl- und Phenylnitril wurden Diazaborolderivate durch eine

C–C-Knüpfung zweier Nitrile sowie der Ausbildung zweier B–N-Bindungen erhalten (*Schema 99*). Ein drittes Äquivalent Nitril addierte zudem an das zweite Boratom, was zur Ausbildung von *bis dato* unbekannten B=N=C(=C)-Fragmenten (**70**, **71**), Dimerisierung (**79**) oder neuen *multi*-BN-Heterocyclen führte (**75**, **76**, **77**).



Schema 99: Umsetzung des Diboracumulens A mit kleinen Nitrilen.

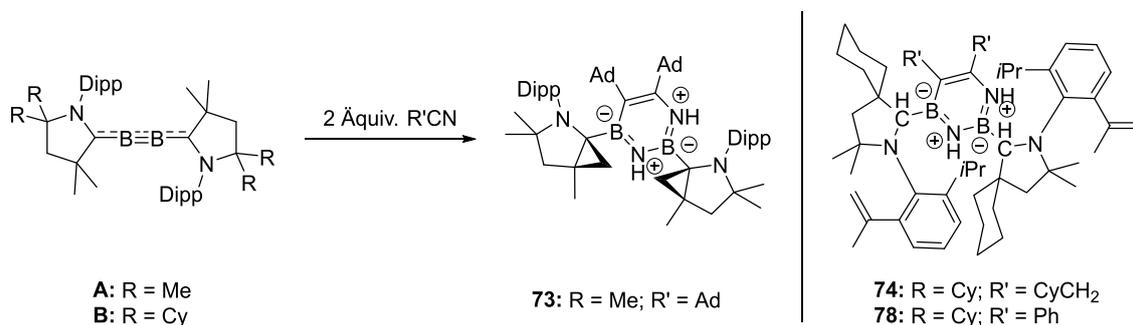
Für die Kombination aus *tert*-Butylnitril und **A** sowie Acrylnitril und **B** wurde das zweite Boratom durch eine C–H-Aktivierung bzw. der Insertion des zweiten Boratoms in ein ehemaliges *Cy*cAAC-Fragment elektronisch abgesättigt, wodurch weitere Heterocyclen ausgebildet und nur zwei Äquivalente der Nitrile benötigt wurden (*Schema 100*).



Schema 100: Umsetzung der Diboracumulene A und B mit Nitrilen mit mittlerem sterischem Anspruch.

Die Umsetzung des sterisch anspruchsvollsten Adamantynitrils mit dem *Me*Diboracumulen **A** sowie die Umsetzungen des sterisch anspruchsvolleren *Cy*Diboracumulens **B** mit Phenyl- und Benzyl nitril führte zur Ausbildung von 1,3,2,4-Diazadoborininderivaten (*Schema 101*). Für die Ausbildung eines B₂C₂(NH)₂-Heterocyclus kam es im Falle der *Me*cAAC-Liganden zu einer spontanen

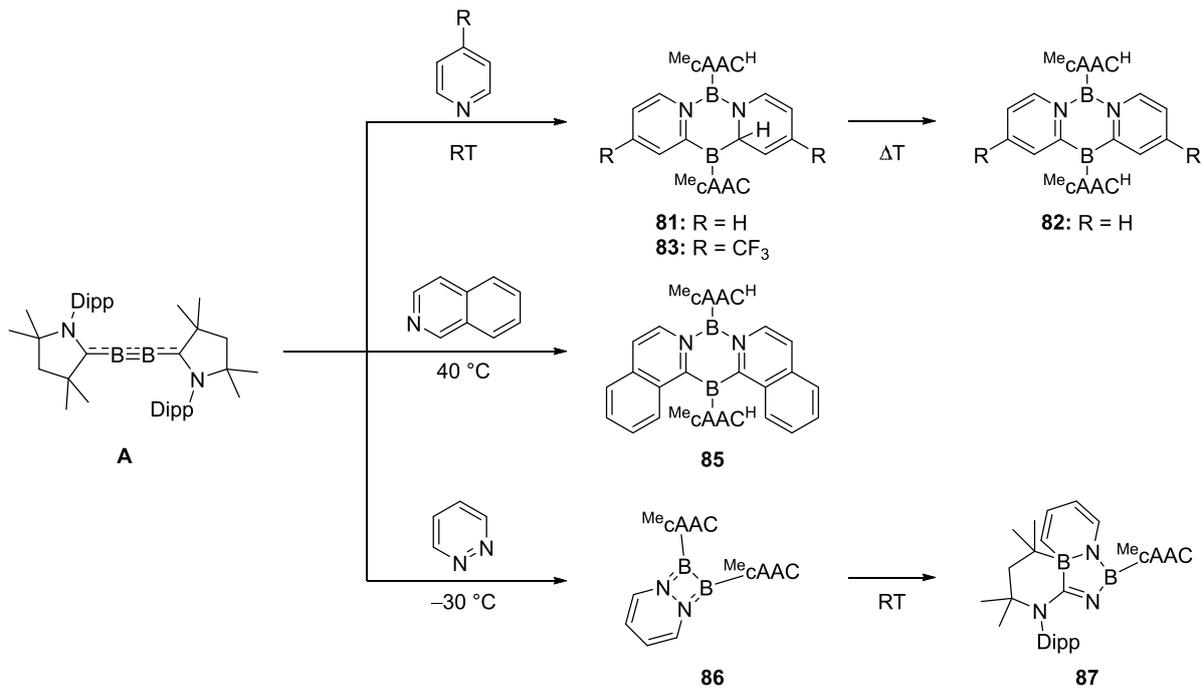
Cyclopropanisierung, im Falle des ^{Cy}cAAC-Liganden zu einer bemerkenswerten, *bis dato* unbekanntem, H₂-Eliminierung einer Methylgruppe des Diisopropylphenylsubstituenten.



Schema 101: Umsetzung der Diboracumulene **A** und **B** mit sterisch anspruchsvollen Nitrilen.

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass das ^{Me}Diboracumulen **A** bevorzugt mit drei Äquivalenten, das ^{Cy}Diboracumulen **B** ausschließlich mit zwei Äquivalenten der Nitrile reagierte. Es wird vermutet, dass dies mit dem sterischen Anspruch der cAAC-Liganden erklärt werden kann. Zudem konnten die erhaltenen Verbindungen mittels quantenchemischer Berechnungen auf ihre elektronischen Eigenschaften, insbesondere auf die Aromatizität, untersucht werden. Abschließend kann festgehalten werden, dass die Umsetzung von Diboracumulenen mit Nitrilen einen einfachen Weg zur Synthese von neuartigen BN-Heterocyclen mit NBNB(N)-Fragmenten darstellt.

Letztlich wurde die Reaktivität des ^{Me}Diboracumulens **A** gegenüber *N*-Heteroaromaten untersucht. Die Umsetzung von **A** mit Pyridinderivaten führte bei Raumtemperatur zu den asymmetrischen Dihydrodiazadiborininderivaten **81** und **83**, welche durch eine *ortho*-C-H-Aktivierung eines Pyridinfragments sowie einer Addition eines weiteren Äquivalents entstanden. Durch thermische Belastung der beiden Dihydrodiazadiborininderivate **81** und **83** konnte eine Rearomatisierung induziert werden. In beiden Fällen konnte dies NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Das Rearomatisierungsprodukt von **82** aus **81** konnte außerdem röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden (*Schema 102; oben*).

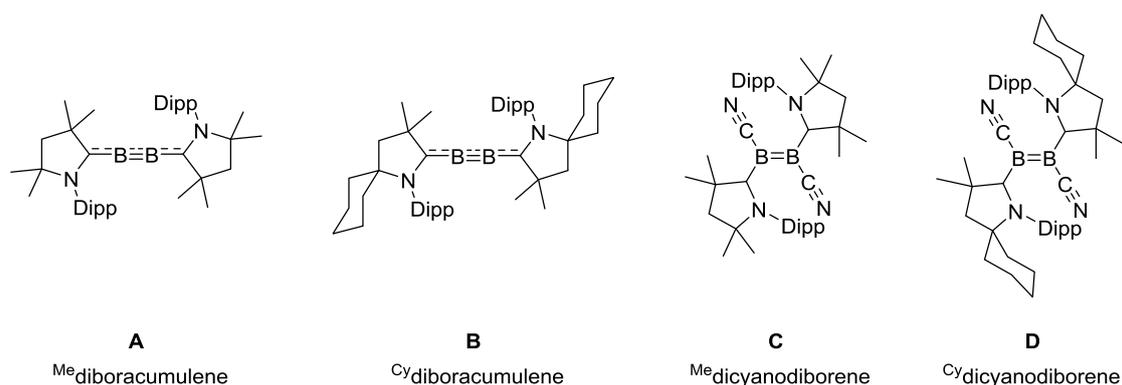


Schema 102: Umsetzung des Diboracumulens **A** mit *N*-Heteroaromaten.

Beim Umsatz von **A** mit dem *N*-Heteroaromat Chinolin, der im Vergleich zu Pyridin ein erweitertes π -System besitzt, wurde Verbindung **85** erhalten, deren Struktur im Festkörper aufgeklärt werden konnte. Es wird vermutet, dass durch den Bicyclus des Chinolins die Ausbildung einer dienartigen Struktur, und somit die Ausbildung eines Dihydrodiazadiborininderivats als Zwischenstufe, erschwert wird. Gründe hierfür könnte die geringere Selektivität der Reaktion im Vergleich zu den Pyridinderivaten und die damit einhergehende Problematik der Isolation der (Zwischen-)Produkte darstellen (*Schema 102, Mitte*). Bei der Umsetzung mit mehrfach stickstoffhaltigen *N*-Heteroaromaten konnte durch die Verwendung von Pyridazin ein anderes Strukturmotiv beobachtet werden. Hierbei kam es zunächst zu einer Anlagerung des Pyridazins an die B–B-Bindung des Diboracumulens **A** unter der Ausbildung des 1,2,3,4-Diazadiboretidins **86**, welches *bis dato* lediglich theoretisch beschrieben wurde. Dieses war bei tiefen Temperaturen in Lösung sowie im Festkörper stabil und lagerte sich bei Raumtemperatur selektiv zu Verbindung **87** um (*Schema 102, unten*).

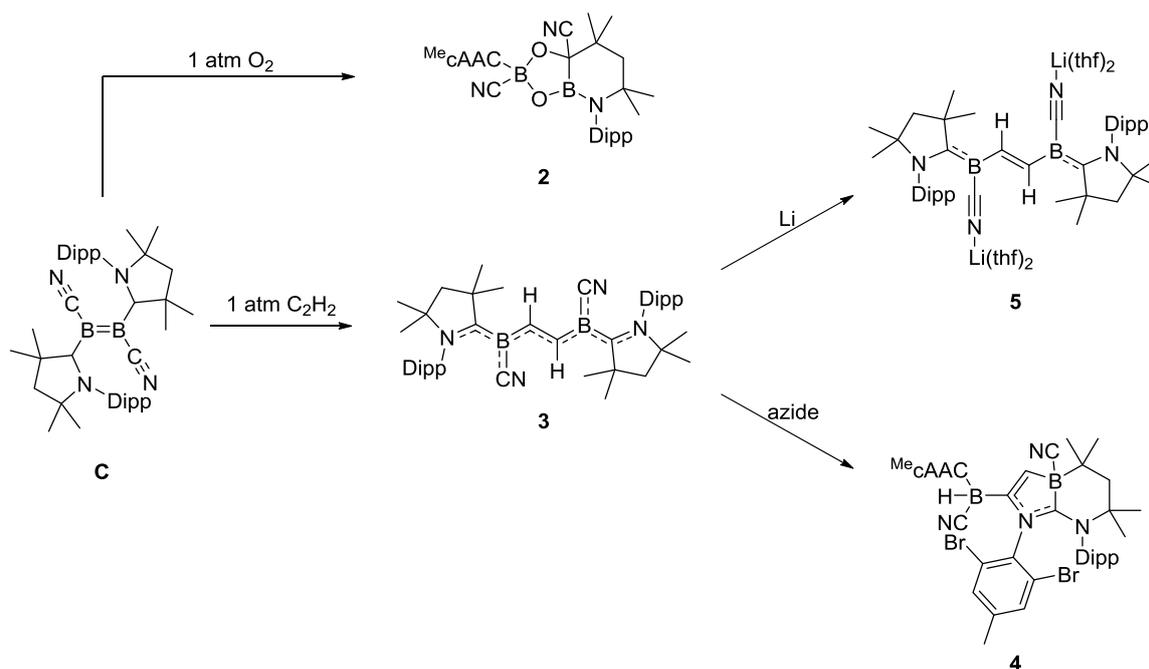
V Summary

In the course of this work reactivity of diboracumulenes **A** and **B** and dicyanodiborenes **C** and **D** towards a variety of compound classes was further investigated, such as acetylenes, amines, azides, nitriles, isonitriles and transition metals (*Scheme 103*). The influence of the sterics of the cyclic alkyl(amino)carbene ligands ^{Me}cAAC and ^{Cy}cAAC on their reactivity was examined in detail.



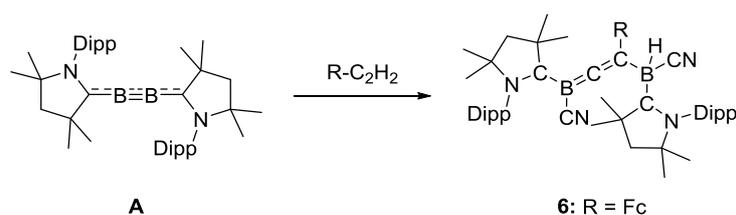
Scheme 103: Compounds used for the studies.

Since ^{Me}diboracumulene (**A**) is capable of activating small molecules, dicyanodiborenes were also investigated for their reactivity toward small molecules.^[107, 147] When ^{Me}dicyanodiborene (**C**) was reacted with O₂ where the oxygen was fully activated to selectively prepare a dioxadiboroloazadiborinine derivative (**2**). The use of acetylene led to the formation of compound **3** – an inorganic octatetraene – by an insertion into the B–B bond. Subsequent reactivity studies showed reactivity of compound **3** toward azides (*Scheme 104*, **4**). In addition, the formation of **3** was elucidated mechanistically by quantum chemical calculations and the product was studied electrochemically. Subsequently, it was possible to perform the two-electron reduction to compound **5**, as observed in the cyclovoltammogram of **3**, using lithium (*Scheme 104*).



Scheme 104: Reactions of *Me*-dicyanodiborene (**C**) towards small molecules and subsequent transformations.

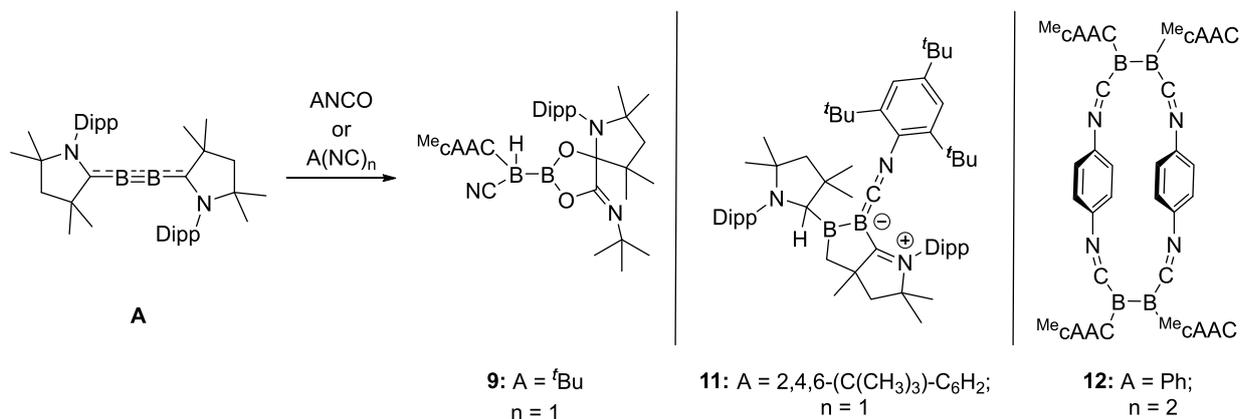
Since the reaction of **C** towards acetylene led to an interesting structural motif, it was reacted with further internal and terminal alkynes. The use of internal alkynes did not lead to any reaction due to their high steric demand. For the terminal alkynes, a complete transformation of the reactants was observed. For the reaction with ferrocenylacetylene a distinct product (**6**) could be identified (*Scheme 105*). This compound served as a model for the calculations of the unidentified products, thereby providing insight into the reactivity of *Me*-diboracumulene **A** toward terminal alkynes, which, unlike free acetylene, insert into the B–B bond by C–H activation to form a boraallene structural motif.



Scheme 105: Synthesis of compound **6** by C–H activation of ferrocenylacetylene.

Another aspect of this work was the preparation of further pseudohalide-containing diborenes. Therefore, *Me*-diboracumulene **A** was reacted with *tert*-butylisocyanate and *tert*-butylisothiocyanate, analogously to the reaction with *tert*-butylisonitrile. Sterically demanding isonitriles were used to prepare an unsymmetrical diborene and, in order to form oligomeric compounds, bis(isonitriles). While the use of *tert*-butylisothiocyanate led to known $cAAC_2B_2S_n$ compounds ($n = 1, 2$) by insertion of sulfur atoms, insertion as well as decomposition of an isocyanate was observed upon reaction with *tert*-butylisocyanate

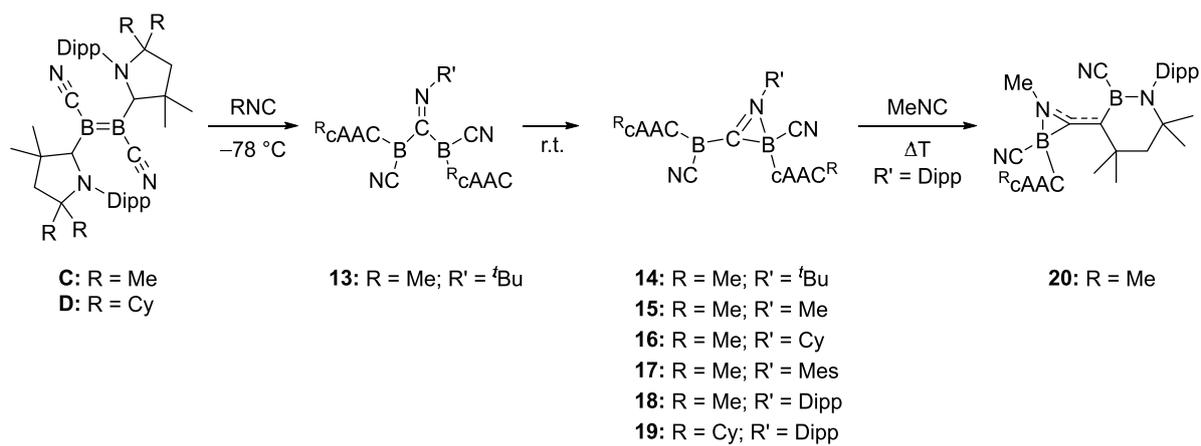
(Scheme 106, **9**). The formation of a dicyanatodiborene is not excluded, but it has not yet been possible to isolate this species.



Scheme 106: Reactivity of Me^e diboracumulene (**A**) with isocyanate and isonitriles.

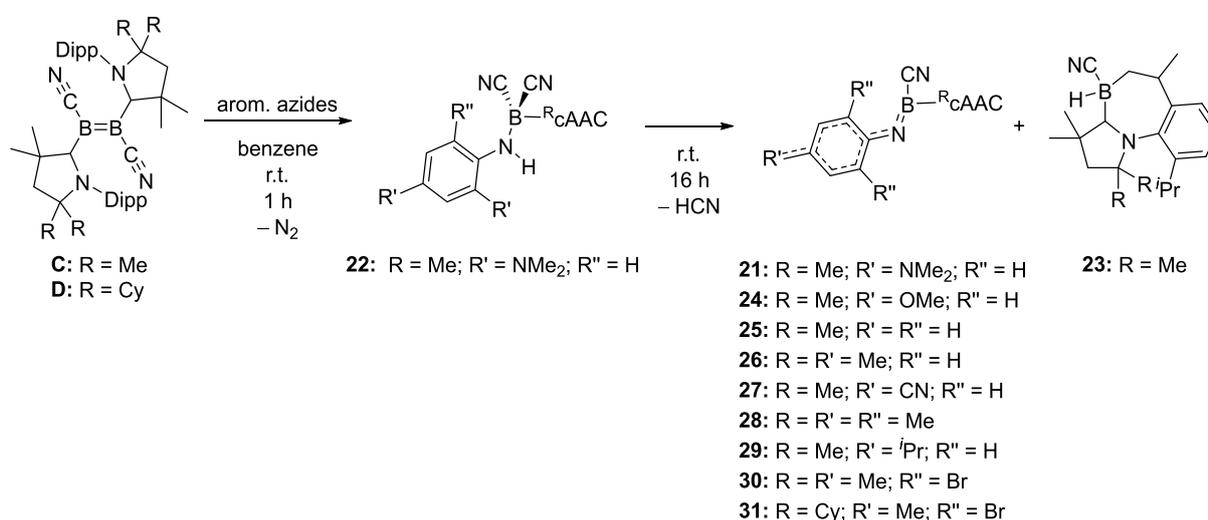
By reacting the Me^e diboracumulene (**A**) with sterically demanding isonitriles, compound **11** was obtained. This compound showed structural similarities to a reported compound of *Braunschweig et al.* obtained by thermal reaction of **A** with IMe^{Me} .^[147] The use of bis(isonitriles) most likely led to the expected formation of oligomers, which, however, could not be isolated or identified. When 1,4-diisocyanobenzene was used, the dimeric structure **12** was detected by X-ray crystallography, confirming the possibility of multiple diboracumulene units bridging by bis(isonitriles) (Scheme 106).

Starting from dicyanodiborenes **C** and **D**, new azaborinine derivatives could be prepared in good yields by reaction with various isonitriles (Scheme 107). The observed reaction pattern, in analogy to the results obtained by *Braunschweig et al.* for the reaction of diaryl(dihalo)diboranes(4) with isocyanates, showed an insertion of the CN units of the isonitriles. The reaction mechanism postulated for the formation of **14** was comparable to that described by *Braunschweig et al.* for the occurrence of an intermediate analogous to **13**, and structural proof of compound **13** was obtained by X-ray diffraction.^[299]



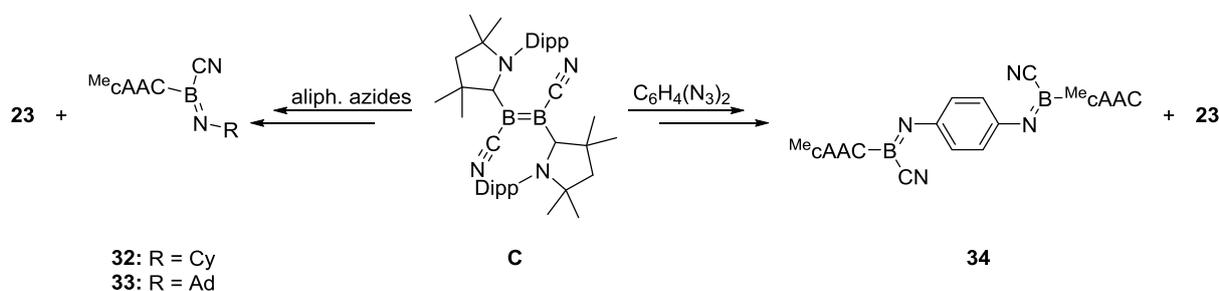
Scheme 107: Preparation of azaborinine derivatives **14** to **19** and heating of **18**.

In addition to the reaction with isonitriles, reactivity studies of dicyanodiborenes **C** and **D** towards azides were also carried out, showing a highly remarkable HCN elimination at room temperature. By using aromatic azides with different electronic and steric properties, a variety of new carbene-stabilized iminoboranes were obtained in good yields. Moreover, it was possible to study the influence of the inductive (I) and mesomeric (M) effects of the substituents in *para* position, which was supported with the help of quantum chemical calculations. A dependence of the quinoid forms as well as the associated orientation of the aromatics on the electronic properties of the *para* substituents could be determined. Using 4-azido-*N,N*-dimethylaniline, the intermediate **22** was also detected and its solid-state structure was elucidated by X-ray crystallography (*Scheme 108*).



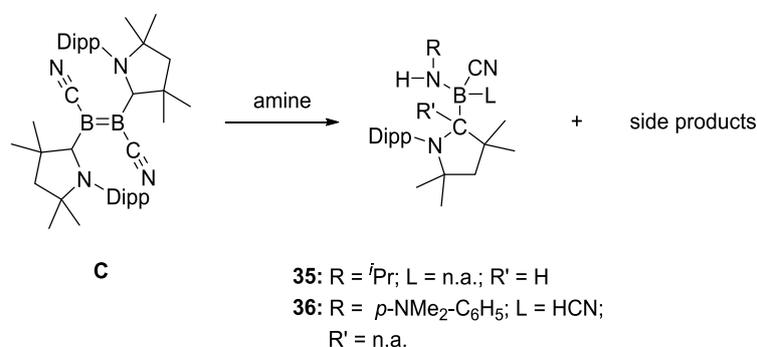
Scheme 108: Preparation of cAAC-stabilized iminoboranes **21** and **24** to **31** starting from dicyanodiborenes **C** and **D**.

The use of aliphatic azides led to analogous products (*Scheme 109*). Reaction of ^{Me}dicyanodiborene **C** with 1,5-naphthalenebisazide and 1,4-phenylbisazide afforded cAAC-stabilized bis(iminoboranes), which in the case of the 1,4-phenylbisazide could be clearly identified (*Scheme 109*, **34**).



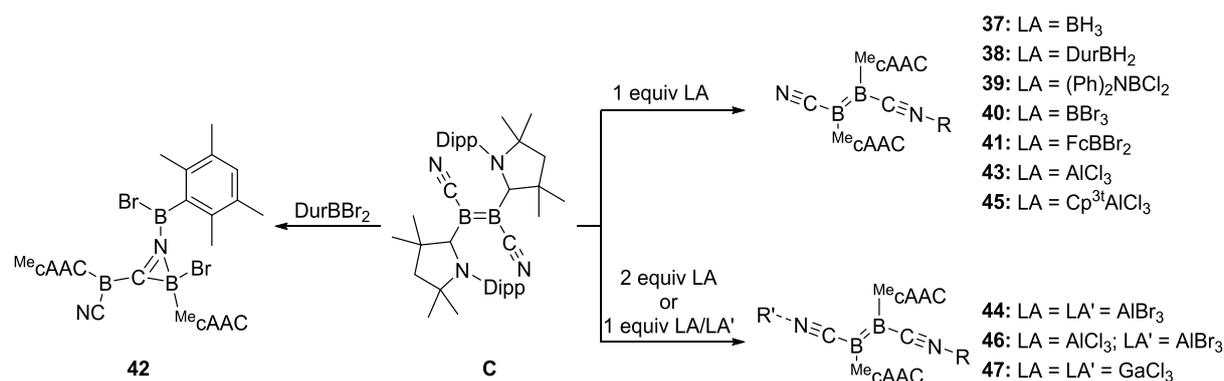
Scheme 109: Reaction of ^{Me}dicyanodiborene (**C**) with aliphatic azides and 1,4-phenylbisazide.

Since the intermediate cAAC-stabilized aminoboranes in reactions of **C** and **D** with azides – analogous to compound **22** – can be regarded as an *in-situ* source of HCN, specific attempts were made to prepare them. However, the only attempts made to date starting from a cAAC-stabilized bromo(dicyano)borane were unsuccessful. Similar structural motifs to **22** could be obtained by the reaction of ^{Me}dicyanodiborene (**C**) with amines. Here, a reaction with *isopropylamine* led to a compound (**35**) comparable to a reported compound of *Braunschweig et al.*, which was obtained by the reaction of an iminoborane with *i*Pr.^[199] The use of 4-amino-*N,N*-dimethylaniline hydrochloride, on the other hand, led to an HCN adduct (**36**) (*Scheme 110*). Since the isolated products of these reactions resembled hydrogenation products of the cAAC-stabilized iminoboranes, **30** was reacted with hydrogen. However, no reaction was observed.



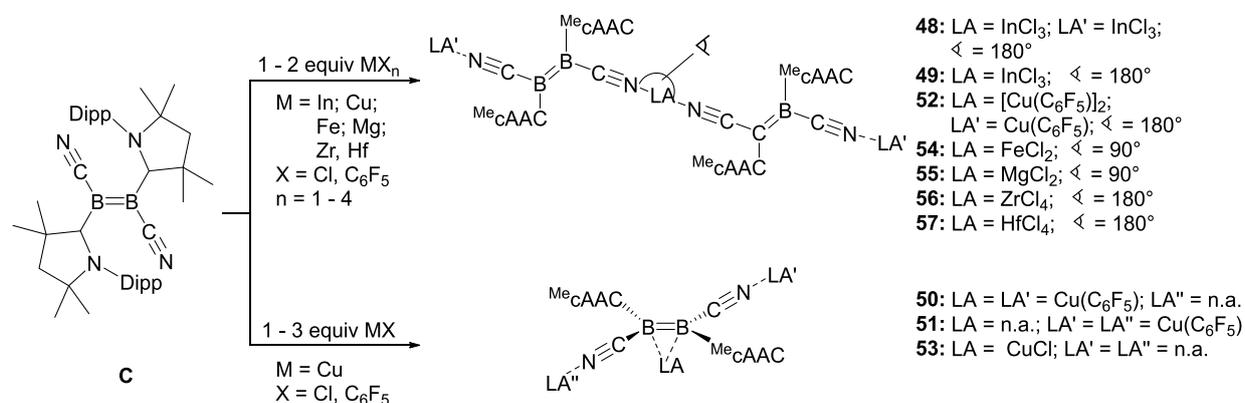
Scheme 110: Reactions of ^{Me}dicyanodiborene (**C**) with amines.

Since the dicyanodiborenes **C** and **D** bear two Lewis basic nitrile groups, in addition to the reactive B–B multiple bond, their reactivity towards Lewis acids was investigated. Here, the reaction of **C** with group 13 compounds led to the expected Lewis acid-base adducts. It was shown that the different charge densities of the Lewis acids (hard or soft) have an influence on the number of coordinating molecules to the nitrile groups of the dicyanodiborene. Thus, in the case of the reaction of **C** with boranes, only monoadducts were observed. In the case of aluminum compounds, both monoadducts and bisadducts could be isolated. In contrast, the reaction towards gallium trichloride led exclusively to a bisadduct. The reaction of **C** with dibromo(duryl)borane, on the other hand, did not lead to a Lewis acid-base adduct, but to an azaborinine derivative **42**, comparable to compounds **14** to **19** (*Scheme 111*).



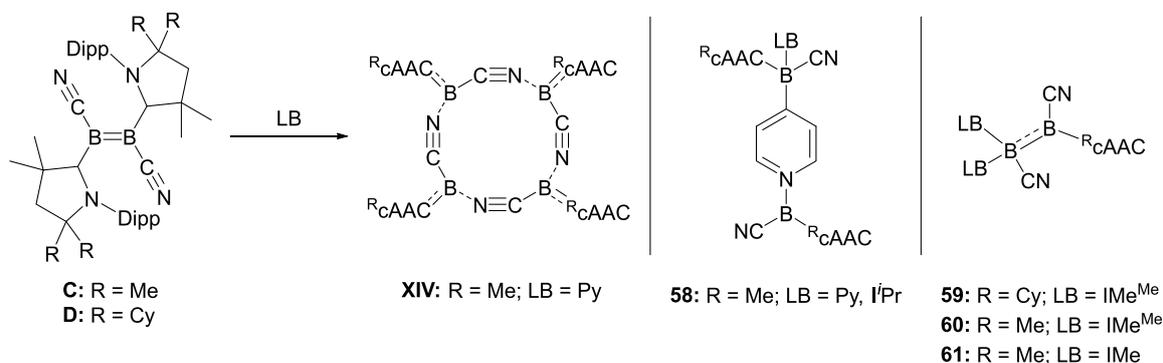
Scheme 111: Preparation of mono- and bisadducts of dicyanodiborene by the reaction of **C** with group 13 compounds and the formation of an azaborinine derivative by the reaction with DurBBr₂.

The transition from group 13 compounds towards transition metals occurred by the reaction of **C** with indium trichloride. The size and polarizability of the indium chloride as well as the transition metals employed the formation of dimers as well as oligomers by addition of two nitrile groups to the central atom. While InCl₃, through the formation of a trigonal-bipyramidal coordination sphere, and ZrCl₄/HfCl₄, through the formation of octahedral coordination spheres, give linear structures, iron(II) and magnesium(II) chloride, through the formation of tetrahedral coordination spheres, form bent structures (*Scheme 112, top*). A deviation from the structural motifs of the transition metal compounds is observed in the products of the reaction of **C** with copper(I) compounds. Here, in addition to coordination of the transition metals to the nitrile groups, addition to the B–B bond could also be observed (*Scheme 112, bottom*). Upon reaction of **C** with copper pentafluorophenyl in different stoichiometries, all binding sites of Me₂dicyanodiborene (**C**) could be addressed. Due to the formation of product mixtures in these reactions, separation and thus isolation of the various copper pentafluorophenyl compounds was not possible.



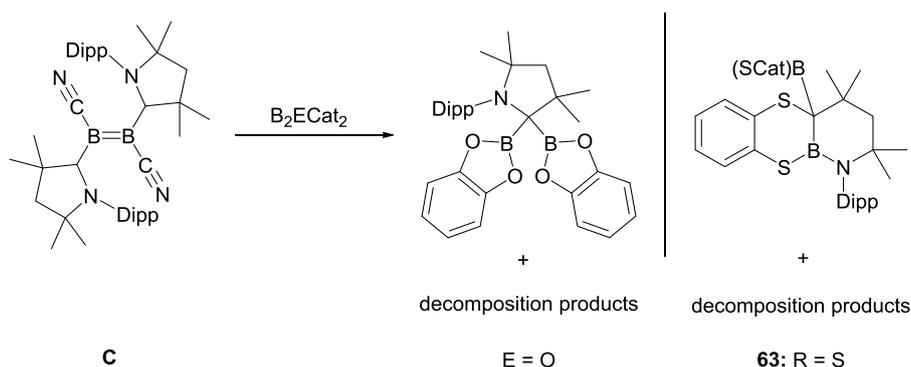
Scheme 112: Reaction of **C** with InCl₃ and transition metal compounds.

In addition to the reactivity studies of **C** towards Lewis acids, the dicyanodiborenes **C** and **D** were also investigated for their reactivity towards Lewis bases. By reacting ^{Me}dicyanodiborene (**C**) with pyridine, a link between the "dimeric cyanoborylene" **C** and the tetrameric, literature-known cyanoborylene **XIV** was found. The relationship of these two compounds was previously described by *Braunschweig et al.* in terms of their reaction toward chalcogens. However, a conversion of **C** to **XIV** or of **XIV** to **C** has never been observed.^[172] The monocyanoborylene, supposedly formed during the formation of **XIV** from **C**, could be trapped and detected by the addition of *i*Pr in the form of compound **58**. In this case, the use of the sterically less demanding NHCs IMe and IMe^{Me} led to a cAAC-NHC exchange and a concomitant desymmetrization of the dicyanodiborenes (*Scheme 113*). Reactions with phosphanes, cAAC and larger NHCs in the absence of pyridine, due to the size of the Lewis bases used, did not lead to any reaction.



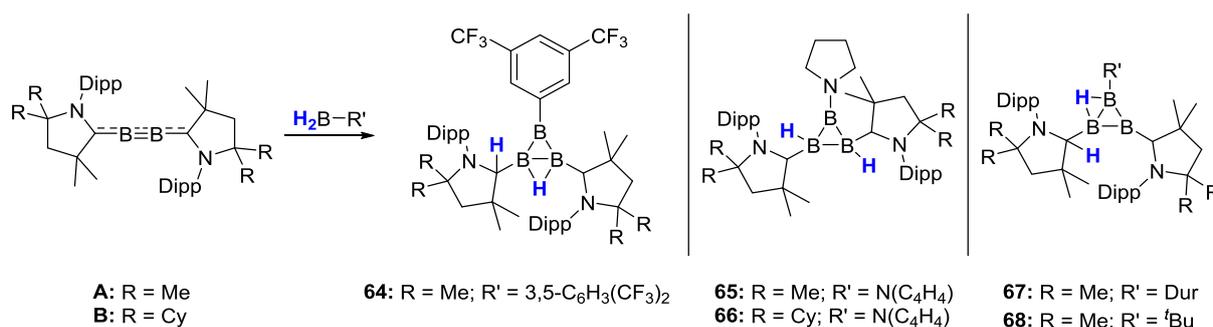
Scheme 113: Reactions of dicyanodiborenes **C** and **D** toward Lewis bases to form the literature-known compound **XIV** and the new compounds **58** to **61**.^[172]

Following the literature, an attempt was made to prepare B₄-chains by reacting ^{Me}dicyanodiborene (**C**) with B₂(ECat)₂-compounds (E = O, S).^[233-234] It was found that B₂(OCat)₂ and B₂(SCat)₂ induced the decomposition of **C**, resulting in free cAAC ligands reacting with the substrates (*Scheme 114*). The identified products could be compared with the literature-known results of *Marder et al.* on the reactivity of carbenes towards B₂(OCat)₂.^[220, 235]



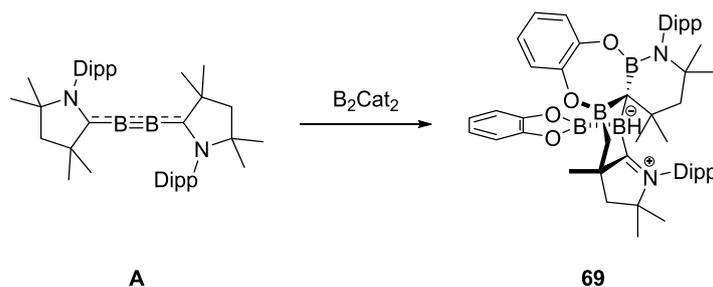
Scheme 114: Reactivity studies of **C** towards B₂(ECat)₂ (E = O, S).

In addition to investigating the reactivity of dicyanodiborenes **C** and **D** toward various classes of compounds, further research on diboracumulenes **A** and **B** was also a major part of this work. The reaction of **A** and **B**, respectively, with dihydroboranes provided B₃ clusters due to the attachment of the boranes to the B–B multiple bond. Depending on the electronic nature of the substituents, the former H₂BR hydrogens could be observed in different positions: as H–C_{CAAC}, H–B or bridging B–H–B (Scheme 115, blue). Describing the obtained triboriranes as clusters, depending on the position of the protons; according to Wade's rules – electronically – a *nido* cluster results for compounds **64**, **65** and **66**, whereas **67** and **68** can be described as *closo* clusters. Structurally, a description as a cluster is not considered useful because the respective compounds do not contain enough atoms for this purpose. In addition to the structural parameters, **64** to **68** were also investigated quantum-chemically in order to compare the electronic differences, in particular the delocalization of the electron density in the B₃ fragment.



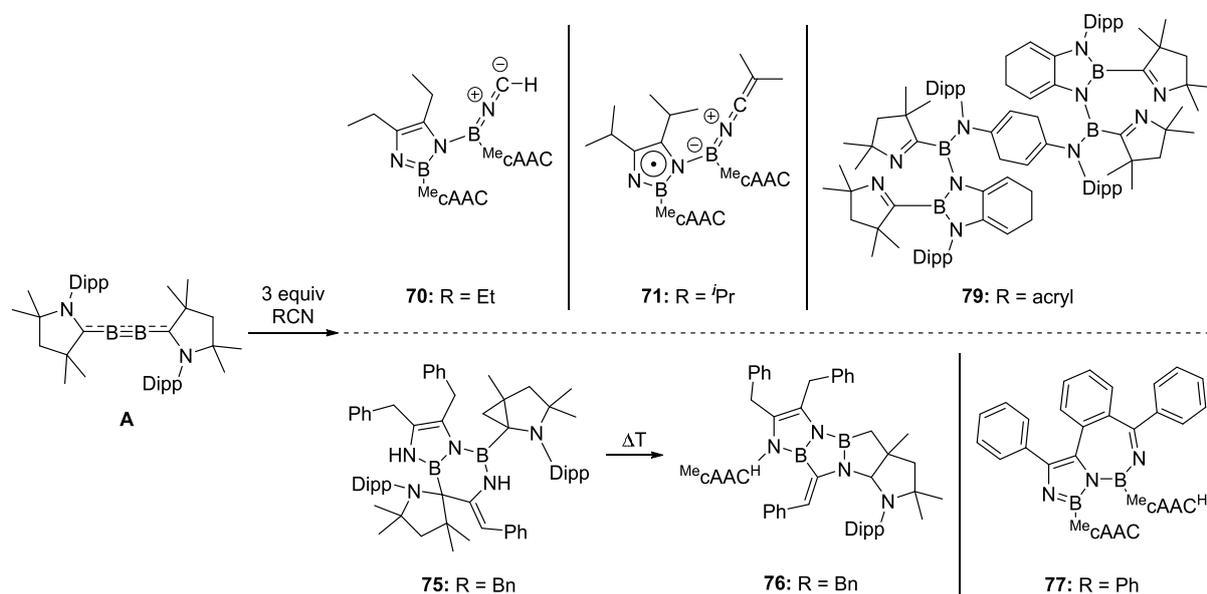
Scheme 115: Preparation of B₃ clusters by the reaction of diboracumulenes **A** and **B** with dihydroboranes.

As previously described for dicyanodiborenes **C** and **D**, their reaction with diboranes(4) of the molecular formula B₂R₂ (where R = Pin, Neop, and Cat) should result in B₄ chains. The use of B₂Pin₂ and B₂Neop₂ did not lead to any reaction even at elevated temperatures or under UV-irradiation. In contrast, in the case of B₂Cat₂, compound **69** could be isolated and clearly identified. It is assumed that the desired B₄ chain forms during the reaction as a reactive intermediate, but reacts further to give compound **69** (Scheme 116).



