

Julius-Maximilians-Universität

Würzburg

**Synthese und Reaktivität von
anellierten Borolen und
Diboramakrocyclen**

*Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades*

Sonja Fuchs

Würzburg 2022

Synthese und Reaktivität von anellierten Borolen und Diboramakrocyclen

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

vorgelegt von

Sonja Fuchs

aus

Wemding

Würzburg 2022

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am 11.07.2022

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: Prof. Dr. Ingo Fischer

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 14.10.2022

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Meinen Lieblingsmenschen

„ Nothing in live is to be feared, it is only to be understood. Now is the time to understand more so that we may fear less.”

- Marie Curie

Die Experimente der vorliegenden Arbeit wurden im Zeitraum vom Juni 2018 bis Juni 2022 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

- *Diboramacrocycles: reversible borole dimerisation–dissociation systems*, S. Fuchs⁺, A. Jayaraman, I. Krummenacher, L. Haley, M. Baštovanović, M. Fest, K. Radacki, H. Helten, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 2932-2938

DOI: 10.1039/D1SC06908J

Weitere Publikationen in Fachjournalen:

- *Highly Stable, Readily Reducible, Fluorescent, Trifluoromethylated 9-Borafluorenes*, F. Rauch⁺, S. Fuchs⁺, A. Friedrich, D. Sieh, I. Krummenacher, H. Braunschweig, M. Finze, T. B. Marder, *Chemistry* **2020**, 26, 12794-12808.

DOI: 10.1002/chem.201905559

- *Azide–alkyne cycloadditions with an electronically activated alkyne: indole formation via 1-aryl-1,2,3-triazole-derived imino carbene*, S. Kachel⁺, A. Jayaraman⁺, A. Okorn, I. Krummenacher, R. Drescher, C. Brunecker, S. Fuchs, M. Heß, T. E. Stennett, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 2331-2334.

DOI: 10.1039/D1CC06975F

- *Reversible Oxidative Addition at Carbon*, A. F. Eichhorn⁺, S. Fuchs, M. Flock, T. B. Marder, U. Radius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 10209-10213.

DOI: 10.1002/anie.201701679

Dankſagung

Zu allererſt gilt mein beſonderer Dank meinem Doktorvater **Prof. Dr. Holger Braunſchweig**, die folgende Diſſertationsarbeit in ſeinem Arbeitskreis durchföhren zu können. Danke, Holger für dein Vertrauen, die anellierten Borole und Diboramakrocyclen unterſuchen zu dürfen und für den wiſſenſchaftlichen Freiraum, den ich bei dieſer Forſchung hatte. Danke, Holger, für die hervorragenden Arbeitsbedingungen und deine ſtets offene Tür.

Ein beſonderer Dank geht an **Dr. Ivo Krummenacher** für das Meſſen und Erklären von CV-Spektren, das Korrekturleſen dieſer Arbeit und das Erſtellen und Helfen bei den Publikationen. Hierfür möchte ich mich auch bei **Dr. Rain Dewhurt** und **Dr. Merle Arrowsmith** bedanken.

Danke auch **Dr. Rüdiger Bertermann**, **Marie-Luise Schäfer** und **Laura Wolz** für die Durchföhren von NMR-Experimenten, **Liselotte Michels** und **Sabine Timmroth** für die Meſſung von Elementaranalysen und **Christoph Mahler** für die HRMS-Meſſungen. Außerdem ein herzliches Dankeschön an alle Mitarbeiter der Werkſtätten und Serviceabteilungen für ihre unproblematische Hilfe. Ein rieſiger Dank geht weiterhin an **Birgit Zepke** und **Cornelia Walter** die einem bei allen bürokratiſchen Problemen zur Seite ſtanden.

Meine ehemaligen Praktikanten **Corinna Czernetzki**, **Heiko Lackinger**, **Laura Haley**, **Marta Baſtovanović** und **Florian Zeilinger** möchte ich ebenfalls ein rieſengroßes Dankeschön für den Beitrag zu dieſer Arbeit aUSSprechen. **Corinna**, danke für die ſchönen PläUSchchen und deine Motivation - obwohl nichts geklappt hat. **Laura**, danke für deine Begeiſterung am Säulen und deine entſpannte Art und **Marta**, danke für deine hohe Motivation an der Makrocycluſchemie zu Arbeiten.

Für die Anfertigung und Interpretation quantenchemiſcher Rechnungen möchte ich mich bei **Dr. AJ** bedanken.

Für die Einführung in die Röntgendiffraktometrie gilt mein Dank **Dr. Krzysztof Radacki**. Vielen Dank für deine Geduld und Hilfe bei X-Ray-Problemen.

Mein beſonderer Dank geht an meine Kooperationspartner **Prof. Dr. Holger Helten** und **Maximilian Feſt** für die gute Zusammenarbeit.

Danke an die „**Lebensmittelchemiker**“ für die entspannten Mittag- und Kaffeepausen!

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Braunschweig sowie bei allen anderen Arbeitskreisen des Institutes für Anorganische Chemie für die stets angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken. Insbesondere bei **Flo, Johannes, Merle, Jacky, Anna L, Anna H, Conny, Nele, Andy H, und Alex O** für die schöne Zeit, die wir zusammen hier verbracht haben und für die Freundschaften, die daraus entstanden sind. Megagut euch kennen gelernt zu haben!

Ein großer Dank geht auch an die Labore 02.004 und 02.002, die mich seit Beginn der Doktorarbeit begleitet haben: Besonders erwähnen möchte ich hier **Dr. Stefanie Kachel, Dr. Regina Drescher** vielen Dank für die gute und produktive Arbeitsatmosphäre, die grandiose Musikauswahl sowie die kleinen effizienten Ratschunden

Nicht zu vergessen sind alle meine Mitbewohner, vor allem danken möchte ich **Stefflord, Lara, Kelly und Davina!** Danke für euer offenes Ohr, wenn mich etwas bedrückt hat, für die gemeinsamen spontanen Kochabende, Yoga und das ihr mich zum Sport motiviert („Summerbody 2020“ ;D), die Radtouren, die sehr offenen Gespräche, die WG-Aktionen, Trash-TV Abende und eure Toleranz für mein Chaos und eure Freundschaft!

Danke an **Leo**, du bist einfach die Beste, ob nun schwimmen gehen, chemische Diskussionen oder einfach nur Ratschen. Bleib so wie du bist und lass dich nicht unterkriegen!

Ein großes Dankeschön geht an **Samy** „Ich mach hier gar nix“, dabei machst du ne Menge! Danke fürs Korrekturlesen, mentale Unterstützung, Ablenken vom Schreiben, gemeinsames Zocken und Motibieren ;)

Mira (Schaps? :D) danke fürs da sein, egal wo auf der Welt du gerade bist! Wir kennen uns seit dem ersten Semester und die Zeit war einfach wunderbar. Danke für die Kinoabende, das Protokollschreiben mit Tee, die Urlaube und einfach für alles. Du bist die beste!

Alenarrrr, vielen Dank für alles, du bist die beste Freundin, Korrekturleserin, Diskussionspartnern, Zockerin, Trinkpartnerin die man sich nur wünschen kann. Danke für die Urlaube, die GNTM/Ratsch-Abende, deine Unterstützung und deine Freundschaft in guten wie auch in schlechten Zeiten. Ohne dich gäbe es diese Arbeit nicht. Bleib so wie du bist! Danke!

Lieber **Marco**, danke, dass du immer für mich da bist und mich bei Allem einfach unterstützt. Vielen Dank für Korrekturlesen, kuscheln und liebhaben. Es erfüllt mein Herz, dass du mich mit all meinen Marotten und Tippfehlern annimmst wie ich bin. Du gibst mir die Kraft und das Selbstbewusstsein alle Lebenssituationen zu meistern. ♥

Der wichtigste Dank geht natürlich an alle Fuchsens. Liebe **Annika & Bernhard mit Helena, Mama** und **Papa**, danke, dass ihr immer für mich da seid, mich in allen Lebenssituationen unterstützt und ich mich immer auf euch verlassen kann. Danke auch für eure motivierenden Worte in schwierigen Zeiten und für eure immerwährende Unterstützung in allen Lebenssituationen. Ihr seid die Besten!

Verwendete Abkürzungen

°	Grad
A	Ampere
Å	Angström = 10^{-10} m
a.u.	atom unit(s)
Ad	Adamantyl
Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl
br	breit
Bu	Butyl
bzw.	Beziehungsweise
C	Celsius
CAAC	Cyclic Alkyl Amino Carben
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
cm	Centimeter
cm^{-1}	Wellenzahl
CO	Kohlenstoffmonoxid
CV	Cyclovoltammetrie
d	Duplett/Tage
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
<i>E</i>	Elektrische Feldstärke
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	et alii (lat.: und andere)
Et ₂ O	Diethylether
eV	Elektronenvolt
Fc	Ferrocen
Fc ⁺	Ferrocenium
G	Freie Gibbs-Energie
g	Gramm
h	Stunde
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital

HRMS	High Resolution Mass Spektroskopie
$h\nu$	Photolytische Bedingungen
Hz	Hertz
I	Elektrische Stromstärke
IPr^{Me}	1,3-Bis(isopropyl)-2,4-Dimethylimidazol-2-yliden
J	Kopplungskonstante (NMR)
K	Kelvin
kat.	katalytisch
kcal	Kilokalorien
kJ	Kilojoule
L	Liter
LB	Lewis-Base
LIFDI	Liquid Injection Field Desorption
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Multiplett/Meter/Milli
m	Metha
Me	Methyl
Mes	Mesityl
MHz	Megahertz
min	Minute
mol	Mol
NBO	Natural Bond Orbitals
NHC	N-Heterocyclisches Carben
NICS	Nucleus Independent Chemical Shift
nm	Nanometer
NMR	Nuklear Magnetic Resonanz
o	Ortho
p	Para
PAH	Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
ppm	Parts per million
q	Quarter
R	Beliebiger organischer Substituent
RT	Raumtemperatur
s	Sekunden/Singulett
THF	Tetrahydrofuran

Tol	Tolyl
ÜM	Übergangsmetalle
UV	Ultra Violet
UV/Vis	Ultraviolett-sichtbar
V	Volt
VT	Variable Temperatur
xs	Überschuss
δ	Chemische Verschiebung
μ	Mikro

1. INHALTSVERZEICHNIS

2.	Einleitung.....	1
2.1	Aromaten und Antiaromaten	1
2.2	Thiophen als π -Elektronenreicher fünfgliedriger Heteroaromat	3
2.3	Borole als Beispiel für π -elektronenarme fünfgliedrige Heteroaromaten	4
2.3.1	Allgemeines.....	4
2.3.2	Reaktivität von Borolen	6
2.4	Anellierte Borole	12
2.4.1	Allgemeines.....	12
2.4.2	Reaktivität von 9-Borafluorenen	14
2.4.3	Eigenschaften von Borafluorenderivaten	19
2.4.4	Synthese und Eigenschaften von Boraindenen.	20
2.4.5	Synthese und Eigenschaften von thiophenanellierten Borolen	23
3.	Ergebnisse und Diskussion	27
3.1	Diboramakrocyclen	27
3.1.1	Synthese von Diboramakrocyclen.....	27
3.1.2	Reduktionsverhalten vom Diphenyldiboramakrocyclus 3	36
3.1.3	Reaktivität von Diboramakrocyclus 3 gegenüber Basen	38
3.1.4	Reaktivität des Diboramakrocyclus 3 mit Aziden.....	43
3.1.5	Reaktivität des Diboramakrocyclus 3 mit Chalkogenen.	50
3.2	Schwefelinsertion in Borafluorene	53
3.3	Funktionalisierung an den Borzentren des Diboramakrocyclus	58
3.3.1	Funktionalisierung mit <i>m</i> -Xylylrest	58
3.3.2	Funktionalisierung mit Mesitylrest	62
3.3.3	Reaktivität von Benzothiophenborol 18	66

3.3.4	Funktionalisierung mit Thiophenrest	67
3.3.5	Reaktivität des Thiophen-funktionalisierten Diboramakrocyclus 22 mit Basen	71
3.3.6	Reaktivität des Thiophen-funktionalisierten Diboramakrocyclus 22 mit Aziden	74
3.4	Funktionalisierung am Rückgrat der Diboramakrocyclen.....	82
3.4.1	Synthese des Bis(bithienyl)diphenyldiboramakrocyclus 32	82
3.4.2	Reaktivität des Bis(bithienyl)diphenyldiboramakrocyclus 32 mit Basen	85
3.4.3	Funktionalisierung mit Mesitylrest	87
3.4.4	Boraindene	89
3.4.5	Reaktivität von Borainden 36 mit Basen.....	91
3.4.6	Reaktivität von Borainden 36 mit Aziden.....	95
4.	Zusammenfassung.....	97
5.	Summary	101
6.	Experimentelle Arbeiten	107
6.1	Allgemeine Verfahren	107
6.1.1	Arbeitstechniken.....	107
6.1.2	Analysemethoden	107
6.1.3	Ausgangsverbindungen	109
6.2	Experimentelle Vorschriften.....	110
	Synthese von 1	110
	Synthese von 2	110
	Synthese von 3	111
	Synthese von 4	112
	Synthese von 5a	112
	Synthese von 5b	113

Synthese von 6a	113
Synthese von 6b	114
Synthese von 6c	115
Synthese von 6d	116
Synthese von 6e	117
Synthese von 6f	118
Synthese von 8	119
Synthese von 9	119
Synthese von 12	120
Synthese von 13	120
Synthese von 14	121
Synthese von 15	122
Synthese von 16	122
Synthese von 17	123
Synthese von 18	123
Synthese von 21	124
Synthese von 22	125
Synthese von 23	126
Synthese von 24	126
Synthese von 25	127
Synthese von 26	128
Synthese von 27a/b	129
Synthese von 29	129
Synthese von 30	130
Synthese von 31	130

Synthese von 32	131
Synthese von 33	132
Synthese von 34/35	132
Synthese von 36	133
Synthese von 37	134
Synthese von 38	134
Synthese von 39	135
6.3 Kristallographischer Anhang	136
Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.....	136
6.4 Quantenchemischer Anhang.....	146
6.4.1 Allgemeines.....	146
6.4.2 Kartesische Koordinaten (Å) aller selbst berechneten Strukturen	146
Optimierte Geometrie für Phenyl-9-Borafluoren.....	146
Optimierte Geometrie für Verbindung 18	147
Optimierte Geometrie für Verbindung 22	149
Optimierte Geometrie für Verbindung 27a	152
Optimierte Geometrie für Verbindung 27b	156
6.5 Alle Nummerierten Verbindungen	161
6.5.1 Alle Nummerierten Verbindungen der Einleitung.....	161
6.5.2 Alle Nummerierten Verbindungen der Diskussion.....	164
7. Literatur.....	167

2. EINLEITUNG

2.1 AROMATEN UND ANTIAROMATEN

Aromatische Verbindungen sind weit verbreitet in den verschiedensten Teilbereichen der Chemie. Sie finden beispielsweise in Pharmazeutika,^[1-4] OLEDs^[5-10] oder Farbstoffen^[11-15] vielfältige alltägliche Anwendungen.^[16-24] Als Aromaten werden cyclische Verbindungen mit π -Elektronen beschrieben, die stabiler als ihre offenkettigen ungesättigten Analoga sind.^[25-29] Im Jahr 1930 trug HÜCKEL maßgeblich zur Rationalisierung des Begriffs Aromatizität bei.^[30-34] Nach seiner Regel weisen planare, monocyclische Systeme mit $(4n+2)$ π -Elektronen aromatischen Charakter auf.^[30-34] Die Delokalisation und Konjugation von π -Elektronen kann strukturell anhand von Bindungslängen, die zwischen Doppel- und Einfach-Bindungen liegen, beobachtet werden.^[25-29] Chemisch werden häufig elektrophile Substitutionsreaktionen am Ring bevorzugt, um die energetische Stabilisierung durch die Aromatizität zu erhalten.^[25-29, 35] Physikalisch betrachtet induzieren Aromaten typischerweise im externen magnetischen Feld einen diatropischen Ringstrom. Damit erklärt sich die Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität und die typischen Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum.^[25-27, 36] Das klassische Beispiel eines Aromaten ist Benzol, welches bereits 1825 von FARADAY identifiziert wurde.^[37-38] Allerdings blieb bis 1865 die Struktur ungeklärt, bis KEKULÉ die noch heute gültige Ringstruktur vorschlug.^[20, 39] Benzol besitzt 6π -Elektronen und ist somit laut der HÜCKEL-Regel aromatisch. Besitzt eine Verbindung dagegen $(4n)$ π -Elektronen gilt diese laut der BRESLOW-Regel (auch erweiterte HÜCKEL-Regel) als antiaromatisch.^[30-34] Antiaromaten sind instabiler als ihre offenkettigen, ungesättigten Analoga.^[25-29] Im Gegensatz zu Aromaten sind ihre π -Elektronen nicht über den Ring delokalisiert und ihre Bindungslängen alternieren zwischen Doppel- und Einfach-Bindungen, was häufig zu verzerrten Strukturen führt.^[25-29] Des Weiteren bevorzugen die meisten Antiaromaten Additionsreaktionen am Ring.^[25-29, 40-42]