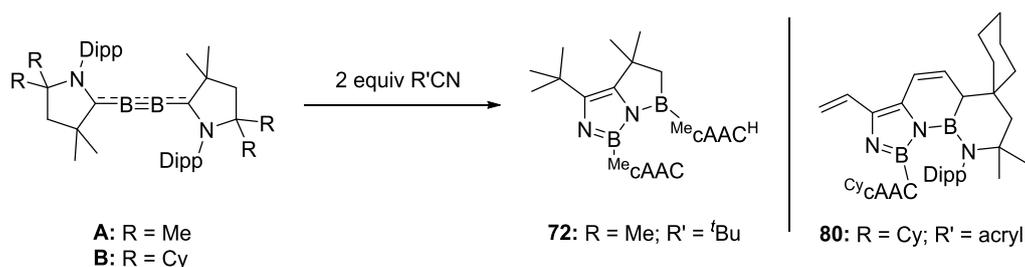
Scheme 116: Reaction of ^{Me}diboracumulene (**A**) with B₂Cat₂.

Another subaspect of this work was the reactivity of diboracumulenes **A** and **B** towards aromatic, olefinic and aliphatic nitriles. This led to a variety of novel heteroaromatics, in which the large influence of the steric properties of the cAAC ligands as well as the nitriles on the structural motifs of the obtained products was demonstrated. Using smaller nitriles such as ethyl-, *isopropyl*-, acryl- and *tert*-butylnitrile, as well as combining the smaller ^{Me}diboracumulene (**A**) with benzyl- and phenylnitrile, diazaborole derivatives were obtained by a C–C linkage of two nitriles as well as the formation of two B–N bonds (*Scheme 117*). In addition, a third equivalent of nitrile added to the second boron atom, leading to the formation of previously unknown B=N=C(=C) fragments (**70**, **71**), dimerization (**79**), or new multi-BN-heterocycles (**75**, **76**, **77**).



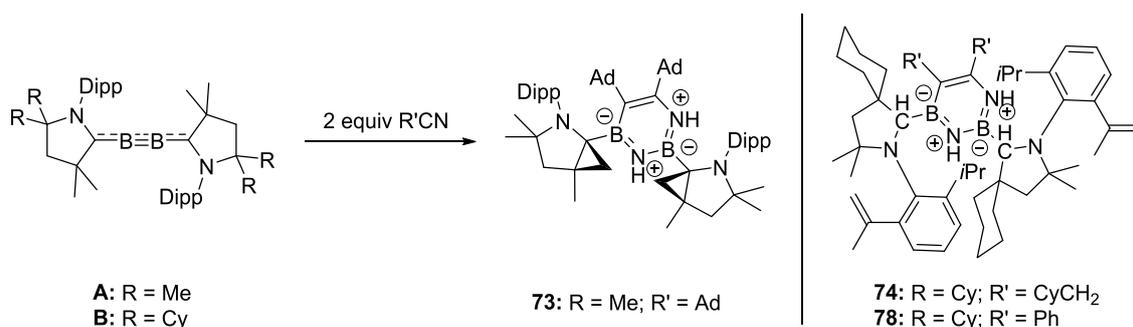
*Scheme 117: Reactivity of ^{Me}diboracumulene (**A**) with small nitriles.*

For the combination of *tert*-butylnitrile with **A** and acrylonitrile with **B**, the second boron atom was electronically saturated by C–H activation and insertion of the second boron atom into a former ^{Cy}cAAC fragment, respectively, forming additional heterocycles and requiring only two equivalents of nitriles (*Scheme 118*).



*Scheme 118: Reactivity of diboracumulenes **A** and **B** with nitriles of medium steric demand.*

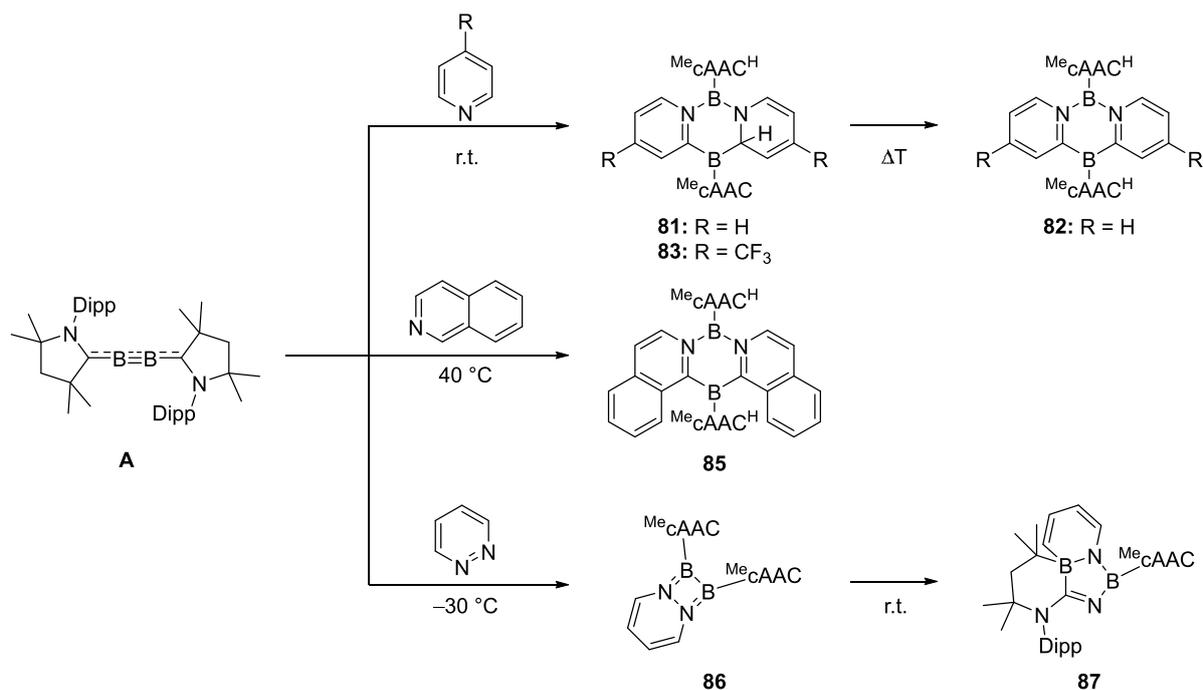
The reaction of the sterically demanding adamantylnitrile with ^{Me}diboracumulene (**A**) and the reactions of the bulky ^{Cy}diboracumulene (**B**) with phenyl- and benzylnitrile led to the formation of 1,3,2,4-diazadoborinine derivatives (Scheme 119). To form the NH units of the diazadiborinine fragment, spontaneous cyclopropanization occurred in the case of the ^{Me}cAAC ligands, and a remarkable, previously unknown, H₂ elimination of a methyl group of the diisopropylphenyl substituent occurred in the case of the ^{Cy}cAAC ligand.



Scheme 119: Reactivity of diboracumulenes **A** and **B** with sterically demanding nitriles.

Furthermore, it was found that the ^{Me}diboracumulene (**A**) reacted preferentially with three equivalents, while the ^{Cy}diboracumulene (**B**) reacted exclusively with two equivalents of the nitriles. This can be explained by the steric demand of the cAAC ligands. In addition, the obtained compounds could be analyzed for their electronic properties, especially aromaticity, by quantum chemical calculations. In conclusion, the reaction of diboracumulenes with nitriles provides a facile route for the synthesis of novel BN-heterocycles with NBNB(N) fragments.

Finally, the reactivity of ^{Me}diboracumulene (**A**) towards *N*-heteroaromatics was investigated. At room temperature, reaction of **A** with pyridine derivatives led to unsymmetrical dihydrodiazadiborinine derivatives **81** and **83**, which were formed by *ortho*-CH activation of a pyridine fragment and addition of another equivalent. Heating of both dihydrodiazadiborinine derivatives **81** and **83** induced rearomatization. In both cases, this transformation could be detected by NMR spectroscopy. The rearomatization product **82**, prepared from **81**, could also be characterized by X-ray structural analysis (Scheme 120; top).



Scheme 120: Reactivity of ^{Me}diboracumulene (**A**) with *N*-heteroaromatics.

In the reaction of **A** with the *N*-heteroaromatic quinoline, which compared to pyridine has an extended π -system, compound **85** was obtained. Its structure could be elucidated in the solid state. It is believed that the bicyclic nature of quinoline impedes the formation of a diene-like structure and thus the formation of a dihydrodiazadiborinane derivative as an intermediate. Reasons for this are the lower selectivity of the reaction compared to the pyridine derivatives and the associated problem of isolating the intermediates and products, respectively (*Scheme 120, middle*). In the reaction with multiple nitrogen-containing *N*-heteroaromatics, a different structural motif was observed by the use of pyridazine. Here, the pyridazine initially attaches to the B–B bond of the ^{Me}diboracumulene (**A**) to form 1,2,3,4-diazadiboretidine **86**, which has so far only been described theoretically. It is stable at low temperatures in solution as well as in the solid state but selectively rearranges to compound **87** at room temperature (*Scheme 120, bottom*).

VI Experimenteller Teil

1 Allgemeines

1.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Arbeiten aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen unter trockener Argonatmosphäre (Argon 5.0, *Fa. Linde*) unter Verwendung der gängigen *Schlenk*techniken oder in *Gloveboxen* der Firma *MBraun*, *Inert* bzw. *Vigor* durchgeführt. Die Trocknung aller verwendeten **Lösungsmittel** wurde über geeigneten Trocknungsmitteln unter Argonatmosphäre durchgeführt (Benzol und Toluol über Natrium, Hexan und Pentan über NaK_{2.8}-Legierung, Dichlormethan über P₂O₅, Diethylether und Tetrahydrofuran über Na/Benzophenon bzw. K/Benzophenon, Methanol über Magnesium), anschließend destilliert und über Molekularsieb (3 Å oder 4 Å) unter Argonatmosphäre gelagert. Daneben wurden Dichlormethan, Hexan und Diethylether mit dem Lösungsmittelreinigungs- und Trockensystem *MB SPS-800* aufbereitet. **Deuterierte Lösungsmittel** wurden durch drei *Freeze-Pump-Thaw*-Cyclen entgast, über Molekularsieb getrocknet und unter Argonatmosphäre gelagert. **Photolyseexperimente** wurden an einer mit IR-Filter ausgestatteten Hg/Xe-Bogenlampe (500 W, 210 bis 600 nm) der Firma *LOT-Oriel* durchgeführt.

1.2 Analytische Methoden

Alle **NMR-spektroskopische Messungen** wurden entweder auf einem *Bruker Avance 400*-Spektrometer (^1H : 400.6 MHz, ^{11}B : 128.5 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 100.7 MHz, $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$: 28.9 MHz, ^{19}F : 376.5 MHz) oder auf einem *Bruker Avance I 500*-Spektrometer (^1H : 500.1 MHz, ^{11}B : 160.5 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 125.8 MHz, $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$: 50.7 MHz, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$: 470.6 MHz) durchgeführt. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden nach dem externen Standard Tetramethylsilan anhand des Restprotonensignals des Solvens (^1H) oder dem Solvens selbst ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) kalibriert. Die ^{11}B - und ^{19}F -NMR Spektren wurden nach dem externen Standard $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ und die $^{14}/^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren durch NH_3 (flüssig) kalibriert.

Die **Verbrennungsanalysen** (C, H, N, S) wurden mit einem *Vario Micro Cube* der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* gemessen.

Die Bestimmungen einer **hochauflösenden Masse** wurde an einem HRMS-Gerät „*Exactive Plus*“ mit Orbitrap-Detektor von *Thermo-Scientific* durchgeführt. Als Ionenquelle fungierte eine LIFDI 700 Einheit der Firma *Linden CMS*.

UV/Vis-Messungen wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einer *Glovebox* in Quarzglasküvetten (1 cm) an einem *Mettler Toledo UV/Vis-Excellence UV5* Spektrometer aufgenommen.

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

Cyclovoltammetrische Messungen wurden an einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentiostaten durchgeführt. Hierfür wurde ein Standard-Dreielektroden Aufbau genutzt, welcher eine Platin-Arbeits Elektrode, einen Platindraht als Gegenelektrode sowie einen Silberdraht, welcher durch eine Vycor-Membran getrennt wird und als Referenzelektrode dient, verwendet. Als interner Standard zur Referenzierung des gemessenen Potentials wurde das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar genutzt. Als Leitsalz fungierte Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat ($[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, 0.1 M). Die Cyclovoltammogramme wurden qualitativ aufgenommen, d. h. eine genaue Einwaage der gemessenen Substanz erfolgte hierbei nicht.

EPR-Spektren wurden an einem *ELEXSYS E580 CW/FT* Spektrometer der Firma *Bruker* aufgenommen.

Einkristallstrukturanalysen mittels Röntgenbeugung wurden eigenständig oder von *Dr. Alexander Hofmann, Dr. Valerie Paprocki, Dr. Merle Arrowsmith, Dr. Andrea Deißberger* oder *Dr. Andreas Stoy* entweder mit einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator oder mithilfe eines *Bruker D8-QUEST* Diffraktometers mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) oder mit einem *XtaLAB Synergy* Diffraktometer mit einem *Hybrid Pixel Array*-Detektor (von *Dr. Krzysztof Radacki, Marcel Härterich* oder *Tobias Bischof*) und einem Mehrspiegelmonochromator, unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.184 \text{ pm}$) durchgeführt. Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (*ShelXT*) gelöst, mit dem *ShelXLSoftware-Paket* verfeinert und durch Fouriertechniken erweitert.^[304-305] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen oder, wenn möglich, direkt gefunden. Die in den Veröffentlichungen verwendeten kristallographischen Daten wurden beim *Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC)* hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden eigenständig mit der *Pov-Ray-Software* erstellt. Wichtige Daten und Parameter sowie CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen in *Kapitel VII.2* entnommen werden.

Quantenchemische Rechnungen wurden, wie im entsprechenden Kapitel erwähnt, in Kooperation mit *Prof. Dr. Ashwini Phukan* und *Dr. Arumugam Jayaraman* angefertigt. Die selbstständig durchgeführten Berechnungen wurden mit dem *Gaussian 16 Software Paket* in der Gasphase durchgeführt.^[306] Das energetische Minimum der Strukturoptimierung wurde hierbei über eine Frequenzrechnung (keine imaginären Frequenzen) bestätigt. Die Übergangszustände wiesen bei den Frequenzrechnungen eine imaginäre Frequenz auf. Die entsprechenden Niveaus der Berechnungen sind für die jeweiligen Strukturen im Fließtext erwähnt. Vorhersagen der chemischen ^{11}B -NMR-Verschiebungen sowie die Berechnungen der NICS-Werte (*Nuclear Independent Chemical Shift*) wurden von optimierten Strukturen mit der GIAO-Option (*Gauge-Independent Atomic Orbital*) in *Gaussian 16* durchgeführt. Die absoluten isotropischen Abschirmungswerte wurden gegen den entsprechenden Abschirmungswert für B_2H_4 skaliert. Die *Wiberg-Bindungsindizes* anhand der NBO-Option (*Natural Bond Orders*) in *Gaussian 16* berechnet.

1.3 Ausgangsverbindungen

Nachfolgend aufgelistete Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift oder in Anlehnung an diese dargestellt:

$B_2Br_4SMe_2$ ^[307], $MeAAC$ ^[49], $CyAAC$ ^[49], $B_2Br_4MeAAC_2$ ^[76], $B_2Br_4CyAAC_2$ ^[76], B_2MeAAC_2 (Me Diboracumulen, **A**)^[76], B_2CyAAC_2 (Cy Diboracumulen, **B**)^[76], $B_2(MeAAC)_2(tBuCN)_2$ ^[117], $B_2(CyAAC)_2(tBuCN)_2$ ^[117], $B_2(MeAAC)_2(CN)_2$ (Me Dicyanodiboren, **C**)^[117], $B_2(CyAAC)_2(CN)_2$ (Cy Dicyanodiboren, **D**)^[117], verschiedene Bis(isonitrile)^[308].

Folgende Verbindungen wurden aus Beständen des Arbeitskreises verwendet:

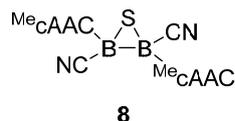
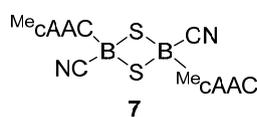
IMe , IMe^Me , iPr , $HBMes_2$, H_2BDur , H_2B^tBu , $(CF_3)_2C_6H_3BH_2$, $PyrBH_2$, $DurBBr_2$, $BH_3(SMe_2)$, $FcBBr_2$, $(NPh_2)_2BCl_2$, $DurBCl_2$, $CuPf$, $CuCl(SMe_2)$, $HBCat$, $HBPIn$, B_2Cat_2 , B_2Scat_2 , Ferrocenylnacetylen, jegliche Ethynylacetylene, Cyclohexylisonitril, Diisopropylisonitril, Supermesitylisonitril, Mesitylisonitril, jegliche Azide.

Alle übrigen Chemikalien wurden käuflich erworben und in der gegebenen Qualität eingesetzt.

2 Reaktivität des ^{Me}Diboracumulens (A)

2.1 Umsetzung mit Isothiocyanat, Isocyanat und Isonitrilen

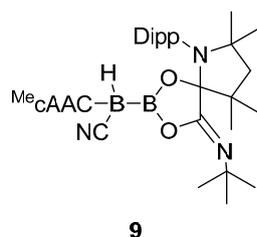
2.1.1 Umsetzung mit *tert*-Butylisothiocyanat (C, 7 und 8)



$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2$ (A) (100 mg, 169 μmol) wurde in Toluol (6 mL) gelöst, *tert*-Butylisothiocyanat (58.3 mg, 506 μmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 1 h bei 80 °C erhitzt. Die erhaltene grüne Lösung wurde daraufhin 15 min bei 130 °C gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der Rückstand in Toluol (1 mL) aufgenommen und mit Hexan (4 mL) überschichtet. Da hierbei keine Kristallisation zu beobachten war, wurde die Suspension filtriert und der Filterkuchen in THF gelöst. Durch Abdampfen der Lösungsmittel der THF- sowie der Waschphase (Toluol/Hexan) konnten Einkristalle erhalten werden, welche zur Röntgenstrukturanalyse verwendet werden konnten. Diese erwiesen sich als das ^{Me}Dicyanodiboren (C), 7 und 8.

¹¹B-NMR (298 K, 128.5 MHz, C₆H₆): $\delta = 32.3$ (br s), 11.9 (s), 0.8 (s), -17.5 (s), -22.6 (s), -33.4 (s) ppm.

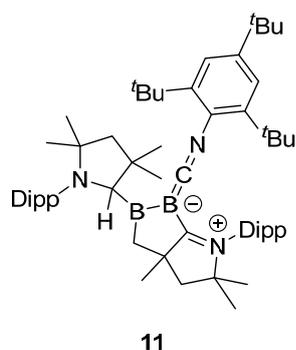
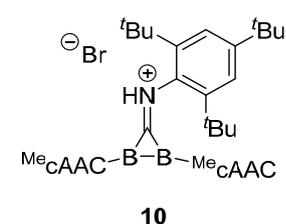
2.1.2 Reaktion mit *tert*-Butylisocyanat (9)



$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2$ (A) (100 mg, 169 μmol) wurde in Benzol-*d*₆ (0.6 mL) gelöst, *tert*-Butylisocyanat (33.5 mg, 38.6 μL , $\rho = 0.868$ g/mL, 54.3 μmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 16 h bei 80 °C erhitzt. Da im ¹¹B-NMR-Spektrum kein vollständiger Umsatz des Edukts beobachtet werden konnte, wurde ein Überschuss an *tert*-Butylisocyanat zugegeben. Nach weiteren 12 h bei Raumtemperatur konnte im ¹¹B-NMR-Spektrum der grün-braunen Reaktionsmischung ein vollständiger Umsatz des Edukts beobachtet werden. Daraufhin wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Nach Abdampfen der Lösung konnten Einkristalle von 9 erhalten werden, welche zur Röntgenstrukturanalyse verwendet werden konnten.

¹¹B-NMR (298 K, 128.5 MHz, C₆H₆): $\delta = 41.3$ (s), 28.1 (s), -34.3 (s) ppm.

2.1.3 Reaktion mit Supermesitylisonitril (10 und 11)



$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2$ (**A**) (52.5 mg, 88.6 μmol) wurde in Toluol (2 mL) gelöst, auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und Supermesitylisonitril (48.1 mg, 177 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde aufgetaut und die Lösung 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Komponenten der roten Lösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der Rückstand mit Pentan (2 mL) versetzt. Das überschüssige Supermesitylisonitril wurde abfiltriert und die Pentanphase bei Raumtemperatur und unter Schutzgasatmosphäre gelagert, bis das Lösungsmittel verdampft war. Es wurden orangefarbene (**10**) sowie rote (**11**) Kristalle erhalten, die für die Röntgendatenerfassung geeignet sind. Das Produkt **11** konnte in einer Ausbeute von 89% (68.1 mg, 78.8 μmol) als roter kristalliner Feststoff erhalten werden. Da die *meta-tert*-Butylgruppen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgrund von gehinderter Rotation stark verbreitert waren, wurde zur Charakterisierung eine Messung bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen.

Eine analoge Reaktion mit einem Äquivalent Supermesitylisonitril führte zu vergleichbaren Ergebnissen.

$^{11}\text{B-NMR}$ (343 K, 160.5 MHz, Tol- d_6): $\delta = 94.0$ (br s), -10.7 (s) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (343 K, 500.1 MHz, Tol- d_6): $\delta = 7.40$ (s, 2H, 2 x *m*-Mess-CH), 7.27–7.19 (m, 3H, 2 x cAAC-*m*-Dipp-CH, cAAC-*p*-Dipp-CH), 7.07 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, *m*-Dipp-CH), 7.03 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, *m*-Dipp-CH), 6.89 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, *m*-Dipp CH), 4.86 (s, 1H, cAAC-CH), 4.26 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, cAAC-CH(CH $_3$) $_2$), 3.69 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, cAAC-CH(CH $_3$) $_2$), 3.23 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH(CH $_3$) $_2$), 3.00 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH(CH $_3$) $_2$), 1.91 (s, 2H, C $_q$ -CH $_2$ -C $_q$), 1.85 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 15.1$ Hz, CH-cAAC-C $_q$ -CH $_2$ -C $_q$), 1.83 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 15.1$ Hz, CH-cAAC-C $_q$ -CH $_2$ -C $_q$), 1.52 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH $_3$) $_2$), 1.51 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, cAAC-Dipp-CH(CH $_3$) $_2$), 1.49 (s, 3H, cAAC-C $_q$ (CH $_3$) $_2$ -CH $_2$), 1.48 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, cAAC-Dipp-CH(CH $_3$) $_2$), 1.41 (s, 3H, CH $_2$ -C $_q$ (CH $_3$)-CH $_2$), 1.41–1.30 (br s, 18H, *o*-*t*Bu-CH $_3$), 1.39 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, cAAC-Dipp-CH(CH $_3$) $_2$), 1.38 (s, 3H, cAAC-C $_q$ (CH $_3$) $_2$ -CH $_2$), 1.37 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, cAAC-Dipp-CH(CH $_3$) $_2$), 1.26 (s, 3H, cAAC-N-C $_q$ (CH $_3$) $_2$), 1.24 (s, 3H, cAAC-N-C $_q$ (CH $_3$) $_2$), 1.23 (s, 9H, *p*-*t*Bu-CH $_3$), 1.19 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH $_3$) $_2$), 1.18

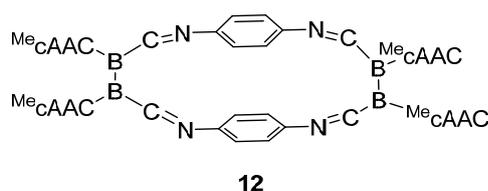
(s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 1.17 (br s, 2H, B-CH₂), 1.11 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 0.84 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 0.83 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (343 K, 125.8 MHz, Tol-*d*₈): δ = 215.9 (B-C_q), 152.6 (cAAC-*o*-Dipp-C_q), 151.1 (cAAC-*o*-Dipp-C_q), 150.1 (*p*-^{*t*}Bu-C_q), 149.0 (*o*-Dipp-C_q), 148.5 (*o*-^{*t*}Bu-C_q), 147.5 (*o*-^{*t*}Bu-C_q), 143.5 (cAAC-*i*-Dipp-C_q), 135.5 (*i*-Dipp-C_q), 128.7 (*p*-Dipp-C_q), 125.9 (cAAC-*p*-Dipp-C_q), 125.4 (*i*-Mess-C_q), 125.2 (*m*-Dipp-C_q), 124.9 (cAAC-*m*-Dipp-C_q), 124.7 (*m*-Dipp-C_q), 124.6 (cAAC-*m*-Dipp-C_q), 122.0 (*m*-Mess-C_q), 121.9 (*m*-Mess-C_q), 76.3 (N-C_q(CH₃)₂), 73.8 (cAAC-CH), 62.2 (cAAC-N-C_q(CH₃)₂), 59.8₉ (cAAC--C_q(CH₃)₂-CH₂), 59.8₆ (CH₂-C_q-CH₂), 53.5 (C_q(CH₃)₂-CH₂-C_qCH), 46.8 (B-CH₂), 42.1 (cAAC-C_q(CH₃)₂-CH₂), 36.0 (*o*-^{*t*}Bu-C_q), 35.6 (CH₂-C_q(CH₃)-CH₂), 35.2 (*p*-^{*t*}Bu-C_q), 31.3 (*p*-^{*t*}Bu-CH₃), 30.8 (*o*-^{*t*}Bu-CH₃), 30.3₂ (cAAC-N-C_q(CH₃)₂), 30.2₇ (Dipp-CH(CH₃)₂), 30.2 (N-C_q(CH₃)₂), 30.0 (cAAC-C_q(CH₃)₂-CH₂), 29.7 (cAAC-C_q(CH₃)₂-CH₂), 29.4 (Dipp-CH(CH₃)₂), 28.8 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 28.5 (N-C_q(CH₃)₂), 28.3 (Dipp-CH(CH₃)₂), 27.8 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 27.7 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 27.1 (Dipp-CH(CH₃)₂), 26.5 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 26.0 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 26.0 (cAAC-N-C_q(CH₃)₂), 25.7 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 23.5 (Dipp-CH(CH₃)₂), 23.3 (Dipp-CH(CH₃)₂) ppm.

¹⁴N-NMR (343 K, 50.7 MHz, Tol-*d*₈): δ = -310.4 (s), -224.1 (s) ppm.

Das C_q sowie das Stickstoffatom der Isonitrilgruppe konnten nicht detektiert werden.

2.1.4 Reaktion mit 1,4-Diisocyanobenzol (**12**)



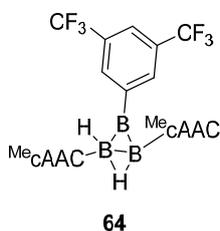
B₂(Me_cAAc)₂ (**A**) (100 mg, 169 μmol) wurde in Toluol (3 mL) gelöst und 1,4-Diisocyanobenzol (23.8 mg, 186 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 7 d bei 80 °C gerührt. Die flüchtigen

Komponenten der roten Lösung wurden im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt, der Rückstand mit Pentan (25 mL) versetzt, die Suspension filtriert und der Rückstand in Benzol (2 mL) aufgenommen. Nachdem die Pentanphase auf 2 mL eingengt worden war, wurden die Benzol- und Pentanphasen bei Raumtemperatur und unter Schutzgasatmosphäre gelagert, bis das Lösungsmittel verdampft war. Es wurden rote Kristalle der Verbindung **12** erhalten, die für die Röntgendatenerfassung geeignet waren.

¹¹B-NMR (298 K, 128.4 MHz, Toluol): δ = 12.5 (br s), 3.3 (br s), -8.0 (br) ppm.

2.2 Umsetzung mit Boranen

2.2.1 Umsetzung mit 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl-boran (64)



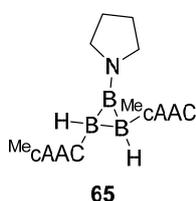
$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2$ (**A**) (50.0 mg, 84.4 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenylboran*OEt₂ (38.0 mg, 127 μmol) zugegeben. Nach 48 h bei 80 °C konnte im ¹¹B-NMR-Spektrum die vollständige Umsetzung des Edukts nachgewiesen werden. Die flüchtigen Komponenten der roten Reaktionslösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der rote Feststoff in Pentan (0.6 mL) aufgenommen. Durch Abdampfen des Pentans konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Da die Nebenprodukte nicht vom Produkt **64** getrennt werden konnten, konnte keine Vollcharakterisierung durchgeführt werden.

Die Reaktion mit in THF gelöstem 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenylboran einer unbekanntem Konzentration führte nach 16 h bei Raumtemperatur zu analogen ¹¹B-NMR-Signalen.

¹¹B-NMR (298 K, 128.5 MHz, C₆D₆): $\delta(^{11}\text{B}) = 70$ bis 40 , 27.8 , 18.1 , 3.0 , -1.9 , -15.2 , -24.6 ppm

LIFDI-MS, positiver Modus: ber. für [C₄₈H₆₇B₃F₆N₂]⁺, $m/z = 818.5482$; gef.: $m/z = 818.5477$.

2.2.1 Umsetzung mit Pyrrolidinboran (65)



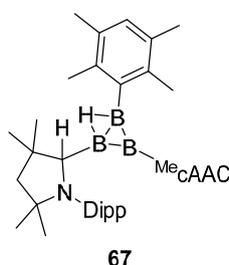
$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2$ (**A**) (50.0 mg, 84.4 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Pyrrolidinboran (7.00 mg, 84.4 μmol) zugegeben. Nach 16 h bei 80 °C konnte im ¹¹B-NMR-Spektrum die vollständige Umsetzung des Edukts nachgewiesen werden. Die flüchtigen Komponenten der orange-braunen Reaktionslösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der orangefarbene Feststoff in Pentan (0.6 mL) aufgenommen. Nach Abdampfen des Pentans wurde das Rohprodukt mit kaltem Pentan (0.2 mL) gewaschen, getrocknet und das Produkt **65** als orangefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 95% (56.4 mg, 80.2 μmol) erhalten. Es konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

¹¹B-NMR (298 K, 160.5 MHz, C₆D₆): δ = 74.1 (br s), -11.9 (d, ¹J_{BH} = 105 Hz) ppm.

¹³C-NMR (298 K, 125.8 MHz, C₆D₆): δ = 215.2 (Carben-C_q), 148.7₂ (*o*-Dipp-C_q), 148.6₈ (*o*-Dipp-C_q), 136.8 (*i*-Dipp-C_q), 127.9 (*p*-Dipp-CH), 124.4 (*m*-Dipp-CH), 124.3 (*m*-Dipp-CH), 67.8 (N-C_q(CH₃)₂), 55.7 (C_q(CH₃)₂-CH₂-C_q(CH)₃), 54.7 (1,1'-Py-CH₂), 48.3 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 31.5 (N-C_q(CH₃)₂), 31.1 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 30.3 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 29.4 (Dipp-CH(CH₃)₂), 28.8₃ (Dipp-CH(CH₃)₂), 28.7₈ (Dipp-CH(CH₃)₂), 28.4 (Dipp-CH(CH₃)₂), 28.0 (N-C_q(CH₃)₂), 26.2 (2,2'-Py-CH₂), 24.2 (Dipp-CH(CH₃)₂), 23.7 (Dipp-CH(CH₃)₂) ppm.

¹H-NMR (298K, 500.1 MHz, C₆D₆) δ = 7.24–7.19 (m, 4H, *m*-Dipp-CH, *p*-Dipp-CH), 7.19–7.17 (m, 2H, *m*-Dipp-CH, *p*-Dipp-CH), 3.67–3.57 (m, 2H, 1,1'-Pyr-CH), 3.48–3.48 (m, 2H, 1,1'-Pyr-CH), 3.26 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 3.22 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 2.06 (br s, 2H, BH), 1.72–1.64 (m, 4H, 2,2'-Pyr-CH), 1.69 (d, 2H, ²J_{HH} = 12.6 Hz, C_q-CH₂-C_q), 1.61 (d, 1H, ²J_{HH} = 12.6 Hz, C_q-CH₂-C_q), 1.59 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.56 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.41 (s, 6H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 1.34 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.33 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.29 (s, 6H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 1.03 (s, 6H, N-C_q(CH₃)₂), 0.98 (s, 6H, N-C_q(CH₃)₂) ppm.

2.2.2 Umsetzung mit Durylboran (67)



B₂(Me_cAAc)₂ (**A**) (100.0 mg, 169 μmol) wurde in Benzol (2 mL) gelöst und Durylboran (24.7 mg, 169 μmol) zugegeben. Nach 24 h bei Raumtemperatur konnte im ¹¹B-NMR-Spektrum die vollständige Umsetzung des Edukts nachgewiesen werden. Die flüchtigen Komponenten der orange-roten Reaktionslösung wurden im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt und der orangefarbene Feststoff in Pentan (0.6 mL) aufgenommen. Nach Abdampfen des Pentans wurde das Rohprodukt mit kaltem Pentan (0.2 mL) gewaschen, getrocknet und das Produkt **67** als orange-gelber Feststoff in einer Ausbeute von 91% (114 mg, 154 μmol) erhalten. Es konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

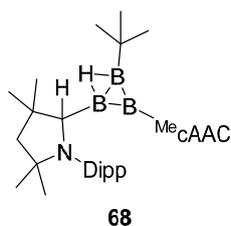
Obwohl ¹H-NMR-spektroskopisch saubere Substanz nachgewiesen werden konnte, konnten die Signale aufgrund starker Linienverbreiterung bei Raumtemperatur sowie bei 70 °C und -40 °C nicht eindeutig charakterisiert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum bei -40 °C konnte bei Betrachtung der *iso*Propyl-CH-Signale festgestellt werden, dass zwei Konfigurationen in einem Verhältnis von 1 : 1.3 bis 1.5 in Lösung vorlagen.

$^{11}\text{B-NMR}$ (343 K, 160.5 MHz, Tol- d_8): $\delta = 36.2$ (s), 18.9 (s), 16.7 (s) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 36.0$ (br s), 17.6 (br s) ppm.

LIFDI-MS, positiver Modus: ber. für $[\text{C}_{50}\text{H}_{77}\text{B}_3\text{N}_2]^+$, $m/z = 738.6360$; gef.: $m/z = 738.6343$.
Hauptsignal: $[\text{C}_{50}\text{H}_{77}\text{B}_3\text{N}_2 - 2\text{H} - \text{cAAC}]^+$ $m/z = 440.3653$.

2.2.1 Umsetzung mit *tert*-Butylboran (68)

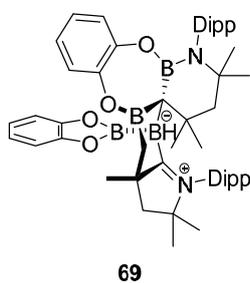


$\text{B}_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2$ (**A**) (50.0 mg, 84.4 μmol) wurde vorgelegt und *tert*-Butylboran in Pentan (5.90 mg, 84.4 μmol) zugegeben. Nach 48 h bei 60 °C konnte im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum die vollständige Umsetzung des Edukts nachgewiesen werden. Die flüchtigen Komponenten der magentafarbenen Reaktionslösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der rot-magentafarbene Feststoff in Pentan (1 mL) aufgenommen. Durch Abdampfen des Pentans konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Da die Nebenprodukte nicht vom Produkt **68** getrennt werden konnten, konnte keine Vollcharakterisierung in Form eines sauberen ^1H - sowie $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrums durchgeführt werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 87.0$ (br s), 27.8 (br s), 50.0 (br s), 32.7 (br s), 24.1 (d, $^1J_{\text{BH}} = 128$ Hz), 14.3 (br s), 1.6 (br s), -6.5 (br s), -10.9 (d, $^1J_{\text{BH}} = 101$ Hz), -14.4 (d, $^1J_{\text{BH}} = 89$ Hz), -19.1 bis -26.4 (m) ppm.

LIFDI-MS, positiver Modus: ber. für $[\text{C}_{44}\text{H}_{73}\text{B}_3\text{N}_2]^+$, $m/z = 662.6047$; gef.: $m/z = 662.6044$.

2.2.1 Umsetzung mit Bis(catecholato)diboran (69)



In einem 50 mL Schlenkrohr wurde $\text{B}_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2$ (**A**) (50.0 mg, 84.4 μmol) in Benzol (16 mL) gelöst und Bis(catecholato)diboran (20.1 mg, 84.4 μmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 4 d bei 80 °C gerührt, wobei ein Farbwechsel von Violett über Grün nach Orange zu beobachten war. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde das Rohprodukt mit Pentan (30 mL) extrahiert. Durch Abdampfen des Lösungsmittels konnte das Produkt **69** als farbloser Feststoff erhalten werden. Das Produkt konnte nach mehrmaliger Kristallisation als farblos bis gelber Feststoff in einer Ausbeute von 66% (46.3 mg, 55.8 μmol) erhalten werden.

¹¹B-NMR (128.5/160.5 MHz, 298 K, Pentan/C₆D₆): δ = 42.3 (br s), 34.1 (br s), 30.9 (s)*, -22.7 (s)* ppm.

*Die Resonanzen bei 30.9 und -22.7 konnten mittels gelöster Kristalle in Benzol-*d*₆ im ¹¹B-NMR-Spektrum bei 160.5 MHz detektiert werden. Die Verschiebungen bei 42.3 und 34.1 wurden in der Reaktionsmischung in Pentan bei 128.5 MHz detektiert. Die ¹¹B-NMR-Verschiebungen wurden mithilfe von quantenchemischen Rechnungen (B3LYP/Def2-SVP-Niveau) bestätigt.

¹H-NMR (500.1 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 7.35 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, Catechol-CH), 7.19 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, *m*-Dipp-CH), 7.13 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, *p*-Dipp-CH), 7.00 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, *m*-Dipp-CH), 6.97 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, *m*-Dipp-CH), 6.92 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, *p*-Dipp-CH), 6.77 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, *m*-Dipp-CH), 6.74 (dd, 2H, ³J_{HH} = 5.8 Hz, ⁴J_{HH} = 3.3 Hz, Catechol-CH), 6.64 (dd, 2H, ³J_{HH} = 5.8 Hz, ⁴J_{HH} = 3.3 Hz, Catechol-CH), 6.62 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, Catechol-CH), 6.17 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, Catechol-CH), 5.51 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, Catechol-CH), 3.61 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 3.50 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 3.24 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 2.86 (d, 1H, ²J_{HH} = 13.5 Hz, C(CH₃)₂-CH₂-C(CH₃)₂), 2.53 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 2.40 (br s, 1H, BH), 2.15 (s, 3H, CH₃), 2.12 (d, 1H, ²J_{HH} = 12.2 Hz, B-CH₂-C_q), 1.92 (d, 1H, ²J_{HH} = 12.6 Hz, N-C_q-CH₂-C_q), 1.76 (d, 1H, ²J_{HH} = 12.6 Hz, N-C_q-CH₂-C_q), 1.70 (s, 3H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 1.66 (d, 1H, ²J_{HH} = 12.2 Hz, B-CH₂-C_q), 1.61 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.42 (s, 3H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 1.37 (d, 1H, ²J_{HH} = 13.5 Hz, C_q(CH₃)₂-CH₂-C_q(CH₃)₂), 1.34 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.29 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.25 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.22 (s, 6H, N-C_q(CH₃)₂), 1.19 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 0.88 (s, 3H, C_q(CH₃)₂-CH₂-C_q(CH₃)₃), 0.84 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 0.83 (s, 3H, C_q(CH₃)₂-CH₂-C_q(CH₃)₃), 0.52 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, Dipp-CH₃), 0.39 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 149.9 (Catechol-O-C_q), 149.2 (*o*-Dipp-C_q), 148.0 (*o*-Dipp-C_q), 147.3 (*o*-Dipp-C_q), 146.7 (*o*-Dipp-C_q), 144.9 (Catechol-O-C_q), 144.6 (Catechol-O-C_q), 138.5 (*i*-Dipp-C_q), 132.6 (*i*-Dipp-C_q), 129.7 (*p*-Dipp-CH), 126.2 (*p*-Dipp-CH), 125.8 (*m*-Dipp-CH), 124.1 (*m*-Dipp-CH), 123.6 (*m*-Dipp-CH), 123.2 (Catechol-CH), 122.1 (Catechol-CH), 121.9 (Catechol-CH), 121.0 (Catechol-CH), 120.9 (Catechol-CH), 112.0 (Catechol-CH), 78.4 (N-C_q(CH₃)₂), 63.9 (C_q(CH₂)₂), 56.1

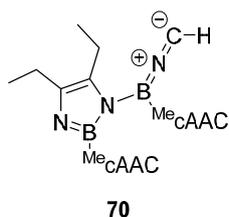
(N-C_q(CH₃)₂), 54.7 (C(CH₃)₂-CH₂-C(CH₃)₂), 53.8 (N-C_q-CH₂-C_q), 38.7 (B-CH₂-C_q), 36.5 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 34.9 (N-C_q(CH₃)₂), 33.6 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 32.9 (CH₃), 32.5 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 31.2 (C_q(CH₃)₂-CH₂-C_q(CH)₃), 29.9 (Dipp-CH(CH₃)₂), 29.7 (Dipp-CH(CH₃)₂), 29.4 (Dipp-CH(CH₃)₂), 28.9 (N-C_q(CH₃)₂), 28.7 (Dipp-CH(CH₃)₂), 28.4 (Dipp-CH(CH₃)₂), 28.1 (C_q(CH₃)₂-CH₂-C_q(CH)₃), 27.9 (Dipp-CH(CH₃)₂), 25.7 (Dipp-CH(CH₃)₂), 24.9 (Dipp-CH(CH₃)₂), 24.8 (Dipp-CH(CH₃)₂), 24.5 (Dipp-CH(CH₃)₂), 24.1 (Dipp-CH(CH₃)₂), 24.0 (Dipp-CH(CH₃)₂) ppm.

BH-C_q-N und B₃(C_q) konnten nicht detektiert werden.

LIFDI-MS, positiver Modus: ber. für [C₅₂H₇₀B₄O₄N₂]⁺, m/z = 830.5702; gef.: m/z = 830.5693.

2.3 Umsetzung mit Nitrilen

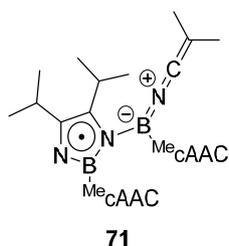
2.3.1 Umsetzung mit Ethylcyanid (70)



B₂(MeCAAC)₂ (**A**) (104 mg, 175 μmol) wurde in Toluol (3 mL) gelöst, auf -78 °C gekühlt und ein Überschuss Ethylcyanid (78.0 mg, 1.42 mmol, 100 μL, ρ = 0.78 g/mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde aufgetaut und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Komponenten der rot-braunen Lösung wurden im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt, der Rückstand mit Pentan (20 mL) versetzt und die Suspension filtriert. Die Benzol- und die Pentanphase wurden bei Raumtemperatur gelagert, bis das Lösungsmittel verdampft war. Von der Pentanphase wurden farblose Kristalle der Verbindung **70** erhalten, die für die Röntgendatenerfassung geeignet waren.

¹¹B-NMR (298 K, 128.4 MHz, Toluol): δ = 29.3 (br s), 21.8 (s), 8.8 (s) ppm.

2.3.2 Umsetzung mit *iso*Propylnitril (71)



B₂(MeCAAC)₂ (**A**) (105 mg, 177 μmol) wurde in Pentan (10 mL) gelöst, auf -78 °C gekühlt und *iso*Propylnitril (42.9 mg, 620 μmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und 4 h gerührt, wobei sich die Lösung rötlich-braun färbte. Alle flüchtigen Komponenten Reaktionsmischung wurden im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt. Der braune Feststoff wurde in Pentan (5 mL) gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur und unter Schutzgasatmosphäre gelagert, bis das Lösungsmittel verdampft war. Es wurden rote Kristalle erhalten, die für die

Röntgendatenerfassung geeignet waren. Das Produkt **71** konnte in einer Ausbeute von 65% (92.3 mg, 115 μmol) als rot-brauner Feststoff erhalten werden. Da im ^{11}B - und im ^1H -NMR-Spektrum keine bzw. nur stark verbreitert Signale zu detektieren waren, wurde ein EPR-Spektrum aufgenommen. Mittels der Evans-Methode wurde die Anzahl der ungepaarten Elektronen ermittelt.^[248]

^{11}B -NMR: kein Signal

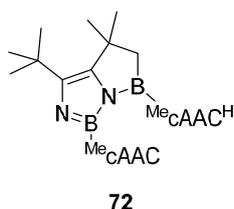
^1H -NMR: starke Linienverbreiterung

EPR-Spektroskopie: $g_{\text{iso}} = 2.0025$.

Charakteristische IR-Schwingungen: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$ 1405 bis 1552 cm^{-1} , $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$ 2107 cm^{-1} , $\tilde{\nu}(\text{C}-\text{N})$ 2864 bis 2956 cm^{-1} , $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$ 3054 cm^{-1} , $\tilde{\nu}(\text{N}-\text{H})$ 3488 cm^{-1} .

LIFDI-MS, positiver Modus: ber. für $[\text{C}_{52}\text{H}_{83}\text{B}_2\text{N}_5]^+$, $m/z = 799.6829$; gef.: $m/z = 799.6804$.

2.3.3 Umsetzung mit *tert*-Butylnitril (**72**)



$\text{B}_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2$ (**A**) (65.0 mg, 109 μmol) wurde in Benzol- d_6 (0.6 mL) gelöst und *tert*-Butylnitril (18.2 mg, 219 μmol) zugegeben. Die Lösung färbte sich direkt blau. Nach 16 h bei Raumtemperatur konnten der Reaktionsmischung violette Kristalle entnommen werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Nach Abdampfen des Benzols konnte das Produkt **72** als violetter kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 79% (65.8 mg, 86.7 μmol) erhalten werden.

^{11}B -NMR (298 K, 160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 23.8$ (s), 57.9 (br s) ppm.

^1H -NMR (298 K, 500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.28$ – 7.20 (m, 4H, 2 x *p*-Dipp-CH, 2 x *m*-Dipp-CH), 7.18– 7.16 (m, 2H, 2 x *m*-Dipp-CH), 4.53 (s, 1H, CH), 4.11 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.57 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.95 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.80 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.96 (s, 3H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$ -CH₂), 1.83 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.1$ Hz, CH-cAAC- C_q -CH₂- C_q), 1.82 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 18.5$ Hz, B-CH₂- C_q), 1.78 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz, C_q -CH₂- C_q), 1.77 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.1$ Hz, CH-cAAC- C_q -CH₂- C_q), 1.62 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz, C_q -CH₂- C_q), 1.55 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.55 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.51 (s, 3H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$ -CH₂-B), 1.41 (s, 3H, N- $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$), 1.40 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.37 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.36 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.34 (s, 3H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$ -CH₂), 1.28 (s, 3H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$ -CH₂), 1.27 (s, 3H,

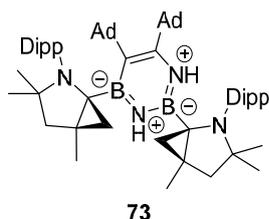
$C_q(CH_3)_2-CH_2$), 1.25 (s, 9H, $^tBu-CH_3$), 1.25 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, Dipp-CH(C_3) $_2$), 1.24 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH_3) $_2$), 1.21 (s, 3H, N- $C_q(CH_3)_2$), 1.20 (s, 3H, $C_q(CH_3)_2-CH_2-B$), 1.13 (s, 3H, N- $C_q(CH_3)_2$), 0.98 (d, 1H, $^2J_{HH} = 18.5$ Hz, $C_q(CH_3)_2-CH_2-B$), 0.92 (s, 3H, N- $C_q(CH_3)_2$) ppm.

$^{13}C-NMR$ (298 K, 125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 197.7$ (Carben- C_q), 152.4 (cAAC-CH-*o*-Dipp- C_q), 151.7 (tBu) C_q-C_q), 150.7 (C_q) $_2-C_q-N$), 149.4 (cAAC-CH-*o*-Dipp- C_q), 146.3 (cAAC-*o*-Dipp- C_q), 143.5 (cAAC-*o*-Dipp- C_q), 141.9 (cAAC-CH-*i*-Dipp- C_q), 137.1 (cAAC-*i*-Dipp- C_q), 126.4 (cAAC-CH-*p*-Dipp- C_q), 125.6 (cAAC-CH-*m*-Dipp- C_q), 125.3 (cAAC-*m*-Dipp- C_q), 125.1 (cAAC-*p*-Dipp- C_q), 124.7 (cAAC-CH-*m*-Dipp- C_q), 75.7 (cAAC-N- $C_q(CH_3)_2$), 65.3 (cAAC-CH), 63.5 (cAAC-CH-N- $C_q(CH_3)_2$), 58.9 (cAAC-CH- $C_q(CH_3)_2-CH_2-C_q(CH_3)_3$), 51.9 (cAAC- $C_q(CH_3)_2-CH_2-C_q(CH_3)_3$), 51.3 (cAAC- $C_q(CH_3)_2-CH_2$), 48.6 ($C_q(CH_3)_2-CH_2-B$), 41.9 (cAAC-CH- $C_q(CH_3)_2-CH_2$), 35.2 ($^tBu-C_q$), 36.5 (cAAC- $C_q(CH_3)_2-CH_2$), 35.1 ($C_q(CH_3)_2-CH_2-B$), 33.2 ($C_q(CH_3)_2-CH_2-B$), 32.5 ($^tBu-CH_3$), 32.5 (cAAC-N- $C_q(CH_3)_2$), 31.9 ($C_q(CH_3)_2-CH_2-B$), 31.3 (cAAC-N- $C_q(CH_3)_2$), 30.3 (cAAC-Dipp-CH(CH_3) $_2$), 29.9 (cAAC-CH- $C_q(CH_3)_2-CH_2$), 29.5 (cAAC-N- $C_q(CH_3)_2$), (cAAC- $C_q(CH_3)_2-CH_2$), 28.9 (cAAC-Dipp-CH(CH_3) $_2$), 28.5 (cAAC-CH-Dipp-CH(CH_3) $_2$), 27.9 (cAAC-CH-Dipp-CH(CH_3) $_2$), 27.3 (cAAC-CH-Dipp-CH(CH_3) $_2$), 26.6 (cAAC-CH-Dipp-CH(CH_3) $_2$), 26.4 (cAAC-CH-Dipp-CH(CH_3) $_2$), 26.3 (cAAC-Dipp-CH(CH_3) $_2$), 26.3, 25.8 (cAAC-N- $C_q(CH_3)_2$), 25.7 (cAAC-Dipp-CH(CH_3) $_2$), 25.2 (cAAC-CH-Dipp-CH(CH_3) $_2$), 25.0 (cAAC-CH- $C_q(CH_3)_2-CH_2$), 24.5 (cAAC-Dipp-CH(CH_3) $_2$), 23.7 (cAAC-Dipp-CH(CH_3) $_2$) ppm.

Elementaranalyse: ber. (%) für $C_{55}H_{79}B_2N_5$ (758.66 g/mol): C 79.14, H 10.63, N 7.38; gef.: C 79.02, H 10.44, N 6.76.*

*Der niedrige gefundene Stickstoffwert wird auf durch Bildung von Bornitriden erklärt, welche bei der Verbrennung des Systems entstehen und nicht detektiert werden können.

2.3.4 Umsetzung mit Adamantylnitril (73)



$B_2(MecAAC)_2$ (**A**) (102 mg, 172 μ mol) wurde in Benzol (3 mL) gelöst und 1-Adamantylnitril (55.5 mg, 344 μ mol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 4 h auf 80 °C erhitzt. Alle flüchtigen Komponenten der blauen Lösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt, der Rückstand mit Pentan versetzt und die Lösung bei Raumtemperatur gelagert, bis das Lösungsmittel verdampft war. Der erhaltene Feststoff wurde mit kaltem Pentan (1 mL) gewaschen. Das Produkt **73** konnte als farbloser

Feststoff in einer Ausbeute von 61% (105 mg, 96.1 μmol) erhalten werden. Es konnten farblose Kristalle erhalten werden, die für die Röntgendatenerfassung geeignet waren.

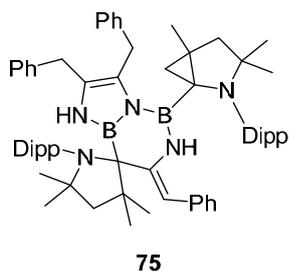
$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 45.1$ (br s), 28.9 (br s) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (298 K, 500.1 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.19$ (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, *m*-Dipp-CH), 7.16–7.14 (br m, 2H, Dipp-CH), 7.13 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, *m*-Dipp CH), 7.08 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.04 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, *m*-Dipp-CH), 6.37 (s, 1H, NH), 5.66 (s, 1H, NH), 4.15 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH-(CH₃)₂), 3.85 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH-(CH₃)₂), 3.58 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH-(CH₃)₂), 3.24 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH-(CH₃)₂), 2.12 (m, 2H, C_q-CH₂-C_q), 2.12–2.07 (br m, 2H, Ad-CH₂), 2.05 (t, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz, C_q-CH₂-C_q), 1.95–1.86 (br m, 4H, 2 Ad-CH₂), 1.89 (s, 2H, 2 Ad-CH), 1.84 (s, 3H, C_q-CH₃), 1.75 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, B-C_q-CH₂-C_q), 1.74–1.53 (br m, 18H, 9 x Ad-CH₂), 1.71 (br m, 4H, 4 x Ad-CH), 1.66 (s, 3H, C_q-CH₃), 1.57 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH-(CH₃)₂), 1.52 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, B-C_q-CH₂-C_q), 1.45 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH-(CH₃)₂), 1.36 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH-(CH₃)₂), 1.26 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH-(CH₃)₂), 1.25 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH-(CH₃)₂), 1.25 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 4.1$, B-C_q-CH₂-C_q), 1.24 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.84$ Hz, CH-(CH₃)₂), 1.22 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH-(CH₃)₂), 1.20 (s, 3H, C_q-CH₃), 1.08 (s, 3H, C_q-CH₃), 1.08 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH-(CH₃)₂), 1.02 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, B-C_q-CH₂-C_q), 0.95 (s, 6H, C_q-CH₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (278K, 125.8 Hz, C_6D_6) $\delta = 157.9$ (B-C=C-N), 153.0 (*o*-Dipp-C_q), 152.2 (*o*-Dipp-C_q), 150.9 (*o*-Dipp-C_q), 150.7 (*o*-Dipp-C_q), 142.9 (*i*-Dipp-C_q), 142.4 (*i*-Dipp-C_q), 132.7 (B-C=C-N), 126.9 (*p*-Dipp-CH), 126.9 (*p*-Dipp-CH), 125.6 (*m*-Dipp-C_q), 124.9 (*m*-Dipp-C_q), 124.5 (*m*-Dipp-C_q), 124.3 (*m*-Dipp-C_q), 70.5 (C_q-(CH₃)₂), 63.7 (C_q-(CH₃)₂), 55.2 (B-C_q-N), 54.2 (C_q-CH₂-C_q), 53.8 (C_q-CH₂-C_q), 48.6 (C_q-CH₃), 45.6 (Ad-CH₂), 42.7 (Ad-C_q), 42.0 (Ad-CH₂), 40.7 (Ad-C_q), 39.9 (Ad-CH₂), 37.3 (Ad-CH₂), 36.8 (Ad-CH₂), 35.9 (B-C_q-CH₂-C_q), 35.7 (Ad-CH₂), 34.3 (C_q-CH₃), 32.6 (C_q-(CH₃)₂), 32.4 (B-C_q-CH-C_q), 31.8 (C_q-CH₃), 30.7 (C_q-(CH₃)₂), 30.3 (Ad-CH), 30.2 (CH-(CH₃)₂), 30.1 (Ad-CH), 29.3 (Ad-CH), 28.6 (CH-(CH₃)₂), 28.3 (CH-(CH₃)₂), 28.2 (CH-(CH₃)₂), 27.6 (CH-(CH₃)₂), 27.3 (Ad-CH), 26.8 (CH-(CH₃)₂), 26.1 (CH-(CH₃)₂), 26.0 (CH-(CH₃)₂), 25.9 (CH-(CH₃)₂), 25.0 (C_q-CH₃), 24.8 (CH-(CH₃)₂), 24.7 (CH-(CH₃)₂), 23.7 (C_q-CH₃), 22.1 (C_q-CH₃) ppm.

LIFDI-MS, positiver Modus: ber. für [C₆₂H₉₂B₂N₄]⁺; m/z = 914.7503; gef.: m/z = 714.7486.

2.3.5 Umsetzung mit Benzylnitril (75 und 76)



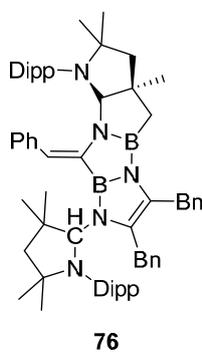
a) Raumtemperaturkonfiguration: $B_2(\text{MecAAC})_2$ (**A**) (50 mg, 84.4 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und anschließend Phenylacetonitril (29.7 mg, 253 μmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich hierbei direkt orange-braun. Nach 3 d bei Raumtemperatur konnte im ^{11}B -NMR-Spektrum eine vollständige Umsetzung des Edukts beobachtet werden. Die flüchtigen Komponenten der grünlich braunen Lösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der Rückstand in Pentan (1 mL) gelöst. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnte ein farbloser Feststoff und ein grün-brauner viskoser Feststoff erhalten werden. Durch das Waschen mit kaltem Pentan (2 mL) konnte der farblose Feststoff **75** in einer Ausbeute von 58% (46.3 mg, 48.9 μmol) erhalten werden. Es konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren.

^{11}B -NMR (298 K, 128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 30.8$ (br s) ppm.

^1H -NMR (278K, 500.1 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.49$ (2H, d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, *o*-Benzyl-CH), 7.39 (2H, d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, *m*-Benzyl-CH), 7.21-7.17(m, 1H, *p*-Benzyl-CH), 7.15-6.98 (m, 12H, 4 x *m*-Benzyl-CH, 4 x *o*-Benzyl-CH, 1 x *p*-Benzyl-CH, 4 x *m*-Dipp-CH, 2 x *p*-Dipp-CH), 6.95-6.89 (m, 1H, *p*-Benzyl-CH), 6.22 (1H, s; $\text{N}(\text{C}_q=\text{C}_q)\text{-NH}$), 6.05 (s, 1H, $\text{N}(\text{C}_q=\text{C}_q)\text{-NH}$), 5.98 (s, 1H, $^{\text{NH}}\text{Ph-CH}$), 5.14 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 18.1$ Hz, $^{\text{NH}}\text{Ph-CH}_2$), 4.33 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 18.1$ Hz, Ph-CH_2), 4.21 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.97 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\text{cAAC-CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.84 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.79 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{cAAC-CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.51 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 15.5$ Hz, $^{\text{N}}\text{Ph-CH}_2$), 3.44 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 15.5$ Hz, $^{\text{N}}\text{Ph-CH}_2$), 2.14 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.6$ Hz, $\text{cAAC-C}_q\text{-CH}_2\text{-C}_q$), 2.12 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.1$ Hz, $\text{C}_q\text{-CH}_2\text{-C}_q$), 2.00 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.6$ Hz, $\text{cAAC-C}_q\text{-CH}_2\text{-C}_q$), 1.58 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.1$ Hz, $\text{C}_q\text{-CH}_2\text{-C}_q$), 1.434 (s, 3H, $\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 1.432 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.39 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\text{cAAC-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.37 (s, 3H, $\text{cAAC-N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, *cyclo-CH*₂), 1.27 (s, 3H, $\text{C}_q\text{-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 1.176 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\text{cAAC-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.169 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.165 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{cAAC-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{cAAC-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.07 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.05 (s, 3H, *cyclo-CH*₃), 0.90 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.87 (s, 3H, $\text{cAAC-N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 0.86 (s, 3H, $\text{C}_q\text{-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 0.63 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, *cyclo-CH*₂), 0.34 (s, 3H, $\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$) ppm.

¹³C-NMR (278K, 125.76 Hz, C₆D₆) δ = 151.7 (*o*-Dipp-C_q), 151.5 (cAAC-*o*-Dipp-C_q), 150.5 (cAAC-*o*-Dipp-C_q), 151.4 (*o*-Dipp-C_q), 140.1 (*i*-Dipp-C_q), 142.5 (*i*-^NBenzyl-C_q), 140.7 (NH-C_q-C_q-B), 139.7 (cAAC-*i*-Dipp-C_q), 138.7₃ (*i*-^{NH}Benzyl-C_q), 138.6₇ (*i*-Benzyl-C_q), 129.8 (*m*-Benzyl-CH), 129.6 (*m*-^{NH}Benzyl-CH), 129.0 (*o*-Benzyl-CH), 128.8₃ (*o*-^{NH}Benzyl-CH), 128.8₁ (*m*-^NBenzyl-CH), 128.6₄ (*o*-^NBenzyl-CH), 128.5₉ (*o*-^NBenzyl-CH), 126.9 (*p*-Dipp-CH), 126.6 (N-C_q-C_q-NH), 126.5₃ (*p*-^{NH}Benzyl-CH), 126.3 (*p*-^NBenzyl-CH), 125.9₃ (cAAC-*m*-Dipp-CH), 125.9₂ (cAAC-*m*-Dipp-CH), 125.7 (*p*-Benzyl-CH), 125.7 (*m*-Dipp-CH), 125.2 (*m*-Dipp-CH), 124.5 (cAAC-*p*-Dipp-CH), 119.5 (NH-C_q-C_q-N), 110.8 (C_q=CH), 72.1 (B-C_q), 64.1 (cAAC-N-C_q(CH₃)₂), 59.9 (N-C_q(CH₃)₂), 55.1 (cAAC-*cyclo*-C_q-N), 54.5 (C_q-CH₂-C_q), 50.29 (cAAC-C_q-CH₂-C_q), 45.1 (C_q-C_q-(CH₃)₂), 35.1 (C_q-C_q-(CH₃)₂), 33.7 (^NBenzyl-CH₂), 33.5 (cAAC-N-C_q(CH₃)₂), 32.8 (^{NH}Benzyl-CH₂), 31.8 (cAAC-N-C_q(CH₃)₂), 30.8 (cAAC-*cyclo*-C_q-(CH₂)₂), 30.5 (C_q-C_q-(CH₃)₂), 30.0 (CH(CH₃)₂), 28.9₀ (cAAC-CH(CH₃)₂), 28.8₆ (CH(CH₃)₂), 28.1₇ (cAAC-*cyclo*-C_q-CH₂-C_q), 28.1₆ (CH(CH₃)₂), 28.0₈ (cAAC-CH(CH₃)₂), 27.8 (cAAC-CH(CH₃)₂), 27.1₁ (cAAC-CH(CH₃)₂), 27.0₉ (CH(CH₃)₂), 26.2 (CH(CH₃)₂), 26.0 (N-C_q(CH₃)₂), 25.9 (N-C_q(CH₃)₂), 25.6 (cAAC-CH(CH₃)₂), 25.5 (cAAC-CH(CH₃)₂), 23.2 (CH(CH₃)₂), 22.8 (cAAC-*cyclo*-CH₃) ppm.

LIFDI-MS, positiver Modus: ber. für [C₆₄H₈₃B₂N₅]⁺, m/z = 943.6829; gef.: m/z = 943.6812.



b) Hochtemperaturkonfiguration: B₂(^{Me}cAAC)₂ (**A**) (77.0 mg, 130 μ mol) wurde in Toluol (0.6 mL) gelöst und anschließend Phenylacetonitril (45.7 mg, 390 μ mol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich hierbei rot-braun. Nach 1 d bei 80 °C konnte im ¹¹B-NMR-Spektrum eine vollständige Umsetzung des Edukts beobachtet werden. Die flüchtigen Komponenten der grünlich braunen Lösung wurden im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt und der Rückstand in Pentan (1 mL) gelöst. Nach

Abdampfen des Lösungsmittels konnte ein grüner Feststoff und ein brauner viskoser Feststoff erhalten werden. Durch das Waschen mit kaltem Pentan (2 mL) konnte der gelbgrüne Feststoff **76** in einer Ausbeute von 53% (65.0 mg, 68.9 μ mol) erhalten werden. Es konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren.

¹¹B-NMR (298 K, 128.4 MHz, C₆D₆): δ = 40.8 (br s), 32.7 (br s) ppm.

¹H-NMR (278K, 500.1 MHz, C₆D₆) δ = 7.20–7.17(m, 2H, *p*-Benzyl-CH), 7.15–7.13 (m, 4H, *m*-Benzyl-CH), 7.11 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.73 Hz, ⁴J_{HH} = 1.73 Hz, *p*-Dipp-CH), 7.08–7.04 (m, 4H,

o-Benzyl-CH), 7.00–6.98 (m, 4H, *m*-Dipp-CH, *o*-Benzyl-CH), 6.96 (s, 1H, B-C=CH), 6.95–6.93 (m, 2H, *m*-Dipp-CH), 6.92–6.91 (m, 2H, *m*-Benzyl-CH), 6.81–6.79 (m, 1H, *p*-Benzyl-CH), 6.68 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.65$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.70$ Hz, *p*-Dipp-CH), 5.21 (s, 1H, cAAC-N-CH-N), 5.10 (s, 1H, N-CH-N), 4.12 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.70$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.93 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.70$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.62 (s, 2H, Benzyl-CH₂), 3.59 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 18.3$ Hz, Benzyl-CH₂), 3.50 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.60$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.45 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 18.3$ Hz, Benzyl-CH₂), 2.86 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.75$ Hz, CH(CH₃)₂), 2.79 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, cAAC-CH₂), 2.03 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.5$ Hz, C_q-CH₂-C_q), 1.87 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.5$ Hz, C_q-CH₂-C_q), 1.78 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, cAAC-CH₂), 1.75 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.75$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.56 (s, 3H, cAAC-CH₃), 1.45 (s, 3H, C_q-(CH₃)₂), 1.44 (s, 3H, C_q-(CH₃)₂), 1.37 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.1$ Hz, C_q-CH₂-B), 1.35 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.60$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.35 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.75$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.25 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.60$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.15 (s, 3H, cAAC-CH₃), 1.10 (s, 3H, cAAC-CH₃), 1.09 (s, 3H, cAAC-CH₃), 1.08 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.70$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.06 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.75$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.01 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.1$ Hz, C_q-CH₂-B), 0.99 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.75$ Hz, CH(CH₃)₂), 0.89 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.70$ Hz, CH(CH₃)₂), 0.76 (s, 3H, C_q-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (278K, 125.76 Hz, C₆D₆) $\delta = 153.8$ (*o*-Dipp-C_q), 151.2 (*o*-Dipp-C_q), 150.1 (*o*-Dipp-C_q), 147.2 (*o*-Dipp-C_q), 143.4 (*i*-Dipp-C_q), 140.7 (*i*-Benzyl-C_q), 140.0 (*i*-Benzyl-C_q), 138.1 (C_q-B-C=CH), 137.5 (*i*-Dipp-C_q), 130.7 (C_q-N-C=C-N), 129.4 (*m*-Dipp-CH), 128.8 (*m*-Benzyl-CH), 128.6₁ (*o*-Benzyl-CH), 128.5₈ (*o*-Benzyl-CH), 128.4 (2 C, *m*-Benzyl-CH), 128.2 (*m*-Benzyl-CH), 127.7 (*p*-Benzyl-CH), 126.2₉ (*o*-Benzyl-CH), 126.2₅ (*o*-Benzyl-CH)*, 126.1 (*m*-Dipp-CH), 125.3 (*p*-Benzyl-CH), 125.2 (*m*-Dipp-CH), 125.1 (*p*-Dipp-CH), 123.6 (*p*-Dipp-CH), 120.4 (C_q-N-C=C-N), 118.2 (B-C=CH-CH), 92.6 (N-CH-N), 86.1 (cAAC-N-CH-N), 64.6 (cAAC-N-C_q), 64.0 (CH₂-C_q-CH₂), 59.9 ((C_q-CH₂-C_q), 53.4 (cAAC-CH₂), 52.7 (N-C_q-(CH₃)₂), 42.0 (cAAC-C-C_q), 33.1 (Benzyl-CH₂), 32.3 (cAAC-CH₃), 31.8 (C_q-(CH₃)₂), 31.3 (cAAC-CH₃), 31.1 (C_q-(CH₃)₂), 30.5 (cAAC-CH₃), 30.3 (Benzyl-CH₂, B-CH₂), 29.6 (cAAC-CH₃), 29.1 (CH(CH₃)₂), 27.9 (CH(CH₃)₂/ C_q-CH₃), 27.8 (CH(CH₃)₂), 27.6 (CH(CH₃)₂), 26.7 (CH(CH₃)₂), 26.2 (CH(CH₃)₂), 26.1₂ (CH(CH₃)₂), 26.0₆ (CH(CH₃)₂), 26.1 (CH(CH₃)₂)*, 25.9 (CH(CH₃)₂), 25.6 (CH(CH₃)₂), 25.0 (CH(CH₃)₂) ppm.

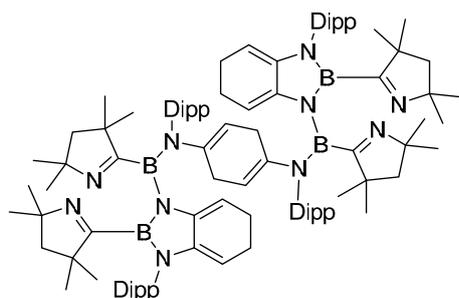
LIFDI-MS, positiver Modus: ber. für [C₆₄H₈₃B₂N₅]⁺, m/z = 943.6829; gef.: m/z = 943.6812.

Die Raumtemperaturkonfiguration **75** kann ebenfalls durch thermische Belastung in die Hochtemperaturkonfiguration **76** überführt werden. Hierzu wurde **75** (14.0 mg,

$^{13}\text{C-NMR}$ (298 K, 125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 202.0$ (Carben- C_q), 165.0 (7-Ring- $\text{N}=(\text{C}_q)\text{C}_q$), 153.3 (*o*-Dipp- C_q), 151.3 (7-Ring- $\text{N}-(\text{C}_q)\text{C}_q$), 149.2 (*o*-Dipp- C_q), 148.4 (*o*-Dipp- C_q), 146.7 (*i*-Dipp- C_q), 143.3 (*o*-Dipp- C_q), 142.7 (5-Ring-*i*-Ph- C_q), 140.9 (*i*-Dipp- C_q), 140.2 (ins.-Ar- C_q), 139.9 (ins.-Ar- C_q), 136.2 (ins.-Ar-CH), 135.6 (*i*-Dipp- C_q), 130.8 (7-Ring-*o*-Ph-CH), 130.4 (5-Ring-*o*-Ph-CH), 130.1 (s, 3C*, 7-Ring-*m,p*-Ph-CH), 130.0 (5-Ring- C_q -Ph), 129.3 (ins.-rückAr-CH), 129.2 (ins.-Ar-CH), 128.5 (*p*-Dipp-CH), 127.7 (5-Ring-*m*-Ph- C_q), 127.5 (s, 3C*, 7-Ring-*m,p*-Ph-CH), 127.2 (5-Ring-*m*-Ph- C_q), 126.3 (*p*-Dipp-CH), 125.4 (5-Ring-*p*-Ph- C_q), 125.2 (*m*-Dipp-CH), 125.1 (*m*-Dipp-CH), 124.9 (*m*-Dipp-CH), 124.7 (*m*-Dipp-CH), 124.2 (ins.-Ar-CH), 76.1 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 73.5 (cAAC-CH), 64.9 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 60.8 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 50.9 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 50.0 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 45.0 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 34.7 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 33.6 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 31.4 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 31.2 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 30.8 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 30.5 (Dipp-CH(CH_3)₂), 29.3 (Dipp-CH(CH_3)₂), 28.4 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 28.1 (Dipp-CH(CH_3)₂), 27.8 (Dipp-CH(CH_3)₂), 27.6 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 27.6 (Dipp-CH(CH_3)₂), 27.3 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 26.8 (Dipp-CH(CH_3)₂), 26.4 (Dipp-CH(CH_3)₂), 26.0 (Dipp-CH(CH_3)₂), 25.6 (Dipp-CH(CH_3)₂), 25.1 (Dipp-CH(CH_3)₂), 24.9 (Dipp-CH(CH_3)₂), 23.9 (Dipp-CH(CH_3)₂) ppm.

LIFDI-MS, positiver Modus: ber. für $[\text{C}_{61}\text{H}_{77}\text{B}_2\text{N}_5]^+$, $m/z = 901.6360$; gef.: $m/z = 901.6353$.

2.3.1 Umsetzung mit Acrylnitril (79)



79

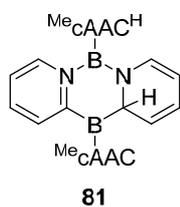
$\text{B}_2(\text{cAAC})_2$ (**A**) (100 mg, 169 μmol) wurde in Pentan (5 mL) gelöst, auf -78°C gekühlt und Acrylnitril (80.0 mg, 1.51 mmol, 100 μL , $\rho = 0.80\text{ g/mL}$) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 20 min bei -78°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und die blau-violette Suspension mit Pentan ($3 \times 10\text{ mL}$) extrahiert. Die

flüchtigen Komponenten der blauen Lösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$) entfernt. Das Rohprodukt wurde in Benzol (0.5 mL) gelöst. Durch Abdampfen des Lösungsmittels konnten farblose Kristalle von **79** erhalten werden, welche für die Röntgendatenerfassung geeignet waren.

$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 42.6$ (br s), 26.5 (s) ppm.

2.1 Umsetzung mit *N*-Heteroaromaten

2.1.1 Umsetzung mit Pyridin (**81**)



$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2$ (**A**) (40.0 mg, 67.5 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Pyridin (11.8 mg, 149 μmol) zugegeben. Nach 1 h bei Raumtemperatur konnte im ^{11}B -NMR-Spektrum die vollständige Umsetzung des Edukts nachgewiesen werden. Die flüchtigen Komponenten der rosa-violetten Reaktionslösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der violette Feststoff mit Pentan (0.6 mL) versetzt. Nach Abdampfen des Pentans konnte das Produkt **81** als violetter Feststoff in einer Ausbeute von 82% (41.6 mg, 55.3 μmol) erhalten werden.

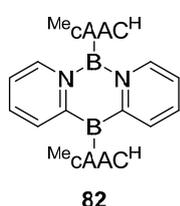
^{11}B -NMR (298 K, 128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.2$ (br s), 22.3 (s) ppm.

^1H -NMR (298K, 500.1 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.86$ (br d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N-N-CH}$), 7.33 (br d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N-C}_q\text{-CH}$), 7.27 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, *m*-Dipp-CH), 7.19 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.16–7.14 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N-N-CH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N-N-CH-CH}$), 7.11 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.06 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, *m*-Dipp-CH), 7.02 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, *m*-Dipp-CH), 6.99 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, *m*-Dipp-CH), 5.89 (br dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N-C}_q\text{-CH-CH}$), 5.66–5.59 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N-N-CH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N-NCH-CH}$), 5.54 (m, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N-N-CH-CH}$), 4.26 (s, 1H, cAAC-CH), 4.16 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 3.62 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 3.48 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 3.33 (br s, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N-B-CH}$), 3.06 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.98 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.4$ Hz, $\text{C}_q\text{-CH}_2\text{-C}_q$), 1.76 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.2$ Hz, $\text{C}_q\text{-CH}_2\text{-C}_q$), 1.75 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.4$ Hz, $\text{C}_q\text{-CH}_2\text{-C}_q$), 1.69 (s, 3H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 1.55 (s, 3H, $\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 1.54 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.2$ Hz, $\text{C}_q\text{-CH}_2\text{-C}_q$), 1.39 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.37 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.34 (s, 3H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 1.26 (s, 3H, $\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 1.25 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.24 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.23 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.19 (s, 3H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 1.16 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.15 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.11 (s, 3H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 0.96 (s, 3H, $\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 0.77 (s, 3H, $\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (298 K, 125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 183.6$ (Carben- C_q), 152.4 (*o*-Dipp- C_q), 150.6 (*o*-Dipp- C_q), 148.2 (*o*-Dipp- C_q), 146.3 (*o*-Dipp- C_q), 143.1 (*i*-Dipp- C_q), 141.1 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N-N-CH}$), 140.0 (*i*-Dipp- C_q), 138.8 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N-C}_q\text{-CH}$), 132.5 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N-N-CH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N-NCH-CH}$), 128.4 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N-C}_q$), 127.0 (*p*-Dipp-CH), 126.8 (*p*-Dipp-CH), 125.9 (*m*-Dipp-CH), 125.7 (*m*-Dipp- C_q), 125.4 (*m*-Dipp-CH), 125.1 (*m*-Dipp-CH), 121.8 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N-C}_q\text{CH-CH}$), 119.9 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N-(CH)}_2\text{-CH}$) 115.2 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N-CH-CH}$), 109.0 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N-NCH-CH}$), 65.7 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 65.2 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N-B-CH}$), 65.2 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 59.2 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-C}_q(\text{CH}_3)_3$), 57.6 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-C}_q(\text{CH}_3)_3$), 48.2 (cAAC-CH, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 41.0 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 38.1 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 35.6 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 33.5 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 32.1 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 30.9 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 29.2 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 29.1 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 29.0 (Dipp-CH(CH_3)₂), 28.9₁ (Dipp-CH(CH_3)₂), 28.9₀ (Dipp-CH(CH_3)₂), 28.8 (Dipp-CH(CH_3)₂), 28.1 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 27.9 (Dipp-CH(CH_3)₂), 26.4 (Dipp-CH(CH_3)₂), 25.2 (Dipp-CH(CH_3)₂), 24.9 (Dipp-CH(CH_3)₂), 24.4 (Dipp-CH(CH_3)₂), 24.2 (Dipp-CH(CH_3)₂) ppm.

LIFDI-MS, positiver Modus: ber. für $[\text{C}_{50}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{N}_4+\text{H}]^+$, $m/z = 751.6016$; gef.: $m/z = 751.6002$. Hauptsignal: $[\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}(\text{entspricht cAAC}^{\text{H}})]^+$ $m/z = 288.2525$.

2.1.1.1 Thermische Belastung der Verbindung **81** (**82**)



$\text{B}_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2$ (**A**) (40.0 mg, 67.5 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Pyridin (11.8 mg, 149 μmol) zugegeben. Nach 5 min bei 80 °C konnte im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum die vollständige Umsetzung des Edukts nachgewiesen werden. Nach weiteren 14 h bei 80 °C konnte eine vollständige Umsetzung der Zwischenstufe beobachtet werden. Die flüchtigen Komponenten der rosafarbenen Reaktionslösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der violette Feststoff mit Pentan (0.6 mL) versetzt. Nach Abdampfen des Pentans konnte das Produkt **82** als dunkelrosafarbener Feststoff in einer Ausbeute von 91% (47.3 mg, 63.0 μmol) erhalten werden. Es konnten sowohl durch Abdampfen von Benzol als auch von Pentan bei Raumtemperatur Einkristalle der Verbindung **82** erhalten werden, welche für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren.

$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 28.4$ (br s) ppm.

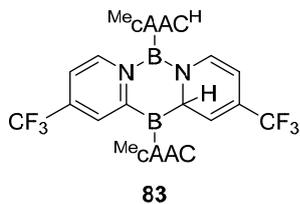
$^1\text{H-NMR}$ (298K, 400.6 MHz, C_6D_6) $\delta = 9.02$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N-C}_q\text{-CH}$), 9.00 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N-N-CH}$), 8.29 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N-C}_q\text{-CH}$), 8.11 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N-N-CH}$), 7.06–7.03 (m, 2H, *m*-Dipp-CH, *p*-Dipp-CH), 7.02 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, *p*-Dipp-CH), 6.95 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz,

m-Dipp-CH), 6.77–6.74 (m, 2H, *m*-Dipp-CH), 6.55 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, C₆H₄N-C_q-CH-CH), 6.50 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, C₆H₄N-C_q-CH-CH), 6.43 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, C₆H₄N-N-CH-CH), 6.40 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, C₆H₄N-N-CH-CH), 4.96 (s, 1H, cAAC-CH), 4.87 (s, 1H, cAAC-CH), 3.96 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 3.75 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 3.69 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 3.48 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 2.56 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, C_q-CH₂-C_q), 2.30 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, C_q-CH₂-C_q), 2.21 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, C_q-CH₂-C_q), 1.97 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, C_q-CH₂-C_q), 1.82 (s, 3H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 1.64 (s, 3H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 1.50 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 1.49 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.43 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.35 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 1.33 (s, 3H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 1.33 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.31 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 1.31 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.19 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 1.14 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.07 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 0.85 (s, 3H, C_q(CH₃)₂-CH₂), -0.60 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), -0.70 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (298 K, 100.7 MHz, C₆D₆): δ = 152.2 (*o*-Dipp-C_q), 152.0 (*o*-Dipp-C_q), 151.0 (*o*-Dipp-C_q), 150.3 (C₆H₄N-C_q), 149.8 (*o*-Dipp-C_q), 149.3 (C₆H₄N-C_q), 141.8 (*i*-Dipp-C_q), 139.7 (*i*-Dipp-C_q), 136.4 (C₆H₄N-N-CH), 136.3 (C₆H₄N-C_q-CH), 132.0 (C₆H₄N-N-CH), 131.9 (C₆H₄N-C_q-CH), 126.5 (*p*-Dipp-CH), 125.7 (*p*-Dipp-CH), 125.3 (*m*-Dipp-CH), 125.27 (*m*-Dipp-C_q), 124.9 (*m*-Dipp-CH), 124.6 (*m*-Dipp-CH), 118.7 (C₆H₄N-C_qCH-CH), 116.8 (C₆H₄N-C_qCH-CH), 115.7 (C₆H₄N-NCH-CH), 113.1 (C₆H₄N-NCH-CH), 70.1 (cAAC-CH), 68.6 (cAAC-CH), 65.6 (N-C_q(CH₃)₂), 64.6 (N-C_q(CH₃)₂), 58.6 (C_q(CH₃)₂-CH₂-C_q(CH₃)₃), 58.2 (C_q(CH₃)₂-CH₂-C_q(CH₃)₃), 41.2 (s, 1C C_q(CH₃)₂-CH₂), 41.0 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 35.1 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 34.1 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 32.9 (N-C_q(CH₃)₂), 32.2 (N-C_q(CH₃)₂), 31.6 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 29.6 (N-C_q(CH₃)₂), 29.5 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 29.4 (N-C_q(CH₃)₂), 29.0 (Dipp-CH(CH₃)₂), 28.8 (Dipp-CH(CH₃)₂), 28.1 (Dipp-CH(CH₃)₂), 27.5 (Dipp-CH(CH₃)₂), 26.7 (Dipp-CH(CH₃)₂), 26.3 (Dipp-CH(CH₃)₂), 25.0 (Dipp-CH(CH₃)₂), 24.9₃ (Dipp-CH(CH₃)₂), 24.9₀ (Dipp-CH(CH₃)₂), 24.7 (Dipp-CH(CH₃)₂), 24.3 (Dipp-CH(CH₃)₂), 24.0 (Dipp-CH(CH₃)₂) ppm.

LIFDI-MS, positiver Modus: ber. für [C₅₀H₇₂B₂N₄]⁺, m/z = 750.5938; gef.: m/z = 750.5926.
Hauptsignal: [C₅₀H₇₂B₂N₄-cAAC^H]⁺ m/z = 464.3402.

2.1.1 Umsetzung mit 4-(Trifluormethyl)pyridin (**83**)



$B_2(cAAC)_2$ (**A**) (40.0 mg, 67.5 μ mol) wurden in Benzol (0.6 mL) gelöst und 4-(Trifluormethyl)pyridin (19.9 mg, 135 μ mol) zugegeben. Die violette Lösung färbte sich dabei blau. Die flüchtigen Komponenten der blau-schwarzen Reaktionslösung wurden nach 15 min bei Raumtemperatur im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Der dunkelblaue Rückstand wurde mit Pentan (0.6 mL) versetzt und zum Auskristallisieren bei -30 °C gelagert. Es konnten Einkristalle, welche für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden. Das Produkt **83** konnte als dunkelblauer Feststoff in einer Ausbeute von 72% (42.9 mg, 48.8 μ mol) erhalten werden.