Es gibt viele verschiedene Strategien Aromatizität und Antiaromatizität zu quantifizieren und zu rationalisieren. Allerdings gibt es keine allgemein anerkannte quantitative Definition, da Aromatizität in vielfältigen Erscheinungsformen auftritt. Ein strukturbasiertes Kriterium ist das Modell des harmonischen Oszillators für die Aromatizität (engl. HOMA). Energiebasierend wird häufig die „aromatische Stabilisierungsenergie“ (ASE) als energetischer Effekt einer

homodesmotischen Reaktion¹ berechnet. Ein elektronisches Kriterium ist der „Multicenter-Delokalisations-Index“ (mc-DI). Dieser wird zur Untersuchung der Delokalisation von π -Elektronen in aromatischen Ringen verwendet. Der „Nucleus Independent Chemical Shift“ (kurz: NICS) nutzt die magnetischen Eigenschaften einer Verbindung als Aromatizitätskriterium.^[25-29, 35, 40-41] Hierbei wird die absolute magnetische Abschirmung eines virtuellen Dummyatoms (auch virtuelles Proton genannt, da es ohne Ladung und Masse vorliegt) im Ringzentrum mittels DFT-Methoden berechnet. Negative NICS-Werte geben dabei Aromatizität, positive Antiaromatizität an.^[41-42] Als Beispiel: Der NICS(0)-Wert für das antiaromatische Cyclobutadien ist mit +26.8 ppm positiv, für das aromatische Benzol mit -8.5 ppm negativ.^[44] Für nicht-aromatische Systeme zeigen sich allerdings unerwarteterweise auch NICS-Werte, die nicht null sind. Dies liegt daran, dass C–C- und C–H- σ -Bindungen durchaus auch Einfluss auf das virtuelle Dummyatom haben.^[41-42] Um ausschließlich den Ringstrom zu bestimmen, wird der NICS(1)_{zz}-Wert bestimmt. Dieser wird berechnet, indem das virtuelle Proton nicht in der, sondern senkrecht und zentral 1 Å über- bzw. unterhalb der Ringebene positioniert wird, um so andere Einflüsse auf den Ringstrom zu minimieren.^[45-46]

¹Bei einer solchen Reaktion bleibt Spin, chemische Bindung und Hybridisierung der involvierten Atome erhalten.^[43] D. Gratzfeld, *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zu Reaktionen stickstoffhaltiger Spezies*, Logos Verlag Berlin, **2019**.

2.2 THIOPHEN ALS π -ELEKTRONENREICHER FÜNFGLIEDRIGER HETEROAROMAT

Heteroaromaten sind Aromaten, die mit einem oder mehreren Heteroatomen dotiert sind. Dabei unterscheidet man zwischen π -elektronenreichen und π -elektronenarmen Verbindungen.^[47-48] Ein klassisches Beispiel für einen π -elektronenreichen Heteroaromaten ist Thiophen, welches erstmals 1883 von MEYER isoliert wurde.^[49] Er benannte es ausgehend vom griechischen *θειον* (theion) für Schwefel und *φαίνομαι* (phainomai) für leuchten. Die Endung „Phen“ wurde bereits für die Benennung von Phenol verwendet, da dieses ein Nebenprodukt der Leuchtgas-Produktion war.^[47-48] Seitdem werden seine Derivate und Polymere unter anderem in Halbleitern^[17, 50-53] und OLEDs^[7, 10, 54] angewendet. Thiophen ist nach der HÜCKEL-Regel mit 6π -Elektronen aromatisch, da eines der freien Elektronenpaare am Schwefel senkrecht zum Ring steht und mit den π -Orbitalen im Ring wechselwirkt. Somit ist es isoelektronisch zum resonanzstabilisierten Cyclopentadienylanion. Dort ist die negative Ladung über alle fünf Kohlenstoffatome verteilt (Abbildung 1).^[47-48, 55-56]

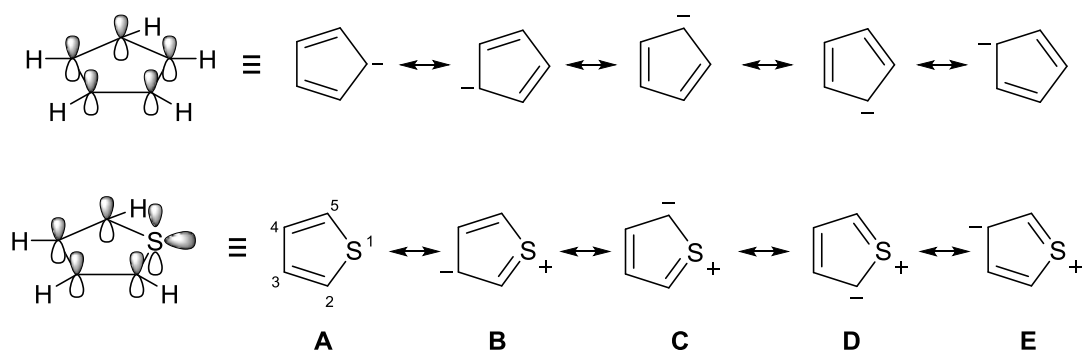


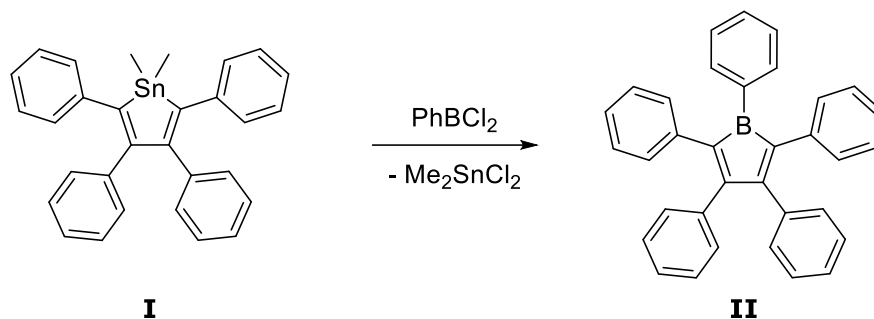
Abbildung 1: Orbitale und Grenzstrukturen des Cyclopentadienylanions und von Thiophen.^[56]

Im Vergleich zum Cyclopentadienylanion ist Thiophen ungeladen und weniger symmetrisch. Damit können eine neutrale und vier ladungstrennte Grenzstrukturen formuliert werden. Unter diesen vier geladenen Resonanzstrukturen sind je zwei äquivalent (**B/E** und **C/D**). Betrachtungen der Bindungslängen von Thiophen im Festkörper zeigen, dass im Gegensatz zum Cyclopentadienylanion durchaus unterschiedliche Bindungslängen auftreten. Alle Einfachbindungen (C-S und C-C) sind im Vergleich zu den erwarteten Werten etwas verkürzt, wohingegen die Doppelbindungen etwas aufgeweitet sind. Man nimmt an, dass die neutrale Grenzstruktur **A** den höchsten Beitrag zur Gesamtstruktur leistet, während **B** und **E** weniger Gewichtung haben als **C** und **D**. Chemisch zeigt sich dies durch die bevorzugte elektrophile Substitution in 2- und 5-Position des Thiophens.^[47, 56]

2.3 BOROLE ALS BEISPIEL FÜR π -ELEKTRONENARME FÜNFGLIEDRIGE HETEROAROMATEN

2.3.1 Allgemeines

Derzeitig sind diverse borheterocyclische Verbindungen bekannt.^[19, 57-60] Einer der bekanntesten Vertreter ist das Borol.^[61-72] Borole sind fünfgliedrige C_4B -Ringe mit einem elektronenarmen, dreifach koordinierten Borzentrum, welches ein leeres p_z -Orbital besitzt.^[73] EISCH und Mitarbeiter veröffentlichten 1969 die erste erfolgreiche Synthese des Pentaphenylborols **II** (Schema 1).^[74]



Schema 1: Synthese von Pentaphenylborol **II**.^[74]

Dieses konnte über eine Zinn-Bor-Austausch-Reaktion ausgehend von Dimethyltetraphenylstannol (**I**) mit Dichlorphenylboran als dunkelblauer Feststoff isoliert werden.^[74] Borole haben 4π -Elektronen und sind nach der erweiterten HÜCKEL-Regel Antiaromaten. Das $1H$ -Borol (H_5C_4B) ist isoelektronisch zum Cyclopentadienylkation, welches nach der erweiterten HÜCKEL-Regel ebenfalls als Antiaromat gilt.^[75] Eine mögliche Aromatizität des Triplett-Grundzustands wird in der Literatur diskutiert, da NICS-Wert, Symmetrie und ASE im Bereich einer aromatischen Verbindung liegen, allerdings übersteigt dies den Rahmen dieser Arbeit und auf die entsprechend Literatur wird verwiesen.^[75-83] Durch Substitution einer C–H-Einheit im Cyclopentadienylkation mit einer B–H-Einheit erfolgt eine Erniedrigung der Grundzustandssymmetrie von D_{5h} zu C_{2v} für Borole (Abbildung 2).^[73]

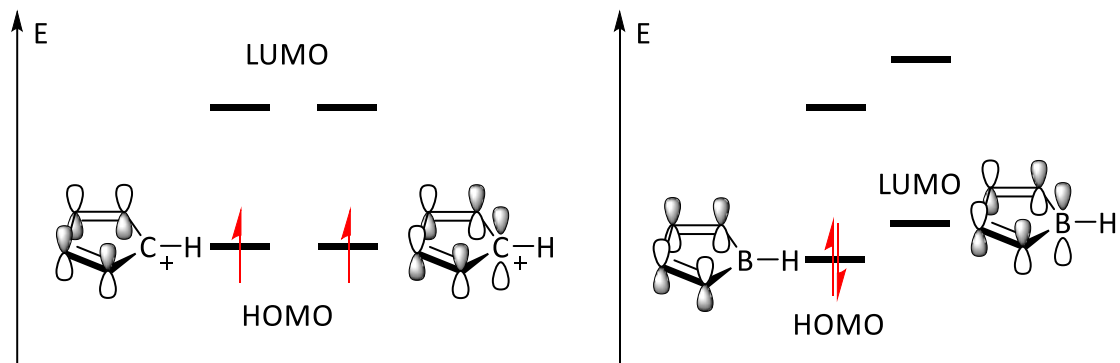


Abbildung 2: Links: Orbitalschema des Cyclopentadienylkations; Rechts: Orbitalschema des 1H-Borols.^[73]

Daraus folgt, dass die im Cyclopentadienylkation entarteten HOMOs (Highest Occupied Molecular Orbital) nun in zwei Sätze aufspalten. Das führt zu einem Singulett-Grundzustand mit gepaarten Elektronen und einem kleinen Abstand zwischen dem neuen HOMO und LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) im Borol, woraus die hohe Reaktivität dieser Verbindungen resultiert.^[73] Borole liegen im Grundzustand als Singulett vor und zeigen mit 4π -Elektronen antiaromatischen Charakter, was zu NICS-Werte zwischen 25 ppm und 35 ppm führt.^[16, 64, 73, 84-86]

2.3.2 Reaktivität von Borolen

Ein weiterer Grund für die hohe Reaktivität von Borolen sind die intrinsischen Eigenschaften des Elementes Bor. Dieses ist als einziges Element der 3. Hauptgruppe ein Nichtmetall und bevorzugt kovalente anstelle ionischer Bindungen. Grund hierfür ist zum einen die hohe Ionisierungsenergie und die relativ große Elektronegativität von Bor. Das leere p_z -Orbital fungiert als Elektronenakzeptor, weshalb dreifach kovalent gebundene Borverbindungen (Borane), wie Borole, Lewis-Säuren darstellen (Abbildung 3).^[87-88]

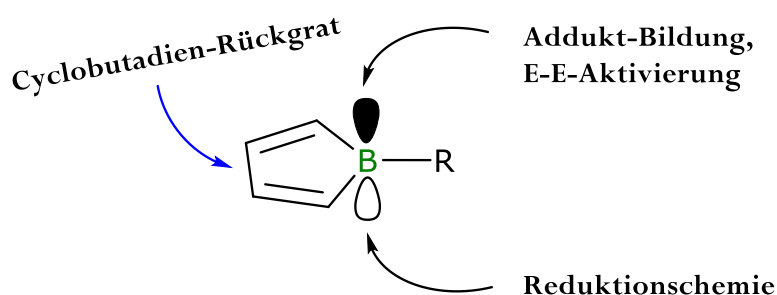
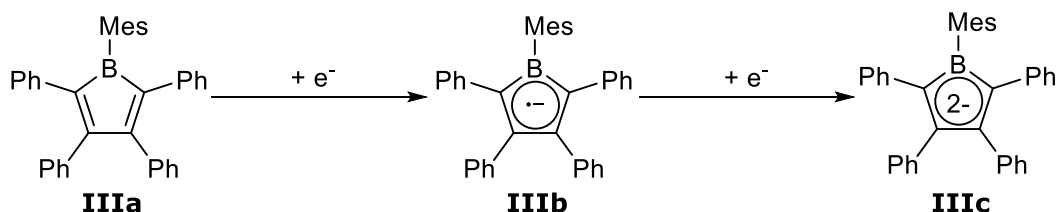


Abbildung 3: Reaktivität von Borolen.^[88]

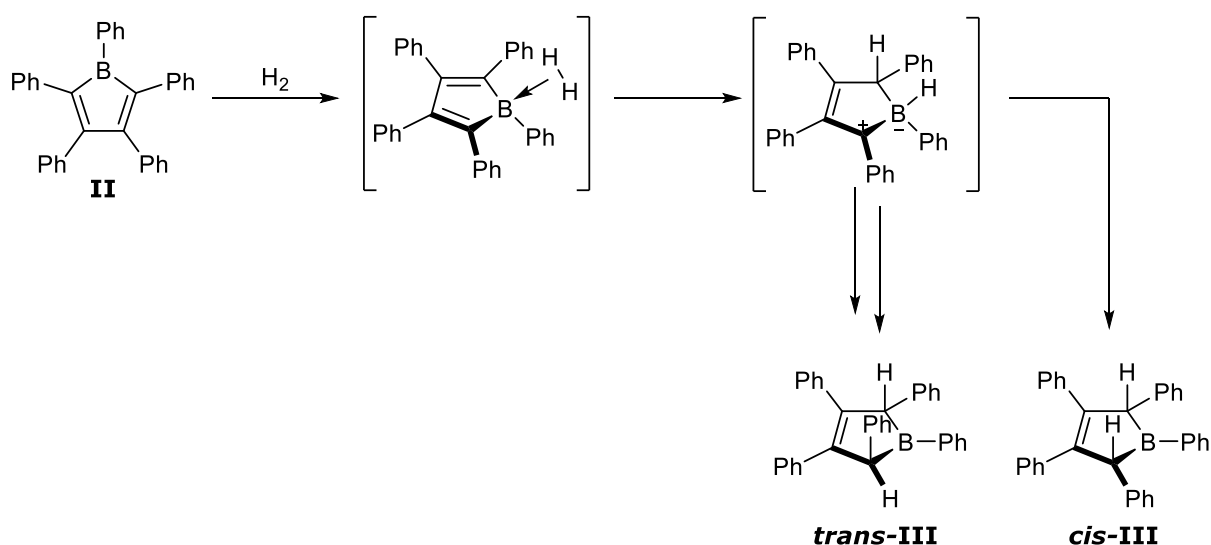
Daraus folgt eine typische Reaktivität von Borolen, welche vermehrt zur Bildung von Lewis-Säure-Basen Addukten neigen. EISCH und Mitarbeiter berichteten als erste über diverse Basen-Addukte von Borolen. Dabei zeigte sich, dass Addukte selbst mit schwachen Lewis-Basen wie Diethylether gebildet werden können.^[89] Die Gruppe um HERBERICH untersuchte 1980 das Verhalten von Borol **IIIa** gegenüber Reduktionsmitteln. Dabei stellten sie das Borolydianion **IIIc** durch Reduktion mit elementarem Kalium dar (Schema 2).^[90]