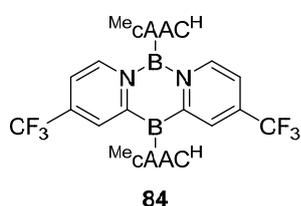
^{11}B -NMR (298 K, 160.5 MHz, C_6D_6): δ = 34.6 (br s), 24.7 (s) ppm.

^{19}F -NMR (298 K, 470.6 MHz, C_6D_6): δ = -65.3 (m), -66.9 (s) ppm.

1H -NMR (298 K, 500.1 MHz, C_6D_6) δ = 7.49 (d, 1H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, C_6H_3N -N-CH), 7.34 (br s, 1H, C_6H_3N -C_q-CH), 7.27 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.8$ Hz, *m*-Dipp-CH), 7.23 (br d, 1H, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, C_6H_5N -N-CH), 7.18 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.13 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.02 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $^4J_{HH} = 1.8$ Hz, *m*-Dipp-CH), 6.99 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^4J_{HH} = 1.5$ Hz, *m*-Dipp-CH), 6.87 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.5$ Hz, *m*-Dipp-CH), 5.79 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, $^4J_{HH} = 1.8$ Hz, C_6H_4N -N-CH-CH), 5.54 (dd, 1H, C_6H_3N -N-CH), 4.51-4.47 (m, 1H, C_6H_4N -B-CH-CH), 4.22 (sept, 1H, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 4.08 (s, 1H, cAAC-CH), 3.55 (sept, 1H, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 3.12 (sept, 1H, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 3.08-3.04 (m, 1H, C_6H_3N -B-CH), 2.61 (sept, 1H, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, -Dipp-CH(CH₃)₂), 1.81 (d, 1H, $^2J_{HH} = 13.8$ Hz, C_q-CH₂-C_q), 1.69 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.66 (d, 1H, $^2J_{HH} = 13.8$ Hz, C_q-CH₂-C_q), 1.59 (d, 1H, $^2J_{HH} = 12.5$ Hz, C_q-CH₂-C_q), 1.55 (s, 3H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 1.46 (s, 3H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 1.37 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.31 (d, 1H, $^2J_{HH} = 12.5$ Hz, C_q-CH₂-C_q), 1.26 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.25 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.21 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.12 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.11 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 1.11 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 1.06 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.05 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 1.03 (s, 3H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 1.00 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 0.83 (s, 3H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 0.62 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (298 K, 125.8 MHz, C₆D₆): δ = 195.4 (Carben-C_q), 155.5 (C₆H₃N-C_q), 152.5 (*o*-Dipp-C_q), 150.6 (*o*-Dipp-C_q), 147.7 (*o*-Dipp-C_q), 145.1 (*o*-Dipp-C_q), 140.6 (C₆H₃N-N-CH), 140.0₃ (*i*-Dipp-C_q), 140.0₀ (*i*-Dipp-C_q), 137.5 (q, 1C, ³J_{FC} = 7.3 Hz, C₆H₃N-C_q-CH), 135.3 (³J_{FC} = 7.3 Hz, C₆H₄N-N-CH), 129.2 (*p*-Dipp-CH), 127.1 (q, ³J_{FC} = 5.5 Hz, C₆H₄N-CH-CH), 126.9 (*p*-Dipp-CH), 126.6 (*m*-Dipp-CH), 126.2 (C₆H₃N-C_q-CF₃), 125.8 (*m*-Dipp-C_q), 125.7 (*m*-Dipp-CH), 125.3 (C₆H₄N-C_q-CF₃), 125.2 (*m*-Dipp-CH), 124.0 (C₆H₃N-CF₃), 123.3 (q, ¹J_{FC} = 270 Hz, C₆H₃N-CF₃), 109.9 (q, ³J_{FC} = 2.3 Hz, C₆H₄N-NCH-CH), 102.9 (q, ³J_{FC} = 3.5 Hz, C₆H₃N-NCH-CH), 68.3 (N-C_q(CH₃)₂), 65.7 (cAAC-CH), 65.3 (N-C_q(CH₃)₂), 57.3 (C_q(CH₃)₂-CH₂-C_q(CH₃)₃), 56.9 (C_q(CH₃)₂-CH₂-C_q(CH₃)₃), 50.1 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 47.5 (C₆H₄N-B-CH), 41.0 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 36.0 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 35.0 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 33.4 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 32.1 (N-C_q(CH₃)₂), 30.4 (N-C_q(CH₃)₂), 29.3 (N-C_q(CH₃)₂), 29.2 (Dipp-CH(CH₃)₂), 29.0 (Dipp-CH(CH₃)₂), 28.9 (Dipp-CH(CH₃)₂), 28.6₄ (Dipp-CH(CH₃)₂), 28.6₁ (C_q(CH₃)₂-CH₂), 28.3 (Dipp-CH(CH₃)₂), 28.2 (Dipp-CH(CH₃)₂), 27.9 (N-C_q(CH₃)₂), 26.4 (Dipp-CH(CH₃)₂), 25.0 (Dipp-CH(CH₃)₂), 24.8 (Dipp-CH(CH₃)₂), 24.4 (Dipp-CH(CH₃)₂), 24.1 (Dipp-CH(CH₃)₂), 22.7 (Dipp-CH(CH₃)₂) ppm.

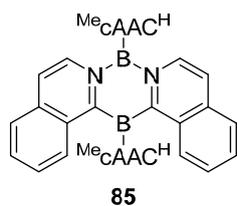
2.1.1.1 Thermische Belastung von **83** (**84**)



B₂(cAAC)₂ (**A**) (40.0 mg, 67.5 μ mol) wurden in Benzol (0.6 mL) gelöst und 4-(Trifluormethyl)pyridin (19.9 mg, 135 μ mol) zugegeben. Es wurde analog der zuvor beschriebenen Reaktion aufgearbeitet. Die erhaltenen dunkel-blauen Kristalle wurden in Benzol (0.6 mL) gelöst und 8 d bei 80 °C erhitzt, bis eine vollständige Umsetzung von **84** im ¹¹B-NMR-Spektrum zu beobachten war.

¹¹B-NMR (298 K, 160.5 MHz, C₆D₆): δ = 30.8 (br s) ppm.

2.1.2 Umsetzung mit Chinolin (**85**)

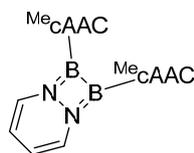
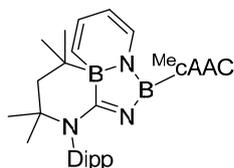


B₂(Me_ccAAC)₂ (**A**) (50.0 mg, 84.4 μ mol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Chinolin (21.8 mg, 169 μ mol) zugegeben. Nach 7 d bei 40 °C konnte im ¹¹B-NMR-Spektrum die vollständige Umsetzung des Edukts nachgewiesen werden. Die flüchtigen Komponenten der blauschwarzen Reaktionslösung wurden im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt und der Rückstand mit Pentan (1 mL) versetzt. Durch Abdampfen des Lösungsmittels (Pentan) konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die

Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Da die Nebenprodukte nicht vom Produkt **85** getrennt werden konnten, konnte keine Vollcharakterisierung durchgeführt werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 50.0$ (br s), 45.9 (br s), 29.4 (br s), -6.8 (br s) ppm.

2.1.3 Umsetzung mit Pyridazin (**86** und **87**)

**86****87**

$\text{B}_2(\text{MeCAAC})_2$ (**A**) (40.0 mg, 67.5 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Pyridazin (5.68 mg, 70.9 μmol) zugegeben. Nach 2 min bei Raumtemperatur konnte eine Farbänderung von Violett nach Rot sowie eine vollständige Umsetzung des Edukts im $^{11}\text{B-NMR}$ -

Spektrum beobachtet werden. Nach weiteren 16 h bei Raumtemperatur konnte eine Umsetzung der Zwischenstufe **86** beobachtet werden. Die flüchtigen Komponenten der rot-braunen Reaktionslösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der rot-braune Feststoff mit Pentan (0.6 mL) versetzt. Nach Abdampfen des Pentans konnte das Produkt **87** als dunkelroter Feststoff in einer Ausbeute von 79% (36.8 mg, 53.5 μmol) erhalten werden.

Charakterisierung des Zwischenprodukts **86**:

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, 268 K, Tol- d_8): $\delta = 25.7$ (s) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 268 K, Tol- d_8): $\delta = 7.02$ (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, *p*-Dipp-CH), 6.90 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, *m*-Dipp-CH), 4.33 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, N-CH-CH), 3.58 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, N-CH-CH), 3.29 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.05 (s, 12H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 1.83 (s, 4H, $(\text{C}_q)_2\text{-CH}_2$), 1.29 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.14 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.09 (s, 12H, 1.41 (s, 6H, N- $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, 268 K, Tol- d_8): $\delta = 171.7$ (Carben- C_q), 151.0 (*o*-Dipp- C_q), 139.5 (*i*-Dipp- C_q), 133.4 (N-CH-CH), 128.2 (*p*-Dipp-CH), 124.4 (*m*-Dipp-CH), 102.5 (N-CH-CH), 68.5 (N- $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$), 57.5 ($(\text{C}_q)_2\text{-CH}_2$), 47.1 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 36.2 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 29.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.9 (N- $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$), 24.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

LIFDI-MS, positiver Modus: ber. für $[\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{N}_4]^+$, $m/z = 672.5468$; gef.: $m/z = 672.5453$.
Hauptsignal: $[\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{N}_4 - 4\text{CH}_3]^+$ $m/z = 616.4839$ für die Reaktionsmischung nach 15 min.

Charakterisierung des Endprodukts **87**:

¹¹B-NMR (160.5 MHz, 343 K, C₆D₆): $\delta = 32.4$ (s), -3.8 ppm.

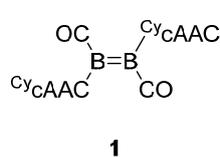
¹H-NMR (500.1 MHz, 343 K, C₆D₆): $\delta = 7.18$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.12 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, *m*-Dipp-CH), 7.09 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, *m*-Dipp-CH), 6.98 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, cAAC-*p*-Dipp-CH), 6.92 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, cAAC-*m*-Dipp-CH), 6.84 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, cAAC-*m*-Dipp-CH), 6.72-6.65 (m, 2H, N-CH-CH, N-CH-CH), 6.64-6.60 (m, 1H, B-CH-CH), 5.46-5.39 (m, 1H, B-CH-CH), 3.38 (br s, 1H, CH(CH₃)₂), 3.15 (br s, 1H, CH(CH₃)₂), 2.52 (br s, 1H, cAAC-CH(CH₃)₂), 2.28 (br s, 1H, cAAC-CH(CH₃)₂), 2.22 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz, (C_q)₂-CH₂), 1.73 (br s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 1.66 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz, (C_q)₂-CH₂), 1.60 (s, 3H, B-C_q(CH₃)₂), 1.41 (s, 2H, cAAC-(C_q)₂-CH₂), 1.34 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.33 (s, 6H, cAAC-C-C_q(CH₃)₂), 1.24 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.12 (br s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 1.10 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, cAAC-CH(CH₃)₂), 1.07 (s, 3H, B-C_q(CH₃)₂), 1.03 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, cAAC-CH(CH₃)₂), 0.86 (s, 3H, cAAC-N-C_q(CH₃)₂), 0.73 (br s, 3H, cAAC-N-C_q(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (343 K, 125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = 179.1$ (Carben-C_q), 169.4 (C_q=N), 148.6 (*o*-Dipp-C_q), 148.3 (*o*-Dipp-C_q), 145.9 (cAAC-*o*-Dipp-C_q), 145.1 (cAAC-*o*-Dipp-C_q), 140.5 (*i*-Dipp-C_q), 132.2 (N-CH-CH), 131.1 (cAAC-*i*-Dipp-C_q), 130.1 (cAAC-*p*-Dipp-CH), 127.5 (N-CH-CH, B-CH-CH), 126.8 (*p*-Dipp-CH), 125.7 (cAAC-*m*-Dipp-CH), 125.4 (cAAC-*m*-Dipp-CH), 124.0 (*m*-Dipp-CH), 123.2 (*m*-Dipp-CH), 111.7 (B-CH-CH), 81.9 (cAAC-N-C_q(CH₃)₂), 60.0 (N-C_q(CH₃)₂), 56.6 ((C_q)₂-CH₂), 56.3 (B-C_q(CH₃)₂), 54.5 (cAAC-C-C_q(CH₃)₂), 50.0 (cAAC-(C_q)₂-CH₂), 34.4 (N-C_q(CH₃)₂), 32.2 (N-C_q(CH₃)₂), 31.2 (B-C_q(CH₃)₂), 31.2 (cAAC-N-C_q(CH₃)₂), 30.2 (cAAC-CH(CH₃)₂), 30.0 (cAAC-CH(CH₃)₂), 29.8 (B-C_q(CH₃)₂), 29.8 (CH(CH₃)₂), 29.2 (CH(CH₃)₂), 27.5 (CH(CH₃)₂), 27.3 (cAAC-N-C_q(CH₃)₂), 24.4 (cAAC-CH(CH₃)₂), 24.3 (cAAC-CH(CH₃)₂), 24.0 (CH(CH₃)₂), 22.8 (CH(CH₃)₂), 22.8 (br s, 2C, cAAC-C-C_q(CH₃)₂) ppm.

LIFDI-MS, positiver Modus: ber. für [C₄₄H₆₆B₂N₄]⁺, $m/z = 672.5468$; gef.: $m/z = 672.5456$.
 Hauptsignal: [C₄₄H₆₆B₂N₄-4CH₃]⁺ $m/z = 616.4839$ für das Endprodukt **87**.

3 Reaktivität des ^{Cy}Diboracumulens (B)

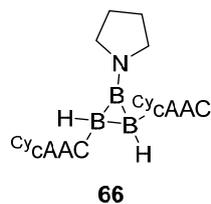
3.1 Umsetzung mit Kohlenstoffmonoxid (1)



$B_2(CyCAAC)_2$ (**B**) (50.0 mg, 65.9 μ mol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und mit 1 Atmosphäre Kohlenstoffmonoxid begast. Die Reaktionsmischung färbte sich instantan orange. Nach 30 min bei Raumtemperatur setzte sich ein gelb-orangefarbener Feststoff ab. Alle flüchtigen Komponenten der Lösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt, der Rückstand mit Pentan versetzt und die Lösung bei Raumtemperatur und unter Schutzgasatmosphäre gelagert, bis das Lösungsmittel verdampft war. Es wurden orangefarbene Kristalle erhalten, die für die Röntgendatenerfassung geeignet sind. Das Produkt **1** konnte quantitativ (99%, 53.7 mg, 65.9 μ mol) als orange-gelber Feststoff erhalten.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, 298 K, C₆D₆): $\delta = -20.1$ (s) ppm.

3.2 Umsetzung mit Pyrrolidinboran (66)

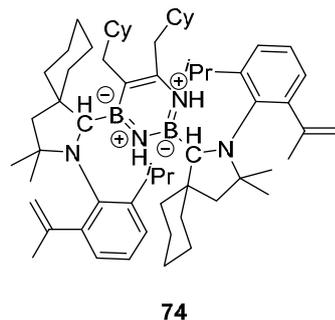


$B_2(CyCAAC)_2$ (**B**) (50.0 mg, 74.3 μ mol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Pyrrolidinboran (8.01 mg, 96.6 μ mol) zugegeben. Nach 1 h bei 80 °C konnte im ¹¹B-NMR-Spektrum die vollständige Umsetzung des Edukts nachgewiesen werden. Die flüchtigen Komponenten der grün-gelben Reaktionslösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der orange-gelbe Feststoff in Pentan (0.6 mL) aufgenommen. Nach Abdampfen des Pentans wurde das Produkt **66** als orangefarbener kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 93% (52.1 mg, 69.0 μ mol) erhalten. Es konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

¹¹B-NMR (298 K, 128.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 73.4$ (br s), -11.0 (d, $^1J_{BH} = 103$ Hz) ppm.

3.3 Umsetzung mit Nitrilen

3.3.1 Umsetzung mit Cyclohexylacetonitril (74)

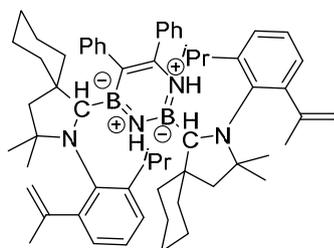


$B_2(CyCAAC)_2$ (**B**) (50.0 mg, 74.3 μ mol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Cyclohexylacetonitril (27.5 mg, 223 μ mol) zugegeben. Es konnte ein instantaner Farbumschlag von Violett nach Rot beobachtet werden. Nach 18 h bei Raumtemperatur konnte im ¹¹B-NMR-Spektrum die

vollständige Umsetzung des Edukts nachgewiesen werden. Die flüchtigen Komponenten der orange-bräunlichen Reaktionslösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan (1 mL) versetzt und extrahiert. Durch Abdampfen des Lösungsmittels (Pentan) bei -30 °C konnten farblose bis gelbe Kristalle sowie ein orangefarbenes Öl erhalten werden. Die Kristalle konnten zur Röntgenkristallstrukturanalyse verwendet werden. Da trotz Waschen der entstandenen Kristalle mit Pentan entstandene Nebenprodukte nicht vom Produkt **74** getrennt werden konnten, konnte keine Vollcharakterisierung in Form eines sauberen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums durchgeführt werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 30.7$ (br s), -4.9 ppm.

3.3.2 Umsetzung mit Benzonitril (78)

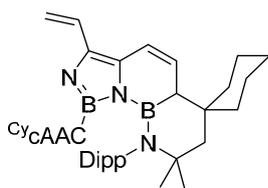


78

$\text{B}_2(\text{CycAAC})_2$ (**B**) (50.0 mg, $74.3 \mu\text{mol}$) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Benzonitril (15.3 mg, $149 \mu\text{mol}$) zugegeben. Innerhalb von 5 min konnte ein Farbumschlag von Violett nach Orange-Rot sowie die vollständige Umsetzung des Edukts im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum beobachtet werden. Die flüchtigen Komponenten der Reaktionslösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan (1 mL) versetzt und extrahiert. Durch Abdampfen des Lösungsmittels (Pentan) bei Raumtemperatur konnten rote Kristalle erhalten werden. Die Kristalle konnten zur Röntgenkristallstrukturanalyse verwendet werden. Da trotz Waschen der entstandenen Kristalle mit Pentan entstandene Nebenprodukte nicht vom Produkt **78** getrennt werden konnten, konnte keine Vollcharakterisierung mittels 2D-NMR-Spektrums durchgeführt werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.7$ (br s), 30.3 (br s) ppm.

3.3.3 Umsetzung mit Acrylnitril (80)



80

$\text{B}_2(\text{CycAAC})_2$ (**B**) (100.0 mg, $149 \mu\text{mol}$) wurde in THF (5 mL) gelöst und eine Lösung aus Acrylnitril (27.6 mg, $520 \mu\text{mol}$) in THF (1 mL) zugegeben. Innerhalb von 5 min konnte ein Farbumschlag von Violett nach Blau beobachtet werden. Im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum konnte die vollständige Umsetzung des Edukts nachgewiesen werden. Die flüchtigen Komponenten der blauen Reaktionslösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Nach Zugabe von Pentan (10 mL) und Filtration

konnte eine blaue Lösung sowie ein roter Feststoff erhalten werden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels (Pentan) bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das Produkt **80** als blauer Feststoff und bei Raumtemperatur (Lösungsmittel: Benzol) als rot-brauner Feststoff in einer Gesamtausbeute von 63% (73.4 mg, 94.2 μmol) erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 42.6$ (br s), 26.4 ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (298K, 500.1 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.25\text{--}7.24$ (m, 2H, *m*-Dipp-CH, *p*-Dipp-CH), 7.07 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, *m*-Dipp-CH), 7.01 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, *p*-Dipp-CH), 6.97 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, *m*-Dipp-CH), 6.92 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, *m*-Dipp-CH), 6.86 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 16.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, CH-CH₂), 6.62* (2 d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, C_q-CH-CH), 5.80* (2 d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, C_q-CH-CH), 5.53 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 16.7$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz, CH-CH₂), 5.00 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz, CH-CH₂), 3.68 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 3.56 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 2.93 (br s, 1H, CyC_q-CH), 2.89 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 2.61 (br m, 1H, Cyclohexyl-CH₂), 2.60 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 2.21 (br d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, Cyclohexyl-CH₂), 2.10 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, C_q-CH₂-C_q), 1.93 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, cAAC-C_q-CH₂-C_q), 1.96–1.80 (m, 3H, Cyclohexyl-CH₂), 1.77–1.48 (m, 7H, Cyclohexyl-CH₂), 1.70 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, C_q-CH₂-C_q), 1.64 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.58 (s, 3H, cAAC-N-C_q(CH₃)₂), 1.52 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, cAAC-C_q-CH₂-C_q), 1.41–1.34 (m, 2H, Cyclohexyl-CH₂), 1.30 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.28–1.22 (m, 6H, Cyclohexyl-CH₂), 1.26 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.21 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.16 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 1.15 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.02 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 0.88 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 0.73 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 0.21 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂) ppm.

*Zwei Dubletts mit je einer Kopplungskonstante von 9.4 Hz für 2 Konformere. Die Cyclohexylprotonen überlagern im Bereich von 1.28 bis 1.22 ppm mit Hexan- sowie Pentanrückständen.

$^{13}\text{C-NMR}$ (298 K, 125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 195.2$ (Carben-C_q)*, 150.1 (*o*-Dipp-C_q), 147.3 (*o*-Dipp-C_q), 146.9₂ (*o*-Dipp-C_q), 146.8₆ (C_q-CHCH₂), 145.5 (*o*-Dipp-C_q), 141.1 (*i*-Dipp-C_q), 140.1 (C_q-(CH)₂), 136.1 (*i*-Dipp-C_q), 130.3 (CH-CH₂), 128.4 (*p*-Dipp-CH), 126.9 (*p*-Dipp-CH), 126.0 (*m*-Dipp-CH), 125.1 (C_q-CH-CH), 125.0 (*m*-Dipp-C_q), 124.7 (*m*-Dipp-CH), 124.0 (*m*-Dipp-CH), 121.3 (C_q-CH-CH), 110.7 (CH-CH₂), 73.7 (N-C_q(CH₃)₂),

59.8 (cAAC-N-C_q(CH₃)₂), 56.8 (cAAC-C_q(CH₃)₂-CH₂-C_q(CH)₃), 56.0 (Cyclohexyl-C_q), 44.2 (C_q(CH₃)₂-CH₂-C_q(CH)₃), 41.0 (Cyclohexyl-CH₂), 39.2 (Cyclohexyl-CH₂), 38.8 (Cyclohexyl-CH₂), 38.2 (CH-(CH)₂), 34.4 (Cyclohexyl-CH₂), 33.9 (cAAC-N-C_q(CH₃)₂), 32.0 (Cyclohexyl-CH₂), 31.9 (cAAC-N-C_q(CH₃)₂), 31.3 (N-C_q(CH₃)₂), 30.2 (Dipp-CH(CH₃)₂), 29.7 (Dipp-CH(CH₃)₂), 28.9 (Dipp-CH(CH₃)₂), 28.8 (N-C_q(CH₃)₂), 28.7 (Dipp-CH(CH₃)₂), 27.8 (Dipp-CH(CH₃)₂), 27.5 (Dipp-CH(CH₃)₂), 26.9 (Cyclohexyl-CH₂), 26.6 (Dipp-CH(CH₃)₂), 25.8 (Dipp-CH(CH₃)₂), 25.5 (Dipp-CH(CH₃)₂), 25.3 (Cyclohexyl-CH₂), 25.2 (Dipp-CH(CH₃)₂), 24.7 (Dipp-CH(CH₃)₂), 23.7 (Cyclohexyl-CH₂), 23.2 (Dipp-CH(CH₃)₂), 22.7₃ (Cyclohexyl-CH₂), 22.1 (Cyclohexyl-CH₂) ppm.

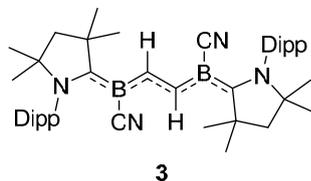
*Das Carben-C_q konnte über das HMBC detektiert werden. Das Carben-Cyclohexyl-C_q konnte dagegen nicht detektiert werden.

LIFDI-MS, positiver Modus: ber. für [C₅₂H₇₆B₂N₄]⁺, m/z = 778.6251; gef.: m/z = 778.6237.
Hauptsignal: [C₅₂H₇₆B₂N₄ -_{Cy}cAAc -H]⁺, m/z = 778.6251.

4 Reaktivität des ^{Me}Dicyanodiborens (C)

4.1 Umsetzung mit Acetylenen und Folgereaktionen

4.1.1 Umsetzung mit Acetylen (3)



$B_2(\text{Me}c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (C) (40.0 mg, 61.9 μmol) wurde in Benzol- d_6 (0.6 mL) gelöst und unter eine Acetylenatmosphäre (1 atm) gebracht. Die violette Reaktionslösung wurde 3 d bei 80 °C erhitzt. Die entstandene Suspension grüner Kristalle mit blauem Überstand wurde unter Argonatmosphäre gebracht. Anschließend wurde die überstehende blaue Lösung abgenommen und mit Hexan überschichtet. Die erhaltenen grünen Kristalle wurden vereint, mit Pentan gewaschen und das Lösemittel im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Das Produkt **3** wurde als grün-goldener kristalliner Feststoff in einer Gesamtausbeute von 63% (26.3 mg, 39.2 μmol) erhalten.

In einem weiteren Ansatz wurde $B_2(\text{Me}c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (C) (500.0 mg, 776 μmol) in einem Dickwandschlenk vorgelegt und in Benzol (7 mL) gelöst. Die dunkelviolette Lösung wurde unter eine Acetylenatmosphäre (1 atm) gebracht und 3 d bei 80 °C erhitzt. Die flüchtigen Komponenten der entstandenen blauen Lösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der dunkelblaue Feststoff mit Pentan (10 mL) gewaschen. Das Produkt **3** wurde in zufriedenstellender Reinheit (etwa 95%) als dunkelblauer Feststoff in einer Ausbeute von 84% (436 mg, 650 μmol) erhalten.

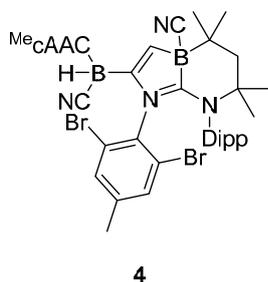
¹¹B-NMR (160.5 MHz, 298 K, C_6D_6): δ = 15.2 (s) ppm.

¹H-NMR (500.1 MHz, 298 K, C_6D_6): δ = 7.66 (br s, 2H, BCH), 7.45 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.23 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, *m*-Dipp-CH), 2.67 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.70 (s, 12H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 1.45 (s, 4H, CH_2), 1.39 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.12 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.84 (s, 12H, N- $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, 298 K, C_6D_6): δ = 202.6 (Carben- C_q), 163.3 (BCH), 145.6 (*o*-Dipp- C_q), 133.8 (*i*-Dipp- C_q), 131.0 (*p*-Dipp-CH), 126.2 (*m*-Dipp-CH), 73.6 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$), 53.7 (CH_2), 50.1 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 31.6 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 29.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.6 (N- $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$), 26.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{N}_4$ (670.64 g/mol): C 78.80, H 9.62, N 8.35; gef.: C 78.19, H 9.62, N 8.19.

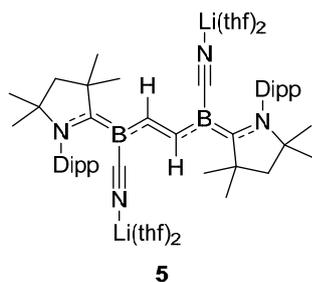
4.1.2 Umsetzung des Acetyleninsertionsprodukts (3) mit 2-Azido-1,3-dibromo-5-methylbenzol (4)



Das Acetyleninsertionsprodukt **3** (15.0 mg, 22.4 μmol) wurde in Benzol- d_6 (0.6 mL) gelöst und 2-Azido-1,3-dibromo-5-methylbenzol (6.20 mg, 22.4 μmol) zugegeben, woraufhin eine grünlich türkise Reaktionslösung entstand. Nach dem Erhitzen der Reaktionslösung über eine Dauer von 16 h bei 60 °C sowie nach einer weiteren Zugabe von 2-Azido-1,3-dibromo-5-methylbenzol (6.20 mg, 22.4 μmol) und erneutem Erhitzen über eine Dauer von 16 h bei 60 °C wurden die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Nach Aufnahme des braun-grünen Feststoffes in Pentan (1 mL) konnte mittels Filtration eine braune Lösung sowie ein grüner Feststoff erhalten werden. Der Feststoff wurde in Benzol aufgenommen und beide Lösungen zur Kristallisation bei Raumtemperatur stehen gelassen. Aufgrund einer unvollständigen Reaktion konnten zwar Einkristalle von **4**, jedoch nicht genügend saubere Substanz für eine vollständige Charakterisierung isoliert werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, 298 K, Pentan): $\delta = 15.2$ (s), -19.5 (s), -21.0 (s), -22.1 (s), -27.5 (d, $^1J_{\text{BH}} = 95.3$ Hz) ppm.

4.1.3 Reduktion des Acetyleninsertionsprodukts (3) mit Lithium (5)



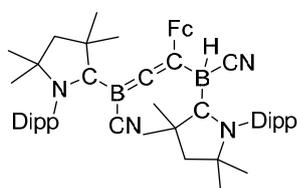
Das Acetyleninsertionsprodukt **3** (25.0 mg, 37.3 μmol) wurde in THF (0.6 mL) gelöst und ein Überschuss an Lithiumsand zugegeben. Durch die Behandlung der blauen Lösung im Ultraschallbad für 10 min kam es zu einem Farbwechsel der Reaktionslösung von Blau nach Rot. Das überschüssige Lithium wurde mittels Filtration entfernt und ein Kristallisationsansatz der roten THF-Lösung mit Hexan bei Raumtemperatur gelagert. Durch die Diffusion von Hexan in die THF-Lösung konnten rote Einkristalle von **5** erhalten werden. Mittels direkter NMR-spektroskopischer Analyse der Reaktionslösung konnte die Verbindung 2D-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die Reaktion verläuft quantitativ (ermittelt *via* NMR-Spektroskopie).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, 298 K, THF- d_6): $\delta = 2.91$ (s) ppm.

¹H-NMR (500.1 MHz, 298 K, THF-*d*₈): δ = 6.89–6.84 (m, 6H, Dipp-CH), 6.34 (s, 2H, BCH), 3.50 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.74 (s, 4H, CH₂), 1.46 (s, 12H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 1.27 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.13 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.07 (s, 12H, N-C_q(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (298 K, 125.8 MHz, C₆D₆): δ = 160.8 (Carben-C_q), 140.2 (BCH), 151.6 (*o*-Dipp-C_q), 144.1 (*i*-Dipp-C_q), 124.4 (*p*-Dipp-CH), 123.5 (*m*-Dipp-CH), 62.3 (C_q(CH₃)₂), 62.1 (CH₂), 45.0 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 34.0 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 29.7 (N-C_q(CH₃)₂), 28.2 (CH(CH₃)₂), 25.6 (CH(CH₃)₂), 25.5 (CH(CH₃)₂) ppm.

4.1.4 Umsetzung mit Ferrocenylacetylen (6)



6

B₂(^{Mec}AAc)₂(CN)₂ (**C**) (75.0 mg, 116 μ mol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Ferrocenylacetylen (24.3 mg, 116 μ mol) zugegeben. Die violette Reaktionslösung wurde 22 h bei 80 °C erhitzt, wobei es zu einem Farbwechsel nach Orange-Braun kam.

Die flüchtigen Komponenten der Reaktionslösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und das Rohprodukt mit Pentan (3 mL) gewaschen. Nach Kristallisation aus Benzol/Hexan konnte das Produkt **6** als rot-brauner Feststoff in einer Ausbeute von 61% (60.7 mg, 71.0 μ mol) erhalten werden.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = -1.2 (s), -25.6 (br d, $^2J_{\text{BH}} = 91.7$ Hz) ppm.

¹H-NMR (400.1 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 7.31 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.19 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, *m*-Dipp-CH), 7.12₄ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, *m*-Dipp-CH), 7.11₉ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.06 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, *m*-Dipp-CH), 6.97 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, *m*-Dipp-CH), 4.53 (s, 1H, C₅H₅), 4.50 (s, 4H, C₅H₅), 4.37–4.33 (m, 1H, C₅H₄), 4.11–4.08 (m, 1H, C₅H₄), 3.96–3.92 (m, 1H, C₅H₄), 3.24–3.19 (m, 1H, C₅H₄), 2.97 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, CH(CH₃)₂), 2.88 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 2.83 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH(CH₃)₂), 2.58 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, CH(CH₃)₂), 2.08 (s, 3H, C-C_q(CH₃)₂), 2.07 (s, 3H, C-C_q(CH₃)₂), 1.97 (s, 3H, C-C_q(CH₃)₂), 1.85 (s, 3H, C-C_q(CH₃)₂), 1.75 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz, CH₂), 1.64 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.62₄ (s, 2H, CH₂), 1.61₉ (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.58 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.46 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz, CH₂), 1.25 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.17 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.12 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 1.09 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.06₄ (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, CH(CH₃)₂),

1.05₈ (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, CH(CH₃)₂), 0.99 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 0.98 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 0.76 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (298 K, 100.7 MHz, C₆D₆): $\delta = 230.9$ (Carben-C_q)*, 213.0 (Carben-C_q)*, 147.3 (*o*-Dipp-C_q), 147.1 (*o*-Dipp-C_q), 146.6 (*o*-Dipp-C_q), 145.0 (*o*-Dipp-C_q), 134.3 (*i*-Dipp-C_q), 133.6 (*i*-Dipp-C_q), 130.5 (*p*-Dipp-CH), 129.8 (*p*-Dipp-CH), 127.2 (*m*-Dipp-CH), 125.7 (*m*-Dipp-CH), 125.3 (*m*-Dipp-CH), 125.2 (*m*-Dipp-CH), 91.0 (C₅H₄-C_q), 78.6 (N-C_q(CH₃)₂), 74.2 (N-C_q(CH₃)₂), 70.2 (C₅H₄-CH), 69.5₀ (C₅H₅-CH), 69.4₆ (C₅H₄-CH), 68.4 (C₅H₅-CH), 67.4 (C₅H₅-CH), 67.3 (C₅H₅-CH), 53.6 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 53.2 (CH₂), 51.4 (CH₂), 51.3 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 34.9 (C-C_q(CH₃)₂), 33.9 (C-C_q(CH₃)₂), 31.4 (N-C_q(CH₃)₂), 30.7 (C-C_q(CH₃)₂), 29.4 (CH(CH₃)₂), 29.3 (CH(CH₃)₂), 29.0₂ (N-C_q(CH₃)₂), 28.9₇ (CH(CH₃)₂), 28.7 (N-C_q(CH₃)₂), 27.3 (C-C_q(CH₃)₂), 27.2 (CH(CH₃)₂), 26.9 (N-C_q(CH₃)₂), 26.2 (CH(CH₃)₂), 26.0 (CH(CH₃)₂), 25.8 (CH(CH₃)₂), 25.3₈ (CH(CH₃)₂), 25.3₆ (CH(CH₃)₂), 24.8 (CH(CH₃)₂), 24.6 (CH(CH₃)₂) ppm.

*detektiert *via* HMBC. Die allenischen Kohlenstoffatome sowie die Nitrilkohlenstoffatome und das BH konnten nicht detektiert werden. Letzteres konnte im ¹¹B-NMR-Spektrum als Dublett nachgewiesen werden. Zwischen den cAAC-Liganden konnte nicht unterschieden werden.

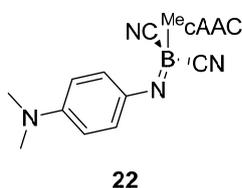
LIFDI-MS, positiver Modus: ber. für [C₅₄H₇₂B₂N₄Fe]⁺, $m/z = 854.5287$; gef.: $m/z = 854.5273$.

Die in *Kapitel III.1.4* beschriebenen weiteren Acetylenverbindungen wurden analog dem Ferrocenylacetylen eingesetzt.

4.2 Umsetzung mit Aziden und Aminen

4.2.1 Umsetzung mit Aziden

4.2.1.1 Umsetzung mit 4-Azido-*N,N*-dimethylanilin (**21** und **22**)



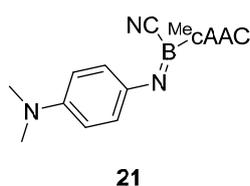
a) $B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (50.0 mg, 77.6 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und 4-Azido-*N,N*-dimethylanilin (12.6 mg, 77.6 μmol) zugegeben. Die Lösung färbte sich innerhalb von 5 min bei Raumtemperatur intensiv violett, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass sich in der Reaktionsmischung mehrere Borspezies gebildet haben. Nach 18 h bei Raumtemperatur konnte eine vollständige Umsetzung des Edukts beobachtet werden. Durch das Abnehmen der violetten Lösung konnten violette Kristalle entnommen werden. Anschließend wurden die Kristalle mit wenig Hexan (ca. 2 mL) gewaschen und daraufhin die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Das Produkt **21** konnte als violetter kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 83% (29.4 mg, 64.6 μmol) isoliert werden. Die zuvor erhaltenen Kristalle von **21** konnten für die Erfassung von Röntgendaten verwendet werden.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 13.9$ (s) ppm.

^1H -NMR (500.1 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 7.36$ (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, *o*- $\text{NMe}_2\text{Ph-CH}$), 7.27 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.09 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, *m*-Dipp-CH), 6.70 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, *m*- $\text{NMe}_2\text{Ph-CH}$), 2.60 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.51 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.81 (s, 6H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 1.34 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.47 (s, 2H, CH_2), 1.09 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.86 (s, 6H, $\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 210.2$ (Carben- C_q)*, 147.3 (BNC_q), 147.1 ($\text{NMe}_2\text{-C}_q$), 145.3 (*o*-Dipp- C_q), 133.2 (*i*-Dipp- C_q), 130.3 (*p*-Dipp-CH), 125.3 (*m*-Dipp-CH), 123.4 (*o*- $\text{NMe}_2\text{Ph-CH}$), 114.2 (*m*- $\text{NMe}_2\text{Ph-CH}$), 77.8 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 52.2 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 51.7 (CH_2), 41.1 ($\text{NMe}_2\text{Ph-N}(\text{CH}_3)_2$), 30.4 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 29.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.3 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 25.8 (s, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

*Das Carben C-Atom wurde durch 2D-NMR-Spektroskopie im HMBC ermittelt.

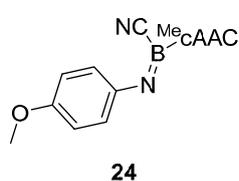


b) $B_2(\text{MeC(AAC)})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (40.0 mg, 62.1 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und zwei Äquivalente 4-Azido-*N,N*-dimethylanilin (20.1 mg, 124 μmol) zugegeben. Die Lösung färbte sich innerhalb von 5 min bei Raumtemperatur intensiv violett, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass sich in der Reaktionsmischung mehrere Borspezies (dieselben wie bei **a**) gebildet haben. Nach 2 h bei Raumtemperatur wurden die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Das Produktgemisch wurde daraufhin mit Pentan (0.6 mL) versetzt. Durch Abdampfenlassen der flüchtigen Komponenten konnten rote Kristalle sowie violette Kristalle erhalten werden. Diese konnten für die Erfassung von Röntgendaten verwendet werden. Bei den violetten Kristallen handelte es sich um **21**, bei den roten Kristallen um **22**. Da es sich bei dem Produkt um ein Zwischenprodukt handelt, welches zu **21** reagiert, konnte außer der Molekülstruktur keine weitere Charakterisierung durchgeführt werden.

Von einer Reaktionslösung mit einer Reaktionsdauer von etwa 30 min wurde ein HRMS-Spektrum aufgenommen:

LIFDI-MS, positiver Modus: ber. für $[\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{BN}_5]^+$, $m/z = 483.3528$; gef.: $m/z = 483.3524$ (100%). Außerdem gefunden: $[\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{BN}_5\text{-CN}]^+$, $m/z = 457.3494$ (15%); $[\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{BN}_2]^+$, $m/z = 322.2571$ (10%); $[\text{cAAC-BH: C}_{20}\text{H}_{32}\text{BN}]^+$, $m/z = 297.2322$ (Spuren); $[\text{cAAC: C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}]^+$, $m/z = 286.2524$ (100%).

4.2.1.2 Umsetzung mit 1-Azido-4-methoxybenzol (**24**)

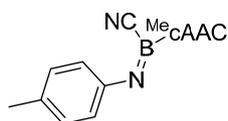


$B_2(\text{MeC(AAC)})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (40.0 mg, 62.1 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und 1-Azido-4-methoxybenzol (9.26 mg, 62.1 μmol) zugegeben. Die Lösung färbte sich innerhalb von 5 min bei Raumtemperatur rot, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass sich in der Reaktionsmischung mehrere Borspezies gebildet haben. Nach 17 h bei Raumtemperatur konnte eine vollständige Umsetzung des Edukts beobachtet werden. Die flüchtigen Komponenten wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und das Rohprodukt mit Hexan in Benzol (3 x 2 mL) und anschließend in Benzol (2 mL) gelöst. Durch Abdampfen des Lösungsmittels (Benzol) bei Raumtemperatur konnte das Produkt **24** als roter

kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 79% (21.6 mg, 48.7 μmol) erhalten werden. Die erhaltenen Kristalle von **24** zur Erfassung von Röntgendaten verwendet werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 15.1$ (s) ppm.

4.2.1.3 Umsetzung mit Tolylazid (**25**)



25

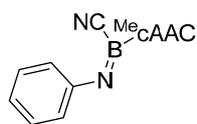
$\text{B}_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (55.0 mg, 85.3 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Tolylazid (12.5 mg, 93.9 μmol) zugegeben. Die Lösung färbte sich innerhalb von 5 min bei Raumtemperatur rot-violett, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Mittels $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass sich in der Reaktionsmischung mehrere Borspezies gebildet haben. Nach 17 h bei Raumtemperatur konnte eine vollständige Umsetzung des Edukts beobachtet werden. Die flüchtigen Komponenten wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und das Rohprodukt mit Hexan in Benzol (3 x 2 mL) und anschließend in Benzol (2 mL) gelöst. Durch Abdampfen des Lösungsmittels (Benzol) bei Raumtemperatur konnte das Produkt **25** als rot-violetter kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 82% (29.8 mg, 69.7 μmol) erhalten werden. Die erhaltenen Kristalle von **25** konnten zur Erfassung von Röntgendaten verwendet werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 14.7$ (s) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 7.22$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.10 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, *m*-Tol-CH), 7.05 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, *m*-Dipp-CH), 7.00 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, *o*-Tol-CH), 2.54 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.18 (s, 3H, *p*-Tol- CH_3), 1.72 (s, 6H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 1.42 (s, 2H, CH_2), 1.35 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.07 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.83 (s, 6H, $\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 211.2$ (Carben- C_q)*, 154.7 (*p*-Tol- C_q), 145.1 (*o*-Dipp- C_q), 132.4 (*i*-Dipp- C_q), 130.7 (*p*-Dipp-CH), 129.5 (*m*-Tol-CH), 125.6 (*m*-Dipp-CH), 120.0 (*o*-Tol-CH), 78.8 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 52.5 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 51.3 (CH_2), 30.1 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 29.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.2 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 25.8 (s, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.0 (*p*-Tol- CH_3) ppm.

*detektiert *via* HMBC. Das *ipso*-Tol- C_q konnte nicht eindeutig zugeordnet werden.

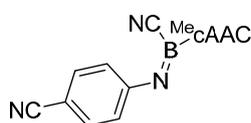
4.2.1.4 Umsetzung mit Phenylazid (**26**)**26**

$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (30.0 mg, 45.6 μmol) wurde in Benzol- d_6 (0.6 mL) gelöst und ein Überschuss an Phenylazid zugegeben. Die Lösung färbte sich innerhalb von 10 min bei Raumtemperatur rot, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Nach 6 h bei Raumtemperatur wurden die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der weinrote Feststoff mit Pentan (3 x 2 mL) gewaschen. Durch Abdampfen einer Lösung des Rohprodukts in Benzol konnte das Produkt **26** als kristalliner weinroter Feststoff in einer Ausbeute von 89% (17.1 mg, 41.4 μmol) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.6 MHz, 298 K, C_6D_6): δ = 7.29 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, *m*-Ph-CH), 7.21 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.03 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, *m*-Dipp-CH), 6.98 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, *o*-Ph-CH), 6.86 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, *p*-Ph-CH), 2.53 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.69 (s, 6H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 1.41 (s, 2H, CH₂), 1.34 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.06 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH(CH₃)₂), 0.82 (s, 6H, N-C_q(CH₃)₂) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, 298 K, C_6D_6): δ = 14.6 (s) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.7 MHz, 298 K, C_6D_6): δ = 211.9 (Carben-C_q), 157.4 (*i*-Ph-C_q), 145.1 (*o*-Dipp-C_q), 132.3 (*i*-Dipp-C_q), 130.8 (*p*-Dipp-CH), 128.8 (*m*-Ph-CH), 125.5 (*m*-Dipp-CH), 120.3 (*p*-Ph-CH), 119.4 (*o*-Ph-CH), 79.1 (N-C_q(CH₃)₂), 52.6 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 51.1 (CH₂), 30.0 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 29.7 (CH(CH₃)₂), 28.2 (N-C_q(CH₃)₂), 25.8 (s, 2H, CH(CH₃)₂), 24.2 (CH(CH₃)₂) ppm.

4.2.1.5 Umsetzung mit 4-Cyanophenylazid (**27**)**27**

$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (50.0 mg, 77.6 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und 4-Cyanophenylazid (16.8 mg, 116 μmol) zugegeben. Die Lösung färbte sich innerhalb von 5 min bei Raumtemperatur rot, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Mittels $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass sich in der Reaktionsmischung mehrere Borspezies gebildet haben. Nach 17 h bei Raumtemperatur konnte eine vollständige Umsetzung des Edukts beobachtet werden. Die flüchtigen Komponenten wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und das Rohprodukt mit Hexan in Benzol (3 x 2 mL) und anschließend in Dichlormethan (2 mL) gelöst. Durch Abdampfen des

Lösungsmittels (Benzol) bei Raumtemperatur konnte das Produkt **27** als roter kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 64% (21.6 mg, 49.3 μmol) erhalten werden. Die erhaltenen Kristalle von **27** konnten zur Erfassung von Röntgendaten verwendet werden.

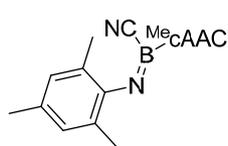
^{11}B -NMR (128.4 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 13.8$ (s) ppm.

^1H -NMR (400.3 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 7.20$ (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, *m*-Ar-CH), 7.17 (1H, *p*-Dipp-CH)*, 7.00 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, *m*-Dipp-CH), 6.46 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, *o*-Ar-CH), 2.43 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.54 (s, 6H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 1.39 (s, 2H, CH_2), 1.27 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.05 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.80 (s, 6H, $\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$) ppm.

*detektiert *via* HSQC – das *p*-Dipp-CH überlagert mit dem Lösungsmittelsignal.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 161.3$ (*p*-Ar- C_q), 144.9 (*o*-Dipp- C_q), 133.0 (*m*-Ar-CH), 131.7 (*i*-Dipp- C_q), 131.1 (*p*-Dipp-CH), 125.6 (*m*-Dipp-CH), 120.0 (*p*-Ar-CN), 118.6 (*o*-Ar-CH), 101.9 (*i*-Ar- C_q), 80.0 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 52.5 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 50.7 (CH_2), 29.7 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 29.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.1 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 25.7 (s, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

4.2.1.6 Umsetzung mit Mesitylazid (**28**)



28

$\text{B}_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (40.0 mg, 62.1 μmol) wurde in Benzol- d_6 (0.6 mL) gelöst und Mesitylazid (20.0 mg, 124 μmol) zugegeben. Die Lösung färbte sich nach 10 min bei Raumtemperatur braun-violett, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Nach weiteren 10 min

bei Raumtemperatur färbte sich die Lösung braun. Mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass sich in der Reaktionsmischung mehrere Borspezies gebildet haben. Nach 1 d bei Raumtemperatur konnte ein Farbumschlag nach grünlich Braun beobachtet werden. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde der erhaltene rot-braune viskose Feststoff in Pentan aufgenommen, was in einer Suspension resultierte. Mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass in der überstehenden grün-braunen Lösung lediglich das Nebenprodukt vorlag. Daraufhin wurde der braun-violette Feststoff abfiltriert, mit Pentan (3 x 2 mL) gewaschen und in Benzol (3 mL) gelöst. Durch Abdampfen des Lösungsmittels konnten violette Kristalle, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten

werden. Das Produkt **28** konnte als kristalliner violetter Feststoff in einer Ausbeute von 81% (29.4 mg, 50.3 μmol) erhalten werden.

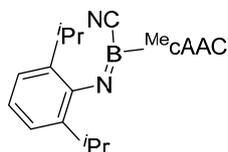
Durch das Verwenden von lediglich einem Äquivalent Mesitylazid konnte dasselbe Produkt erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 7.19$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.01 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, *m*-Dipp-CH), 7.00 (s, 2H, *m*-Mes-CH), 2.56 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.31 (s, 3H, *p*-Mes- $\text{C}_{\text{q}3}$), 2.17 (s, 6H, *o*-Mes- CH_3), 1.74 (s, 6H, $\text{C}_{\text{q}}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 1.47 (s, 2H, CH_2), 1.36 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.06 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.84 (s, 6H, $\text{N-C}_{\text{q}}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 15.5$ (s) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 212.2$ (Carben- C_{q}), 153.6 (*i*-Mes- C_{q}), 145.2 (*o*-Dipp- C_{q}), 132.2 (*i*-Dipp- C_{q}), 131.0 (*p*-Dipp-CH), 128.8 (*m*-Mes-CH), 126.2 (*p*-Mes- C_{q}), 125.6 (*m*-Dipp-CH), 121.3 (*o*-Mes- C_{q}), 79.2 ($\text{N-C}_{\text{q}}(\text{CH}_3)_2$), 52.8 ($\text{C}_{\text{q}}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 51.3 (CH_2), 30.4 ($\text{C}_{\text{q}}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 29.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.3 ($\text{N-C}_{\text{q}}(\text{CH}_3)_2$), 25.9 (s, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.1 (*p*-Mes- CH_3), 19.7 (*o*-Mes- CH_3) ppm.

4.2.1.7 Umsetzung mit Diisopropylphenylazid (**29**)



29

$\text{B}_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (50.0 mg, 77.6 μmol) wurde in Benzol- d_6 (0.6 mL) gelöst und Diisopropylphenylazid (31.5 mg, 155 μmol) zugegeben. Die Lösung färbte sich nach 10 min bei Raumtemperatur braun-violett, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Nach

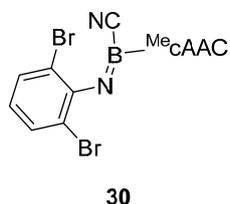
weiteren 10 min bei Raumtemperatur färbte sich die Lösung braun. Nach 1 d bei Raumtemperatur konnte ein Farbumschlag nach grünlich Braun beobachtet werden. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde der erhaltene braune viskose Feststoff in Pentan aufgenommen, was in einer Suspension resultierte. Daraufhin wurde der braun-violette Feststoff abfiltriert, mit Pentan (3 x 2 mL) gewaschen und in Benzol (6 mL) gelöst. Durch Abdampfen des Lösemittels konnten violette Kristalle (als Plättchen nahezu farblos), welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden. Da das Produkt im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum noch eine Verunreinigung zeigte, wurde es mithilfe von Diffusion aus Hexan in THF umkristallisiert. Das Produkt **29** konnte als kristalliner violetter Feststoff in einer Ausbeute von 86% (33.2 mg, 66.7 μmol) erhalten werden.

¹¹B-NMR (128.5 MHz, 298 K, THF-*d*₈): δ = 14.4 (s) ppm.

¹H-NMR (400.6 MHz, 298 K, THF-*d*₈): δ = 7.45 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 7.8 Hz, *p*-Dipp-CH), 7.33 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, *m*-Dipp-CH), 6.77 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, cAAC-*m*-Dipp-CH), 6.46 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, cAAC-*p*-Dipp-CH), 2.84 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 2.62 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, cAAC-CH(CH₃)₂), 2.32 (s, 2H, CH₂), 1.88 (s, 6H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 1.53 (s, 6H, N-C_q(CH₃)₂), 1.34 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, cAAC-CH(CH₃)₂), 1.29 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, cAAC-CH(CH₃)₂), 0.94 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, cAAC-CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (100.7 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 213.1 (Carben-C_q), 152.9 (cAAC-*o*-Dipp-C_q), 145.9 (*o*-Dipp-C_q), 133.0 (*i*-Dipp-C_q), 132.5 (cAAC-*i*-Dipp-C_q), 131.1 (*p*-Dipp-CH), 126.1 (*m*-Dipp-CH), 122.1 (cAAC-*m*-Dipp-CH), 118.1 (cAAC-*p*-Dipp-CH), 81.0 (N-C_q(CH₃)₂), 53.4 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 51.6 (CH₂), 30.2 (CH(CH₃)₂), 29.7 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 28.9 (N-C_q(CH₃)₂), 27.6 (cAAC-CH(CH₃)₂), 26.1 (s, 2H, cAAC-CH(CH₃)₂), 24.7 (cAAC-CH(CH₃)₂), 24.3 (CH(CH₃)₂) ppm.

4.2.1.8 Umsetzung mit 2-Azido-1,3-dibromo-5-methylbenzol (**30**)



B₂(Me_cAAc)₂(CN)₂ (**C**) (40.0 mg, 62.1 μmol) wurde in Benzol gelöst (0.6 mL) und 2-Azido-1,3-dibromo-5-methylbenzol (36.1 mg, 124 μmol) zugegeben. Die Lösung färbte sich innerhalb von 5 min bei Raumtemperatur rot-braun, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie konnte festgestellt

werden, dass sich in der Reaktionsmischung mehrere Borspezies gebildet haben. Nach 2 h konnten durch Abnehmen der rot-braunen Lösung rote Kristalle entnommen werden. Anschließend wurden die Kristalle mit wenig Pentan (ca. 2 mL) gewaschen und daraufhin die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt. Das Produkt **30** konnte als roter kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 86% (31.1 mg, 53.1 μmol) isoliert werden. Die zuvor erhaltenen Kristalle von **30** konnten für die Erfassung von Röntgendaten verwendet werden.

Durch das Verwenden von lediglich einem Äquivalent 2-Azido-1,3-dibromobenzol konnte das gleiche Produkt erhalten werden.

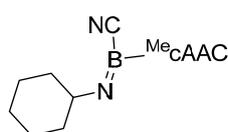
¹¹B-NMR (128.4 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 16.2 (s) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 7.27$ (d, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, *m*-HalAr-CH), 7.19 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.04 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, *m*-Dipp-CH), 2.58 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.83 (s, 6H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 1.77 (dd, 3H, $^4J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, *p*-HalAr- CH_3), 1.48 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.46 (s, 2H, CH_2), 1.07 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.83 (s, 6H, $\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 211.7$ (Carben- C_q), 152.1 (*i*-HalAr- C_q), 145.2 (*o*-Dipp- C_q), 132.3 (*m*-HalAr-CH), 131.7 (*i*-Dipp- C_q), 131.3 (*p*-Dipp-CH), 128.9 (*o*-HalAr- C_q), 125.8 (*m*-Dipp-CH), 111.9 (*o*-HalAr- C_q), 79.8 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 53.2 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 51.2 (CH_2), 30.4 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 29.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.3 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 26.3 (s, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19.7 (*p*-HalAr- CH_3) ppm.

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{BBr}_2\text{N}_3$ (583.14 g/mol): C 57.47, H 6.20, N 7.18; gef.: C 57.88, H 6.35, N 7.09.

4.2.1.9 Umsetzung mit Cyclohexylazid (**32**)



32

$\text{B}_2(\text{MeCAAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (40.0 mg, 62.1 μmol) wurde in Benzol- d_6 (0.6 mL) gelöst und Cyclohexylazid (7.77 mg, 62.1 μmol) zugegeben. Die Lösung färbte sich innerhalb von 10 min bei Raumtemperatur braun, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Nach 1 d bei Raumtemperatur wurden die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der braune Feststoff mit Pentan (0.6 mL) versetzt. Der pentanunlösliche gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und anschließend in Benzol (1 mL) gelöst. Das Rohprodukt wurde mithilfe von Diffusion von Hexan in die Benzollösung umkristallisiert. Das Produkt **32** konnte als orangefarbener kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 79% (20.6 mg, 49.0 μmol) erhalten werden.

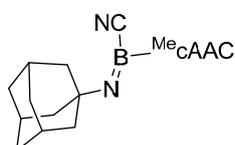
$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 17.1$ (s) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 7.27$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.08 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, *m*-Dipp-CH), 4.39–4.31 (m, 1H, Cyclohexyl-CH), 2.58 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.03–1.96 (m, 2H, Cyclohexyl- CH_2), 1.92–1.86 (m, 2H, Cyclohexyl- CH_2), 1.87 (s, 6H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 1.71–1.52 (m, 6H, Cyclohexyl- CH_2), 1.48 (s, 2H, CH_2), 1.40 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.07 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.85 (s, 6H, $\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (298 K, 125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 212.6$ (Carben- C_q), 145.4 (*o*-Dipp- C_q), 132.2 (*i*-Dipp- C_q), 131.1 (*p*-Dipp-CH), 125.6 (*m*-Dipp-CH), 77.9 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 64.6 (Cyclohexyl-CH), 53.1 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 51.8 (CH_2), 38.4 (Cyclohexyl- CH_2), 31.8 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 29.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.3 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 27.1 (Cyclohexyl- CH_2), 25.8 (s, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.3 (s, 1C, Cyclohexyl- CH_2), 24.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

Das Nitril C-Atom konnte in keinem Spektrum ermittelt werden. Zwischen den *ortho*-, *meta*- und *para*-Positionen der Kohlenstoffatome sowie der Wasserstoffatome des Cyclohexylrest konnte nicht unterschieden werden.

4.2.1.10 Umsetzung mit Adamantylazid (**33**)



33

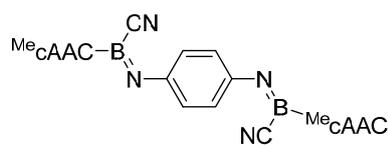
$\text{B}_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (43.6 mg, 67.6 μmol) wurde in Benzol (3 mL) gelöst und Adamantylazid (12.0 mg, 67.6 μmol) zugegeben. Die Lösung färbte sich innerhalb von 10 min bei Raumtemperatur braun, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Nach 1 d bei

Raumtemperatur wurde die Lösung durch Abdampfen auf ca. 0.5 mL eingengt und ein Diffusionsansatz (Lösungsmittel: Hexan in Benzol) angesetzt. Die überstehende Lösung wurde abgenommen und die erhaltenen orangefarbenen Kristalle mit Pentan (2 mL) gewaschen. Das Produkt **33** konnte als orangefarbener kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 82% (26.2 mg, 55.5 μmol) erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 12.6$ (s) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 7.47$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.28 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, *m*-Dipp-CH), 2.71 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.12 (s, 2H, $\text{C}_q)_2\text{-CH}_2$), 2.00–1.92 (br m, 3H, Adamantyl-CH, Adamantyl- CH_2), 1.86 (s, 6H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 1.77–1.67 (br m, 6H, Adamantyl-CH, Adamantyl- CH_2), 1.67–1.57 (br m, 6H, Adamantyl-CH, Adamantyl- CH_2), 1.41 (s, 6H, $\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 1.31 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.27 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (298 K, 125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 212.0$ (Carben- C_q), 145.7 (*o*-Dipp- C_q), 132.6 (*i*-Dipp- C_q), 130.7 (*p*-Dipp-CH), 125.5 (*m*-Dipp-CH), 78.7 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 56.5 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 52.5 ($\text{C}_q)_2\text{-CH}_2$), 46.5 (Adamantyl-CH, Adamantyl- CH_2), 37.5 (Adamantyl-CH, Adamantyl- CH_2), 31.9 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 31.0 (Adamantyl-CH, Adamantyl- CH_2), 29.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.9 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 26.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

4.2.1.11 Umsetzung mit 1,4-Diazidobenzol (**34**)**34**

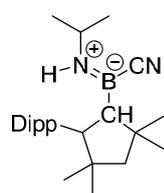
$B_2(\text{MeC(AAC)})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (40.0 mg, 62.1 μmol) wurde in Benzol- d_6 (0.6 mL) gelöst und 1,4-Diazidobenzol (9.94 mg, 62.1 μmol) zugegeben. Die Lösung färbte sich innerhalb von 5 min bei Raumtemperatur rot-violett, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Nach 1 d bei Raumtemperatur wurden die flüchtigen Komponenten der braunen Lösung im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der braune Feststoff mit Benzol (0.6 mL) versetzt. Der pentanunlösliche blau-violette Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan (3 x 1 mL) und Benzol (3 x 1 mL) gewaschen und anschließend in Dichlormethan (1 mL) gelöst. Durch Abdampfen des Lösungsmittels (Dichlormethan) bei Raumtemperatur konnte das Produkt **34** in einer Ausbeute von 62% (30.0 mg, 38.5 μmol) als blau-violetter, kristalliner Feststoff erhalten werden. Die entstandenen Kristalle konnten zur Erfassung von Röntgendaten verwendet werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): $\delta = 14.1$ (s) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400.6 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): $\delta = 7.48$ (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.29 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, *m*-Dipp-CH), 6.40 (s, 4H, CH- $\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_4)$), 2.70 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH(CH $_3$) $_2$), 2.19 (s, 4H, CH $_2$), 1.86 (s, 12H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 1.43 (s, 12H, N- $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH(CH $_3$) $_2$), 1.27 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH(CH $_3$) $_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.7 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): $\delta = 209.6$ (Carben- C_q), 150.8 ($\text{C}_q\text{-N}_2(\text{C}_6\text{H}_4)$), 145.5 (*o*-Dipp- C_q), 132.7 (*i*-Dipp- C_q), 130.6 (*p*-Dipp-CH), 125.5 (*m*-Dipp-CH), 120.4 (CH- $\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_4)$), 79.5 (N- $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$), 53.0 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 52.2 ($(\text{C}_q)_2\text{-CH}_2$), 30.6 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 29.8 (CH(CH $_3$) $_2$), 29.0 (N- $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$), 25.8 (CH(CH $_3$) $_2$), 24.4 (CH(CH $_3$) $_2$) ppm.

4.2.2 Umsetzung mit Aminen

4.2.2.1 Umsetzung mit *iso*Propylamin (**35**)**35**

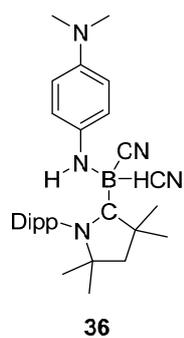
$B_2(\text{MeC(AAC)})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (100.0 mg, 155 μmol) wurde in Benzol (6 mL) gelöst und *iso*Propylamin (27.5 mg, $\rho = 0.69$ g/mL, 465 μmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 h bei 80 °C gerührt. Hierbei kam es zu einem Farbwechsel der Reaktionslösung von Dunkelviolett nach Orange-Rot. Die flüchtigen Komponenten der Reaktionslösung wurden im Feinvakuum

($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der orange-braune Feststoff zur Aufreinigung bei $111\text{ }^\circ\text{C}$ im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) sublimiert. Der erhaltene hellgelbe Feststoff wurde in Pentan (2 mL) aufgenommen und zur Kristallisation bei Raumtemperatur stehengelassen. Durch Abdampfen des Lösungsmittels (Pentan) bei Raumtemperatur konnten Einkristalle erhalten werden, die zur Erfassung von Röntgendaten geeignet waren. Trotz mehrfacher Versuche durch Sublimation und Kristallisation konnte keine ausreichende Reinheit des Produktes **35** für eine Vollcharakterisierung erreicht werden.

Eine analoge Reaktion bei Raumtemperatur mit einer Reaktionsdauer von 18 h lieferte vergleichbare Ergebnisse.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 39.8$ (s), 30.4 (s) ppm.

4.2.2.2 Umsetzung mit 4-Amino-*N,N*-dimethylanilin Hydrochlorid (**36**)

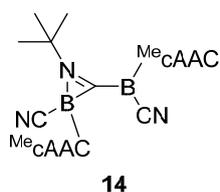


$\text{B}_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (40.0 mg, $62.1\text{ }\mu\text{mol}$) wurde in Benzol- d_6 (0.6 mL) gelöst und 4-Amino-*N,N*-dimethylanilin Hydrochlorid (10.7 mg, $62.1\text{ }\mu\text{mol}$) zugegeben. Nach 16 h bei Raumtemperatur konnten im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum noch Eduktsignale beobachtet werden, woraufhin die Reaktionsmischung zunächst bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wurde und anschließend ein weiteres Äquivalent 4-Amino-*N,N*-dimethylanilin Hydrochlorid (10.7 mg, $62.1\text{ }\mu\text{mol}$) zugegeben wurde. Die flüchtigen Komponenten der entstandenen orange-braunen Lösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der braune Feststoff in Pentan (0.6 mL) aufgenommen. Das überschüssige 4-Amino-*N,N*-dimethylanilin Hydrochlorid wurde abfiltriert und die Pentanphase bei Raumtemperatur stehengelassen. Durch Abdampfen des Lösungsmittels (Pentan) bei Raumtemperatur konnten zwar wenige Einkristalle erhalten werden, das Produkt **36** konnte jedoch nur in unzureichender Menge und Reinheit isoliert werden. Die entstandenen Kristalle konnten zur Erfassung von Röntgendaten verwendet werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 32.1$ (br s), -8.5 (s), -19.0 (s), -19.5 (s), -31.7 bis -33.5 (m) ppm.

4.3 Umsetzung mit Isonitrilen

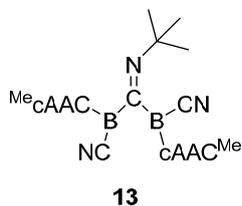
4.3.1 Umsetzung mit *tert*-Butylisonitril (**14**)



In einem 20 mL Schlenkrohr wurde $B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (75.0 mg, 116 μmol) in Benzol (5 mL) gelöst und *tert*-Butylisonitril (9.67 mg, 116 μmol) zugegeben. Die Lösung färbte sich direkt rot und wurde innerhalb von 15 min orange-gelb. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde das Rohprodukt mit Pentan (20 mL) versetzt. Anschließend wurde der orange-gelbe Feststoff abfiltriert und mit Pentan (2 x 10 mL) gewaschen, die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und in Dichlormethan (2 mL) gelöst. Durch Diffusion von Pentan in die Dichlorlösung konnte das Produkt **14** als orangefarbener kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 83% (70.3 mg, 96.6 μmol) erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): $\delta = -3.1$ (s), -28.6 (s) ppm.

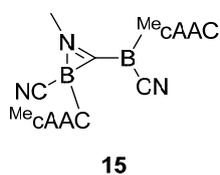
4.3.1.1 Umsetzung des mit *tert*-Butylisonitril bei tiefer Temperatur (**13**, **14**)



In einem 20 mL Schlenkrohr wurde $B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (60.0 mg, 93.1 μmol) in Toluol (4 mL) gelöst und mit einem Isopropanol-Trockeneisbad auf -78 °C gekühlt. Daraufhin wurde *tert*-Butylisonitril (21.4 μL , 17.0 mg, $r = 0.83$ g/mL, 214 μmol) zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung direkt rot färbte. Nach Auftauen der Reaktionslösung auf -30 °C unter Rühren wurde diese mit kaltem Hexan (12 mL) überschichtet und bei -30 °C gelagert. Nachdem die Diffusion des Hexans in das Toluol abgeschlossen war, wurde die rote Lösung abgenommen und die erhaltenen roten Kristalle von **13** direkt röntgenstrukturanalytisch untersucht. Da selbst bei tiefen Temperaturen das Produkt **14** entsteht, konnte keine Vollcharakterisierung der Zwischenstufe durchgeführt werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): $\delta = -3.1$ (s), -22.9 (s), -23.9 (s), -28.6 (s) ppm.

4.3.1 Umsetzung mit Methylisonitril (**15**)



In einem 20 mL Schlenkrohr wurde $B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (75.0 mg, 116 μmol) in Benzol (5 mL) gelöst und Methylisonitril (5.25 mg, 128 μmol) zugegeben. Die Lösung färbte sich direkt gelb-braun und nach 15 min grün. Nach Entfernen der flüchtigen

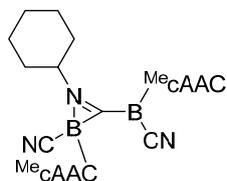
Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde das Rohprodukt mit Pentan (20 mL) versetzt. Anschließend wurde der gold-gelbe Feststoff abfiltriert und mit Pentan (2×10 mL) gewaschen, die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und in Benzol (2 mL) gelöst. Nach Abdampfen der Lösung konnte das Produkt **15** als gold-gelber kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 88% (70.0 mg, 103 μ mol) erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): $\delta = -4.5$ (s), -28.0 (s) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400.6 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): $\delta = 7.54$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.38 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz *m*-Dipp-CH), 7.34₅ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, *m*-Dipp-CH), 7.34₃ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz *p*-Dipp-CH), 7.19 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz *m*-Dipp-CH), 7.17 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz *m*-Dipp-CH), 3.30 (s, 1H, NCH_3), 3.05 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 2.96 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 2.86 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 2.61 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 2.04 (s, 2H, $\text{C}_q\text{-CH}_2\text{-C}_q$), 2.01 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.5$ Hz, $\text{C}_q\text{-CH}_2\text{-C}_q$), 1.96 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.5$ Hz, $\text{C}_q\text{-CH}_2\text{-C}_q$), 1.76 (s, 3H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 1.60 (s, 3H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 1.55 (s, 3H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 1.52 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 1.52 (s, 3H, $\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 1.40 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 1.39 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 1.35 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 1.34 (s, 3H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 1.30 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 1.30 (s, 3H, $\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 1.26 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 1.25 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 1.24 (s, 3H, $\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (s, 3H, $\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.7 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): $\delta = 224.8$ (Carben- C_q), 193.5 (Carben- C_q), 149.6 (*o*-Dipp- C_q), 149.3 (*o*-Dipp- C_q), 146.0 (*o*-Dipp- C_q), 145.5 (*o*-Dipp- C_q), 136.2 (*i*-Dipp- C_q), 133.1 (*i*-Dipp- C_q), 131.0 (*p*-Dipp-CH), 128.6 (*p*-Dipp-CH), 126.1 (*m*-Dipp-CH), 125.6 (*m*-Dipp-CH), 124.8 (*m*-Dipp-CH), 124.4 (*m*-Dipp-CH), 79.2 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 69.3 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 56.1 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-C}_q(\text{CH}_3)_3$), 53.8 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 53.0 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-C}_q(\text{CH}_3)_3$), 48.4 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 36.7 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 35.6 (NCH_3), 33.0 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 31.2 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 30.2 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 30.2 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 30.0 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 29.5 (Dipp-CH(CH_3)₂), 29.4 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 29.1 (Dipp-CH(CH_3)₂), 29.0 (Dipp-CH(CH_3)₂), 28.1 ($\text{N-C}_q(\text{CH}_3)_2$), 27.2 (Dipp-CH(CH_3)₂), 26.4 (Dipp-CH(CH_3)₂), 25.9 (Dipp-CH(CH_3)₂), 25.5 (Dipp-CH(CH_3)₂), 25.1 (Dipp-CH(CH_3)₂), 24.7 (Dipp-CH(CH_3)₂), 24.5 (Dipp-CH(CH_3)₂) ppm.

4.3.1 Umsetzung mit Cyclohexylisonitril (16)



16

$B_2(\text{MeC AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (41.0 mg, 63.4 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Cyclohexylisonitril (9.91 mg, 68.3 μmol) zugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich bei Raumtemperatur direkt rot und nach weiteren 5 min braun. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde das Rohprodukt mit Hexan (0.6 mL) versetzt. Anschließend wurde der olivgrüne Feststoff abfiltriert, mit Pentan (2 x 2 mL) gewaschen und in Benzol (2 mL) gelöst. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnte das Produkt **16** als gelb-grüner kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 73% (42.7 mg, 56.6 μmol) erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = -3.2$ (s), -28.8 (s) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 7.44$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.33 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, *m*-Dipp-CH), 7.32 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, *m*-Dipp-CH), 7.25 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.16 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, *m*-Dipp-CH), 7.06 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, *m*-Dipp-CH), 5.11–5.00 (m, 1H, Cyclohexyl-CH), 3.31 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 3.27 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 2.81 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 2.51 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, -Dipp-CH(CH_3)₂), 2.46–2.40 (m, 1H, Cyclohexyl-CH₂), 2.09–2.00 (m, 1H, Cyclohexyl-CH₂), 1.92 (s, 3H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$ -CH₂), 1.90 (s, 2H, C_q -CH₂- C_q), 1.88 (s, 3H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$ -CH₂), 1.79 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 1.77 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 1.71 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 1.69–1.57 (m, 3H, Cyclohexyl-CH₂), 1.56 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 1.52 (s, 3H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$ -CH₂), 1.51–1.42 (m, 2H, Cyclohexyl-CH₂), 1.40 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 1.37 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 1.35–1.29 (m, 1H, Cyclohexyl-CH₂), 1.27 (s, 2H, C_q -CH₂- C_q), 1.25 (s, 3H, N- $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 1.16 (s, 3H, $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$ -CH₂), 1.15 (s, 3H, N- $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$), 1.08 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH_3)₂), 1.08–1.01 (m, 1H, Cyclohexyl-CH₂), 0.94 (s, 3H, N- $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$), 0.62 (s, 3H, N- $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$) ppm.

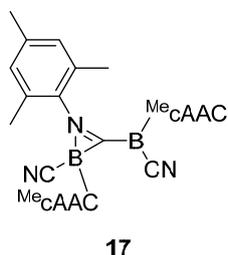
$^{13}\text{C-NMR}$ (298 K, 125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 226.1$ (Carben- C_q), 190.9 (Carben- C_q), 149.5 (*o*-Dipp- C_q), 149.0 (*o*-Dipp- C_q), 145.6 (*o*-Dipp- C_q), 145.4 (*o*-Dipp- C_q), 136.1 (*i*-Dipp- C_q), 132.9 (*i*-Dipp- C_q), 130.8 (*p*-Dipp-CH), 129.3 (*p*-Dipp-CH), 126.0 (*m*-Dipp-CH), 125.5 (*m*-Dipp-CH), 125.3 (*m*-Dipp-CH), 124.8 (*m*-Dipp-CH), 77.9 (N- $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$), 68.5

(N-C_q(CH₃)₂), 59.1 (Cyclohexyl-CH), 56.4 (C_q(CH₃)₂-CH₂-C_q(CH)₃), 53.7 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 52.6 (C_q(CH₃)₂-CH₂-C_q(CH)₃), 47.8 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 37.2 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 32.8 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 32.4 (Cyclohexyl-CH₂), 31.5 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 31.2 (Cyclohexyl-CH₂), 30.8 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 30.1 (N-C_q(CH₃)₂), 29.5 (N-C_q(CH₃)₂), 29.3 (N-C_q(CH₃)₂), 29.3 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 29.2 (Dipp-CH(CH₃)₂), 29.1 (Dipp-CH(CH₃)₂), 29.0 (Dipp-CH(CH₃)₂), 28.3 (Dipp-CH(CH₃)₂), 28.2 (Dipp-CH(CH₃)₂), 27.9 (Dipp-CH(CH₃)₂), 26.8 (Dipp-CH(CH₃)₂), 26.2 (Dipp-CH(CH₃)₂), 26.2 (Cyclohexyl-CH₂), 25.9 (Cyclohexyl-CH₂), 25.5 (Dipp-CH(CH₃)₂), 25.4 (Dipp-CH(CH₃)₂), 24.9 (Cyclohexyl-CH₂), 24.9 (Dipp-CH(CH₃)₂), 24.5 (Dipp-CH(CH₃)₂) ppm.

Elementaranalyse: ber. (%) für C₄₉H₇₃B₂N₅ (C₅H₁₂) (825.70 g/mol): C 78.53, H 10.37, N 8.48; gef.: C 78.77, H 10.20, N 8.39.

Das Produkt enthält pro Formeleinheit ein Äquivalent Pentan, welches durch das Waschen des Produkts mit Pentan vor Aufnahme der Elementaranalyse nicht vollständig entfernt werden konnte.

4.3.2 Umsetzung mit Mesitylisonitril (17)



B₂(Me_ccAAC)₂(CN)₂ (C) (42.0 mg, 65.2 μmol) in Benzol (0.6 mL) gelöst und Mesitylisonitril (9.91 mg, 68.3 μmol) zugegeben. Die Lösung färbte sich direkt orange-braun. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) wurde das Rohprodukt mit Pentan (0.6 mL) versetzt. Anschließend wurde der braune Feststoff abfiltriert, mit Pentan (2 x 2 mL) gewaschen und in Benzol (2 mL) gelöst. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnte das Produkt **17** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 81% (41.7 mg, 52.8 μmol) erhalten werden.

¹¹B-NMR (128.5 MHz, 298 K, CD₂Cl₂): δ = 0.1 (s), -25.6 (s) ppm.

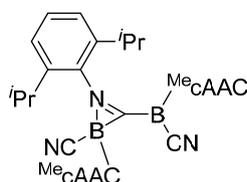
¹H-NMR (400.6 MHz, 298 K, CD₂Cl₂): δ = 7.48 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 7.9 Hz, *p*-Dipp-CH), 7.33 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, *m*-Dipp-CH), 7.28 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 7.8 Hz, *p*-Dipp-CH), 7.24 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, *m*-Dipp-CH), 7.12 (m, 2H, 2 x *m*-Dipp-CH), 6.72 (s, 1H, *m*-Mes-CH), 6.61 (s, 1H, *m*-Mes-CH), 3.03 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 2.96 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 2.78 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 2.76 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 2.22 (s, 3H, *o*-Mes-CH₃), 2.18 (s, 3H, *p*-Mes-C_q3), 2.13 (d, 1H, ²J_{HH} = 14.0 Hz, C_q-CH₂-C_q), 2.10 (d, 1H, ²J_{HH} = 14.0 Hz, C_q-CH₂-C_q), 2.05 (d, 1H, ²J_{HH} = 18.0 Hz, C_q-CH₂-C_q), 2.05 (s, 3H,

o -Mes-CH₃), 2.02 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 18.0$ Hz, C_q-CH₂-C_q), 1.89 (s, 3H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 1.78 (s, 3H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 1.62 (s, 3H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 1.55 (s, 3H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 1.48 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.42 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 1.40 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.39 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 1.34 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 1.31 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.26 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.25 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.24 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.23 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.20 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 0.70 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (100.7 MHz, 298 K, CD₂Cl₂): $\delta = 222.1$ (Carben-C_q), 193.2 (Carben-C_q), 149.0 (o -Dipp-C_q), 146.1 (o -Dipp-C_q), 145.7 (o -Dipp-C_q), 140.4 (i -Mes-C_q), 135.8 (i -Dipp-C_q), 134.7 (o -Mes-C_q), 134.2 (p -Mes-C_q), 133.9 (o -Mes-C_q), 132.5 (i -Dipp-C_q), 131.0 (p -Dipp-CH), 130.3 (m -Mes-CH), 128.7 (p -Dipp-CH), 128.5 (m -Mes-CH), 125.9 (m -Dipp-CH), 125.7 (m -Dipp-CH), 124.9 (m -Dipp-CH), 124.5 (m -Dipp-CH), 80.3 (N-C_q(CH₃)₂), 70.1 (N-C_q(CH₃)₂), 55.8 (C_q(CH₃)₂-CH₂-C_q(CH)₃), 55.3 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 52.1 (C_q(CH₃)₂-CH₂-C_q(CH)₃), 48.8 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 36.4 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 35.3 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 31.3 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 31.2 (N-C_q(CH₃)₂), 30.2 (N-C_q(CH₃)₂), 29.6 (Dipp-CH(CH₃)₂), 29.5 (Dipp-CH(CH₃)₂), 29.5 (N-C_q(CH₃)₂), 29.0 (Dipp-CH(CH₃)₂), 28.5 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 27.6 (N-C_q(CH₃)₂), 27.0 (Dipp-CH(CH₃)₂), 26.8 (Dipp-CH(CH₃)₂), 26.0 (Dipp-CH(CH₃)₂), 25.4 (Dipp-CH(CH₃)₂), 24.8 (Dipp-CH(CH₃)₂), 24.7 (Dipp-CH(CH₃)₂), 24.6 (Dipp-CH(CH₃)₂), 22.4 (o -Mes-CH₃), 22.0 (o -Mes-CH₃), 20.8 (p -Mes-CH₃) ppm.

Elementaranalyse: ber. (%) für C₅₂H₇₃B₂N₅ (789.61 g/mol): C 79.08, H 9.32, N 8.87; gef.: C 79.06, H 9.32, N 8.90.

4.3.1 Umsetzung mit Diisopropylphenylisonitril (18)



18

In einem 20 mL Schlenkrohr wurde B₂(Me_cAAc)₂(CN)₂ (**C**) (101 mg, 157 μ mol) in Benzol (5 mL) gelöst und Diisopropylphenylisonitril (29.2 mg, 157 μ mol) zugegeben. Die Lösung färbte sich direkt orangebraun. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde das Rohprodukt mit Pentan (30 mL) versetzt.

Anschließend wurde der braune Feststoff abfiltriert und mit Pentan (2 x 10 mL) gewaschen, die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und in Benzol (5 mL) gelöst. Nach Abdampfen der Lösung konnte das Produkt **18** als blauer

kristalliner Feststoff in deiner Ausbeute von 71% (93.0 mg, 112 μmol) erhalten werden. Die Einkristalle waren für eine röntgenspektroskopische Untersuchung geeignet.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 0.4$ (s), -24.7 (s) ppm.

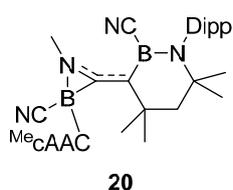
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 7.27$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, cAAC-*p*-Dipp-CH), 7.18 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, cAAC-*m*-Dipp-CH), 7.17 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, *m*-Dipp-CH), 7.17 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, cAAC-*p*-Dipp-CH), 7.11 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.07 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, cAAC-*m*-Dipp-CH), 7.03 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, *m*-Dipp-CH), 6.97 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, cAAC-*m*-Dipp-CH), 3.30 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 3.22 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 3.21 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 3.11 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 2.59 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 2.53 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 2.07 (s, 3H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 1.88 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.4$ Hz, C_q-CH₂-C_q), 1.87 (s, 3H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 1.79 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.4$ Hz, C_q-CH₂-C_q), 1.67 (s, 3H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 1.62 (d, 2 x 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.59 (s, 3H, C_q(CH₃)₂-CH₂), 1.56 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.51 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.51 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz, C_q-CH₂-C_q), 1.46 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz, C_q-CH₂-C_q), 1.40 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.35 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.34 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 1.34 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.27 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.19 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.16 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.03 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 1.00 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 0.97 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 0.73 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 0.72 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (298 K, 125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 221.2$ (Carben-C_q), 193.2 (Carben-C_q), 148.7 (*o*-Dipp-C_q), 147.9 (cAAC-*o*-Dipp-C_q), 145.2 (cAAC-*o*-Dipp-C_q), 145.2 (*o*-Dipp-C_q), 145.1 (cAAC-*o*-Dipp-C_q), 145.0 (cAAC-*o*-Dipp-C_q), 142.8 (*i*-Dipp-C_q), 136.7 (cAAC-*i*-Dipp-C_q), 132.5 (cAAC-*i*-Dipp-C_q), 131.3 (cAAC-*p*-Dipp-CH), 128.8 (cAAC-*p*-Dipp-CH), 126.6 (*p*-Dipp-CH), 126.1 (cAAC-*m*-Dipp-CH), 126.0 (*m*-Dipp-CH), 125.5 (cAAC-*m*-Dipp-CH), 125.2 (cAAC-*m*-Dipp-CH), 124.6 (*m*-Dipp-CH), 122.6 (*m*-Dipp-CH), 80.1 (N-C_q(CH₃)₂), 69.0 (N-C_q(CH₃)₂), 56.8 (C_q(CH₃)₂-CH₂-C_q(CH₃)₃), 55.5 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 51.3 (C_q(CH₃)₂-CH₂-C_q(CH₃)₃), 48.5 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 36.1 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 34.8 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 31.5 (N-C_q(CH₃)₂), 31.2 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 30.2 (N-C_q(CH₃)₂), 29.7 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 29.3 (Dipp-CH(CH₃)₂), 29.1 (N-C_q(CH₃)₂), 29.1 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 28.9 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 28.6 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 28.3 (Dipp-CH(CH₃)₂), 28.1 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 27.9 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 27.1 (Dipp-CH(CH₃)₂), 26.9

(Dipp-CH(CH₃)₂), 26.7 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 26.3 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 26.2 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 25.6 (N-C_q(CH₃)₂), 25.3 (Dipp-CH(CH₃)₂), 25.3 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 25.0 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 24.9 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 24.0 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 22.6 (Dipp-CH(CH₃)₂) ppm.