Schema 2: Reduktion von Borolen zum Radikalanion **IIIb** und Dianion **IIIc**, gezeigt am Beispiel des Mesitylborols **IIIa**.^[63, 73, 90]

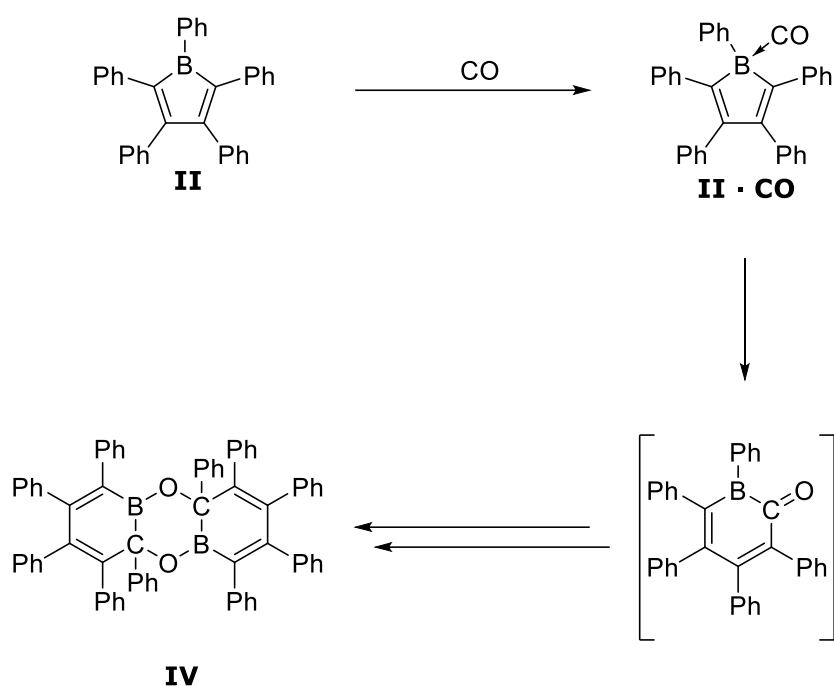
Weitere Studien von BRAUNSCHWEIG und Mitarbeitern konnten beweisen, dass auch die Einelektronenreduktion zum Radikal-Anion **IIIb** möglich ist.^[63, 67, 91-93] **IIIb** besitzt 5π -Elektronen, ist isoelektronisch zum Cyclopentadienylradikal und damit weder aromatisch noch

antiaromatisch. Im Gegensatz dazu besitzt das Dianion **IIIc** 6π -Elektronen und ist als isoelektronisches Analogon zum Cyclopentadienylanion zwar formal aromatisch, aber nicht luftstabil und sehr reaktiv. Es wird vermutet, dass die elektrostatische Abstoßung der zwei negativen Ladungen im Borolring diese Verbindungen deutlich destabilisiert.^[67, 73, 94-95] Neben der Reduktion und Adduktbildung wurde von PIERS und Mitarbeitern auch die Reaktion mit kleinen Molekülen wie H_2 untersucht. Sie konnten zeigen, dass Borole analog zu Metallkomplexen die Fähigkeit besitzen, Wasserstoff zu aktivieren (Schema 3).^[65, 96-97]



Schema 3: Aktivierung von Wasserstoff mit Borolen am Beispiel des Pentaphenylborols **II**.^[65, 96-97]

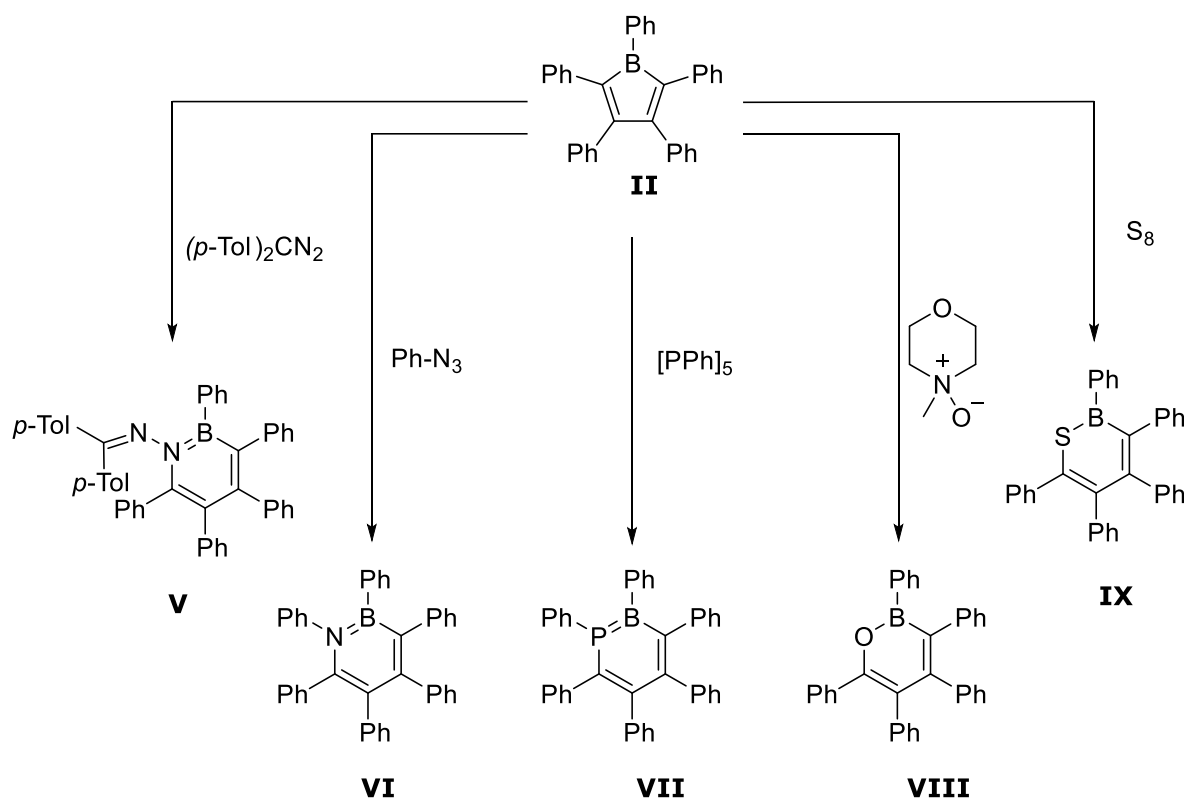
Im ersten Schritt findet die Koordination von Wasserstoff an das Borol **II** statt. Anschließend wird Wasserstoff an das C_4B -Gerüst addiert, um sich im letzten Schritt direkt zum *cis*-**III** und über mehrere Schritte zum *trans*-**III** Produkt umzulagern. Das *trans*-**III** Produkt ist thermodynamisch bevorzugt. Für die Triebkraft dieser Reaktion wurde der Verlust der Antiaromatizität postuliert.^[65, 96-97] Neben der Reaktion mit Wasserstoff ist auch die Aktivierung der schwachen Lewis-Base CO möglich. Nach Bildung des Adduktes **II** · CO findet eine Insertion des Kohlenstoffs in den Borolring statt (Schema 4).^[98]



Schema 4: Reaktion des Pentaphenylborols **II** mit CO.

Über mehrere Schritte kann die Dimerisierung zur Sauerstoff-verbrückten Verbindung **IV** beobachtet werden.^[98]

Mittlerweile ist ein breites Spektrum an Ringerweiterungsreaktionen von Borolen bekannt. Bei der Umsetzung von Borol **II** mit Diazoalkanen insertiert formal ein Nitrenfragment in den Borolring. Es wird kein Stickstoff frei und es bildet sich das 1,2-Azaborinin **V** (Schema 5).^[61, 99-102]

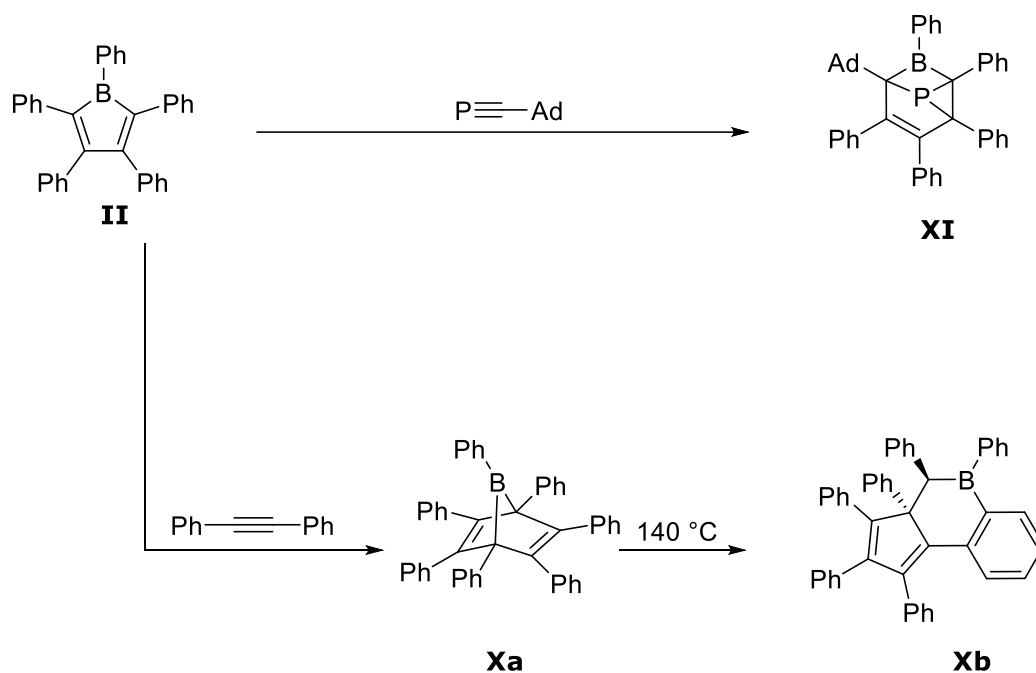


Schema 5: Insertionsreaktionen des Pentaphenylborols.^[61, 74, 89, 99-105]

Das 1,2-Azaborinin **VI** kann bei der Reaktion von Borol **II** mit Phenylazid beobachtet werden. Dabei insertiert ebenfalls formal ein Nitrenfragment in die Bor-Kohlenstoff-Bindung und Stickstoff wird, abhängig von Reaktionsbedingungen und Sterik, frei.^[61, 99-102] Diese 1,2-Azaborinine sind mit 6π -Elektronen aromatisch und isoelektronisch zum Benzolmolekül. Neben B=N- sind auch B=P-Fragmente isoelektronisch zu C=C-Einheiten.^[106-107] Für die Darstellung von 1,2-Phosphaborininen, wie beispielsweise Verbindung **VII**, wird Borol **II** mit Pentaphenylcyclopentaphosphan UV-Licht ausgesetzt (Schema 5, Mitte).^[103] Erweiterungen des Borol-Rings sind auch mit Elementen der Gruppe 16 möglich. Die Reaktion von elementarem Sauerstoff mit Borolen führt allerdings zur Isolation des entsprechenden Furans. Um stattdessen 1,2-Oxaborinine (wie **VIII**) darzustellen, werden N-Oxide als Sauerstoffquelle verwendet.^[74, 89, 104] Im Vergleich dazu führt die Reaktion von **II** mit elementarem Schwefel zu 1,2-Thiaborininen (**IX**, Schema 5, rechts).^[105] Beide Verbindungen zeigen aromatischen Charakter mit NICS(1)_{zz}-Werten von -8.54 ppm (1,2-Oxaborinine **VIII**) und -5.88 ppm (1,2-Thiaborinine **IX**). Zum Vergleich besitzt das 1,2-Azaborinin **VI** einen NICS(1)_{zz} von -14.61 ppm und das 1,2-Phosphaborinin **VII** einen von -17.65 ppm. Damit sind die bisher

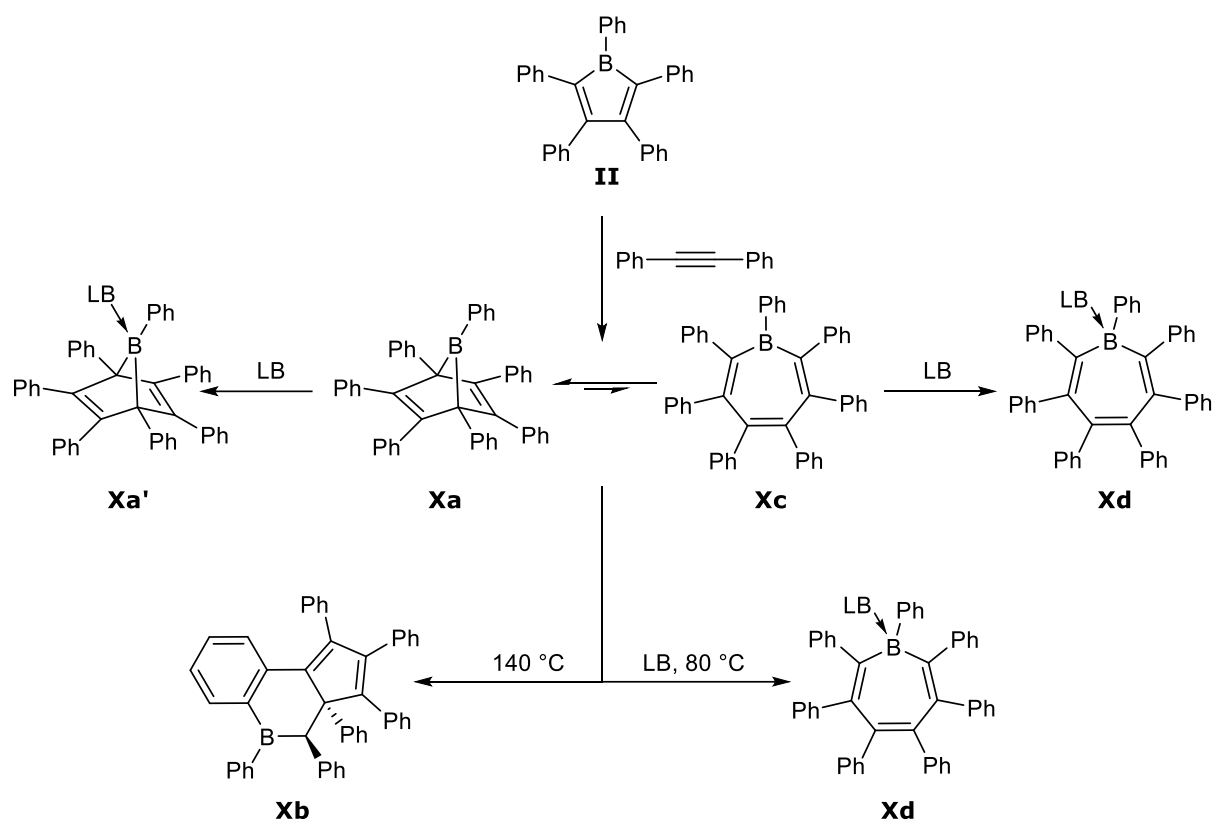
bekannten Insertionsprodukte der Chalkogengruppe weniger aromatisch als die der Stickstoffgruppe.^[74, 89, 104-105]

Mit 1-Adamantylphosphaalkin bildet sich Verbindung **XI** über eine boranorborenenartige Zwischenstufe. In diesem Fall findet die Reaktion am Dienrückgrat und nicht am Borzentrum statt (Schema 6).^[99]



Schema 6: Reaktion des Pentaphenylborols am Dienrückgrat.^[99]