Elementaranalyse: ber. (%) für C₅₅H₇₉B₂N₅ (831.65 g/mol): C 79.22, H 9.79, N 8.40; gef.: C 79.47, H 9.45, N 8.03.

4.3.1.1 Thermische Belastung der Verbindung **18** (**20**)



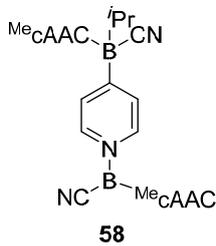
Verbindung **18** (20.0 mg, 24.0 μmol) wurde in Toluol (0.6 mL) gelöst und 4 d bei 120 °C erhitzt. Im aufgenommenen ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnte kein Umsatz des Edukts beobachtet werden.

Daraufhin wurde ein Überschuss an Methylisonitril zugegeben und die Reaktionsmischung 4 d bei 80 °C erhitzt. Da im ¹¹B-NMR-Spektrum nun neue Signale beobachtet wurden, wurde ein Kristallisationsansatz durch Diffusion (Lösungsmittel: Hexan in Toluol) der Reaktionsmischung angesetzt. Von dem Produkt **20** konnten Kristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

¹¹B-NMR (128.5 MHz, 298 K, CD₂Cl₂): δ = 29.8 (br s), -25.4 (s) ppm.

4.4 Umsetzung mit Lewis-Basen

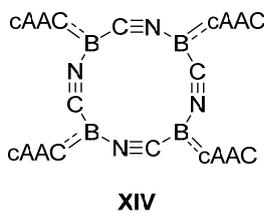
4.4.1 Umsetzung mit *i*Pr und Zugabe von Pyridin (58)



$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (100.0 mg, 155 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und *i*Pr (47.2 mg, 310 μmol) zugegeben. Da nach 3 d bei 80 °C im ^{11}B -NMR-Spektrum kein Umsatz beobachtet werden konnte, wurde ein Überschuss Pyridin zugegeben und die Reaktionsmischung 1 d bei 80 °C erhitzt. Da nun im ^{11}B -NMR-Spektrum eine vollständige Umsetzung des Edukts nachgewiesen werden konnte, wurden die flüchtigen Komponenten der schwarz-violetten Reaktionslösung im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Der schwarze Feststoff wurde mit Pentan (2 mL) gewaschen und anschließend in Benzol (1 mL) gelöst. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnten Einkristalle der Verbindung **58** erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

^{11}B -NMR (298 K, 128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.0$ (br s), -16.6 ppm.

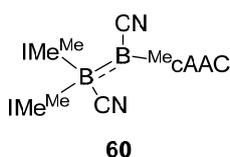
4.4.2 Umsetzung mit Pyridin (XIV)



$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (40.0 mg, 59.3 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Pyridin (9.38 mg, 119 μmol) zugegeben. Nach 5 d bei 80 °C konnte im ^{11}B -NMR-Spektrum eine vollständige Umsetzung des Edukts nachgewiesen werden. Die flüchtigen Komponenten der braunen Reaktionslösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt, der braune Feststoff mit Pentan (2 mL) gewaschen und anschließend in Benzol (1 mL) gelöst. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnten Einkristalle von **XIV** erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die ^{11}B -NMR-Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[215]

^{11}B -NMR (298 K, 128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.4$ (br s) ppm.

4.4.1 Umsetzung mit IMe^{Me} (60)

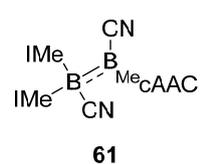


$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (40.0 mg, 59.3 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und IMe^{Me} (14.7 mg, 119 μmol) zugegeben. Nach 20 h bei Raumtemperatur konnte im ^{11}B -NMR-Spektrum die vollständige Umsetzung des Edukts nachgewiesen werden. Die flüchtigen Komponenten der braun-orangefarbenen Reaktionslösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der braune Feststoff mit Pentan (4 mL) gewaschen. Nach Lösen in Benzol und

anschließendem Abdampfen des Lösungsmittels konnte das Produkt **60** als gelb-orangefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 86% (34.3 mg, 51.0 μmol) erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.7$ (s), -24.5 (s) ppm.

4.4.2 Umsetzung mit IMe (**61**)

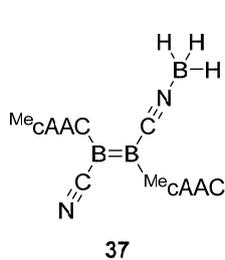

 $\text{B}_2(\text{MeAAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (32.0 mg, 47.4 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und IMe (9.12 mg, 94.9 μmol) zugegeben. Nach 20 h bei Raumtemperatur konnte im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum noch keine vollständige Umsetzung des Edukts nachgewiesen werden. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch 20 h bei 60 °C erhitzt. Die flüchtigen Komponenten der orange-braunen Reaktionslösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt, der braune Feststoff mit Pentan (2 mL) extrahiert und anschließend in Benzol (1 mL) gelöst. Nach Abdampfen der jeweiligen Lösungsmittel (Pentan, Benzol) konnten Einkristalle von **61** erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Aufgrund der co-kristallisierenden Verbindungen konnte keine Vollcharakterisierung durchgeführt werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.9$ (br s), -26.2 ppm.

4.5 Umsetzung mit Verbindungen der Gruppe 13

4.5.1 Umsetzung mit Boranen

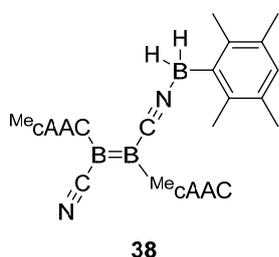
4.5.1.1 Umsetzung mit Boran-Dimethylsulfid (37)



$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (40.0 mg, 59.3 μmol) wurde in Benzol- d_6 (0.6 mL) gelöst und Boran-Dimethylsulfid (8.00 μL , 6.36 mg, $\rho = 0.80\text{g/mL}$ 83.3 μmol) zugegeben. Die dunkelviolette Reaktionsmischung färbte sich hierbei instantan rot. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde der rote Feststoff mit Pentan (2 mL) gewaschen und anschließend in Benzol (1 mL) gelöst. Anhand des ^{11}B -NMR-Spektrums kann von einer quantitativen Umsetzung ausgegangen werden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnten Einkristalle von **37** erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

^{11}B -NMR (298 K, 128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 30.3$ (s), 10.8 (s), -24.9 (br s) ppm.

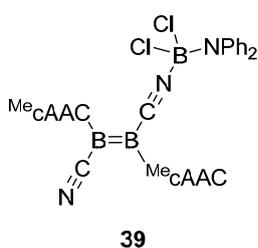
4.5.1.2 Umsetzung mit Durylboran (38)



$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (31.0 mg, 48.0 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Durylboran (7.02 mg, 48.0 μmol) zugegeben. Die dunkelviolette Reaktionsmischung färbte sich hierbei rot. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde der rote Feststoff mit Pentan (2 mL) gewaschen und anschließend in Benzol (1 mL) gelöst. Anhand des ^{11}B -NMR-Spektrums kann von einer quantitativen Umsetzung ausgegangen werden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnten Einkristalle von **38** erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

^{11}B -NMR (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): $\delta = 34.9$ (s), 6.6 (s), -18.9 (s) ppm.

4.5.1.3 Umsetzung mit Dichloro(diphenylamino)boran (39)

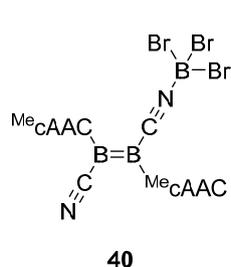


$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (46.0 mg, 71.4 μmol) wurde in Benzol- d_6 (0.6 mL) gelöst und Dichloro(diphenylamino)boran (17.8 mg, 71.4 μmol) zugegeben. Die dunkelviolette Reaktionsmischung färbte sich hierbei rot. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde der rote Feststoff mit Pentan (2 mL) gewaschen und anschließend in Benzol (1 mL) gelöst. Anhand des

^{11}B -NMR-Spektrums kann von einer quantitativen Umsetzung ausgegangen werden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnten Einkristalle von **39** erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

^{11}B -NMR (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): $\delta = 33.2$ (s), 13.2 (s), 8.4 (s) ppm.

4.5.1.4 Umsetzung mit Tribromboran-Dimethylsulfid (**40**)

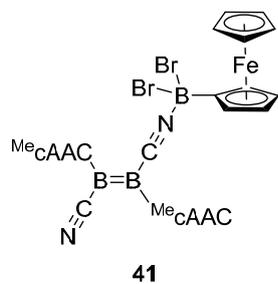


$\text{B}_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (45.0 mg, 69.6 μmol) wurde in Benzol- d_6 (0.6 mL) gelöst und Tribromboran-Dimethylsulfid (21.8 mg, 69.6 μmol) zugegeben. Die dunkelviolette Reaktionsmischung färbte sich hierbei rot. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde der rote Feststoff mit Pentan (2 mL) gewaschen

und anschließend in Benzol (1 mL) gelöst. Anhand des ^{11}B -NMR-Spektrums kann von einer quantitativen Umsetzung ausgegangen werden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnten Einkristalle von **40** erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

^{11}B -NMR (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): $\delta = 40.6$ (br s), 4.2 (s), -18.8 (s) ppm.

4.5.1.5 Umsetzung mit Ferrocenyldibromboran (**41**)

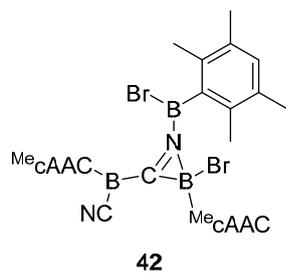


$\text{B}_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (40.0 mg, 62.1 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Ferrocenyldibromboran (22.1 mg, 62.1 μmol) zugegeben. Die dunkelviolette Reaktionsmischung färbte sich hierbei rot. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde der rote Feststoff mit Pentan (2 mL) gewaschen und anschließend in Benzol (1 mL) gelöst.

Anhand des ^{11}B -NMR-Spektrums kann von einer quantitativen Umsetzung ausgegangen werden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnten Einkristalle von **41** erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

^{11}B -NMR (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): $\delta = 38.1$ (br s), 5.6 (s), -4.4 (s) ppm.

4.5.1.6 Umsetzung mit Dibrom(duryl)boran (**42**)

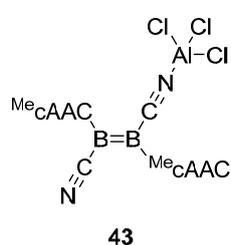


$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (100.0 mg, 155 μmol) wurde in Benzol (4 mL) gelöst und Dibrom(duryl)boran (47.1 mg, 155 μmol) zugegeben. Die dunkelviolette Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten der roten Reaktionslösung im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde der orange-rote Feststoff in Benzol (1 mL) aufgenommen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Produkt **42** konnte in einer Ausbeute von 93% (137 mg, 144 μmol) als roter kristalliner Feststoff erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): $\delta = 42.4$ (br s), 3.5 (s), -16.4 (s) ppm.

4.5.2 Umsetzung mit Halogenen der höheren Homologen der Gruppe 13

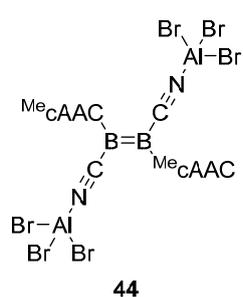
4.5.2.1 Umsetzung mit Aluminiumtrichlorid (**43**)



$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (40.0 mg, 62.1 μmol) wurde in Benzol (2 mL) gelöst und Aluminiumtrichlorid (8.27 mg, 62.1 μmol) zugegeben. Es konnte ein Farbwechsel der Reaktionslösung von Dunkelviolett nach Rot beobachtet werden. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten der roten Reaktionslösung im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde der rote Feststoff mit Pentan (2 mL) gewaschen und in Benzol (1 mL) aufgenommen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Produkt **43** konnte in einer Ausbeute von 97% (46.8 mg, 60.2 μmol) als roter Feststoff erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): $\delta = 38.3$ (br s), 3.7 (s) ppm.

Charakteristische IR-Schwingungen: $\tilde{\nu}(\text{B}=\text{B})$ 1230 cm^{-1} , 1239 cm^{-1} ; $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$ 2098 cm^{-1} , 2168 cm^{-1} .

4.5.2.2 Umsetzung mit Aluminiumtribromid (**44**)


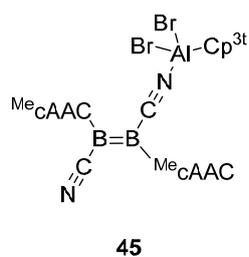
$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (50.0 mg, 77.6 μmol) wurde in Benzol (2 mL) gelöst und Aluminiumtribromid (41.4 mg, 155 μmol) zugegeben. Es konnte ein Farbwechsel der Reaktionslösung von Dunkelviolett nach Rot beobachtet werden. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten der roten Reaktionslösung im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde der rote Feststoff mit Pentan (2 mL) gewaschen und in Benzol (1 mL)

aufgenommen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Produkt **44** konnte in einer Ausbeute von 99% (90.5 mg, 76.8 μmol) als roter kristalliner Feststoff erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): $\delta = 17.1$ (br s) ppm.

Charakteristische IR-Schwingungen: $\tilde{\nu}(\text{B}=\text{B})$ 1233 cm^{-1} , 1248 cm^{-1} ; $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$ 2105 cm^{-1} , 2153 cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{N}_4\text{Al}_2\text{Br}_6$ (1171.99 g/mol): C 42.82, H 5.31, N 4.76; gef.: C 43.07, H 5.35, N 4.34.

 4.5.2.3 Umsetzung mit ($\text{Cp}^{3\text{t}}$)Aluminiumdibromid (**45**)


a) $B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (30.0 mg, 46.5 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und ($\text{Cp}^{3\text{t}}$)Aluminiumdibromid (19.6 mg, 46.5 μmol) zugegeben. Die dunkelviolette Reaktionsmischung färbte sich nach 15 min bei Raumtemperatur grau-schwarz. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde der schwarze Rückstand mit Pentan (2 mL) gewaschen und der Feststoff in Benzol (1 mL)

gelöst. Von der Verbindung **45** konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

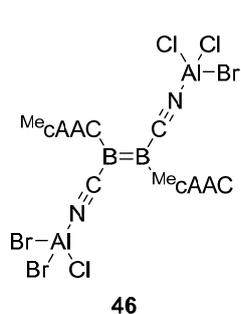
$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): $\delta = 25.2$ (br s), 15.4 (br s), 5.9 (br s) ppm.

b) $B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (30.0 mg, 46.5 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und ($\text{Cp}^{3\text{t}}$)Aluminiumdibromid (39.2 mg, 93.0 μmol) zugegeben. Die dunkelviolette Reaktionsmischung färbte sich nach 15 min bei Raumtemperatur grau-schwarz. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde der schwarze Rückstand mit Pentan (2 mL) gewaschen und der Feststoff in Benzol (1 mL)

gelöst. Es wird vermutet, dass es sich bei der erhaltenen Verbindung um ein Bisaddukt handelt.

$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): $\delta = 16.1$ (br s) ppm.

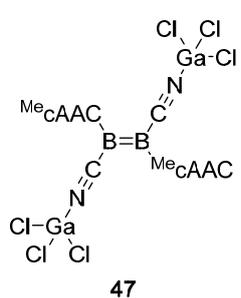
4.5.2.4 Darstellung eines asymmetrischen $^{\text{Me}}$ Dicyanodiboren-Bisaddukts mit Aluminiumtrichlorid und Aluminiumtribromid (**46**)



$\text{B}_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (40.0 mg, 62.1 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Aluminiumtrichlorid (8.27 mg, 62.1 μmol) zugegeben. Es konnte ein Farbwechsel der Reaktionslösung von Dunkelviolett nach Rot beobachtet werden. Nach 15 min konnte im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum ein vollständiger Umsatz des Edukts beobachtet werden. Daraufhin wurde Aluminiumtribromid (16.6 mg, 62.1 μmol) zugegeben. Nach 15 min konnte im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum ein vollständiger Umsatz des Zwischenprodukts beobachtet werden. Die flüchtigen Komponenten der roten Reaktionslösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der rote Feststoff mit Pentan (2 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde in Benzol (1 mL) aufgenommen und ein Diffusionsansatz mit Hexan zur Kristallisation angesetzt. Es konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Produkt **46** konnte in einer Ausbeute von 95% (61.6 mg, 59.0 μmol) als roter Feststoff erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): $\delta = 19.3$ (br s) ppm.

4.5.2.5 Umsetzung mit Galliumtrichlorid (**47**)



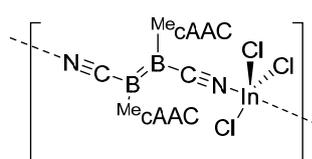
$\text{B}_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (40.0 mg, 62.1 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Galliumtrichlorid (21.9 mg, 124 μmol) zugegeben. Es konnte ein Farbwechsel der Reaktionslösung von Dunkelviolett nach Rot beobachtet werden. Nach 5 min konnte im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum ein vollständiger Umsatz des Edukts beobachtet werden. Die flüchtigen Komponenten der roten Reaktionslösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Der rote Feststoff wurde mit Pentan (2 mL) gewaschen und das Rohprodukt in Benzol (1 mL) aufgenommen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Produkt **47** konnte in einer Ausbeute von 96% (59.4 mg, 59.6 μmol) als roter Feststoff erhalten werden.

^{11}B -NMR (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): $\delta = 16.9$ (br s) ppm.

Charakteristische IR-Schwingungen: $\tilde{\nu}(\text{B}=\text{B})$ 1230 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} ; $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$ 2115 cm^{-1} , 2155 cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{N}_4\text{Ga}_2\text{Cl}_6$ (992.16 g/mol): C 50.61, H 6.27, N 5.62; gef.: C 50.50, H 6.20, N 5.12.

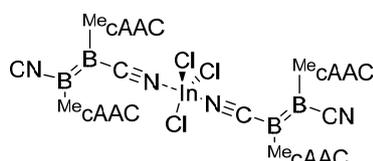
4.5.2.6 Umsetzung mit Indiumtrichlorid (**48** und **49**)



48

a) $\text{B}_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (50.0 mg, 77.6 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Indiumtrichlorid (17.2 mg, 77.6 μmol) zugegeben. Die dunkelviolette Reaktionsmischung färbte sich nach 15 min bei Raumtemperatur mittels Behandlung im Ultraschallbad orange-rot. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde der Rückstand mit Pentan (2 mL) gewaschen und der Feststoff in Benzol (1 mL) gelöst. Durch Diffusion von Hexan in die Benzollösung des Rohproduktes konnten Einkristalle von **48**, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden.

^{11}B -NMR (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): $\delta = 34.9$ (br s), 8.1 (br s) ppm.



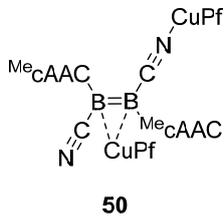
49

b) $\text{B}_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (30.0 mg, 46.5 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Indiumtrichlorid (5.15 mg, 23.3 μmol) zugegeben. Die dunkelviolette Reaktionsmischung färbte sich nach 15 min bei Raumtemperatur mittels Behandlung im Ultraschallbad rot-violett. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde der Rückstand mit Pentan (2 mL) gewaschen und der Feststoff in Benzol (1 mL) gelöst. Durch Diffusion von Hexan in die Benzollösung des Rohproduktes konnten Einkristalle von **49**, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden.

^{11}B -NMR (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): $\delta = 36.1$ (br s), 13.7 (br s) ppm.

4.6 Umsetzung mit Übergangsmetallen

4.6.1 Umsetzung mit Kupfer(I)pentafluorophenyl (50 bis 52)

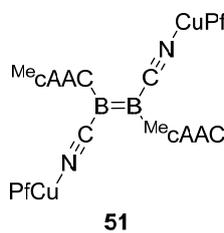


a) $B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (50.0 mg, 77.6 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Kupfer(I) pentafluorophenyl (17.9 mg, 77.6 μmol) zugegeben. Die dunkelviolette Reaktionsmischung färbte sich innerhalb 1 min bei Raumtemperatur dunkelrot. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde der

Rückstand mit Pentan (2 mL) gewaschen und der Feststoff in Benzol (1 mL) gelöst. Durch Diffusion von Hexan in die Benzollösung sowie durch Abdampfen der überstehenden Benzol/Hexanlösung konnten Einkristalle von **50** erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): $\delta = 22.8$ (br s) ppm.

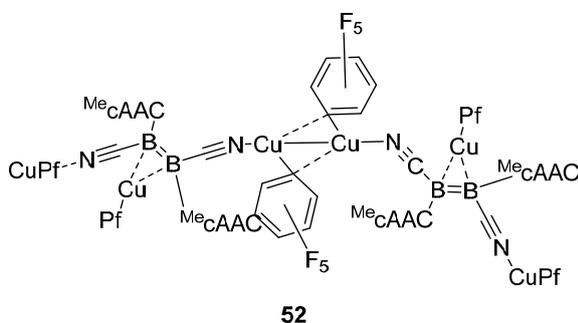
LIFDI-MS, positiver Modus: ber. für $[\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_{10}\text{N}_4]^+$, $m/z = 1104.3587$; gef.: $m/z = 1104.3565$ (48%). Hauptsignal: $[\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_{10}\text{N}_4 - \text{C}_5\text{F}_6]^+$ $m/z = 874.4354$ (100%); $[\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_{10}\text{N}_4 - 2 \times \text{C}_5\text{F}_6]^+$ $m/z = 644.5145$ (80%).



b) Bei analoger Reaktionsführung und der Verwendung von zwei Äquivalenten Kupfer(I)pentafluorophenyl (35.8 mg, 155 μmol) konnte eine dunkel-orangefarbene Reaktionslösung beobachtet werden. Durch Abdampfen des Lösungsmittels (Benzol) konnten Einkristalle von **51** erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse

geeignet waren.

$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): $\delta = 32.3$ (br s), 27.4 (br s), 14.5 (br s), 3.7 (br s) ppm.



c) Bei analoger Reaktionsführung und der Verwendung von drei Äquivalenten Kupfer(I)-pentafluorophenyl (53.7 mg, 233 μmol) konnte eine orange-rote Reaktionslösung beobachtet werden. Durch Diffusion von Hexan in die Benzollösung

konnten Einkristalle von **52** erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Durchführung in THF oder Dichlormethan führte zu analogen Ergebnissen.

$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): $\delta = 22.1$ (br s), 6.6 (br s) ppm.

^{11}B -NMR (298 K, 128.5 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 22.1$ (br s), 6.6 (br s) ppm.

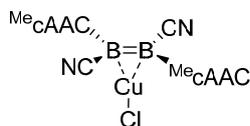
^{11}B -NMR (298 K, 128.5 MHz, THF): $\delta = 22.1$ (br s), 6.6 (br s) ppm.

d) Bei analoger Reaktionsführung und der Verwendung von vier Äquivalenten Kupfer(I)pentafluorophenyl (71.6 mg, 310 μmol) oder einem großen Überschuss konnte eine orange-gelbe Reaktionslösung beobachtet werden.

^{11}B -NMR (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): $\delta = 22.8$ (br s), 6.1 (br s) ppm.

Die beschriebenen ^{11}B -NMR-Verschiebungen beziehen sich auf die Messungen der Reaktionslösungen. Durch die Aufreinigung sowie das erneute Lösen der jeweiligen Ansätze kommt es höchstwahrscheinlich sowohl zu Kom- und Disproportionierungen als auch zur Zersetzung der Verbindungen. Hierbei ist sowohl das Lösungsmittel als auch die Temperatur irrelevant. Folglich konnte keine der Verbindungen als Reinstoff isoliert werden.

4.6.2 Umsetzung mit Kupfer(I)chlorid (53)



53

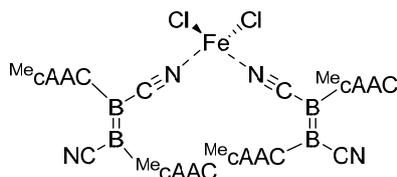
$\text{B}_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (50.0 mg, 77.6 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Kupfer(I)chlorid (7.68 mg, 77.6 μmol) zugegeben. Die dunkelviolette Reaktionsmischung färbte sich innerhalb von 2 min mittels Behandlung im Ultraschallbad bei Raumtemperatur orange-braun. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde der Rückstand mit Pentan (2 mL) gewaschen und der Feststoff in Toluol (1 mL) gelöst. Durch Diffusion von Hexan in die Toluollösung des Rohproduktes bei -30 °C konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Produkt ist sehr labil in Bezug auf Temperatur und Licht, weshalb keine Elementaranalyse des sauberen Produkts möglich war. Das Produkt **53** konnte als gold-gelber Feststoff in einer Ausbeute von 79% (46.5 mg, 61.3 μmol) erhalten werden.

^{11}B -NMR (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): $\delta = 17.8$ (br s), 6.0 (br s) ppm.

Charakteristische IR-Schwingungen: $\tilde{\nu}(\text{B}=\text{B})$ 1196 cm^{-1} ; $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$ 2162 cm^{-1} , 2179 cm^{-1} .

LIFDI-MS, positiver Modus: ber. für $[\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{ClCuN}_4]^+$, $m/z = 743.4173$; gef.: $m/z = 743.4151$. Hauptsignal: $[\text{C}_{42}\text{H}_{63}\text{B}_2\text{ClCuN}_4-\text{Cl}]^+$ $m/z = 707.4436$.

4.6.3 Umsetzung mit Eisen(II)chlorid (54)



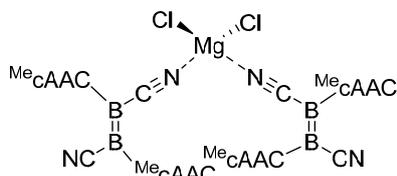
54

$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (30.0 mg, 46.5 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Eisen(II)chlorid (5.90 mg, 46.5 μmol) zugegeben. Die dunkelvioletten Reaktionsmischung wurde 3 d bei 80 °C erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar)

wurde der Rückstand mit Pentan (2 mL) gewaschen und der Feststoff in Benzol (1 mL) gelöst. Durch Diffusion von Hexan in die Benzollösung des Rohproduktes konnten Einkristalle der Verbindung **54**, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden. Da das Produkt paramagnetisch ist, konnte keine NMR-spektroskopische Analyse durchgeführt werden.

Charakteristische IR-Schwingungen: $\tilde{\nu}(\text{B}=\text{B})$ 1228 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} ; $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$ 2139 cm^{-1} , 2202 cm^{-1} .

4.6.4 Umsetzung mit Magnesium(II)chlorid (55)



55

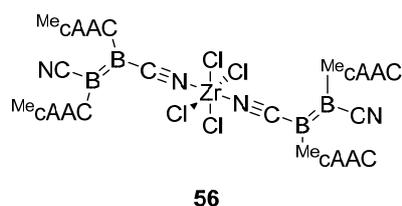
$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (20.0 mg, 31.0 μmol) wurde in Benzol (0.3 mL) und THF (0.3 mL) gelöst und Magnesium(II)chlorid (2.95 mg, 31.0 μmol) zugegeben. Die dunkelvioletten Reaktionsmischung wurde 16 h bei 80 °C erhitzt. Da im ^{11}B -NMR-Spektrum die Produktsignale

mit denen des Eduktes überlagern, wurde weiteres Magnesium(II)chlorid (2.95 mg, 31.0 μmol) zugegeben und für weitere 30 h bei 80 °C erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde der Rückstand mit Pentan (2 mL) gewaschen und der Feststoff in Benzol (1 mL) gelöst. Durch Abdampfen des Lösungsmittels (Benzol) konnten wenige Einkristalle von **55**, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden. Aufgrund der Überlagerung der Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum und der starken Verbreiterung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum kann keine Aussage über die Reinheit des Produkts getroffen werden. Es wird eine nahezu quantitative Ausbeute vermutet.

^{11}B -NMR (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): δ = 35.2 (br s), 15.0 (br s) ppm.

Charakteristische IR-Schwingungen: $\tilde{\nu}(\text{B}=\text{B})$ 1230 cm^{-1} , 1241 cm^{-1} ; $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$ 2140 cm^{-1} , 2158 cm^{-1} .

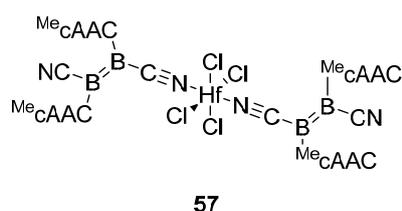
4.6.5 Umsetzung mit Zirkonium(IV)chlorid (56)



$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (50.0 mg, 77.6 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Zirkonium(IV)chlorid (9.04 mg, 38.8 μmol) zugegeben. Die dunkelviolette Reaktionsmischung färbte sich innerhalb von 10 min magenta. Nach 3 d bei Raumtemperatur konnte im ^{11}B -NMR-Spektrum ein vollständiger Umsatz des Edukts beobachtet werden. Die flüchtigen Komponenten der roten Reaktionslösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt, der Rückstand mit Pentan (2 mL) gewaschen und der Feststoff in Benzol (1 mL) gelöst. Durch Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur konnten Einkristalle von **56** erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

^{11}B -NMR (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): $\delta = 32.0$ (br s), 6.8 (br s) ppm.

4.6.6 Umsetzung mit Hafnium(IV)chlorid (57)



$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (50.0 mg, 77.6 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Hafnium(IV)chlorid (24.8 mg, 77.6 μmol) zugegeben. Die dunkelviolette Reaktionsmischung färbte sich direkt orange-braun. Im ^{11}B -NMR-Spektrum konnte jedoch erst nach 3 d bei Raumtemperatur ein vollständiger Umsatz des Edukts beobachtet werden. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde der Rückstand mit Pentan (2 mL) gewaschen und der Feststoff in Dichlormethan (1 mL) gelöst. Durch Abdampfen des Lösungsmittels bei -30 °C konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Produkt **57** konnte als grünlich brauner Feststoff in einer Ausbeute von 110%* (137 mg, 85.1 μmol) erhalten werden.

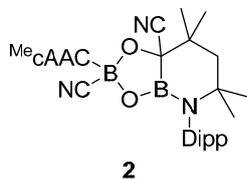
*Die Ausbeute von über 100% ist durch das überschüssige Hafnium(IV)chlorid zu erklären, welches nicht herausgewaschen werden konnte. Eine Reaktion mit 0.5 Äquivalenten Hafnium(IV)chlorid führte jedoch zu einer unvollständigen Reaktion.

^{11}B -NMR (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): $\delta = 38.6$ (br s), 5.4 (br s) ppm.

Charakteristische IR-Schwingungen: $\tilde{\nu}(\text{B}=\text{B})$ 1230 cm^{-1} , 1241 cm^{-1} ; $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$ 2079 cm^{-1} , 2160 cm^{-1} .

4.7 Umsetzung mit chalkogenhaltigen Verbindungen

4.7.1 Umsetzung mit elementarem Sauerstoff (2)



$B_2(\text{Me}_c\text{AAC})_2(\text{CN})_2$ (**C**) (50.0 mg, 77.6 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und mit 1 Atmosphäre Sauerstoff begast. Die Reaktionsmischung entfärbte sich innerhalb weniger Minuten. Nach 30 min bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Komponenten der Lösung im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Das gelbliche Rohprodukt wurde in Benzol gelöst und bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre Hexan eindiffundiert. Es wurden farblose Kristalle erhalten, die für die Röntgendatenerfassung geeignet waren. Das Produkt **2** konnte nach mehrmaligem Kristallisieren aus Pentan/Benzol in einer Ausbeute von 58% (30.4 mg, 45.0 μmol) als farbloser Feststoff erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.9$ (br s), 1.2 (s) ppm.

$^{14}\text{N-NMR}$ (298 K, 50.7 MHz, C_6D_6): -150.6 , -286.6 ppm. (detektiert *via* $^{14}\text{N}^{13}\text{C}$ -HMBC)

$^1\text{H-NMR}$ (278K, 500.1 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.23$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, *p*-Dipp-CH), 7.20 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, cAAC-*m*-Dipp-CH), 7.18 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, cAAC-*m*-Dipp-CH), 7.16 (m, 1H, cAAC-*p*-Dipp-CH)*, 7.16–7.13 (m, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, *m*-Dipp-CH)**, 7.09 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, *m*-Dipp-CH), 3.84 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 3.61 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 2.79 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 2.54 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 2.34 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 15.1$ Hz, cAAC-CH₂), 1.64 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 1.60 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.57 (s, 3H, C-C_q(CH₃)₂), 1.54 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.47₃ (s, 3H, cAAC-C-C_q(CH₃)₂), 1.47₃ (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 15.1$ Hz, cAAC-CH₂), 1.43 (s, 3H, cAAC-C-C_q(CH₃)₂), 1.37 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 1.32 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 1.32 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 1.29 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, CH₂), 1.28 (s, 3H, C-C_q(CH₃)₂), 1.23 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, CH₂), 1.09 (s, 3H, cAAC-N-C_q(CH₃)₂), 1.08 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.07 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.04 (s, 3H, cAAC-N-C_q(CH₃)₂), 0.92 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂), 0.78 (s, 3H, N-C_q(CH₃)₂) ppm.

*detektiert *via* HSQC. **überlagert mit Lösungsmittelsignal.

$^{13}\text{C-NMR}$ (298 K, 125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 219.9$ (Carben-C_q), 150.0 (cAAC-*o*-Dipp-C_q), 149.9 (cAAC-*o*-Dipp-C_q), 144.8 (*o*-Dipp-C_q), 144.7 (*o*-Dipp-C_q), 135.1 (cAAC-*i*-Dipp-C_q), 133.2 (*i*-Dipp-C_q), 130.6 (*p*-Dipp-CH), 127.5 (cAAC-*p*-Dipp-CH), 125.6₄ (*m*-Dipp-CH), 125.5₅

(*m*-Dipp-CH), 124.2 (cAAC-*m*-Dipp-CH), 123.3 (cAAC-*m*-Dipp-CH), 80.2 (N-C_q(CH₃)₂), 73.0 (B-C_q), 59.0 (cAAC-N-C_q(CH₃)₂), 54.2 (cAAC-C-C_q(CH₃)₂), 51.8 (cAAC-CH₂), 50.9 (CH₂), 39.5 (C_q-C_q(CH₃)₂), 32.2 (cAAC-N-C_q(CH₃)₂), 30.2 (cAAC-C-C_q(CH₃)₂), 30.1 (cAAC-N-C_q(CH₃)₂), 29.8 (cAAC-C-C_q(CH₃)₂), 29.6 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 29.5₄ (Dipp-CH(CH₃)₂), 29.4₉ (Dipp-CH(CH₃)₂), 28.8 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 28.4 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 28.2 (N-C_q(CH₃)₂), 27.6 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 27.6 (Dipp-CH(CH₃)₂), 27.5 (N-C_q(CH₃)₂), 26.6 (C-C_q(CH₃)₂), 26.0 (Dipp-CH(CH₃)₂), 25.3 (C-C_q(CH₃)₂), 25.2 (Dipp-CH(CH₃)₂), 24.1 (Dipp-CH(CH₃)₂), 22.8 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂), 22.5 (cAAC-Dipp-CH(CH₃)₂) ppm.

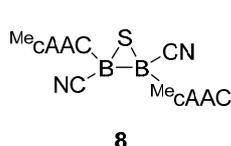
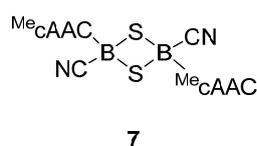
LIFDI-MS, positiver Modus: ber. für [C₄₂H₆₂B₂O₂N₄]⁺, m/z = 676.5053; gef.: m/z = 676.5034.

4.7.2 Umsetzung mit elementarem Schwefel

B₂(^{Me}cAAC)₂(CN)₂ (**C**) (21.0 mg, 32.6 μmol) wurde in Benzol-*d*₆ (0.6 mL) gelöst und elementarer Schwefel (2.09 mg, 69.2 μmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich innerhalb weniger Minuten orange. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnte ein vollständiger Umsatz des Edukts beobachtet werden. Bei einer weiteren Zugabe von elementarem Schwefel (2.09 mg, 69.2 μmol) und Heizen auf 60 °C für 1 h konnten im ¹¹B-NMR-Spektrum weitere Peaks beobachtet werden. Bei Zugabe weiteren Schwefels (14 mg, 464 μmol) sowie nach Heizen der Reaktionsmischung bei 80 °C für 8 h konnte die vollständige Umsetzung der anfänglichen Verbindung beobachtet werden. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) wurde der Rückstand mit Benzol aufgenommen und ein Diffusionsansatz (Lösungsmittel: Hexan in Benzol) zur Kristallisation angesetzt. Die ¹¹B-NMR-Verschiebungen der Zwischenprodukte stimmen mit denen der Literatur überein.^[172]

¹¹B-NMR (298 K, 128.5 MHz, C₆H₆): δ = -4.0 (s), -7.5 (s) ppm.

4.7.3 Umsetzung mit *tert*-Butylisothiocyanat (**7** und **8**)



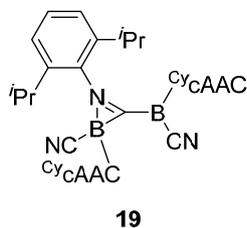
B₂(^{Me}cAAC)₂(CN)₂ (**C**) (35.0 mg, 54.3 μmol) wurde in Benzol-*d*₆ (0.6 mL) gelöst, *tert*-Butylisothiocyanat (6.25 mg, 6.89 μL, ρ = 0.91 g/mL, 54.3 μmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 d bei 80 °C erhitzt. Da im ¹¹B-NMR-Spektrum kein vollständiger Umsatz des Edukts beobachtet werden konnte, wurde ein Überschuss an *tert*-Butylisothiocyanat zugegeben. Nach dem Heizen der

braunen Reaktionsmischung auf 80 °C für 16 h konnte im ^{11}B -NMR-Spektrum ein vollständiger Umsatz des Edukts beobachtet werden. Daraufhin wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Nach Abdampfen der Lösung konnten Einkristalle erhalten werden, welche zur Röntgenstrukturanalyse verwendet werden konnten. Die Produkte konnten als Gemisch in einem Verhältnis von 1 : 3.5 (**8** : **7**) in einer Gesamtausbeute von 71% (53.4 mg, 38.6 μmol) als gelber Feststoff erhalten werden. Die ^{11}B -NMR-Verschiebungen der Produkte sowie die Molekülstrukturen stimmen mit denen der Literatur überein.^[172]

^{11}B -NMR (298 K, 128.5 MHz, C_6H_6): $\delta = -18.8$ (s), -22.7 (s) ppm.

5 Reaktivität des ^{Cy}Dicyanodiborens (D)

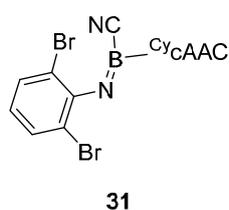
5.1 Umsetzung mit Diisopropylphenylisonitril (19)



$B_2(CyCAAC)_2(CN)_2$ (**D**) (20.0 mg, 27.6 μ mol) in Benzol (0.6 mL) gelöst und Diisopropylisonitril (5.17 mg, 27.6 μ mol) zugegeben. Die Lösung färbte sich direkt orange-braun. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde das Rohprodukt mit Pentan (0.6 mL) versetzt. Anschließend wurde der braune Feststoff abfiltriert, mit Pentan (2 x 2 mL) gewaschen und in Benzol (2 mL) gelöst. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnte das Produkt **19** als blauer kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 77% (19.4 mg, 21.3 μ mol) erhalten werden.

¹¹B-NMR (128.5 MHz, 298 K, CD₂Cl₂): δ = 1.5 (br s), -22.7 (s) ppm.

5.2 Umsetzung mit 2-Azido-1,3-dibromo-5-methylbenzol (31)



$B_2(CyCAAC)_2(CN)_2$ (**D**) (32.0 mg, 44.2 μ mol) wurde in Benzol-*d*₆ (0.6 mL) gelöst und 2-Azido-1,3-dibromo-5-methylbenzol (13.5 mg, 46.4 μ mol) zugegeben. Die Lösung färbte sich innerhalb von 10 min bei Raumtemperatur rot-braun, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Nach 5 d bei Raumtemperatur wurden die flüchtigen Komponenten der orange-roten Lösung im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der rötlich braune Feststoff mit Pentan (0.6 mL) versetzt. Der pentanunlösliche orangefarbene Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und anschließend in Benzol (1 mL) gelöst. Das Rohprodukt wurde mithilfe von Diffusion von Hexan in die Benzollösung umkristallisiert. Das Produkt **31** konnte als orangefarbener kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 84% (23.2 mg, 37.1 μ mol) erhalten werden.

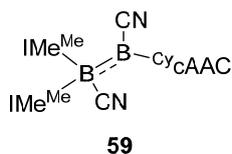
¹H-NMR (400.6 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 7.29 (s, 2H, *m*-HalAr-CH), 7.18 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, *p*-Dipp-CH), 7.05 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, *m*-Dipp-CH), 3.51–3.39 (m, 2H, Cyclohexyl-CH₂), 2.62 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂), 1.76 (s, 3H, *p*-HalAr-CH₃), 1.63–1.42 (m, 4H, Cyclohexyl-CH₂), 1.58 (s, 2H, CH₂), 1.51 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂), 1.37–1.22 (m, 2H, Cyclohexyl-CH₂), 1.09 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂), 1.07–0.96 (m, 2H, Cyclohexyl-CH₂), 0.84 (s, 6H, N-C_q(CH₃)₂) ppm.