Das Dienrückgrat von Borolen wurde bereits 1986 von EISCH und Mitarbeitern auf seine Reaktivität gegenüber Dienophilen untersucht. Sie konnten zeigen, dass bei Reaktion von **II** mit einem Alkin eine [4+2]-Cycloaddition zum Boranorborenen **Xa** erfolgt. Nach Erhitzen konnte eine Umlagerung zum Boracyclohexen **Xb** festgestellt werden. Beide Spezies (**Xa** und **Xb**) unterscheiden sich deutlich in der Konnektivität. Als Erklärung wurden pericyclische Umlagerungen mit einer Borepin-Zwischenstufe postuliert.^[89, 108-109] Die Gruppe um BRAUNSCHWEIG untersuchte diese Reaktion weiter und konnte zeigen, dass je nach Substituent am Borzentrum ein zweite Spezies **Xc** im Gleichgewicht mit **Xa** liegt. Diese konnte als das entsprechende Borepin **Xc** identifiziert werden (Schema 7).^[99]



Schema 7: Reaktion von Pentaphenylborol **II** mit Tolan, sowie Reaktivität gegenüber Lewis-Basen (LB).^[89, 108-110]

Bei Zugabe einer Lewis-Base (LB) zum Gleichgewicht konnten die entsprechenden Basen-Addukte **Xa'** und **Xd** isoliert werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass anschließendes Erhitzen der Adduktgemischung auf 80 °C dazu führt, dass sich das Gleichgewicht vollständig auf die Seite des Borepin-Basenaddukts **Xd** verschiebt.^[110-111]

2.4 ANELLIERTE BOROLE

2.4.1 Allgemeines

9-Borafluorene (Dibenzoborole) stellen die zweifach benzanellierte Formen von Borolen dar. Die ersten 9-Borafluorene wurden 1963 von der Gruppe um KÖSTER synthetisiert, indem *B,B*-Dialkyl-2-biphenylboran auf 200 °C erhitzt wurde, um ein 9-Alkyl-substituiertes 9-Borafluoren zu erhalten. Unter weniger drastischen Bedingungen ist es weiterhin möglich, 9-Borafluorene wie **XII** über eine Zinn-Bor-Austausch-Reaktion darzustellen (Abbildung 4).^[74, 90, 112-113]

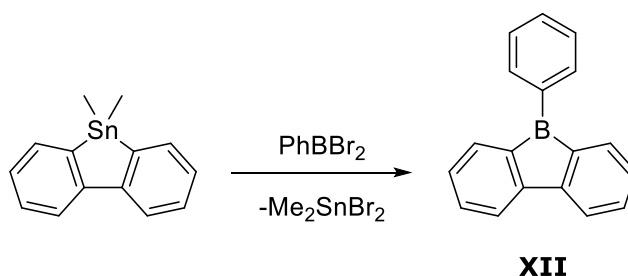
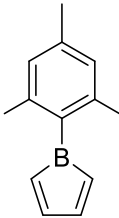
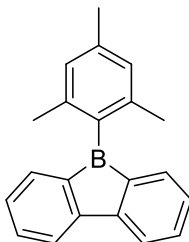


Abbildung 4: Darstellung des Phenyl-9-borafluorens XII.

Typischerweise sind 9-Borafluorene im Gegensatz zu ihren Stammverbindungen - den Borolen - weniger intensiv gefärbt und zeigen meistens eine gelb bis grüne Färbung.^[114-116] Ebenso kann eine erhöhte Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit festgestellt werden.^[115, 117]

CLAR erweiterte 1972 die HÜCKEL-Regel, um auch polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (polycyclic aromatic hydrocarbons = PAH) beschreiben zu können.^[118] CLAR's π -Sextett-Regel besagt, dass in Resonanzstrukturen von PAHs diejenige bevorzugt wird, welche die größtmögliche Anzahl an separaten π -Sextetts enthält. Am Beispiel des Borafluorens ist es damit günstiger, die π -Elektronen der Benzolringe als zwei separate Sextetts zu lokalisieren, als die Delokalisation von 12 π -Elektronen über beide Ringe.^[118-119] Das trägt maßgeblich zur Stabilität von Borafluorenen bei. Um dies zu quantifizieren, werden die NICS(1)_{zz}-Werte des C₄B-Cyclus von Mesityl-9-borafluoren und Mesitylborol in Tabelle 1 verglichen.^[85]

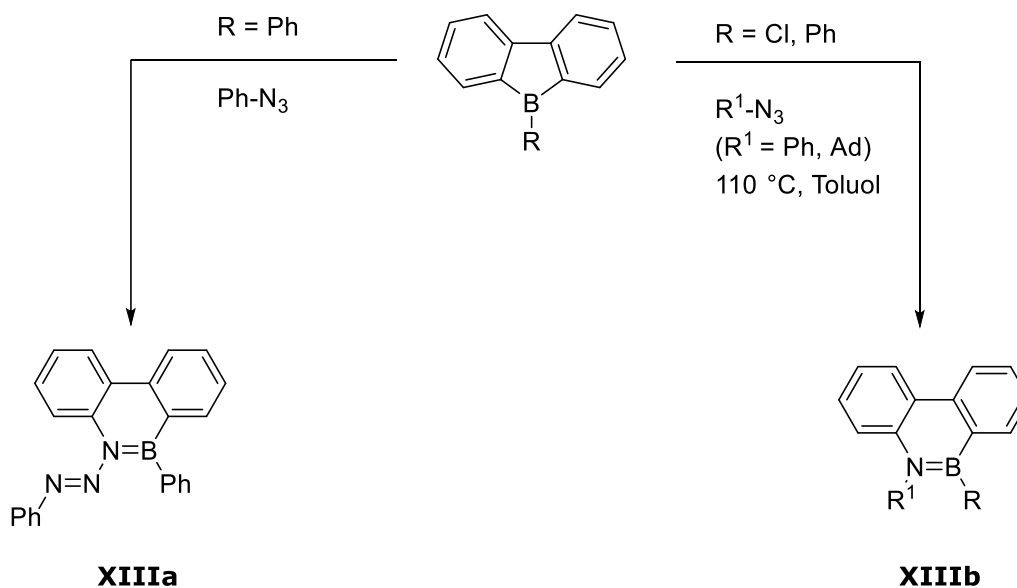
Tabelle 1: Vergleich der NICS(1)_{zz}-Werte von Mesitylborol und Mesityl-9-borafluoren (B3LYP/6-311)**.^[85]

Verbindung	 Mesitylborol	 Mesityl-9-borafluoren
NICS(1)_{zz}	+28.3 ppm	+23.0 ppm

In diesem Beispiel hat Mesitylborol einen höheren antiaromatischen Charakter mit NICS(1)_{zz}=+28.3 ppm gegenüber dem Mesityl-9-borafluoren mit NICS(1)_{zz}=+23.0 ppm. Somit kann durch die Einführung von anellierten Benzylringen eine geringere Antiaromatizität und damit eine verminderte Destabilisierung im Vergleich zum klassischen Borol erreicht werden.^[85]

2.4.2 Reaktivität von 9-Borafluorenen

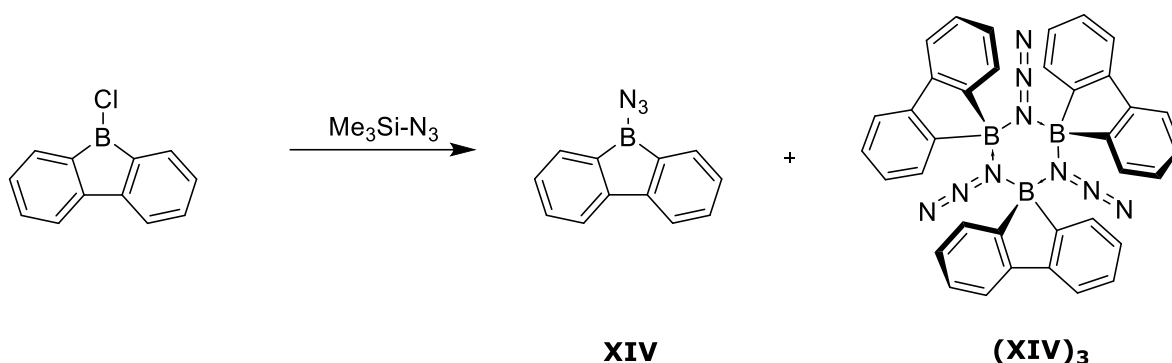
Über die Reaktivität von Borafluorenen ist weniger bekannt als von Borolen. Im Jahr 2018 berichteten die Gruppen um MARTIN und die Gruppe um HE über die Umsetzung von Aziden mit Borafluorenen zu B,N-Phenanthrenen (Schema 8).^[101, 120]



Schema 8: Reaktion von Borafluorenen mit Aziden.^[101, 120]

Dabei konnten sie zeigen, dass bei geringem sterischen Anspruch und milden Bedingungen der α -Stickstoff in die Bor-Kohlenstoff-Bindung insertiert und **XIIIa** sowie Derivate davon entstehen. Bei höheren Reaktionstemperaturen und größerem sterischen Anspruch erfolgt eine Insertion des γ -Stickstoffs des Azides unter N_2 -Freisetzung, wobei Verbindungen analog zu **XIIIb** gebildet werden.^[101, 120]

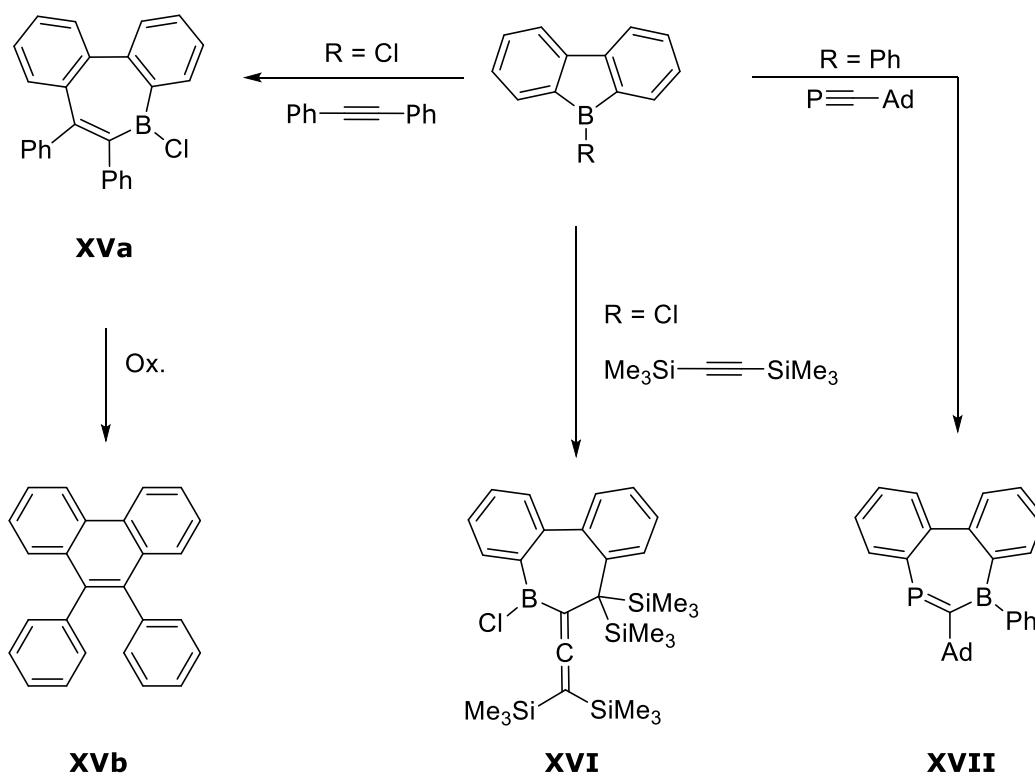
Ein Spezialfall der Reaktion mit Aziden wurde von der Gruppe um BETTINGER bereits 2010 beschrieben. Diese setzten Chlor-9-borafluoren mit Trimethylsilylazid um und erhielten das entsprechende Azidoborafluoren **XIV** (Schema 9).^[121]



Schema 9: Reaktion von Chlor-9-borafluoren mit Trimethylsilylazid.^[121]

Diese Verbindung konnte allerdings nicht als Monomer isoliert werden, da es im Festkörper als sein Trimer **(XIV)₃** vorliegt und sich mit der Zeit zersetzt.^[121]

Des Weiteren wurden diverse Alkine mit Chlor-9-borafluoren umgesetzt. (Schema 10)

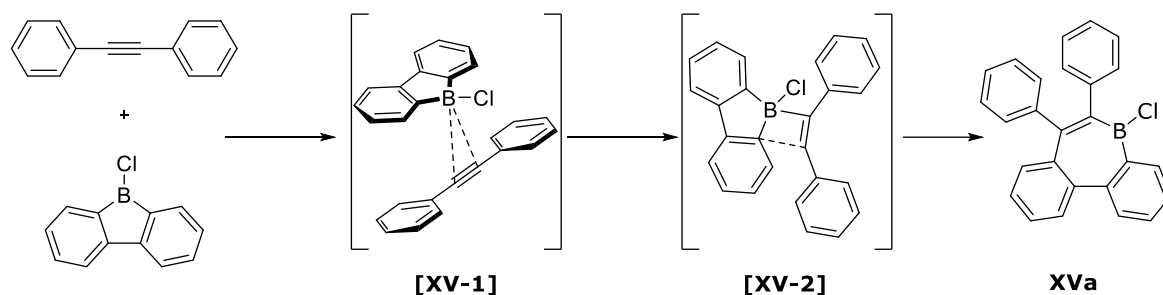


Schema 10: Reaktion von Borafluorenen mit Alkinen.^[122-124]

Das Borepin-Produkt **XVa** kann nun unter Scholl-Bedingungen z.B. mit FeCl_3 zum Phenanthrenderivat **XVb** oxidiert werden.^[122-123] Eine analoge Insertionsreaktion erfolgte mit 1-Adamantylphosphaalkin zu Verbindung **XVII**.^[124] Einzig mit Bistrimethylsilylacetylen

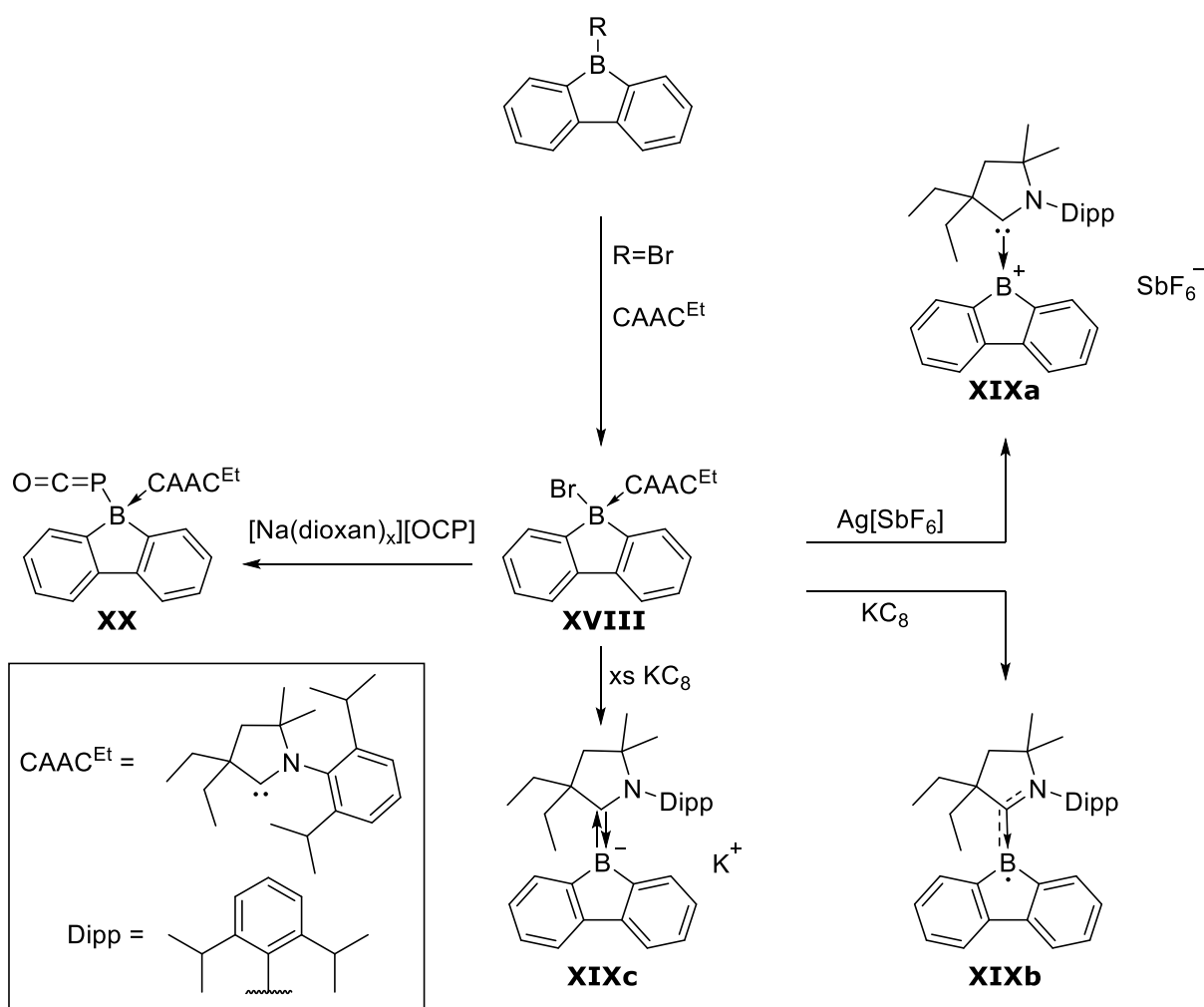
wurde die konsekutive Reaktion mit einem zweiten Äquivalent Alkin zu Verbindung **XVI** gezeigt.^[122]