¹¹B-NMR (128.5 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 16.4 (s) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.7 MHz, 298 K, C_6D_6): δ = 152.0 (*i*-HalAr- C_q), 145.3 (*o*-Dipp- C_q), 132.4 (*m*-HalAr-CH), 131.9 (*i*-Dipp- C_q), 131.1 (*p*-Dipp-CH), 128.9 (*p*-HalAr- C_q), 125.9 (*m*-Dipp-CH), 112.3 (*o*-HalAr- C_q), 80.2 (N- $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$), 59.0 (Cyclohexyl- C_q), 45.6 (CH_2), 36.2 (Cyclohexyl- CH_2), 29.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.9 (N- $\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$), 26.6 (s, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.9 (Cyclohexyl- CH_2), 24.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) 22.4 (s, 2C, Cyclohexyl- CH_2), 19.7 (*p*-HalAr- CH_3) ppm.

Das Carben C-Atom sowie das Nitril C-Atom konnte in keinem Spektrum ermittelt werden. Zwischen den *ortho*, *meta* und *para* Positionen der Kohlenstoffatome sowie der Wasserstoffatome des Cyclohexylrests konnte nicht unterschieden werden.

5.3 Umsetzung mit IMe^{Me} (**59**)



$\text{B}_2(\text{CyCAAC})_2(\text{CN})_2$ (**D**) (40.0 mg, 55.2 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und IMe^{Me} (13.7 mg, 110 μmol) zugegeben. Nach 1 h bei 80 °C konnte im ^{11}B -NMR-Spektrum die vollständige Umsetzung des Edukts nachgewiesen werden. Die flüchtigen Komponenten der orange-braunen Reaktionslösung wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der braune Feststoff mit Pentan (4 mL) gewaschen. Nach Lösen in Benzol und anschließendem Abdampfen des Lösungsmittels konnte das Produkt **59** als orange-gelber Feststoff in einer Ausbeute von 90% (35.4 mg, 49.7 μmol) erhalten werden. Durch Abdampfen des Lösungsmittels (Benzol) konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren.

^{11}B -NMR (298 K, 160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.8$ (s), -24.9 (s) ppm.

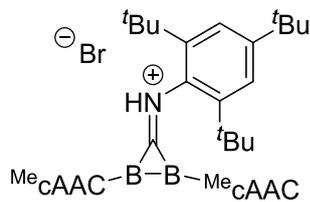
^1H -NMR (298K, 500.1 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.34$ – 7.27 (m, 3H, *m*-Dipp-CH, *p*-Dipp-CH), 3.85 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 3.49 (s, 12H, IMe^{Me} -N-CH₃), 3.27–3.17 (m, 2H, 2,6-Cy-CH₂), 2.70–2.55 (m, 1H, 4-Cy-CH₂), 2.28 (s, 2H, C_q-CH₂-C_q), 2.18–2.06 (m, 4H, 2,6-Cy-CH₂, 3,5-Cy-CH₂), 1.92–1.79 (m, 3H, 3,5-Cy-CH₂, 4-Cy-CH₂), 1.58 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.56 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Dipp-CH(CH₃)₂), 1.46 (s, 6H, N-C_q(CH₃)₂), 1.25 (s, 12H, IMe^{Me} -C_q-CH₃) ppm.

^{13}C -NMR (298 K, 125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 161.9$ (IMe^{Me} -Carben-C_q), 151.2 (*o*-Dipp-C_q), 141.1 (*i*-Dipp-C_q), 126.3 (*p*-Dipp-CH), 124.6 (IMe^{Me} -C_q), 124.1 (*m*-Dipp-CH), 63.5 (N-C_q(CH₃)₂), 53.1 (C_q(CH₃)₂-CH₂-C_q(CH₃)₂), 49.6 (C_q(CH₃)₂-CH₂), 39.8 (2,6-Cy-CH₂), 33.5 (IMe^{Me} -N-CH₃), 31.4 (N-C_q(CH₃)₂), 28.5 (Dipp-CH(CH₃)₂), 26.6 (Dipp-CH(CH₃)₂), 26.0 (Dipp-CH(CH₃)₂), 25.5 (4-Cy-CH₂), 24.6 (3,5-Cy-CH₂), 8.29 (IMe^{Me} -C₁-CH₃) ppm.

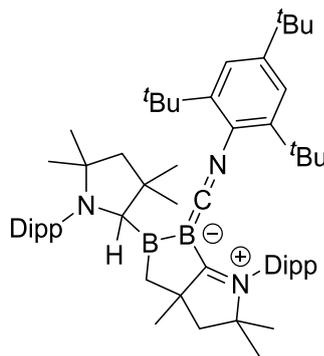
Das cAAC-Carben-C_q und CN-C_q konnten nicht detektiert werden.

LIFDI-MS, positiver Modus: ber. für $[\text{C}_{39}\text{H}_{59}\text{B}_2\text{N}_7]^+$, $m/z = 647.5013$; gef.: $m/z = 647.5003$.

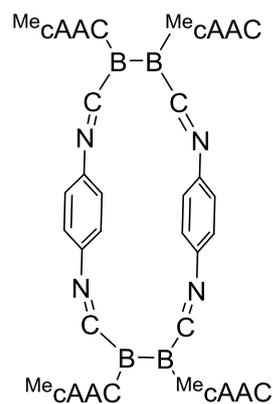
Hauptsignal: $[\text{C}_{39}\text{H}_{59}\text{B}_2\text{N}_7 - \text{Me}\text{IMe}]^+$ $m/z = 523.4012$.



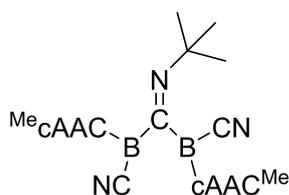
10



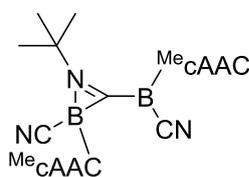
11



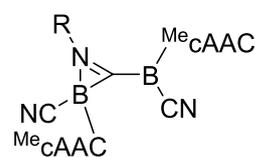
12



13



14

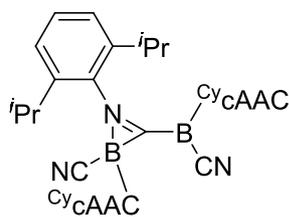


15 R = Methyl

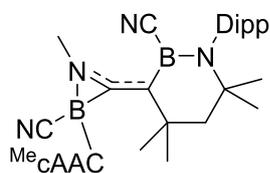
16 R = Cyclohexyl

17 R = Mesityl

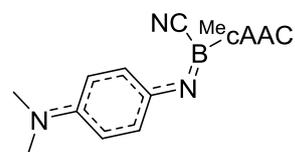
18 R = Diisopropylphenyl



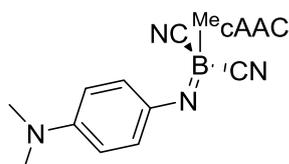
19



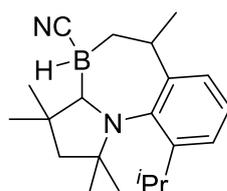
20



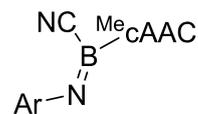
21



22



23



24 Ar = 4-(H₃C)O-C₆H₄

25 Ar = *p*-Tolyl

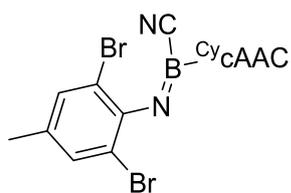
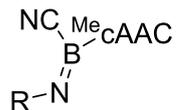
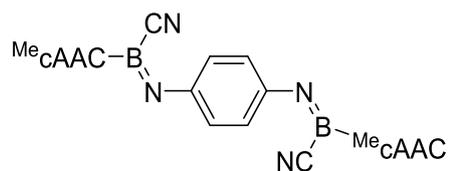
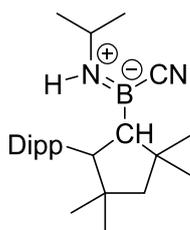
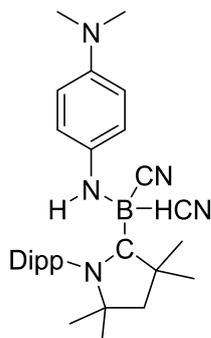
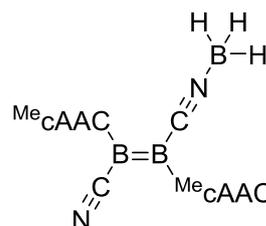
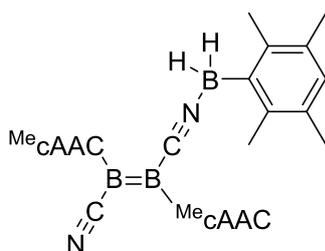
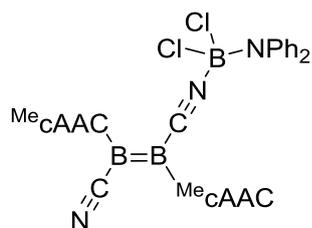
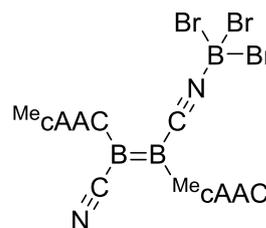
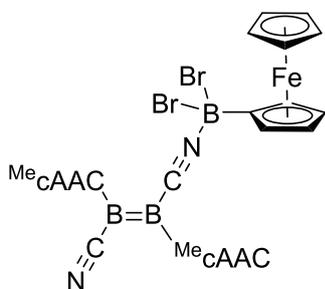
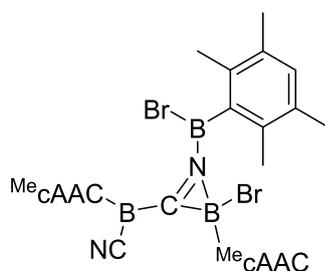
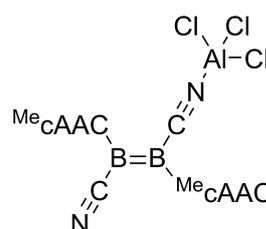
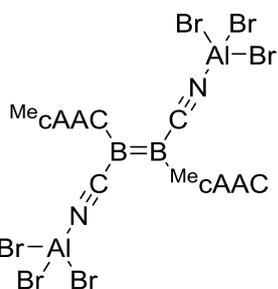
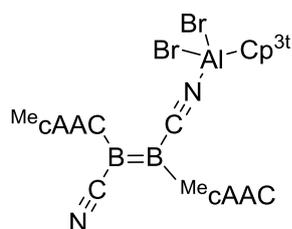
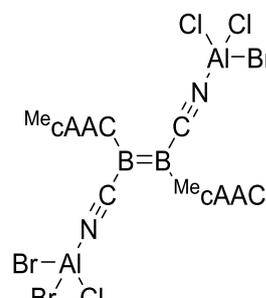
26 Ar = Phenyl

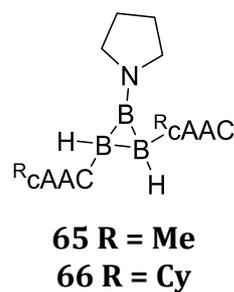
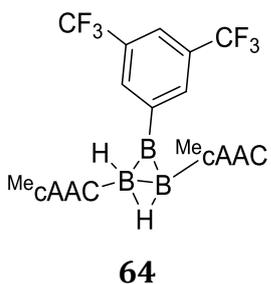
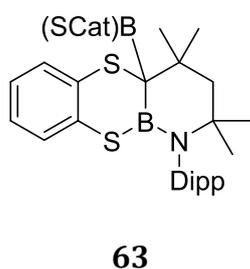
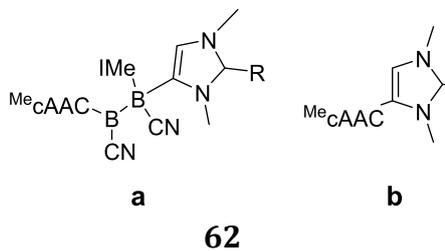
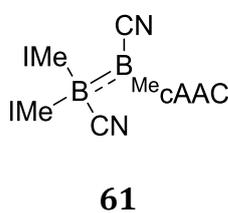
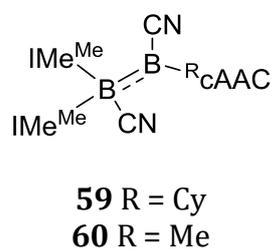
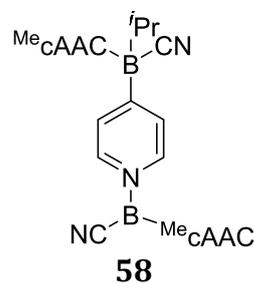
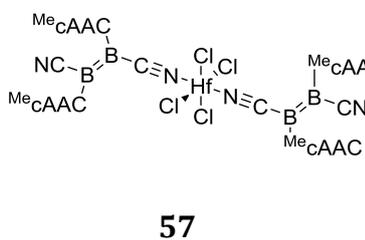
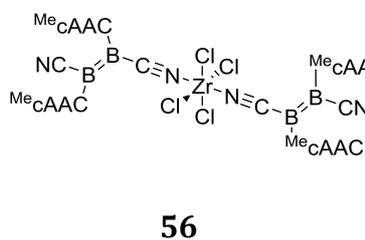
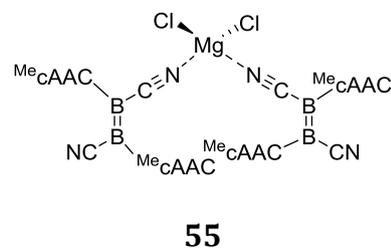
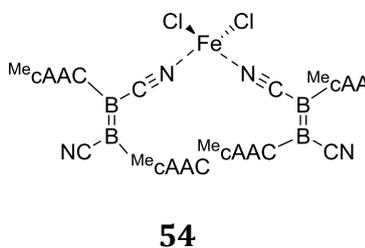
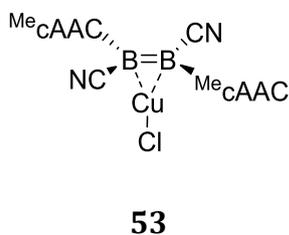
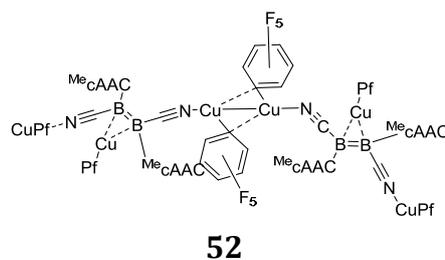
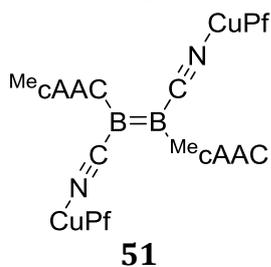
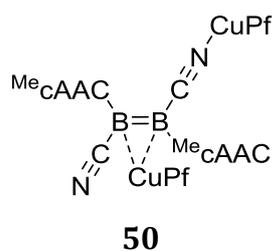
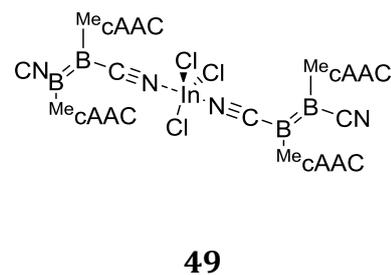
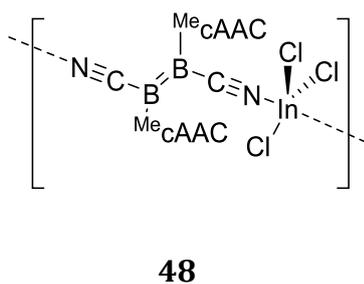
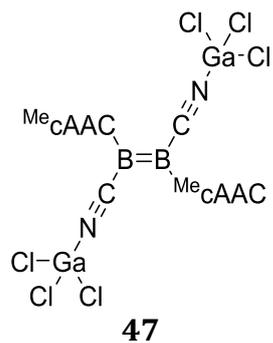
27 Ar = *p*-CN-C₆H₄

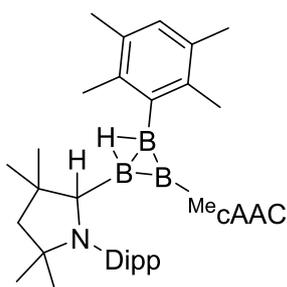
28 Ar = Mesityl

29 Ar = Diisopropylphenyl

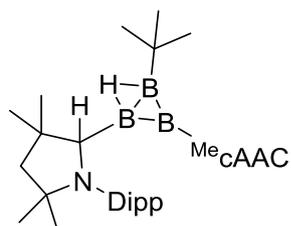
30 Ar = 2,6-Br-4-H₃C-C₆H₄


31

32 R = Cyclohexyl
33 R = Adamantyl

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

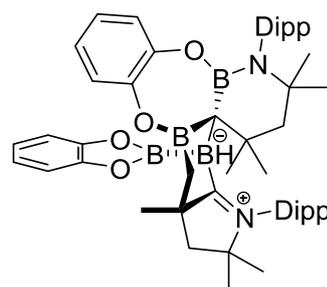




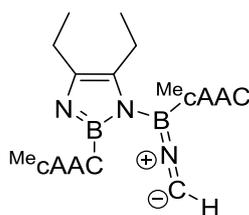
67



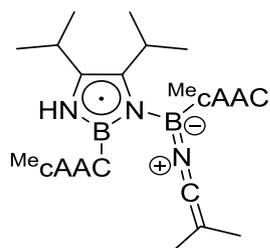
68



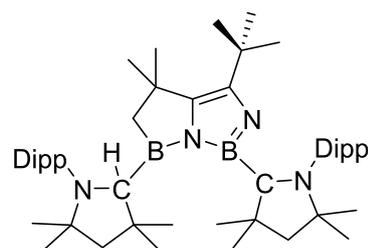
69



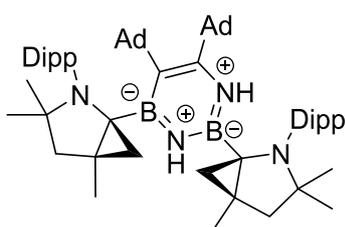
70



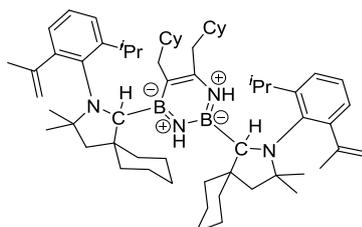
71



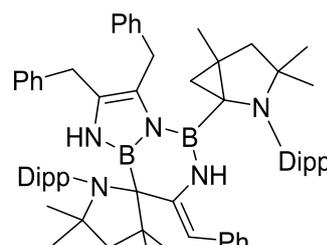
72



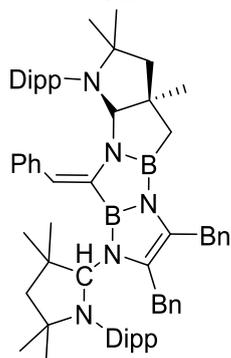
73



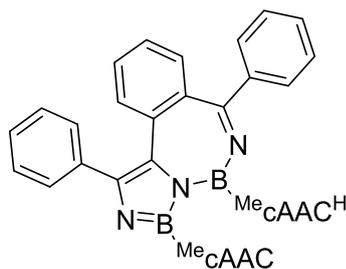
74



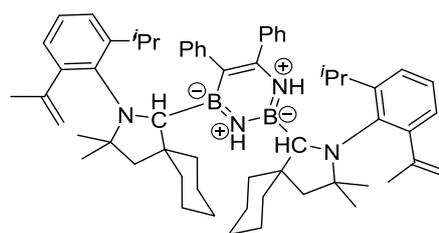
75



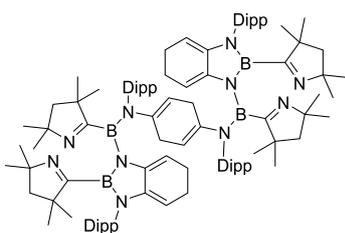
76



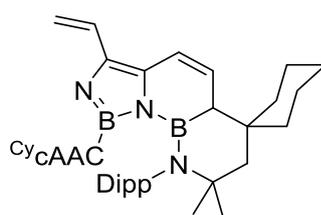
77



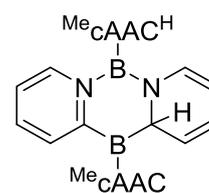
78



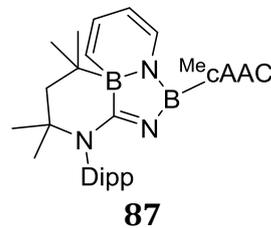
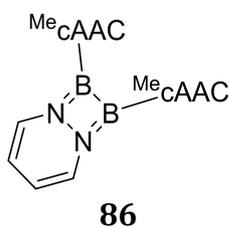
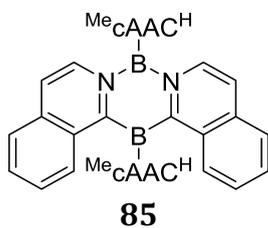
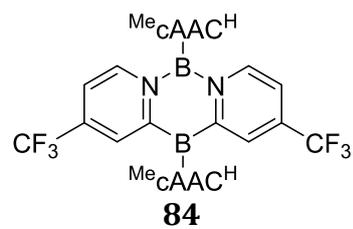
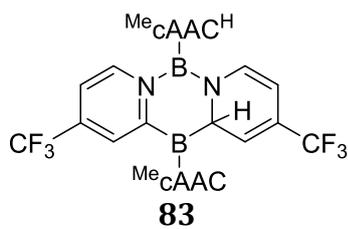
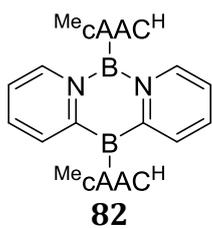
79



80



81



2 Daten zur Kristallanalyse

Verbindung	1	2	3
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₄₈ H ₇₀ B ₂ N ₂ O ₂	C ₄₂ H ₆₂ B ₂ N ₄ O ₂	C ₄₄ H ₆₄ B ₂ N ₄
M [g/mol]	728.68	676.57	670.61
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Abmessungen der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	13.814(10)	14.282(8)	9.0180(6)
<i>b</i> [Å]	17.924(10)	15.939(10)	14.3016(9)
<i>c</i> [Å]	53.01(3)	17.712(8)	15.6694(11)
α (°)	90	90	90
β (°)	92.668(10)	92.65(2)	93.410(5)
γ (°)	90	90	90
Volumen [Å ³]	13111(14)	4027(4)	2017.3(2)
<i>Z</i>	12	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.107	1.116	1.104
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.065	0.067	0.063
<i>F</i> (000)	4776	1472	732
Beugungsbereich	2.227 bis 25.027°	2.269 bis 26.022°	1.929 bis 27.176°
Gemessene Reflexe	201121	28386	22842
Unabhängige Reflexe	23113	7901	4484
Minimale/maximale Transmission	0.6276/0.7453	0.6334/0.7454	0.6309/0.7455
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	23113 / 1496 / 0	7901 / 468 / 0	4484 / 234 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.070	1.023	0.970
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0919, ω R ² = 0.1854	R ₁ = 0.0690, ω R ² = 0.1535	R ₁ = 0.0589, ω R ² = 0.1046
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1813, ω R ² = 0.2299	R ₁ = 0.1320, ω R ² = 0.1830	R ₁ = 0.1297, ω R ² = 0.1245
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.396 / -0.263	0.531 / -0.338	0.257 / -0.240

Verbindung	4	5	6
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₅₁ H ₆₉ B ₂ Br ₂ N ₅	C ₇₄ H ₁₂₆ B ₂ Li ₂ N ₄ O ₆	C ₅₄ H ₇₂ B ₂ FeN ₄
M [g/mol]	933.55	1203.28	854.62
Temperatur [K]	105(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1̄	<i>P</i> 1̄	<i>P</i> 2 ₁ /c
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	9.408(6)	10.048(16)	17.6937(16)
<i>b</i> [Å]	14.922(7)	12.53(2)	15.818(2)
<i>c</i> [Å]	17.267(9)	15.98(3)	17.456(3)
α (°)	81.810(13)	80.272(18)	90
β (°)	89.628(14)	79.16(2)	100.865(6)
γ (°)	79.696(17)	69.54(3)	90
Volumen [Å ³]	2360(2)	1840(5)	4797.8(11)
<i>Z</i>	2	1	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.314	1.086	1.183
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.758	0.066	0.354
<i>F</i> (000)	980	662	1840
Beugungsbereich	2.201 bis 25.681°	1.746 bis 26.021°	2.344 bis 26.018°
Gemessene Reflexe	27435	15193	136802
Unabhängige Reflexe	8922	7242	9445
Minimale/maximale Transmission	0.5358/0.7457	0.6507/0.7455	0.7158/0.7461
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	8922 / 560 / 6	7242 / 407 / 0	9445 / 566 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.038	1.012	1.054
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0839, ωR ² = 0.1803	R ₁ = 0.0675, ωR ² = 0.1563	R ₁ = 0.0321, ωR ² = 0.0803
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1751, ωR ² = 0.2185	R ₁ = 0.1487, ωR ² = 0.1955	R ₁ = 0.0366, ωR ² = 0.0837
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.061 / -0.810	0.629 / -0.370	0.360 / -0.464

Verbindung	9	10	11
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₄₆ H ₇₂ B ₂ N ₄ O ₂	C ₆₂ H ₉₅ B ₂ BrN ₃	C ₁₂₃ H ₁₉₄ B ₄ N ₆
M [g/mol]	734.69	983.93	1800.07
Temperatur [K]	100(2)	102(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	15.003(7)	13.022(9)	21.598(6)
<i>b</i> [Å]	17.761(5)	15.685(13)	18.868(9)
<i>c</i> [Å]	17.047(5)	29.00(2)	29.109(10)
α (°)	90	90	90
β (°)	100.375(15)	90.423(9)	100.465(13)
γ (°)	90	90	90
Volumen [Å ³]	4468(3)	5922(8)	11665(7)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.092	1.104	1.025
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.065	0.732	0.058
<i>F</i> (000)	1608	2132	3976
Beugungsbereich	2.293 bis 28.299°	2.464 bis 25.350°	2.201 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	55511	67375	132799
Unabhängige Reflexe	11072	10836	22957
Minimale/maximale Transmission	0.6894/0.7457	0.6254/0.7456	0.6775/0.7458
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	11072 / 532 / 19	10836 / 638 / 108	22957 / 1336 / 346
GOF von <i>F</i> ²	1.032	1.017	1.018
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0585, ω R ² = 0.1027	R ₁ = 0.0690, ω R ² = 0.1601	R ₁ = 0.0461, ω R ² = 0.1067
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1176, ω R ² = 0.1282	R ₁ = 0.1275, ω R ² = 0.1924	R ₁ = 0.0643, ω R ² = 0.1180
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.271 / -0.215	0.399 / -1.198	0.635 / -0.411

Verbindung	15	16	17
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₄₄ H ₆₅ B ₂ N ₅	C ₅₈ H ₈₂ B ₂ N ₅	C ₇₃ H ₉₄ B ₂ N ₅
M [g/mol]	685.63	870.90	1063.15
Temperatur [K]	100(2)	446(2)	101(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	9.237(4)	15.672(10)	34.453(11)
<i>b</i> [Å]	28.666(10)	24.429(10)	15.638(5)
<i>c</i> [Å]	15.558(7)	15.823(9)	27.618(7)
α (°)	90	90	90
β (°)	94.917(12)	116.31(3)	119.348(7)
γ (°)	90	90	90
Volumen [Å ³]	4105(3)	5430(5)	12970(7)
<i>Z</i>	4	4	8
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.110	1.065	1.089
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.064	0.061	0.062
<i>F</i> (000)	1496	1900	4616
Beugungsbereich	2.324 bis 26.021°	1.660 bis 25.249°	2.307 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	100514	46968	76298
Unabhängige Reflexe	8089	9809	12777
Minimale/maximale Transmission	0.7047/0.7359	0.6539/0.7457	0.7177/0.7461
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	8089 / 478 / 0	9809 / 771 / 879	12777 / 872 / 798
GOF von <i>F</i> ²	1.045	1.164	1.026
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0508, ω R ² = 0.0994	R ₁ = 0.1015, ω R ² = 0.2429	R ₁ = 0.0529, ω R ² = 0.1173
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0886, ω R ² = 0.1184	R ₁ = 0.1331, ω R ² = 0.2599	R ₁ = 0.0835, ω R ² = 0.1354
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.263 / -0.199	0.428 / -0.258	0.361 / -0.350

Verbindung	18	19	21
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₆₁ H ₈₅ B ₂ N ₅	C ₆₁ H ₈₇ B ₂ N ₅	C ₂₉ H ₄₁ BN ₄
M [g/mol]	909.95	911.97	456.47
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	monoklin	hexagonal	monoklin
Raumgruppe	C2/c	R 1:H	P2 ₁ /n
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
a [Å]	30.215(19)	50.224(16)	9.784(5)
b [Å]	17.723(10)	50.224(16)	9.400(3)
c [Å]	27.17(3)	12.105(2)	28.993(10)
α (°)	90	90	90
β (°)	122.46(2)	90	91.923(13)
γ (°)	90	120	90
Volumen [Å ³]	12276(16)	26444(17)	2665.1(18)
Z	8	18	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	0.985	1.031	1.138
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.056	0.059	0.067
F(000)	3968	8964	992
Beugungsbereich	1.399 bis 26.022°	2.384 bis 26.021°	2.176 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	50339	482464	36809
Unabhängige Reflexe	12104	11553	5247
Minimale/maximale Transmission	0.4849/0.7454	0.6986/0.7418	0.6797/0.7457
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Parameter / Einschränkungen	12104 / 919 / 1350	11553 / 630 / 0	5247 / 317 / 0
GOF von F^2	1.004	1.052	1.032
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0711, ωR^2 = 0.1679	R ₁ = 0.0563, ωR^2 = 0.1357	R ₁ = 0.0410, ωR^2 = 0.0940
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1723, ωR^2 = 0.2213	R ₁ = 0.0652, ωR^2 = 0.1435	R ₁ = 0.0580, ωR^2 = 0.1026
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.264 / -0.376	0.350 / -0.247	0.251 / -0.219

Verbindung	22	23	24
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₃₇ H ₅₀ BN ₅	C ₂₁ H ₃₁ BN ₂	C ₂₈ H ₃₈ BN ₃ O
M [g/mol]	575.63	322.29	443.42
Temperatur [K]	100(2)	102(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	14.338(7)	8.836(6)	9.395(2)
<i>b</i> [Å]	16.096(7)	22.918(15)	11.410(2)
<i>c</i> [Å]	14.478(7)	9.578(6)	13.538(3)
α (°)	90	90	98.206(13)
β (°)	91.529(7)	97.453(16)	109.213(14)
γ (°)	90	90	108.934(13)
Volumen [Å ³]	3340(3)	1923(2)	1244.8(5)
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.145	1.113	1.183
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.067	0.064	0.071
<i>F</i> (000)	1248	704	480
Beugungsbereich	1.892 bis 26.019°	2.321 bis 25.063°	2.384 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	46148	52817	15517
Unabhängige Reflexe	10834	3417	4874
Minimale/maximale Transmission	0.6968/0.7455	0.6518/0.7452	0.6496/0.7465
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	10834 / 961 / 889	3417 / 225 / 0	4874 / 307 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.009	1.067	1.018
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0580, ω R ² = 0.0991	R ₁ = 0.0454, ω R ² = 0.1005	R ₁ = 0.0393, ω R ² = 0.0969
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1216, ω R ² = 0.1190	R ₁ = 0.0684, ω R ² = 0.1103	R ₁ = 0.0437, ω R ² = 0.1001
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.205 / -0.203	0.232 / -0.186	0.301 / -0.180

Verbindung	26	29	30
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₂₇ H ₃₆ BN ₃	C ₃₃ H ₄₈ BN ₃	C ₂₈ H ₃₆ BBr ₂ N ₃
M [g/mol]	413.40	497.55	585.23
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
a [Å]	10.445(2)	9.329(6)	9.241(4)
b [Å]	13.292(3)	9.578(6)	9.471(2)
c [Å]	17.589(4)	18.821(11)	18.773(4)
α (°)	90	92.248(15)	101.833(15)
β (°)	90	94.911(13)	91.26(4)
γ (°)	90	116.102(14)	118.452(9)
Volumen [Å ³]	2441.9(9)	1499.1(15)	1400.2(8)
Z	4	2	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.124	1.102	1.388
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.065	0.063	2.915
F(000)	896	544	600
Beugungsbereich	2.268 bis 26.018°	2.377 bis 26.017°	2.239 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	113020	19052	14785
Unabhängige Reflexe	4813	5889	5526
Minimale/maximale Transmission	0.7073/0.7443	0.7033/0.7457	0.4398/0.5626
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Parameter / Einschränkungen	4813 / 288 / 0	5889 / 433 / 414	5526 / 316 / 0
GOF von F^2	1.068	1.032	1.067
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0427, ωR^2 = 0.1049	R ₁ = 0.0521, ωR^2 = 0.0979	R ₁ = 0.0314, ωR^2 = 0.0742
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0450, ωR^2 = 0.1069	R ₁ = 0.0963, ωR^2 = 0.1171	R ₁ = 0.0419, ωR^2 = 0.0783
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.664 / -0.284	0.217 / -0.216	0.481 / -0.504

Verbindung	31	32	33
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₃₁ H ₄₀ BBr ₂ N ₃	C ₂₇ H ₄₂ BN ₃	C ₃₁ H ₄₆ BN ₃
M [g/mol]	625.29	419.44	471.52
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	10.552(5)	9.660(6)	10.704(3)
<i>b</i> [Å]	18.695(9)	10.756(5)	10.8288(16)
<i>c</i> [Å]	15.030(8)	24.570(16)	24.181(5)
α (°)	90	90	90
β (°)	96.260(9)	93.34(4)	98.967(5)
γ (°)	90	90	90
Volumen [Å ³]	2947(3)	2549(3)	2768.6(9)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.409	1.093	1.131
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.775	0.063	0.065
<i>F</i> (000)	1288	920	1032
Beugungsbereich	2.226 bis 26.022°	2.837 bis 26.019°	2.225 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	73365	48734	64929
Unabhängige Reflexe	5805	5001	5457
Minimale/maximale Transmission	0.2944/0.4592	0.7044/0.7462	0.6656/0.7454
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	5805 / 341 / 0	5001 / 288 / 0	5457 / 324 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.016	1.012	1.018
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0329, ω R ² = 0.0726	R ₁ = 0.0372, ω R ² = 0.0890	R ₁ = 0.0385, ω R ² = 0.0946
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0460, ω R ² = 0.0784	R ₁ = 0.0415, ω R ² = 0.0922	R ₁ = 0.0439, ω R ² = 0.0985
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.427 / -0.783	0.273 / -0.210	0.310 / -0.209

Verbindung	34	35	38
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₄₈ H ₆₆ B ₂ N ₆	C ₂₄ H ₄₀ BN ₃	C ₅₈ H ₈₃ B ₃ N ₄
M [g/mol]	748.68	381.40	868.71
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	Cc	P2 ₁ /c
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
a [Å]	16.685(16)	9.1803(19)	9.784(3)
b [Å]	9.613(9)	19.667(5)	27.298(11)
c [Å]	28.03(3)	13.823(2)	19.469(8)
α (°)	90	90	90
β (°)	105.60(2)	102.559(10)	90.322(11)
γ (°)	90	90	90
Volumen [Å ³]	4330(8)	2436.0(9)	5200(3)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.148	1.040	1.110
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.067	0.060	0.063
F(000)	1624	840	1896
Beugungsbereich	2.469 bis 26.017°	3.663 bis 26.022°	2.221 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	14527	25551	66054
Unabhängige Reflexe	4265	4390	10214
Minimale/maximale Transmission	0.5802/0.7454	0.6897/0.7462	0.7097/0.7434
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Parameter / Einschränkungen	4265 / 318 / 336	4390 / 264 / 2	10214 / 615 / 1
GOF von F^2	1.020	1.069	1.051
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0851, ωR^2 = 0.2174	R ₁ = 0.0309, ωR^2 = 0.0727	R ₁ = 0.0619, ωR^2 = 0.1081
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1774, ωR^2 = 0.2668	R ₁ = 0.0340, ωR^2 = 0.0751	R ₁ = 0.1205, ωR^2 = 0.1356
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.386 / -0.338	0.177 / -0.121	0.599 / -0.207

Verbindung	39	40	41
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	$C_{68}H_{88}B_3Cl_2N_5$	$C_{48}H_{68}B_3Br_3N_4$	$C_{52}H_{71}B_3Br_2FeN_4$
M [g/mol]	1078.76	973.22	1000.22
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	150(2)
Strahlung, λ [Å]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P2_1/n$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
a [Å]	11.989(5)	10.197(3)	12.771(6)
b [Å]	16.869(7)	14.573(4)	22.818(13)
c [Å]	16.936(7)	18.072(4)	17.653(9)
α (°)	72.328(10)	108.777(9)	90
β (°)	72.417(11)	92.719(15)	106.140(15)
γ (°)	80.565(11)	105.584(12)	90
Volumen [Å ³]	3101(2)	2422.7(11)	4942(4)
Z	2	2	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.155	1.334	1.344
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.149	2.534	1.961
F(000)	1160	1008	2088
Beugungsbereich	1.559 bis 25.027°	2.096 bis 26.372°	2.304 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	48643	51471	77302
Unabhängige Reflexe	10967	9794	9732
Minimale/maximale Transmission	0.5443/0.7457	0.6559/0.7454	0.6437/0.7457
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Parameter / Einschränkungen	10967 / 960 / 1818	9794 / 569 / 252	9732 / 575 / 0
GOF von F^2	1.013	1.074	1.006
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0815$, $\omega R^2 = 0.1791$	$R_1 = 0.0566$, $\omega R^2 = 0.1420$	$R_1 = 0.0471$, $\omega R^2 = 0.0841$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1865$, $\omega R^2 = 0.2345$	$R_1 = 0.0798$, $\omega R^2 = 0.1536$	$R_1 = 0.0998$, $\omega R^2 = 0.1002$
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.774 / -0.821	1.141 / -0.895	0.409 / -0.526

Verbindung	42	43	44
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₆₄ H ₈₇ B ₃ Br ₂ N ₄	C ₄₂ H ₆₂ AlB ₂ Cl ₃ N ₄	C ₅₄ H ₇₄ Al ₂ B ₂ Br ₆ N ₄
M [g/mol]	1104.62	777.90	1334.21
Temperatur [K]	122(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	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	11.779(6)	10.573(6)	12.628(4)
<i>b</i> [Å]	15.716(8)	14.127(9)	15.541(5)
<i>c</i> [Å]	18.083(6)	15.234(11)	31.508(12)
α (°)	65.068(14)	98.666(16)	90
β (°)	81.092(12)	97.028(17)	100.787(12)
γ (°)	87.80(3)	101.446(14)	90
Volumen [Å ³]	2998(2)	2177(2)	6074(4)
<i>Z</i>	2	2	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.224	1.187	1.459
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.394	0.264	4.031
<i>F</i> (000)	1168	832	2688
Beugungsbereich	1.751 bis 26.022°	2.576 bis 26.020°	2.291 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	86603	22019	184023
Unabhängige Reflexe	11827	8514	11983
Minimale/maximale Transmission	0.6044/0.7043	0.6326/0.7454	0.6359/0.7457
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on F^2	Full-matrix least- squares on F^2	Full-matrix least- squares on F^2
Daten / Parameter / Einschränkungen	11827 / 679 / 0	8514 / 485 / 0	11983 / 629 / 0
GOF von F^2	1.021	1.024	1.031
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0394, ωR^2 = 0.1004	R ₁ = 0.0747, ωR^2 = 0.1436	R ₁ = 0.0347, ωR^2 = 0.0655
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0574, ωR^2 = 0.1090	R ₁ = 0.1750, ωR^2 = 0.1817	R ₁ = 0.0625, ωR^2 = 0.0754
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.712 / -0.767	0.479 / -0.338	0.442 / -0.560

Verbindung	45	46	47
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₅₉ H ₉₁ AlB ₂ Br ₂ N ₄	C ₄₂ H ₆₂ Al ₂ B ₂ Br _{2.69} Cl _{3.31} N ₄	C ₅₄ H ₇₄ B ₂ Cl ₆ Ga ₂ N ₄
M [g/mol]	1064.77	1030.94	1152.93
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	10.399(4)	12.459(7)	12.397(7)
<i>b</i> [Å]	15.584(7)	28.992(18)	28.571(15)
<i>c</i> [Å]	19.314(5)	16.895(10)	16.865(9)
α (°)	104.955(10)	90	90
β (°)	92.810(9)	98.12(2)	98.144(10)
γ (°)	102.651(14)	90	90
Volumen [Å ³]	2932(2)	6042(6)	5913(5)
<i>Z</i>	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.206	1.133	1.295
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.436	2.002	1.219
<i>F</i> (000)	1132	2114	2400
Beugungsbereich	1.998 bis 26.022°	2.296 bis 26.022°	2.307 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	77406	118827	18957
Unabhängige Reflexe	11544	5961	5817
Minimale/maximale Transmission	0.6760/0.7457	0.5800/0.7454	0.5751/0.7454
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	11544 / 706 / 460	5961 / 299 / 46	5817 / 369 / 314
GOF von <i>F</i> ²	1.044	1.042	1.073
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0503, ωR ² = 0.1334	R ₁ = 0.0341, ωR ² = 0.0824	R ₁ = 0.1171, ωR ² = 0.2515
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0623, ωR ² = 0.1422	R ₁ = 0.0481, ωR ² = 0.0889	R ₁ = 0.2090, ωR ² = 0.2928
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.754 / -1.045	0.313 / -0.365	0.689 / -0.672