Im Gegensatz zu Borolen verläuft diese Reaktion nicht über eine [4+2]-Cycloaddition unter Bildung des Borannorbornadiens, sondern nach Koordination des Alkins [**XV-1**] über einen boreartigen Übergangszustand [**XV-2**], wodurch das Alkin im Anschluss in die B–C-Bindung inseriert (Schema 11).^[122, 125]



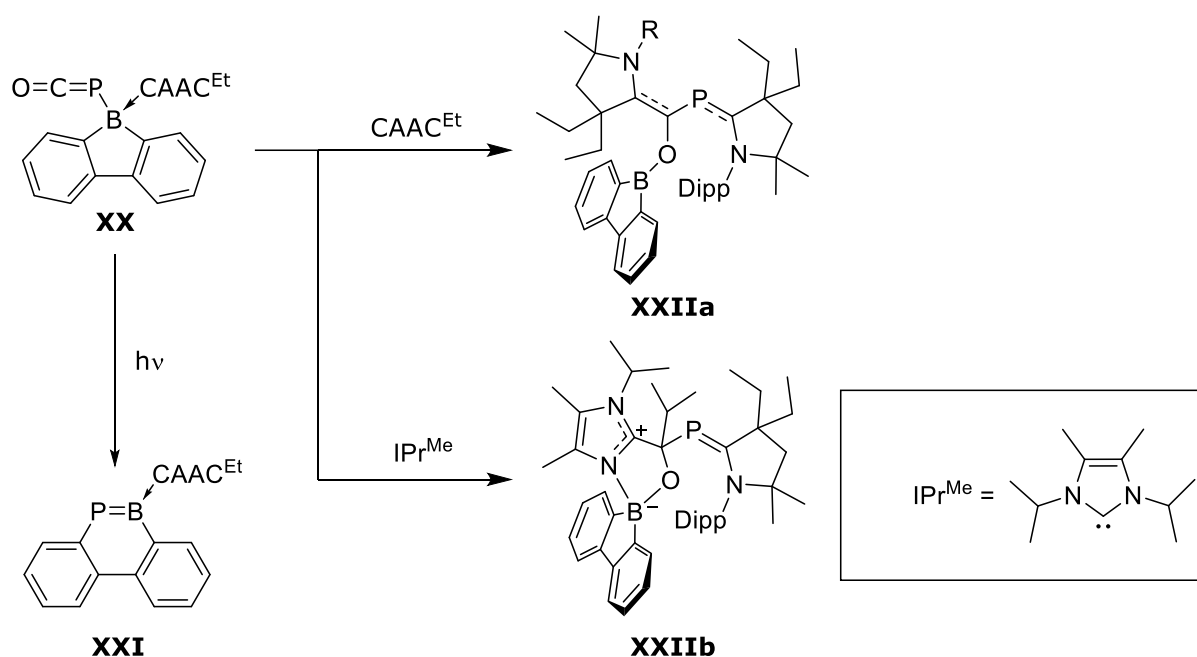
Schema 11: Mechanismus der Alkin-Insertion in Chlor-9-borafluoren.^[125]

Viele Lewis-Basen-Addukte an Borafluorenen sind bekannt,^[126-129] wobei besonders das CAAC(=cyclische Alkylaminocarben)-Addukt **XVIII** untersucht wurde. Dieses Addukt kann mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ zum entsprechenden Borafluorenkation **XIXa** umgesetzt werden (Schema 12).^[128]



Schema 12: Das Borafluoren-CAAC^{Et}-Addukt **XVIII** und seine Reaktivitäten.^[126-129]

Weiterhin ist das Addukt **XVIII** mit KC_8 zu einem Borafluorenradikal **XIXb** sowie zu dem korrespondierenden Anion **XIXc** reduzierbar.^[127] Neben der Reduktion und Oxidation war es möglich, Verbindung **XX** mittels Salzeliminierungsreaktion mit $[Na(dioxan)_x][OCP]$ am Addukt **XVIII** zu synthetisieren. Diese Verbindung reagiert unter photochemischen Bedingungen in einer Umlagerungsreaktion unter CO-Freisetzung zum dunkelorange B,P-Phenanthrenderivat **XXI** (Schema 13).^[129]



Schema 13: Reaktivität von Verbindung **XX**.^[129]

XXI ist der erste stabile Vertreter seiner Art. Mit einem NICS(1)_{zz}-Wert von -12.0 ppm ist es aromatisch, jedoch weniger aromatisch als 1,2-Phosphaborinin **VII** (NICS (1)_{zz} = -17.65 ppm). Obwohl das Boratom von **XXI** durch CAAC^{Et} koordiniert ist und **VII** stattdessen einen Phenylsubstituenten besitzt, sind für beide Phosphaborinine die Bor-Phosphor-Bindungslängen (**VII**: $1.799(3)$ Å, **XXI**: $1.811(3)$ Å) im gleichen Bereich.^[103, 129] Das Addukt **XX** zeigte bei Zugabe eines weiteren Äquivalents CAAC^{Et} eine Umlagerung des PCO-Substituenten zur formalen OCP-Anordnung zu Verbindung **XXIIa**. Wird mit IPr^{Me} eine schwächere Lewis-Base verwendet, erfolgt nicht nur die Umlagerung von PCO zu OCP, sondern es entsteht zusätzlich die Spiroverbindung **XXIIb**. Am Borzentrum bildet sich eine N–B-Bindung, und es findet gleichzeitig ein 1,3-Verschiebung des *Isopropylrests* an das Kohlenstoffatom der OCP-Einheit statt.^[129]

2.4.3 Eigenschaften von Borafluorenderivaten

Es sind verschiedene Substituenten am Borzentrum sowie am Rückgrat bekannt. Der Einfluss des Substituenten am Bor wurde von der Gruppe um RUPAR genauer untersucht. Es zeigte sich, dass elektronenreiche Substituenten zu niedriger Elektronenaffinität, elektronenarme Substituenten zu hoher Elektronenaffinität führen (Schema 5).^[116]

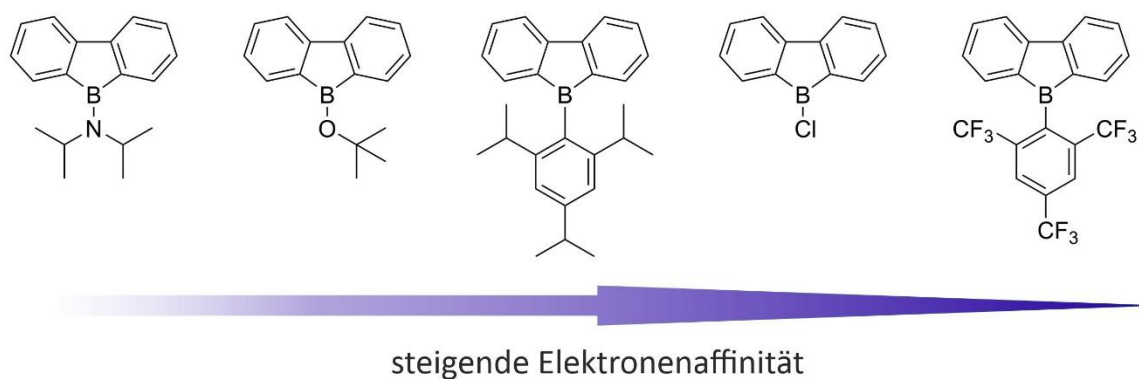
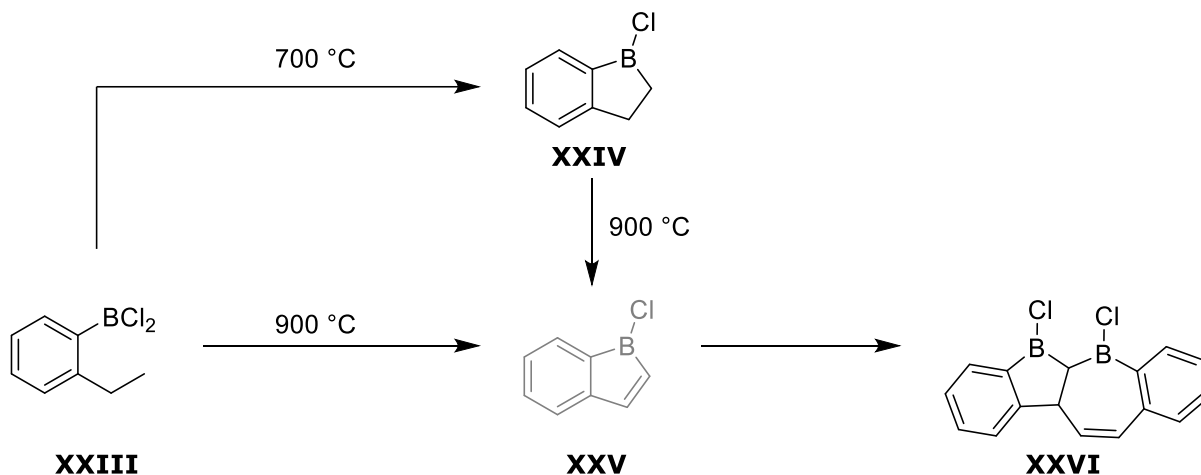


Abbildung 5: Abhängigkeit der Elektronenaffinität von Substituenten am Borzentrum (B3LYP/aug-cc-pVDZ).^[116]

Ebenfalls wurde festgestellt, dass sterisch anspruchsvolle Substituenten am Borzentrum zu höherer Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit führen.^[116] Der erste luftstabile Vertreter der Borafluorene wurde 2002 von der Gruppe um YAMAGUCHI dargestellt. Dieselbe Arbeitsgruppe untersuchte auch erstmals die photophysikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen. Für 9-*Triisopropylphenyl*borafluorene wurde eine grüne Fluoreszenz bei 514 nm beobachtet.^[130] Die Gruppe um RUPAR zeigte in ihren Arbeiten außerdem, dass die Substituenten am Rückgrat wenig Einfluss auf die Eigenschaften von Borafluorenen haben.^[116] Die Kondensation von anderen aromatischen Ringsystemen hat einen großen Effekt auf die chemischen und elektronischen Eigenschaften.^[85, 131-133]

2.4.4 Synthese und Eigenschaften von Boraindenen.

Der erste Boraindenvertreter wurde 1987 von der Gruppe um KAUFMANN dargestellt. Im ersten Schritt wurde dabei das Boran **XXIII** durch Blitzvakuumpyrolyse bei 700 °C zum 1-Chlor-1-boraindan (**XXIV**) umgesetzt (Schema 14).^[134]



Schema 14: Erste Synthese eines Boraindens.^[134]

Bei Pyrolysetemperaturen von 900 °C wurde die Bildung des Boraindens **XXV** beobachtet, welches jedoch wegen schnell erfolgender Umlagerung zum Dimer **XXVI** nicht isoliert werden konnte. Allerdings wurde mittels Photoelektronenspektroskopie eine neue Bande beobachtet, die auf die Entstehung von Verbindung **XXV** hinweist.^[134] Das erste stabile Borainden **XXVII** wurde 2014 von Houghton in seiner Doktorarbeit unter PIERS dargestellt (Abbildung 6).

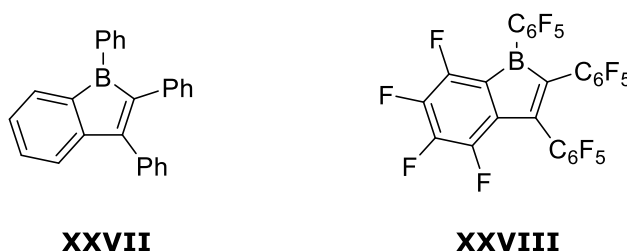
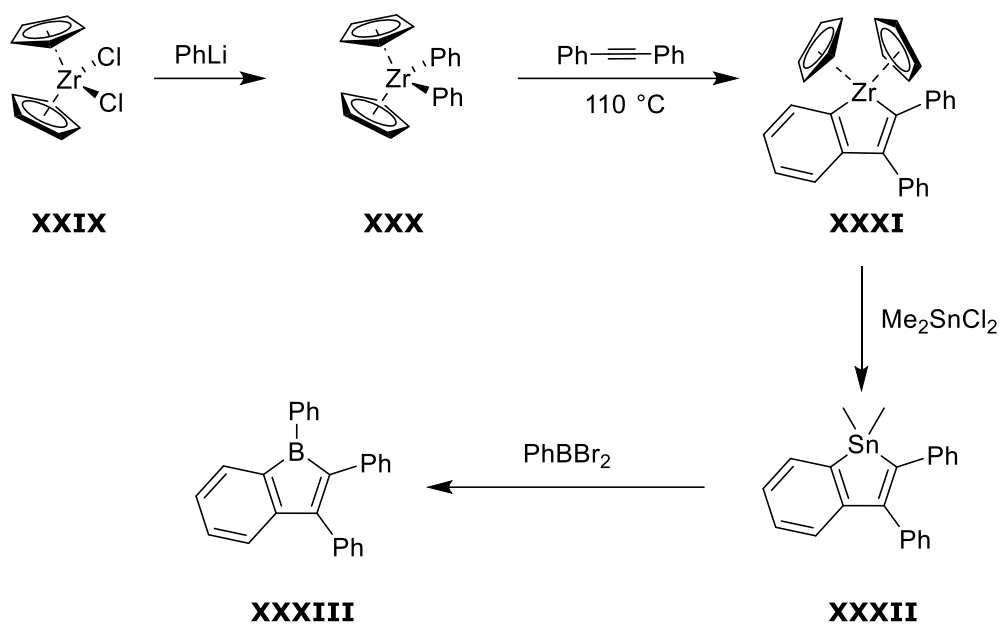


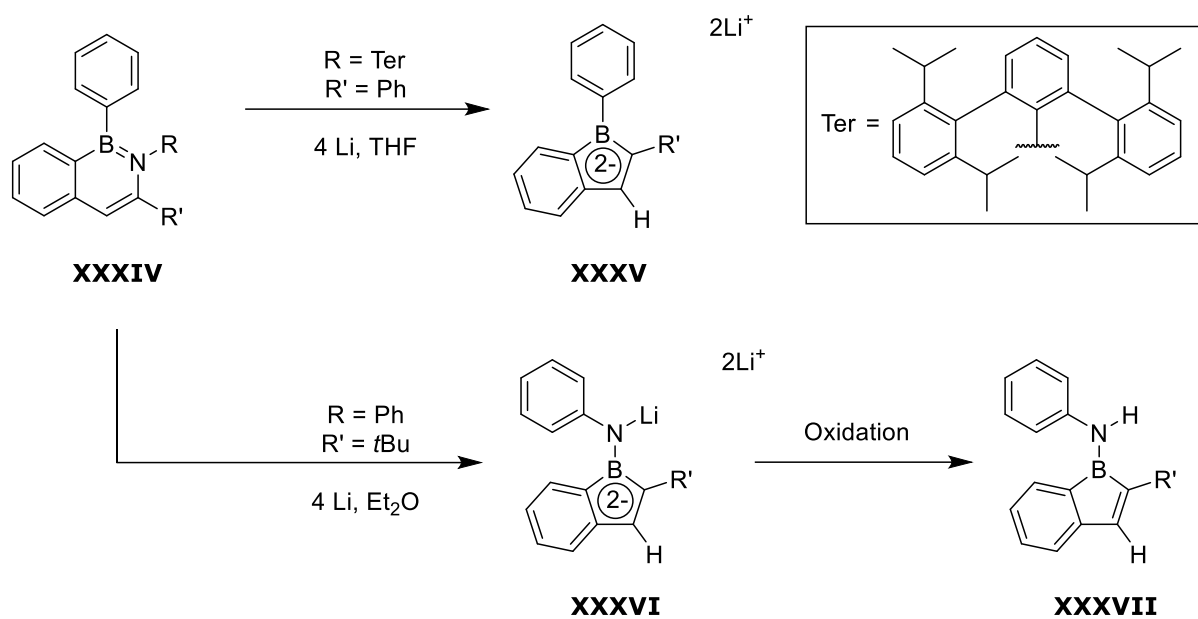
Abbildung 6: Borainden **XXVII** und das perfluorierte Analogon **XXVIII**.^[135-136]

Weiterhin konnte die Gruppe auch das perfluorierte Derivat **XXVIII** darstellen, wobei sie sich zur Synthese den klassischen Methoden der Borolsynthese bedienten (Kap. 2.3.1, Schema 15).^[135-136]



Schema 15: Synthese des Boraindols **XXXIII**.^[136]

Ausgehend vom Dichlorozirkonocen **XXX** wurde durch Salzmetathese mit Phenyllithium Diphenylzirkonocen dargestellt, das mittels thermischer Zersetzung in Anwesenheit von Tolan, in das Zirkonol **XXXI** überführt werden kann.^[64, 69-70, 95, 136-137] Das Stannainden **XXXII** wurde über einen Zirkon-Zinn-Austausch dargestellt. Nach Umsetzung mit PhBBr₂ konnte das Borainden **XXXIII** als orangener Feststoff erhalten werden.^[136, 138-139] Im Jahr 2021 gelang es der Gruppe um CUI, das erste Borainden-Anion (**XXXIV**) darzustellen (Schema 16).^[140]



Schema 16: Synthese der Boraindenanionen **XXXV** und **XXXVI**.^[140]

Ausgehend vom BN-Naphthalen **XXXIV** wird bei der Reduktion mit elementarem Lithium in THF Lithiumamid eliminiert, wobei das über Folgereaktionen mit Methyljodid nachgewiesene Boraindendianion **XXXV** erhalten wird. Ersetzt man den Terphenylsubstituenten (R) am Stickstoff mit Phenyl, wird das Amin nicht eliminiert und es wird stattdessen das Trianion **XXXVI** gebildet. Dieses kann mit Oxidationsmitteln wie $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ zum neutralen Borainden **XXXVII** umgesetzt werden.^[140]

2.4.5 Synthese und Eigenschaften von thiophenanelierten Borolen

Die ersten Vertreter von thiophenanelierten Borolen wurden 2011 von YAMAGUCHI und Mitarbeitern dargestellt (Abbildung 7).^[132]

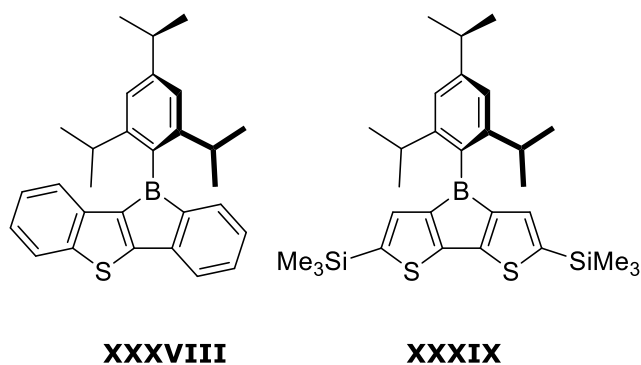
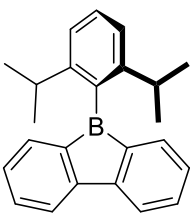
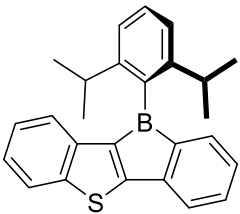
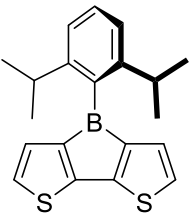


Abbildung 7: Beispiele für Thiophenanelierte Borole.^[132]

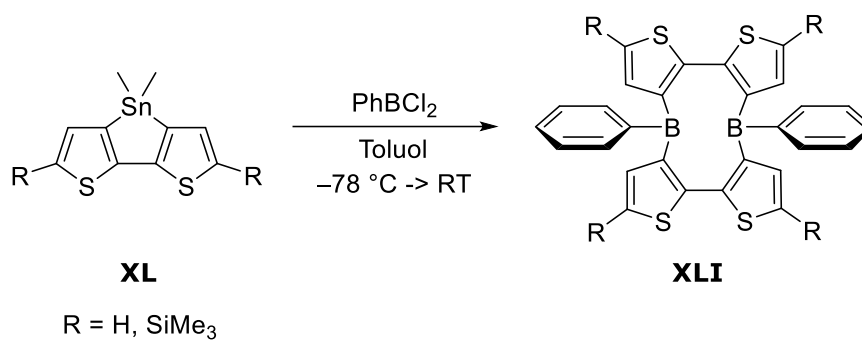
Synthetisch wurden diese nicht durch Zinn-Bor-Austauschreaktion, sondern mittels Borylierung mit anschließendem Ringschluss dargestellt. Die Verbindungen **XXXVIII** und **XXXIX** unterscheiden sich in ihren Eigenschaften entscheidend von Borafluorenen, denn sie zeigen, wie ihre Stammverbindung - das Borol - keine Fluoreszenz.^[132] Gleichzeitig ist die Absorption niedrigster Energie bei diesen Verbindungen im Vergleich mit Borafluorenen bathochrom verschoben.^[115, 132] Ein Vergleich der NICS(1)_{zz}-Werte der C₄B-Cyclen zeigt auch einen erheblichen Unterschied zwischen Borafluoren und thiophenanelierten Borolen auf (Tabelle 2).^[85, 132]

Tabelle 2: Vergleich der NICS(1)_{zz}-Werte von Borafluoren und thiophenanelierten Borolen (B3LYP/6-311**).^[85, 132]

Verbindung			
NICS(1)_{zz}	+24.2 ppm	+31.9 ppm	+42.1 pm

Dieser Vergleich lässt vermuten, dass der NICS(1)_{zz}-Wert und damit die Antiaromatizität mit der Anzahl kondensierter Thiophenringe steigt. Erstaunlich ist dabei, dass die erhaltenen NICS-Werte sogar höher sind als bei klassischen Borolen.^[85, 132] Das Thiophen bewirkt eine größere Bindungsalternierung im Borolring, wodurch der Unterschied zwischen C=C-Doppelbindung und C–C-Einfachbindung größer ist als im monocyclischen Borol und als Folge die Antiaromatizität erhöht wird.^[85]

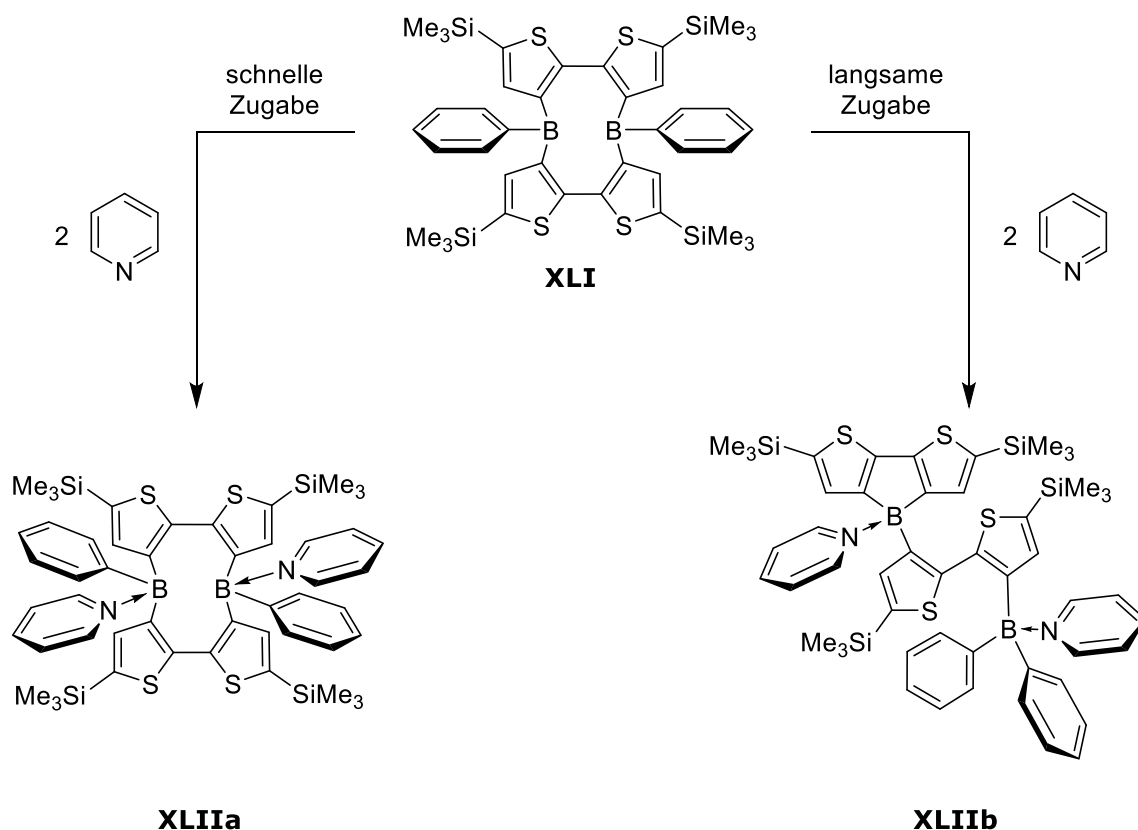
Versucht man zweifach thiophenaniellierte Borole über einen Zinn-Bor-Austausch darzustellen, wird der Diboramakrocyclus **XLIV** erhalten (Schema 17).



Schema 17: Synthese des Diboramakrocyclus **XLI** mittels Zinn-Bor-Austausch.^[133]

Diese Makrocyclusen wurden von den Autoren als Dibora[10]annulene beschrieben.^[133] Allerdings ist ein Annulen eine vollständig konjugierte, monocyclische Kohlenwasserstoffverbindung. Für Verbindung **XLI** trifft das nicht zu und es müsste folglich von einem Dihydrodibora[10]annulen gesprochen werden. Zur Vereinfachung werden im Folgenden solche Verbindungen als Diboramakrocyclusen bezeichnet.

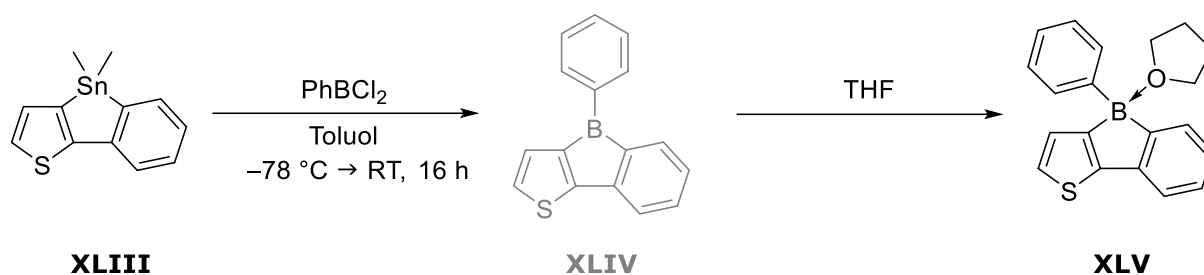
Diboramakrocyclus **XLI** bildet bei schneller Zugabe von Pyridin das zweifache Basen-Addukt **XLVIIa**, während bei langsamer Zugabe eine Umlagerung zu **XLVIIb** erfolgt (Schema 18).^[133]



Schema 18: Reaktionen des Diboramakrocyclus **XLIV** mit Pyridin.^[133]

Bei langsamer Zugabe wird an einem Borzentrum die Kohlenstoff-Bor-Bindung zum Thiophen gebrochen und das Bor-Zentrum mit einem Thiophenfragment neu verknüpft. Dabei entsteht das Pyridinaddukt des zweifach thiophenanellierten Borols **XLIIb**. Gleichzeitig wandert der Phenylrest von einem Borzentrum zum anderen. Somit liegt das zweite Borzentrum in Form eines basenkoordinierten Triarylboranes vor. Verbrückt sind beide Borzentren über das Bithiophen.^[133]

Dieselbe Gruppe untersuchte auch die Zinn-Bor-Austauschreaktion zum thiophenanellierten Borol ausgehend vom Thiostannol **XLIII** (Schema 19).^[133]



Schema 19: Synthese von benzothiophenanelliertem Borol **XLIV**.^[133]

Bei der Reaktion von **XLIII** mit Dichlorphenylboran wurde die Bildung des Borols **XLIV** postuliert; mittels Kristallisation aus einem Hexan/THF-Gemisch konnte das THF-Addukt des benzothiophenanellierten Borols **XLV** isoliert werden.^[133]

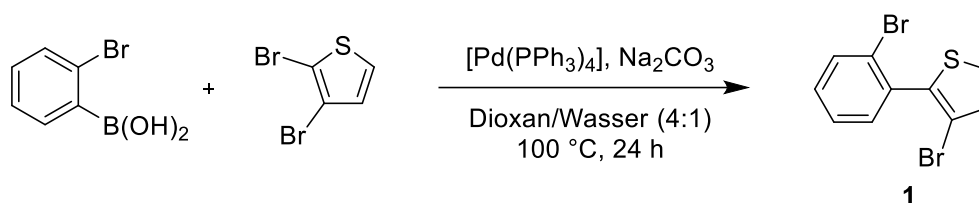
Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, neue anellierter Borole darzustellen, dabei sollen sowohl die Substituenten am Bor-Zentrum, als auch die kondensierten Ringe am Rückgrat untersucht werden. Des Weiteren ist wenig zur Reaktivität dieser Verbindungen bekannt, daher sollen die dargestellten Verbindungen auf ihre Eigenschaften und Reaktivitäten untersucht werden.

3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 DIBORAMAKROCYCLEN

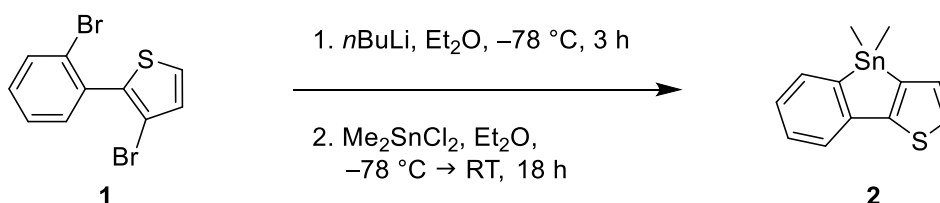
3.1.1 Synthese von Diboramakrocyclen

Für die Synthese neuer anellierter Borole wurde, angelehnt an das postulierte Benzothiophenborol **XLIV** der Gruppe um HE, das Rückgrat über eine Suzuki-Miyaura-Kupplung dargestellt (Schema 20).^[133, 141]



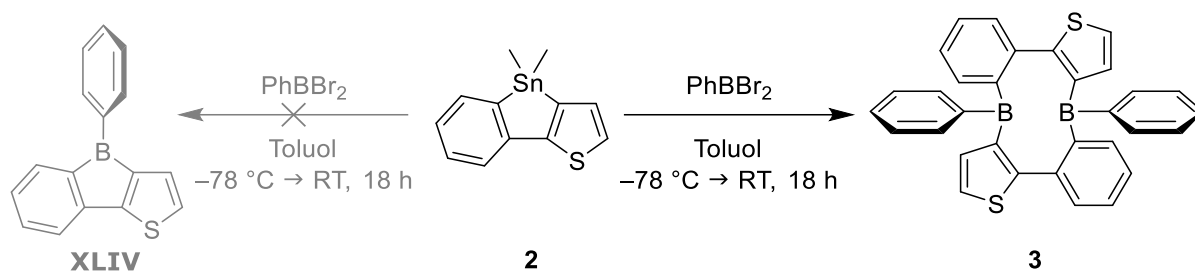
Schema 20: Synthese des Benzothiophenrückgrats **1**.^[141]

Die katalytische Kupplung erfolgte ausgehend von 2-Brombenzoborsäure und 1,2-Dibromthiophen. Diese wurden zusammen mit 5 mol% $[Pd(PPh_3)_4]$ in Anwesenheit von Natriumcarbonat bei 100 °C zu Verbindung **1** in 77% Ausbeute umgesetzt.^[141] Im nächsten Schritt wurde nach doppelter Lithiierung von **1** mit *n*Butyllithium, Dichlordimethylstannan hinzugeben, um Stannol **2** als farblosen Feststoff in 93% Ausbeute zu erhalten (Schema 21).^[133]



Schema 21: Synthese des Stannols **2**.^[133]

Ausgehend von Verbindung **2** wurde dieses mit Dibromphenylboran^[142] umgesetzt, um Verbindung **XLIV** darzustellen, jedoch wurde anstelle des Borols der Diboramakrocyclus **3** erhalten (Schema 22).