Verbindung	48	49	51
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₈₄ H ₁₂₄ B ₄ Cl ₆ In ₂ N ₈	C ₉₆ H ₁₃₆ B ₄ Cl ₃ InN ₈	C ₆₆ H ₇₄ B ₂ Cu ₂ F ₁₀ N ₄
M [g/mol]	1731.48	1666.53	1261.99
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	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	13.329(16)	24.196(7)	21.893(9)
<i>b</i> [Å]	20.76(2)	9.649(3)	14.749(8)
<i>c</i> [Å]	22.79(3)	40.815(14)	19.644(7)
α (°)	106.505(13)	90	90
β (°)	103.201(10)	104.463(10)	104.515(14)
γ (°)	107.700(17)	90	90
Volumen [Å ³]	5407(11)	9227(5)	6141(5)
<i>Z</i>	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.064	1.200	1.365
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.612	0.392	0.767
<i>F</i> (000)	1808	3552	2624
Beugungsbereich	2.228 bis 25.350°	2.231 bis 26.020°	1.682 bis 25.249°
Gemessene Reflexe	62658	82373	43388
Unabhängige Reflexe	19600	9068	11130
Minimale/maximale Transmission	0.6232/0.7454	0.6854/0.7461	0.6662/0.7454
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	19600 / 969 / 0	9068 / 553 / 246	11130 / 767 / 228
GOF von <i>F</i> ²	0.962	1.076	1.002
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0727, ω R ² = 0.1668	R ₁ = 0.0356, ω R ² = 0.0951	R ₁ = 0.0543, ω R ² = 0.0912
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1785, ω R ² = 0.2093	R ₁ = 0.0408, ω R ² = 0.0986	R ₁ = 0.1103, ω R ² = 0.1087
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.726 / -1.001	0.738 / -0.814	0.477 / -0.614

Verbindung	52	53	54
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₁₂₀ H ₁₂₄ B ₄ Cu ₆ F ₃₀ N ₈	C ₄₈ H ₆₈ B ₂ ClCuN ₄	C ₁₀₂ H ₁₄₂ B ₄ Cl ₂ FeN ₈
M [g/mol]	2672.74	821.67	1650.22
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	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pn</i>	<i>P2/c</i>
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	13.37(2)	14.4632(19)	19.88(3)
<i>b</i> [Å]	13.506(17)	10.1869(14)	14.412(19)
<i>c</i> [Å]	21.43(3)	15.434(2)	18.62(3)
α (°)	72.30(3)	90	90
β (°)	83.90(4)	96.019(9)	112.65(2)
γ (°)	64.58(4)	90	90
Volumen [Å ³]	3328(8)	2261.5(5)	4925(13)
<i>Z</i>	1	2	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.334	1.207	1.113
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.030	0.579	0.255
<i>F</i> (000)	1364	880	1780
Beugungsbereich	1.687 bis 26.022°	1.999 bis 26.019°	1.413 bis 25.349°
Gemessene Reflexe	32065	70049	41110
Unabhängige Reflexe	13097	8630	9021
Minimale/maximale Transmission	0.5203/0.7454	0.7140/0.7457	0.5060/0.7454
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	13097 / 773 / 0	8630 / 577 / 260	9021 / 590 / 324
GOF von <i>F</i> ²	0.985	1.058	1.017
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0648, ω R ² = 0.1672	R ₁ = 0.0255, ω R ² = 0.0641	R ₁ = 0.0800, ω R ² = 0.2023
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0900, ω R ² = 0.1840	R ₁ = 0.0272, ω R ² = 0.0652	R ₁ = 0.1593, ω R ² = 0.2472
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.753 / -0.726	0.359 / -0.193	1.184 / -0.587

Verbindung	56	58	59	60
CCDC-Nummer	-	-	-	
Empirische Formel	C ₉₀ H ₁₃₀ B ₄ Cl ₄ N ₈ Zr	C ₅₆ H ₈₃ B ₂ N ₇	C ₃₉ H ₅₉ B ₂ N ₇	C ₃₂ H ₄₇ B ₂ N ₇
M [g/mol]	1600.27	875.91	647.55	551.38
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100.0(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	CuK α 1.54184
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P12_1/c1$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>				
a [Å]	9.509(8)	10.921(5)	13.454(11)	15.8809(5)
b [Å]	20.454(14)	15.280(5)	16.809(14)	15.8731(3)
c [Å]	25.879(18)	17.483(6)	20.040(16)	15.1385(3)
α (°)	112.07(3)	92.107(10)	69.534(17)	90.0
β (°)	98.06(3)	107.885(13)	85.342(16)	101.027(2)
γ (°)	93.78(2)	107.060(8)	80.753(19)	90.0
Volumen [Å ³]	4580(6)	2628.3(17)	4189(6)	3745.66(16)
Z	2	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.160	1.107	1.027	0.978
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.283	0.064	0.061	0.449
$F(000)$	1708	956	1408	1192
Beugungsbereich	1.642 bis 25.350°	2.644 bis 26.022°	1.963 bis 25.027°	2.7838 bis 76.2780°
Gemessene Reflexe	32819	44082	38738	25782
Unabhängige Reflexe	16637	10345	14559	7465
Minimale/maximale Transmission	0.6116/ 0.7454	0.5334/ 0.7454	0.6084/ 0.7452	0.61198/ 1.00000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Parameter / Einschränkungen	16637 / 1030 / 666	10345 / 606 / 0	14559 / 1158 / 1515	7465 / 383 / 0
GOF von F^2	1.017	1.037	1.014	1.062
Finale R-Werte [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.1028, ωR^2 = 0.2128	R ₁ = 0.0687, ωR^2 = 0.1557	R ₁ = 0.0922, ωR^2 = 0.2356	R ₁ = 0.0541, ωR^2 = 0.1437
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.2484, ωR^2 = 0.2735	R ₁ = 0.1089, ωR^2 = 0.1759	R ₁ = 0.1873, ωR^2 = 0.2821	R ₁ = 0.0740, ωR^2 = 0.1551
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.190 / -0.901	0.264 / -0.300	0.355 / -0.350	0.248 / -0.254

Verbindung	64	65	66
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₄₈ H ₆₆ B ₃ F ₆ N ₂	C ₄₄ H ₇₂ B ₃ N ₃	C ₁₂₄ H ₁₈₅ B ₆ N ₆
M [g/mol]	817.45	675.47	1824.63
Temperatur [K]	125(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
a [Å]	13.461(5)	11.2559(19)	12.558(5)
b [Å]	13.240(7)	22.770(4)	13.492(6)
c [Å]	25.950(11)	20.900(3)	17.262(6)
α (°)	90	90	80.155(7)
β (°)	91.371(13)	105.105(4)	77.387(8)
γ (°)	90	90	84.638(12)
Volumen [Å ³]	4624(4)	5171.6(15)	2807.5(19)
Z	4	4	1
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.174	0.868	1.079
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.083	0.049	0.061
F(000)	1748	1488	1001
Beugungsbereich	2.284 bis 26.020°	1.883 bis 26.373°	2.329 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	46341	63500	54771
Unabhängige Reflexe	4557	10547	11025
Minimale/maximale Transmission	0.6497/0.7460	0.5392/0.7455	0.5217/0.7456
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Parameter / Einschränkungen	4557 / 523 / 1137	10547 / 501 / 66	11025 / 733 / 516
GOF von F^2	1.033	1.049	1.008
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0712, ωR^2 = 0.1763	R ₁ = 0.0577, ωR^2 = 0.1416	R ₁ = 0.0568, ωR^2 = 0.1456
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0940, ωR^2 = 0.1939	R ₁ = 0.0986, ωR^2 = 0.1665	R ₁ = 0.0751, ωR^2 = 0.1620
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.534 / -0.374	0.288 / -0.274	0.679 / -0.316

Verbindung	67	68	69
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₅₀ H ₇₇ B ₃ N ₂	C ₄₄ H ₇₃ B ₃ N ₂	C ₅₂ H ₇₀ B ₄ N ₂ O ₄
M [g/mol]	738.56	662.47	830.34
Temperatur [K]	99(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pbca</i>
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	13.5328(7)	9.851(3)	12.067(5)
<i>b</i> [Å]	18.7606(10)	36.730(12)	23.723(12)
<i>c</i> [Å]	20.0402(12)	12.061(3)	32.677(16)
α (°)	85.893(2)	90	90
β (°)	85.207(2)	108.555(13)	90
γ (°)	79.682(2)	90	90
Volumen [Å ³]	4979.8(5)	4137(2)	9354(8)
<i>Z</i>	4	4	8
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	0.985	1.064	1.179
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.055	0.059	0.072
<i>F</i> (000)	1624	1464	3584
Beugungsbereich	1.903 bis 26.372°	1.865 bis 26.021°	2.487 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	245004	127531	119507
Unabhängige Reflexe	20254	8098	9193
Minimale/maximale Transmission	0.6999/0.7455	0.6903/0.7454	0.6471/0.7461
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	20254 / 1634 / 2972	8098 / 465 / 0	9193 / 579 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.031	1.045	1.054
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0603, ω R ² = 0.1525	R ₁ = 0.0410, ω R ² = 0.0996	R ₁ = 0.0487, ω R ² = 0.1130
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0797, ω R ² = 0.1661	R ₁ = 0.0434, ω R ² = 0.1012	R ₁ = 0.0624, ω R ² = 0.1208
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.294 / -0.464	0.303 / -0.181	0.288 / -0.209

Verbindung	71	72	73
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₅₂ H ₈₃ B ₂ N ₅	C ₅₆ H ₈₆ B ₂ N ₄	C ₆₂ H ₉₂ B ₂ N ₄
M [g/mol]	799.85	836.90	915.01
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	101(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
a [Å]	11.907(14)	9.449(5)	13.866(8)
b [Å]	13.882(13)	51.46(3)	29.231(17)
c [Å]	17.176(16)	10.621(7)	15.054(8)
α (°)	96.95(3)	90	90
β (°)	93.91(4)	99.34(3)	102.164(12)
γ (°)	107.85(3)	90	90
Volumen [Å ³]	2666(5)	5097(5)	5965(6)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	0.996	1.091	1.019
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.057	0.062	0.058
$F(000)$	880	1840	2008
Beugungsbereich	2.106 bis 26.022°	1.583 bis 26.022°	2.289 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	19630	93012	59001
Unabhängige Reflexe	10477	10025	11751
Minimale/maximale Transmission	0.6382/0.7454	0.7011/0.7455	0.5931/0.7457
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Parameter / Einschränkungen	10477 / 555 / 0	10025 / 580 / 0	11751 / 635 / 0
GOF von F^2	0.995	1.046	1.022
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0730$, $\omega R^2 = 0.1680$	$R_1 = 0.0421$, $\omega R^2 = 0.0947$	$R_1 = 0.0617$, $\omega R^2 = 0.1450$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1576$, $\omega R^2 = 0.2091$	$R_1 = 0.0492$, $\omega R^2 = 0.0990$	$R_1 = 0.1077$, $\omega R^2 = 0.1683$
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.257 / -0.279	0.269 / -0.195	0.266 / -0.267

Verbindung	74	75	76
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₆₂ H ₉₆ B ₂ N ₄	C ₆₄ H ₈₃ B ₂ N ₅	C ₆₇ H ₉₀ B ₂ N ₅
M [g/mol]	919.04	943.97	987.05
Temperatur [K]	99.97(18)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} 1.54184	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 12 ₁ / <i>c</i> 1	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	11.26107(15)	13.460(3)	11.291(4)
<i>b</i> [Å]	22.9186(2)	14.961(3)	15.241(4)
<i>c</i> [Å]	23.7555(3)	16.638(4)	18.463(6)
α (°)	90.0	72.976(10)	69.260(10)
β (°)	102.9448(13)	73.590(6)	82.763(15)
γ (°)	90.0	64.234(4)	80.546(12)
Volumen [Å ³]	5975.19(12)	2837.9(11)	2923.1(15)
<i>Z</i>	4	2	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.022	1.105	1.121
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.429	0.063	0.064
<i>F</i> (000)	2024	1024	1074
Beugungsbereich	1.9276 bis 77.4067°	1.952 bis 26.020°	2.313 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	46515	49937	94842
Unabhängige Reflexe	12232	11141	11495
Minimale/maximale Transmission	0.76154/1.00000	0.6563/0.7454	0.7090/0.7463
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	12232 / 743 / 528	11141 / 663 / 0	11495 / 740 / 300
GOF von <i>F</i> ²	1.061	1.054	1.039
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0609, ωR ² = 0.1603	R ₁ = 0.0577, ωR ² = 0.1525	R ₁ = 0.0423, ωR ² = 0.0968
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0719, ωR ² = 0.1676	R ₁ = 0.0708, ωR ² = 0.1605	R ₁ = 0.0597, ωR ² = 0.1081
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.328 / -0.266	0.305 / -0.229	0.244 / -0.293

Verbindung	77	78	79
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₆₇ H ₈₃ B ₂ N ₅	C ₁₂₀ H ₁₆₁ B ₄ N ₈	C ₉₈ H ₁₄₂ B ₄ N ₁₀
M [g/mol]	980.00	1758.80	1503.45
Temperatur [K]	100.00(10)	100(2)	103(2)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} 1.54184	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$	$P2_1/c$	$P \bar{1}$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
a [Å]	9.68955(8)	9.446(2)	10.705(7)
b [Å]	13.75501(10)	21.037(5)	12.793(6)
c [Å]	24.25239(10)	27.894(7)	18.246(9)
α (°)	91.0667(4)	90	76.552(13)
β (°)	100.4736(5)	96.284(14)	74.479(15)
γ (°)	108.3107(7)	90	71.720(10)
Volumen [Å ³]	3007.62(3)	5510(2)	2256(2)
Z	2	2	1
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.082	1.060	1.107
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.467	0.060	0.064
$F(000)$	1060	1914	820
Beugungsbereich	3.3957 bis 77.6153°	2.407 bis 26.022°	2.221 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	127188	113954	33534
Unabhängige Reflexe	12647	10839	8869
Minimale/maximale Transmission	0.48764/1.00000	0.6647/0.7454	0.5924/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Parameter / Einschränkungen	12647 / 769 / 552	10839 / 652 / 90	8869 / 522 / 0
GOF von F^2	0.533	1.083	1.003
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0385$, $wR^2 = 0.1147$	$R_1 = 0.0654$, $\omega R^2 = 0.1539$	$R_1 = 0.0723$, $\omega R^2 = 0.1513$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0393$, $wR^2 = 0.1158$	$R_1 = 0.0811$, $\omega R^2 = 0.1633$	$R_1 = 0.1738$, $\omega R^2 = 0.1921$
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.291 / -0.230	0.318 / -0.277	0.261 / -0.234

Verbindung	80	81	82 Benzol
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₅₂ H ₇₆ B ₂ N ₄	C ₅₆ H ₇₈ B ₂ N ₄	C ₅₃ H ₇₅ B ₂ N ₄
M [g/mol]	778.78	828.84	789.79
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>I</i> 2/ <i>a</i>
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	14.352(2)	10.349(6)	18.70(3)
<i>b</i> [Å]	12.198(2)	16.275(7)	10.573(16)
<i>c</i> [Å]	25.903(7)	28.859(16)	47.37(8)
α (°)	90	90	90
β (°)	92.184(9)	91.223(11)	90.33(3)
γ (°)	90	90	90
Volumen [Å ³]	4531.1(17)	4860(4)	9367(26)
<i>Z</i>	4	4	8
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.142	1.133	1.120
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.065	0.065	0.064
<i>F</i> (000)	1704	1808	3448
Beugungsbereich	2.311 bis 26.022°	2.398 bis 26.021°	0.860 bis 25.023°
Gemessene Reflexe	57767	40830	43615
Unabhängige Reflexe	8869	9525	8282
Minimale/maximale Transmission	0.7114/0.7463	0.6214/0.7455	0.4958/0.7264
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	8869 / 535 / 0	9525 / 576 / 0	8282 / 676 / 696
GOF von <i>F</i> ²	1.042	1.008	1.033
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0412, ω R ² = 0.0943	R ₁ = 0.0635, ω R ² = 0.1306	R ₁ = 0.0631, ω R ² = 0.1462
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0500, ω R ² = 0.1003	R ₁ = 0.1442, ω R ² = 0.1643	R ₁ = 0.1137, ω R ² = 0.1769
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.285 / -0.214	0.278 / -0.269	0.298 / -0.278

Verbindung	82 Pentan	83	86	87
CCDC-Nummer	-	-	-	-
Empirische Formel	C ₅₅ H ₈₄ B ₂ N ₄	C ₅₂ H ₇₀ B ₂ F ₆ N ₄	C ₄₄ H ₆₆ B ₂ N ₄	C ₄₄ H ₆₆ B ₂ N ₄
M [g/mol]	822.88	886.74	672.62	672.62
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>				
a [Å]	27.918(17)	12.158(5)	9.872(17)	12.303(9)
b [Å]	10.348(6)	13.056(5)	13.630(19)	22.901(18)
c [Å]	18.801(10)	17.351(3)	15.41(2)	14.158(11)
α (°)	90	94.329(13)	83.68(3)	90
β (°)	113.214(14)	109.905(9)	85.53(4)	92.950(14)
γ (°)	90	107.89(2)	75.16(3)	90
Volumen [Å ³]	4992(5)	2414.1(13)	1990(5)	3984(5)
Z	4	2	2	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.095	1.220	1.123	1.121
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.062	0.086	0.064	0.064
F(000)	1808	948	736	1472
Beugungsbereich	1.587 bis 26.021°	1.906 bis 26.022°	1.331 bis 26.022°	2.139 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	18118	41446	14836	39703
Unabhängige Reflexe	4927	9473	7793	7837
Minimale/maximale Transmission	0.4870/0.7454	0.5984/0.7457	0.2679/0.7454	0.5500/0.7456
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	4927 / 353 / 23	9473 / 593 / 0	7793 / 468 / 0	7837 / 467 / 0
GOF von F ²	1.021	1.029	0.880	0.997
Finale R-Werte [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0820, ω R ² = 0.2089	R ₁ = 0.0469, ω R ² = 0.1141	R ₁ = 0.0917, ω R ² = 0.2044	R ₁ = 0.0644, ω R ² = 0.1371
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1755, ω R ² = 0.2576	R ₁ = 0.0598, ω R ² = 0.1237	R ₁ = 0.1702, ω R ² = 0.2579	R ₁ = 0.1473, ω R ² = 0.1714
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.400 / -0.325	0.368 / -0.427	0.435 / -0.356	0.273 / -0.241

VIII Literaturverzeichnis

- [1] H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494-494.
- [2] H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2389-2393.
- [3] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518-2519.
- [4] H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2055-2056.
- [5] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862-892.
- [6] M. K. Denk, K. Hatano, M. Ma, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2057-2060.
- [7] Y. Liu, P. E. Lindner, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10626-10627.
- [8] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 541-544.
- [9] V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4036-4038.
- [10] W. Kirmse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8798-8801.
- [11] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [12] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485-496.
- [13] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027-11028.
- [14] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705-5709.
- [15] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-92.
- [16] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.
- [17] R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 4141-4168.
- [18] A. A. Tukov, A. T. Normand, M. S. Nechaev, *Dalton Trans.* **2009**, 7015-7028.
- [19] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023-2038.
- [20] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Company, Incorporated, **1923**.
- [21] U. S. D. Paul, M. J. Krahfuß, U. Radius, *Chem. Unserer Zeit* **2019**, *53*, 212-223.
- [22] J. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71-C79.
- [23] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.
- [24] J. H. Nelson, K. S. Wheelock, L. C. Cusachs, H. B. Jonassen, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7005-7008.

- [25] G. Frenking, M. Solà, S. F. Vyboishchikov, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6178-6204.
- [26] O. Kühn, *Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes*, Wiley, **2010**.
- [27] U. Pidun, G. Frenking, *Organometallics* **1995**, *14*, 5325-5336.
- [28] G. Frenking, S. Dapprich, T. Meisterknecht, J. Uddin, in *Metal-Ligand Interactions in Chemistry, Physics and Biology* (Eds.: N. Russo, D. R. Salahub), Springer Netherlands, Dordrecht, **2000**, pp. 73-89.
- [29] T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1547-1552.
- [30] G. J. Kubas, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 37-68.
- [31] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611-3613.
- [32] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.
- [33] R. H. Grubbs, T. M. Trnka, in *Ruthenium in Organic Synthesis*, **2004**, pp. 153-177.
- [34] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580-581.
- [35] K. H. Dötz, J. Stendel, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3227-3274.
- [36] U. S. D. Paul, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 3362-3375.
- [37] W. Strohmeier, F.-J. Müller, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2812-2821.
- [38] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953-2956.
- [39] A. Roodt, S. Otto, G. Steyl, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 121-137.
- [40] D. Setiawan, R. Kalescky, E. Kraka, D. Cremer, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2332-2344.
- [41] D. Cremer, E. Kraka, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 8323-8338.
- [42] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956-2965.
- [43] C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 53-60.
- [44] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [45] J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 2370-2375.
- [46] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841-861.
- [47] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939-2943.
- [48] R. R. Rodrigues, C. L. Dorsey, C. A. Arceneaux, T. W. Hudnall, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 162-164.
- [49] R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J.-B. Bourg, B. Donnadieu, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2899-2902.
- [50] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269-5272.

- [51] K. C. Mondal, S. Roy, B. Maity, D. Koley, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 163-169.
- [52] M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046-10068.
- [53] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574-3583.
- [54] H. I. Schlesinger, A. B. Burg, *Chem. Rev.* **1942**, *31*, 1-41.
- [55] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 643-657.
- [56] T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3265-3266.
- [57] A. Finch, H. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3573-3574.
- [58] R. Brotherton, A. McCloskey, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242-6245.
- [59] R. Brotherton, A. McCloskey, J. Boone, H. Manasevit, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6245-6248.
- [60] H. Nöth, H. Pommerening, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 398-399.
- [61] W. Haubold, P. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *507*, 231-234.
- [62] G. Urry, T. Wartik, R. Moore, H. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5293-5298.
- [63] E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. I. Mkhaldid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9091-9161.
- [64] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [65] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 870-871.
- [66] P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198-200*, 443-447.
- [67] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1082-1083.
- [68] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715-2717.
- [69] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1931-1937.
- [70] T. J. Tague Jr, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4970-4976.
- [71] L. B. Knight, K. Kerr, P. K. Miller, C. A. Arrington, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16842-16848.
- [72] M. Zhou, N. Tsumori, Z. Li, K. Fan, L. Andrews, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12936-12937.
- [73] 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.
- [74] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420-1422.

- [75] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 115-121.
- [76] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082-9085.
- [77] A. Berndt, H. Klusik, K. Schlüter, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *222*, c25-c27.
- [78] W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235-2236.
- [79] W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Eur. J* **1997**, *3*, 368-375.
- [80] E. Kaufmann, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987-3992.
- [81] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96-115.
- [82] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931-9934.
- [83] J. Böhnke, *Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades, Würzburg*, **2019**.
- [84] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3305-3308.
- [85] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359-362.
- [86] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463-3504.
- [87] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343-1344.
- [88] J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471-5472.
- [89] P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2939-2951.
- [90] R. J. Wright, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5953-5956.
- [91] P. P. Power, *Organometallics* **2007**, *26*, 4362-4372.
- [92] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069-1071.
- [93] Y. Peng, R. C. Fischer, W. A. Merrill, J. Fischer, L. Pu, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, R. H. Herber, P. P. Power, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 461-468.
- [94] P. Bag, A. Porzelt, P. J. Altmann, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14384-14387.
- [95] C. Weetman, A. Porzelt, P. Bag, F. Hanusch, S. Inoue, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4817-4827.
- [96] S.-D. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2573-2579.
- [97] A. Papakondylis, E. Miliordos, A. Mavridis, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4335-4340.
- [98] M. Zhou, L. Jiang, Q. Xu, *Chem. Eur. J* **2004**, *10*, 5817-5822.

- [99] F.-d. Ren, D.-l. Cao, W.-l. Wang, J.-l. Wang, Y.-x. Li, Z.-y. Hu, S.-s. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *455*, 32-37.
- [100] L. C. Ducati, N. Takagi, G. Frenking, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11693-11698.
- [101] N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J* **2011**, *17*, 13517-13525.
- [102] M. P. Mitoraj, A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2168-2174.
- [103] G. Frenking, N. Holzmann, *Science* **2012**, *336*, 1394-1395.
- [104] R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1199-1205.
- [105] J. Böhnke, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, K. Hammond, F. Hupp, J. Mies, H.-C. Schmitt, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1766-1769.
- [106] N. Holzmann, M. Hermann, G. Frenking, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4089-4094.
- [107] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, J. Mies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13801-13805.
- [108] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. Celik, T. Dellermann, K. Hammond, **2016**.
- [109] T. Brückner, R. D. Dewhurst, T. Dellermann, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7375-7378.
- [110] J. Mies, *Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades, Würzburg*, **2013**.
- [111] T. Brückner, *Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades, Würzburg*, **2020**.
- [112] J. Böhnke, T. Dellermann, M. A. Celik, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, S. Demeshko, W. C. Ewing, K. Hammond, M. Heß, E. Bill, E. Welz, M. I. S. Röhr, R. Mitrić, B. Engels, F. Meyer, H. Braunschweig, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1197.
- [113] E. Molins, C. Miravittles, E. Espinosa, M. Ballester, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7175-7178.
- [114] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2016**, *55*, 11271-11275.
- [115] J. Böhnke, T. Brückner, A. Hermann, O. F. González-Belman, M. Arrowsmith, J. O. C. Jiménez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5354-5359.
- [116] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025-1028.

- [117] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469-4473.
- [118] K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16848-16849.
- [119] K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2954-2957.
- [120] S. Giddey, S. P. S. Badwal, A. Kulkarni, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 14576-14594.
- [121] J. Yang, W. Ma, D. Chen, A. Holmen, B. H. Davis, *Appl. Catal., A* **2014**, *470*, 250-260.
- [122] M. E. Dry, *Catal. Today* **2002**, *71*, 227-241.
- [123] H. Yue, X. Ma, J. Gong, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1483-1492.
- [124] Y. Su, R. Kinjo, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3613-3659.
- [125] U. Siemeling, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 1109-1112.
- [126] B. E. Eichler, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8785-8786.
- [127] G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232-12233.
- [128] R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4974-4977.
- [129] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14287-14292.
- [130] 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.
- [131] M. Sajid, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *Chem. Eur. J* **2015**, *21*, 1454-1457.
- [132] J. Yu, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1393-1396.
- [133] D. W. Stephan, *Science* **2016**, *354*, aaf7229.
- [134] M. Sajid, L.-M. Elmer, C. Rosorius, C. G. Daniliuc, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2299-2302.
- [135] M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15385-15398.
- [136] M. Gerken, G. Pawelke, E. Bernhardt, H. Willner, *Chem. Eur. J* **2010**, *16*, 7527-7536.
- [137] A. Fukazawa, J. L. Dutton, C. Fan, L. G. Mercier, A. Y. Houghton, Q. Wu, W. E. Piers, M. Parvez, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1814-1818.
- [138] W. Lu, H. Hu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6650-6661.
- [139] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159-13163.
- [140] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327-330.

- [141] H. Braunschweig, I. Krummenacher, M.-A. Légaré, A. Matler, K. Radacki, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1802-1805.
- [142] M.-A. Légaré, C. Pranckevicius, H. Braunschweig, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8231-8261.
- [143] H. Asakawa, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4245.
- [144] J. Teichmann, H. Stock, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 459-463.
- [145] Y. Katsuma, N. Tsukahara, L. Wu, Z. Lin, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6109-6114.
- [146] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 900-902.
- [147] J. Böhnke, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10368-10373.
- [148] T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4069-4072.
- [149] J. W. Taylor, A. McSkimming, C. F. Guzman, W. H. Harman, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11032-11035.
- [150] J. T. Henthorn, T. Agapie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12893-12896.
- [151] L. Kong, W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14718-14722.
- [152] S. Porcel, G. Bouhadir, N. Saffon, L. Maron, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6186-6189.
- [153] T. Wang, G. Kehr, L. Liu, S. Grimme, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4302-4305.
- [154] B. Wang, R. Kinjo, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 2088-2092.
- [155] D. Vidovic, J. A. Moore, J. N. Jones, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4566-4567.
- [156] Y. Valadbeigi, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 18777-18786.
- [157] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 319-330.
- [158] K. K. Milnes, L. C. Pavelka, K. M. Baines, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1019-1035.
- [159] X. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6384-6385.
- [160] Q. Liu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4082-4092.
- [161] Y. D. J. De, W. Robert, *Chem. Lett.* **1986**, *15*, 883-884.
- [162] K. Yoshizawa, S.-Y. Kang, T. Yamabe, A. Naka, M. Ishikawa, *Organometallics* **1999**, *18*, 4637-4645.
- [163] B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 659-667.

- [164] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5639-5641.
- [165] S. Luckert, E. Eversheim, M. Müller, B. Redenz-Stormanns, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1029-1035.
- [166] F. Bauer, H. Braunschweig, K. Schwab, *Organometallics* **2010**, *29*, 934-938.
- [167] S. Pospiech, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2014**, *33*, 6967-6974.
- [168] N. Arnold, H. Braunschweig, W. C. Ewing, T. Kupfer, K. Radacki, T. Thiess, A. Trumpp, *Chem. Eur. J* **2016**, *22*, 11441-11449.
- [169] L. Kong, W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8623-8629.
- [170] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 9829-9832.
- [171] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5047-5050.
- [172] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, J. Böhnke, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2252-2260.
- [173] M. Breugst, H.-U. Reissig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 12293-12307.
- [174] N. Jung, S. Bräse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5538-5540.
- [175] W. Lwowski, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 897-906.
- [176] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188-5240.
- [177] D. Huang, G. Yan, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 1600-1619.
- [178] W. P. Fehlhammer, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1053-1082.
- [179] 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.
- [180] B. Thiele, P. Paetzold, U. Englert, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2681-2686.
- [181] T. Thiess, G. Bélanger-Chabot, F. Fantuzzi, M. Michel, M. Ernst, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *59*, 15480-15486.
- [182] P. Paetzold, **1991**, *63*, 345.
- [183] P. Paetzold, in *Advances in Inorganic Chemistry, Vol. 31* (Eds.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, **1987**, pp. 123-170.
- [184] A. K. Swarnakar, C. Hering-Junghans, K. Nagata, M. J. Ferguson, R. McDonald, N. Tokitoh, E. Rivard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10666-10669.
- [185] P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3811-3827.
- [186] P. Paetzold, C. V. Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schüfer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089-1102.

- [187] K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold, C. v. Plotho, **1984**, 39, 1696.
- [188] K.-H. v. Bonn, T. v. Bennigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. v. Plotho, P. Paetzold, **1988**, 43, 61.
- [189] M. Haase, U. Klingebiel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 324-324.
- [190] H.-U. Meier, P. Paetzold, E. Schröder, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1954-1964.
- [191] P. Paetzold, C. von Plotho, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2819-2825.
- [192] H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1603-1623.
- [193] J. Münster, P. Paetzold, E. Schröder, H. Schwan, T. von Bennigsen-Mackiewicz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2641-2651.
- [194] E. v. Steuber, G. Elter, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, A. Meller, *Organometallics* **2000**, 19, 5083-5091.
- [195] W. Luthin, G. Elter, A. Heine, D. Stalke, G. M. Sheldrick, A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 147-152.
- [196] M. Geschwentner, G. Elter, A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1474-1478.
- [197] M. Armbrecht, A. Meller, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 311, 1-7.
- [198] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, M. W. Kuntze-Fechner, M. Schäfer, *Chem. Eur. J* **2017**, 23, 5953-5956.
- [199] H. Braunschweig, W. C. Ewing, K. Geetharani, M. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1662-1665.
- [200] M. Schäfer, *Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades*, **2016**.
- [201] D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7590-7592.
- [202] R. Böser, L. C. Haufe, M. Freytag, P. G. Jones, G. Hörner, R. Frank, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 6274-6280.
- [203] F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 104-114.
- [204] R. Severin, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1407-1420.
- [205] M. Beller, C. Breindl, M. Eichberger, C. G. Hartung, J. Seayad, O. R. Thiel, A. Tillack, H. Trauthwein, *Synlett* **2002**, 1579-1594.
- [206] T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 675-704.
- [207] K. Takeuchi, M. Ikoshi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 930-931.
- [208] K. Takeuchi, M. Ikoshi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 1156-1162.
- [209] M. Asay, A. Sekiguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, 85, 1245-1261.

- [210] T. Brückner, M. Heß, T. E. Stennett, A. Rempel, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 736-741.
- [211] R. A. Walton, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1965**, *19*, 126-143.
- [212] B. N. Storhoff, H. C. Lewis Jr, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *23*, 1-29.
- [213] R. A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 299-338.
- [214] B. F. Spielvogel, R. F. Bratton, C. G. Moreland, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8597-8598.
- [215] M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, G. Bringmann, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Finze, M. Grüne, M. Hailmann, T. Hertle, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14464-14468.
- [216] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, L. Pentecost, K. Radacki, A. Vargas, Q. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 436-440.
- [217] R. P. Pinnell, N. L. Ballew, A. M. Batchelder, J. L. Bleha, S. A. Swatik, A. W. Zanella, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2000**, *30*, 1917-1927.
- [218] M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, M. A. Celik, J. Erdmannsdörfer, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11263-11267.
- [219] M. Nutz, B. Borthakur, C. Pranckevicius, R. D. Dewhurst, M. Schäfer, T. Dellermann, F. Glaab, M. Thaler, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J* **2018**, *24*, 6843-6847.
- [220] A. F. Eichhorn, L. Kuehn, T. B. Marder, U. Radius, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11694-11696.
- [221] R. G. S. Pong, A. E. Shirk, J. S. Shirk, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 525-531.
- [222] P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas, R. D. Dewhurst, A. Damme, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 4362-4366.
- [223] W. Lu, R. Kinjo, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 15656-15662.
- [224] S. R. Wang, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, M. Dömling, J. D. Mattock, C. Pranckevicius, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10661-10664.
- [225] N. Arnold, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 76-79.
- [226] B. Mondal, R. Bag, S. Ghorai, K. Bakthavachalam, E. D. Jemmis, S. Ghosh, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, *57*, 8079-8083.
- [227] M. Pérez-Iglesias, O. Lozano-Lavilla, J. A. Casares, *Organometallics* **2019**, *38*, 739-742.

- [228] R. Bomparola, R. P. Davies, S. Lal, A. J. P. White, *Organometallics* **2012**, *31*, 7877-7883.
- [229] C. Yin, S. Liu, Z. Qin, Y. Zhang, G. Li, Z. Zhao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2021*, 392-397.
- [230] C. F. Pupim, A. J. L. Catão, A. López-Castillo, *J. Mol. Model.* **2018**, *24*, 283.
- [231] U. Schmidt, L. Werner, M. Arrowsmith, A. Deissenberger, A. Hermann, A. Hofmann, S. Ullrich, J. D. Mattock, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 325-329.
- [232] H. Braunschweig, C. Hörl, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 10983-10985.
- [233] T. E. Stennett, R. Bertermann, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15896-15901.
- [234] W. Lu, K. Xu, Y. Li, H. Hirao, R. Kinjo, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15917-15921.
- [235] M. Eck, S. Würtemberger-Pietsch, A. Eichhorn, J. H. J. Berthel, R. Bertermann, U. S. D. Paul, H. Schneider, A. Friedrich, C. Kleeberg, U. Radius, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3661-3680.
- [236] K. Lammertsma, T. Ohwada, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7247-7254.
- [237] J. K. Olson, A. I. Boldyrev, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10060-10067.
- [238] H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 482-483.
- [239] S. O. Kang, G. T. Furst, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2339-2347.
- [240] M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13559-13568.
- [241] K. Huang, S. A. Couchman, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8957-8968.
- [242] B. Wang, Y. Li, R. Ganguly, H. Hirao, R. Kinjo, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11871.
- [243] M. Frick, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11645-11648.
- [244] F. Ge, X. Tao, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14570-14574.
- [245] Y. Katsuma, L. Wu, Z. Lin, S. Akiyama, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 317-321.
- [246] G. Schmid, J. Lehr, M. Polk, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1029-1031.
- [247] J. S. Merriam, K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, C1-C2.
- [248] A. Deissenberger, E. Welz, R. Drescher, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1842-1846.
- [249] H. Nöth, P. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *324*, 129-145.

- [250] R. K. Bartlett, H. S. Turner, R. J. Warne, M. A. Young, I. J. Lawrenson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 479-500.
- [251] J. Cueilleron, B. Frange, *Chem. Informationsdienst* **1972**, 3.
- [252] B. Frange, *Chem. Informationsdienst* **1973**, 4.
- [253] S. Allaoud, B. Frange, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1986**, 28, 129-135.
- [254] P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 195-205.
- [255] C. A. Jaska, D. J. H. Emslie, M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10885-10896.
- [256] B. Asgarouladi, R. Full, K.-J. Schaper, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 34-47.
- [257] T. D. Forster, K. E. Krahulic, H. M. Tuononen, R. McDonald, M. Parvez, R. Roesler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6356-6359.
- [258] D. Wu, L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7340.
- [259] Y. Su, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 7846-7849.
- [260] Y. Su, D. C. Huan Do, Y. Li, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 13729-13733.
- [261] S. Liu, M.-A. Légaré, J. Seufert, D. Prieschl, A. Rempel, L. Englert, T. Dellermann, V. Paprocki, A. Stoy, H. Braunschweig, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 10866-10873.
- [262] Y. Sahin, A. Ziegler, T. Happel, H. Meyer, M. J. Bayer, H. Pritzkow, W. Massa, M. Hofmann, P. von Ragué Schleyer, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680, 244-256.
- [263] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, K. Radacki, T. Thiess, A. Turkin, *Chem. Eur. J* **2017**, 23, 2179-2184.
- [264] T. Thiess, S. K. Mellerup, H. Braunschweig, *Chemistry* **2019**, 25, 13572-13578.
- [265] T. Thiess, M. Ernst, T. Kupfer, H. Braunschweig, *Chemistry* **2020**, 26, 2967-2972.
- [266] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 2474-2480.
- [267] T. Kar, D. E. Elmore, S. Scheiner, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1997**, 392, 65-74.
- [268] R. J. Doerksen, A. J. Thakkar, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 4679-4686.
- [269] J. E. Del Bene, M. Yáñez, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, 5, 2239-2247.
- [270] A. K. Srivastava, N. Misra, *New J. Chem.* **2015**, 39, 2483-2488.
- [271] A. K. Srivastava, N. Misra, *Chem. Phys. Lett.* **2015**, 625, 5-9.
- [272] R. A. Iwaki, T. Udagawa, *Chem. Phys. Lett.* **2020**, 745, 137271.
- [273] A. K. Srivastava, S. K. Pandey, N. Misra, *Theor. Chem. Acc.* **2016**, 135, 158.
- [274] H. J. Lindner, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 2464-2470.
- [275] L. Ruzicka, E. A. Rudolph, *Helv. Chim. Acta* **1926**, 9, 118-140.

- [276] K. Hafner, M. Kreuder, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 657-657.
- [277] L. Winner, G. Bélanger-Chabot, M. A. Celik, M. Schäfer, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9349-9351.
- [278] M. W. Lui, C. Merten, M. J. Ferguson, R. McDonald, Y. Xu, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2040-2049.
- [279] F. Dielmann, G. Bertrand, *Chem. Eur. J* **2015**, *21*, 191-198.
- [280] U. S. D. Paul, U. Radius, *Organometallics* **2017**, *36*, 1398-1407.
- [281] K. C. Mondal, P. P. Samuel, H. W. Roesky, R. R. Aysin, L. A. Leites, S. Neudeck, J. Lübben, B. Dittrich, N. Holzmann, M. Hermann, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8919-8922.
- [282] M. Rang, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, I. Krummenacher, E. Beck, R. Witte, A. Matler, A. Rempel, T. Bischof, K. Radacki, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2963-2968.
- [283] E. G. Brown, *Ring Nitrogen and Key Biomolecules: The Biochemistry of N-Heterocycles*, Springer Netherlands, **2012**.
- [284] T. von Anderson, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1849**, *70*, 32-38.
- [285] S. Achelle, N. Plé, A. Turck, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 364-388.
- [286] N. J. Race, I. R. Hazelden, A. Faulkner, J. F. Bower, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 5248-5260.
- [287] A. H. Sandtorv, H.-R. Bjørsvik, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 499-507.
- [288] Z. Tan, C. Ci, J. Yang, Y. Wu, L. Cao, H. Jiang, M. Zhang, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 5243-5249.
- [289] N. K. Mishra, J. Park, H. Oh, S. H. Han, I. S. Kim, *Tetrahedron* **2018**, *74*, 6769-6794.
- [290] K. Murakami, S. Yamada, T. Kaneda, K. Itami, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9302-9332.
- [291] T. E. Hurst, T. K. Macklin, M. Becker, E. Hartmann, W. Kügel, J.-C. Parisienne-La Salle, A. S. Batsanov, T. B. Marder, V. Snieckus, *Chem. Eur. J* **2010**, *16*, 8155-8161.
- [292] Y. Nakao, *Synthesis* **2011**, *2011*, 3209-3219.
- [293] S. Mandal, S. Dwari, C. K. Jana, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 8874-8887.
- [294] N. Tsukahara, H. Asakawa, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2593-2596.
- [295] R. Shang, S. Saito, J. O. C. Jimenez-Halla, Y. Yamamoto, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 5181-5188.
- [296] G. E. Macwood, Olin Mathieson Chemical Corporation, **1959**.
- [297] A. K. Holliday, F. J. Marsden, A. G. Massey, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3348-3352.
- [298] K. Schlüter, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 57-58.

- [299] N. Arnold, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, K. Radacki, A. Trumpp, *Chem. Eur. J* **2016**, *22*, 13927-13934.
- [300] G. Wang, H. Zhang, J. Zhao, W. Li, J. Cao, C. Zhu, S. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5985-5989.
- [301] 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.
- [302] V. Ji Ram, A. Sethi, M. Nath, R. Pratap, in *The Chemistry of Heterocycles* (Eds.: V. Ji Ram, A. Sethi, M. Nath, R. Pratap), Elsevier, **2019**, pp. 3-391.
- [303] M. Baranac-Stojanović, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 5163-5169.
- [304] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [305] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3-8.
- [306] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Wallingford, CT, **2016**.
- [307] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, A. Deißberger, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, C. Hörl, J. Mies, J. H. Muessig, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8265-8267.
- [308] W. Goldeman, A. Nasulewicz-Goldeman, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, *24*, 3475-3479.