Schema 22: Darstellung des Diboramakrocyclus **3**.

Auch die Variation der Reaktionsbedingungen mit DCM als Lösungsmittel oder Durchführung bei verschiedenen Reaktionstemperaturen führt ausschließlich zu Isolation von Makrocyclus **3** als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 79% und einer ^{11}B -NMR-Resonanz bei 64 ppm. Durch langsame Diffusion einer gesättigten Benzollösung wurden geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abbildung 8).

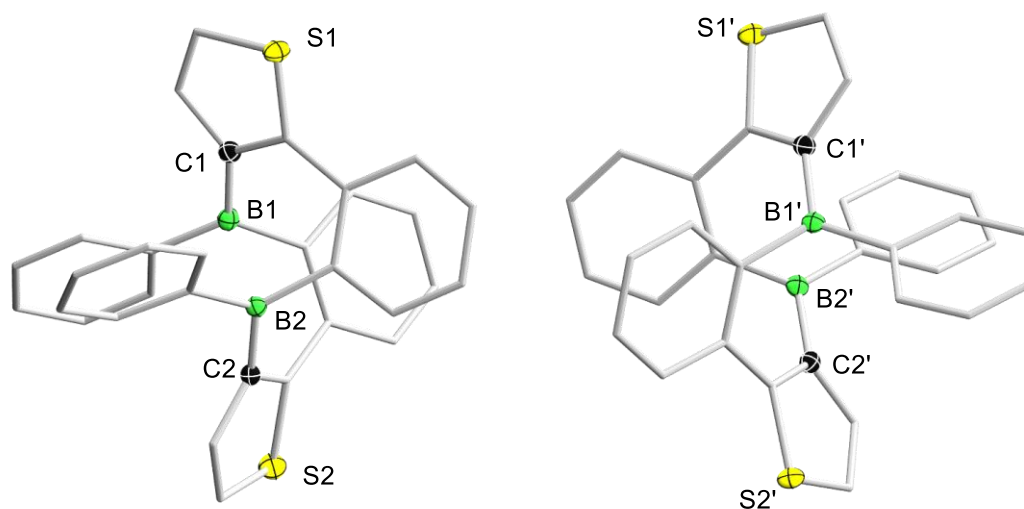


Abbildung 8: Festkörperstrukturen von **3**. Es liegen zwei Moleküle in der Zelle vor. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1-C1 1.563(3), B2-C2 1.560(3), B1'-C1' 1.562(3), B2'-C2' 1.554(3). Ausgewählte Atomabstände: B1...B2 2.779(3), B1'...B2' 2.790(3).

Diboramakrocyclus **3** kristallisiert in der chiralen monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Das Molekül an sich besitzt kein Chiralitätszentrum, jedoch liegt entlang der Achse, die zwischen den beiden Borzentren aufgespannt wird, eine helikale Chiralität vor. In Abbildung 9 ist der

Diboramakrocyclus **3** zur übersichtlichen Darstellung lediglich als zehngliedriger Ring ohne Substituenten abgebildet.

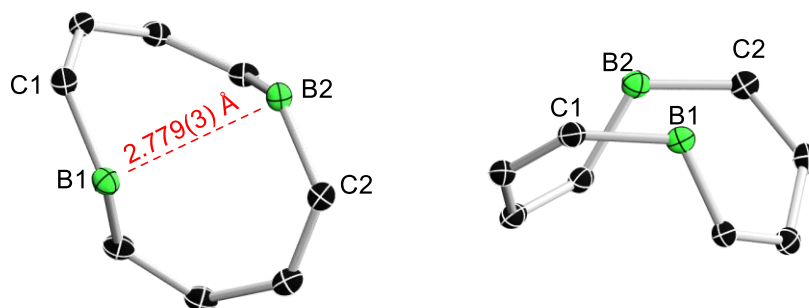


Abbildung 9: Ansicht des zentralen zehngliedrigen Rings des Diboramakrocyclus **3** von oben und von der Seite.

Der zehngliedrige Ring von Verbindung **3** ist bootartig in sich selbst verdreht. Der transannulare Abstand zwischen den Borzentren B1 und B2 ist mit $2.779(3) \text{ \AA}$ deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals Radien der beiden Boratome (3.3 \AA).^[143-145] Somit ist eine Wechselwirkung der beiden Atome möglich. Alle anderen Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich.^[146]

Um einen genaueren Einblick in die elektronischen Verhältnisse von Makrocyclus **3** zu erhalten, wurden die Grenzorbitale durch eine „Natural Bond Orbital“ (NBO)-Analyse berechnet (Abbildung 10).

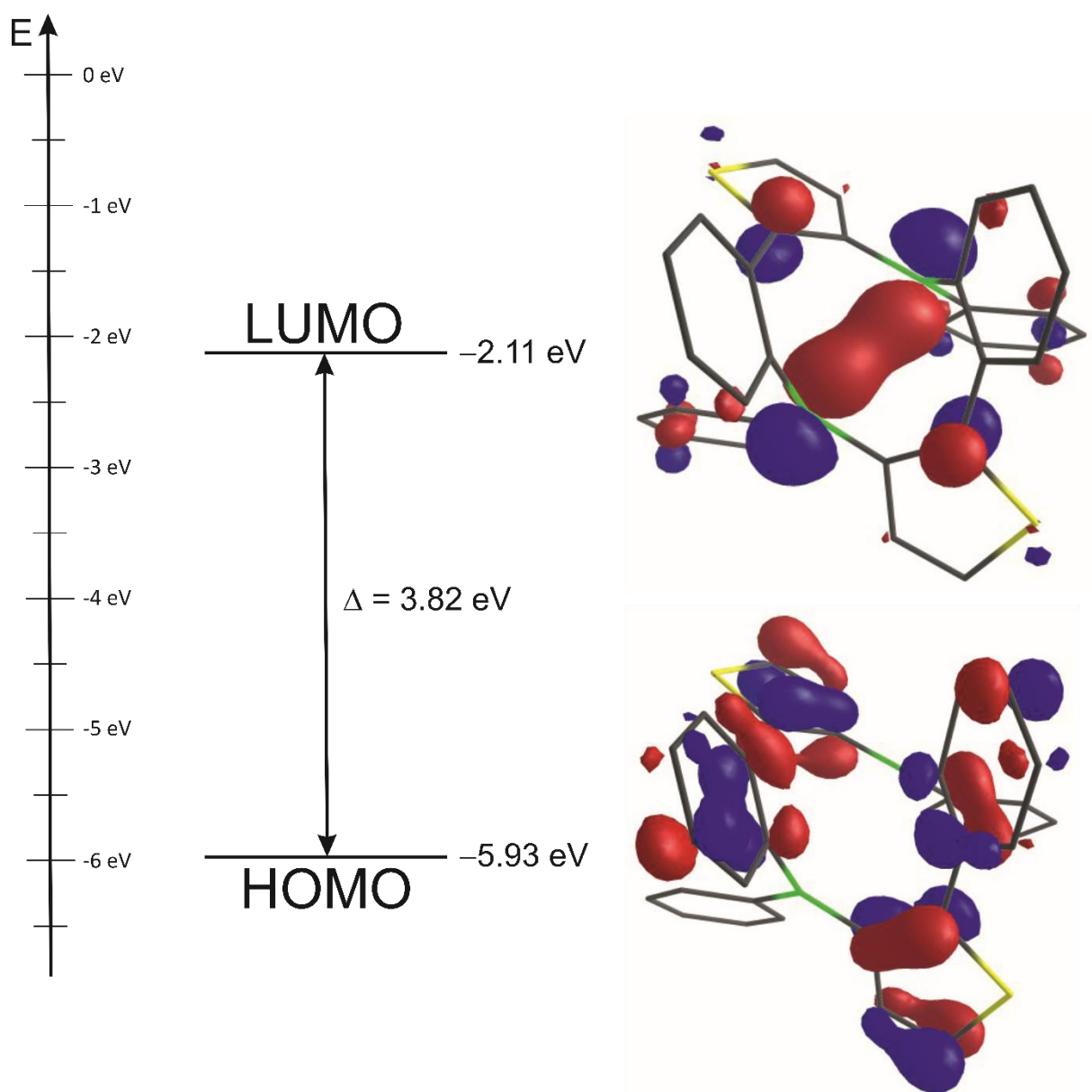


Abbildung 10: NBO-Analyse der Grenzorbitale des Diboramakrocyclus **3**. (B3LYP/6-31+G(d,g)-Niveau, Isowert 0.05).

Während das HOMO mit -5.93 eV hauptsächlich an dem Makrocyclus-Gerüst lokalisiert ist, zeigt sich für das LUMO mit -2.11 eV ein deutlicher Anteil zwischen den beiden Borzentren. Folglich liegt ein signifikanter Überlapp der beiden Bor- p_z -Orbitale vor und der Abstand zwischen HOMO und LUMO beträgt 3.82 eV . In Abbildung 11 wurde der Mechanismus des Zinn-Boraustausches zu Bildung des Diboramakrocyclus **3** untersucht. Die Berechnungen wurden von Dr. A. Jayaraman durchgeführt.

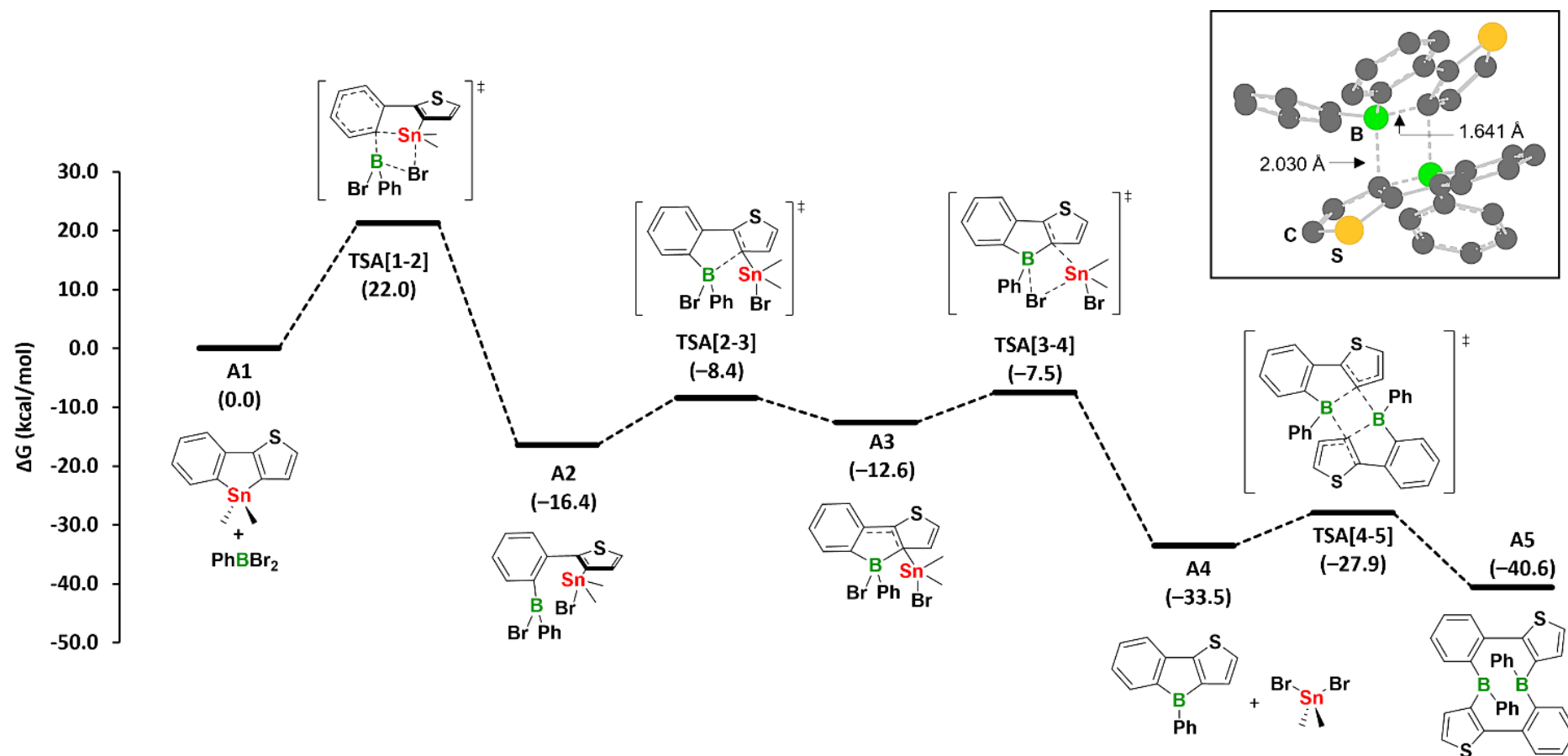


Abbildung 11: Mechanismus zur Bildung des Diboramakrocylus **3**. Theorieniveau B3LYP-D3BJ/TZVP (Zinn)/6-311g++(d,p) (für alle anderen Atome)/SCRF(SMD=Boenzol)//B3LYP-D3BJ/LANL2DZ (Zinn)/6-31g(d,p) (für alle anderen Atome).^[147-148]

Kinetisch gesehen ist der erste Transmetallierungs-Schritt (A1 zu A2) mit einer Barriere von 22.0 kcal/mol geschwindigkeitsbestimmend. Zuerst wird der Stannolring geöffnet (TSA[1-2]) und ein Bromatom auf das Zinnatom übertragen (A2). Im nächsten Schritt nähert sich das Boratom der 3-Position des Thiophens (TSA[2-3]) und der borolartige Ring schließt sich (A3). Anschließend wird das zweite Bromatom auf das Zinnatom übertragen (TSA[3-4]) und das Borol **XLIV** entsteht, während Dibromdimethylstannan frei wird (A4). Die Schritte A2 bis A4 weisen geringe Barrieren auf und sind somit mit einer Reaktion bei Raumtemperatur vereinbar. Über eine σ -Bindungsmetathese zwischen den beiden B–C-Bindungen zweier Borole ([TSA4-5]) mit einer kleinen Barriere von $\Delta G^\ddagger = 5.6$ kcal/mol dimerisiert das Borol zum Diboramakrocyclus **3** (A5). Dies ist auf den antiaromatischen Charakter und die geringe sterische Abschirmung von **XLIV** zurückzuführen. Beide Faktoren tragen zur leichten Dimerisierung bei. Da das Dimer **3** geringfügig stabiler ist als das Borol **XLIV** ($\Delta G = -7.1$ kcal/mol), ist seine Umlagerung zum Borol aufgrund der damit verbundenen niedrigen Barriere von 12.7 kcal/mol relativ einfach. Dementsprechend wird erwartet, dass sich die beiden Verbindungen bei Raumtemperatur im Gleichgewicht befinden.^[149] In ^1H - und ^{11}B -NMR-Messungen bei variabler Temperatur (VT) können „tatsächlich“ zwei Verbindungen beobachtet werden (Abbildung 12).

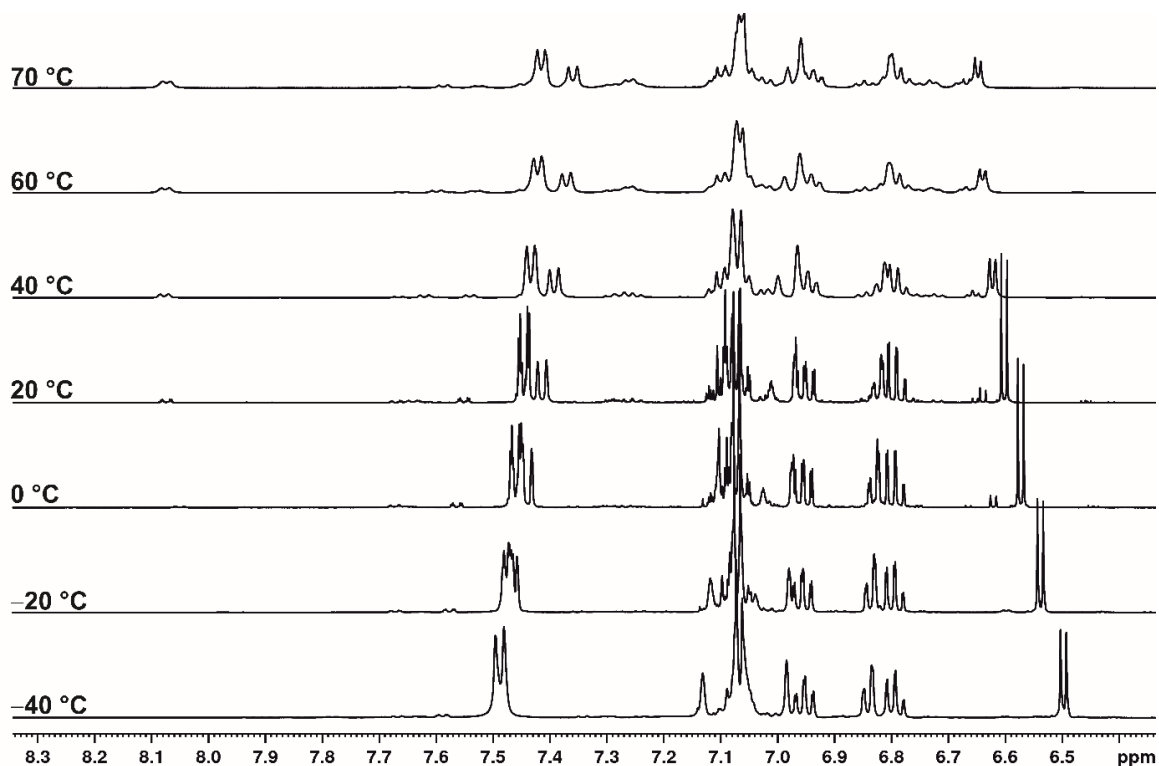


Abbildung 12: ^1H -VT-NMR-Spektren des Diboramakrocyclus **3** in Toluol- d_8 .

Bei -40 °C ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lediglich ein Signalsatz für **3** zu sehen, während bei steigender Temperatur neue Signale beobachtet werden. Die Resonanz bei 8.1 ppm , welche bei -40 °C nicht vorhanden ist und bei 70 °C als breites Dublett auftritt, verdeutlicht, dass eine zweite Spezies vorliegt. Erste Anzeichen dieser Dynamik sind bereits bei 0 °C zu beobachten. Auch in $^{11}\text{B-VT-NMR}$ -Spektren zeigt sich dieses Verhalten (Abbildung 13).

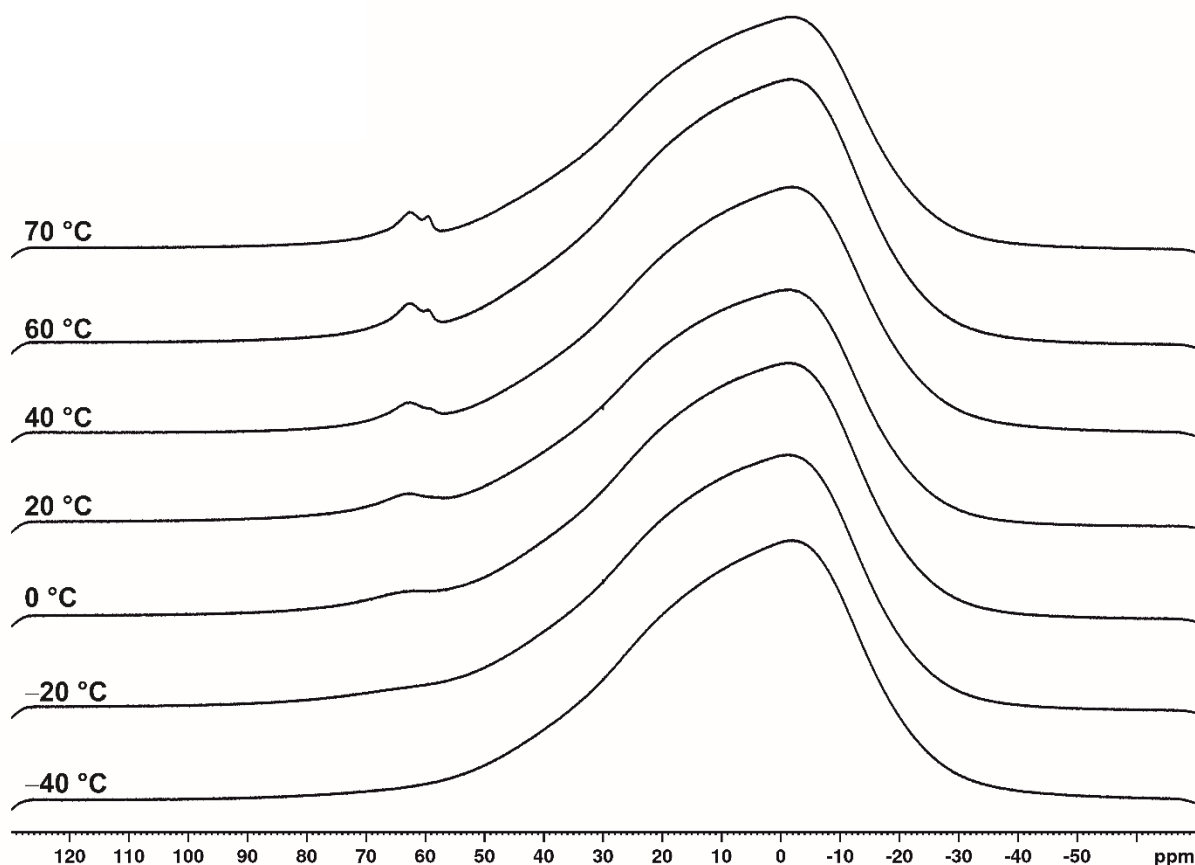


Abbildung 13: $^{11}\text{B-VT-NMR}$ -Spektren von **3** in Toluol- d^8 .

Bei -40 °C ist die $^{11}\text{B-NMR}$ -Resonanz zu breit, um detektiert zu werden und erst bei 0 °C ist ein einzelnes, sehr breites Signal bei 64 ppm zu erkennen. Dieses wird bei steigender Temperatur deutlich schärfer. Bei 40 °C wird auch im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum das Vorliegen einer zweiten Verbindung anhand einer Schulter bei 60 ppm beobachtet. Diese ist bei 70 °C als zweites Signal klar zu erkennen, was für das Vorhandensein einer zweiten dreifachkoordinierten Borspezies spricht.

Bei Untersuchung von Makrocyclus **3** mittels UV/Vis-Spektroskopie zeigt sich ein Absorptionsmaximum bei 237 nm (Abbildung 14).

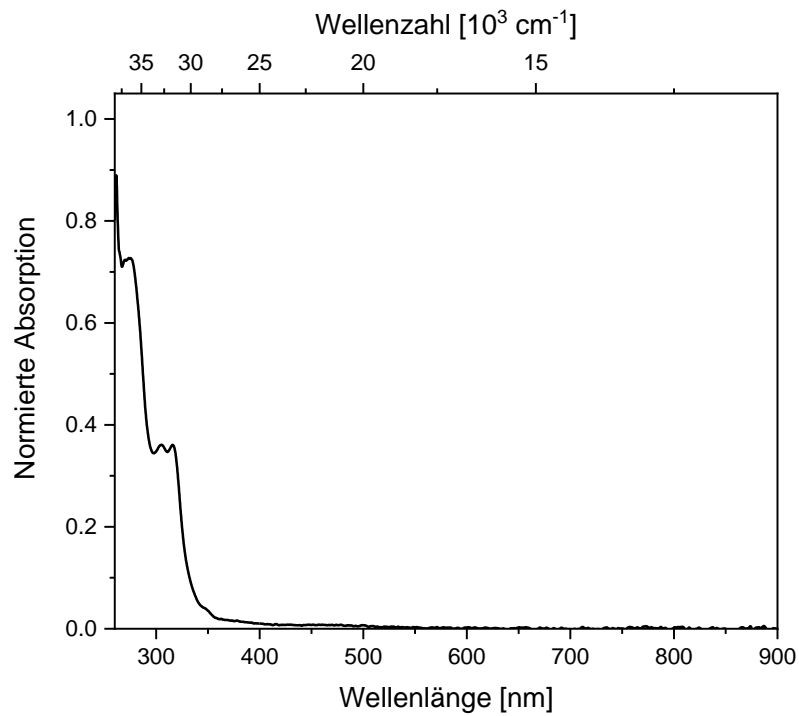


Abbildung 14: UV/Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung **3** in Benzol.

Eine weitere Bande befindet sich bei 273 nm und die Bande niedrigster Energie ist sehr breit, aber schwach bei 450 nm zu erkennen. Letztere zeigt, dass hauptsächlich im blauen Bereich absorbiert wird und somit die Verbindung eine gelbe Farbe aufweist. Zur weiteren Untersuchung der elektronischen Eigenschaften wurde **3** auch mittels Cyclovoltammetrie (CV) untersucht (Abbildung 15).

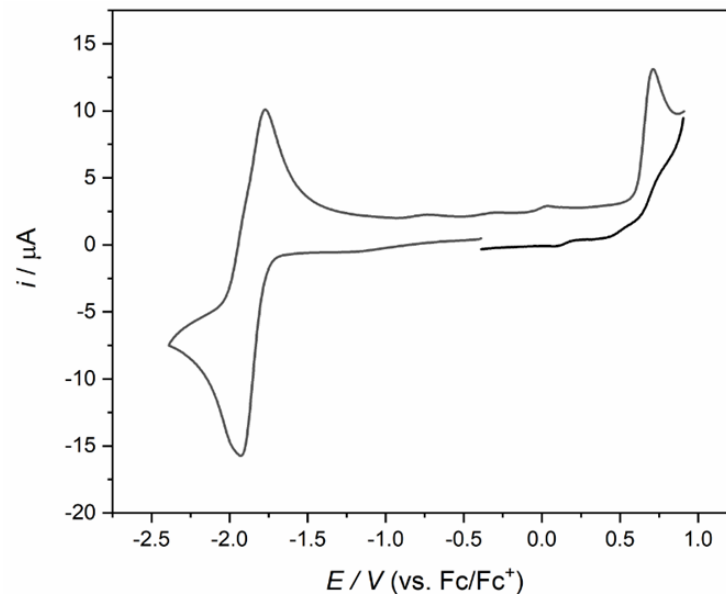
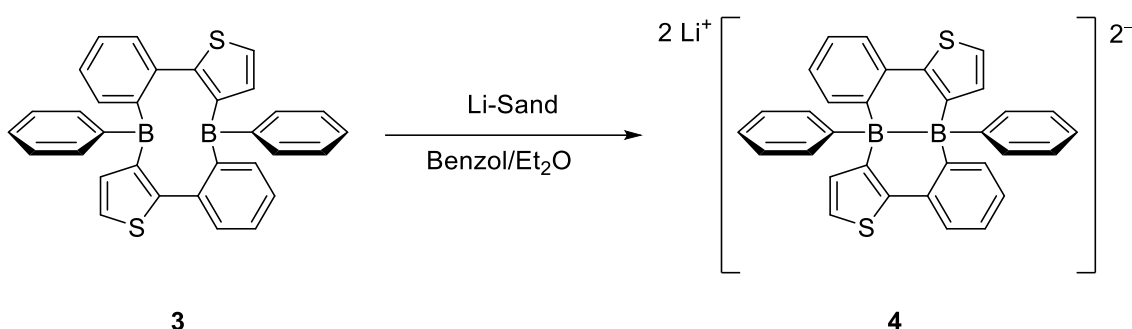


Abbildung 15: Cyclovoltammogramm von **3** in 1,2-Difluorbenzol gegen Ferrocen als Referenz aufgetragen.

Im CV wurde eine reversible Reduktion bei -1.82 eV beobachtet, die einer zwei-Elektronen-Reduktion entspricht. Da beide Borzentren äquivalent sind, werden diese hier nicht unterscheidbar reduziert. Die Oxidationswelle entspricht der von Thiopheneinheiten.^[150-152]

3.1.2 Reduktionsverhalten vom Diphenyldiboramakrocyclus 3

Anhand des Cyclovoltamogramms lässt sich erkennen, dass sich 3 mit üblichen Reduktionmitteln leicht reduzieren lässt.^[16, 153] Lithiumsand in einer Mischung aus Benzol und Diethylether (4:1) erweist sich als die beste Reaktionsbedingung. Andere Reduktionsmittel und Bedingungen zeigten sich weniger selektiv. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnte eine Resonanz bei -14 ppm detektiert werden (Schema 23).



Schema 23: Reduktion von Verbindung 3 mit Lithiumsand.

Durch langsames Einengen einer gesättigten Benzol/Diethylether-Lösung wurden geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen (Abbildung 16).

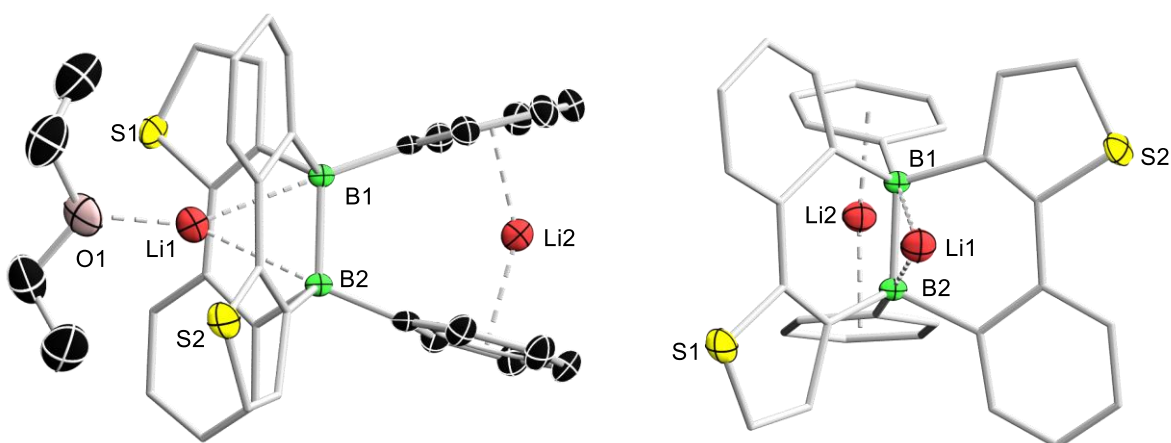


Abbildung 16: Festkörperstruktur von 4 aus zwei verschiedenen Perspektiven. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehlordnungen, die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1-B2 1.850(4), B1-Li1 2.392(6), B2-Li1 2.376(6); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: B1-Li1-B2 45.6(7).

Formal lässt sich diese Struktur als Lithiumsalz des Typs $\text{Li}_2[\text{B}_2\text{R}_6]$ beschreiben. Die Lösungsmittelkoordination trägt zur Stabilität der Verbindung bei. Der Abstand der beiden Boratome beträgt $1.850(4) \text{ \AA}$ und ist damit im Bereich einer Einfachbindung.^[146] Eines der beiden Lithiumatome ist von zwei Phenylsubstituenten sandwichartig umgeben, das andere wird durch die Bor-Bor-Bindung sowie ein Diethylethermolekül koordiniert. Mit dem Ziel, die ein-Elektronen-Reduktion zu beobachten, wurde die Reaktion mit einem Äquivalent Lithiumsand durchgeführt. Sowohl für diese Reaktion als auch für die Komproportionierung liegen die Verbindungen **3** und **4** im Verhältnis 1:1 vor und es findet keine weitere Reaktion statt.

3.1.3 Reaktivität von Diboramakrocyclus **3** gegenüber Basen

Da das THF-Basenaddukt **XLV** des postulierten Borols **XLIV** bekannt ist, wurde die Reaktivität gegenüber Basen untersucht. Zu einer Chloroformlösung von Verbindung **3** wurde tropfenweise die schwache Base THF gegeben. Die mengenabhängige Veränderung im ^{11}B -NMR-Spektrum ist in Abbildung 17 anschaulich dargestellt.

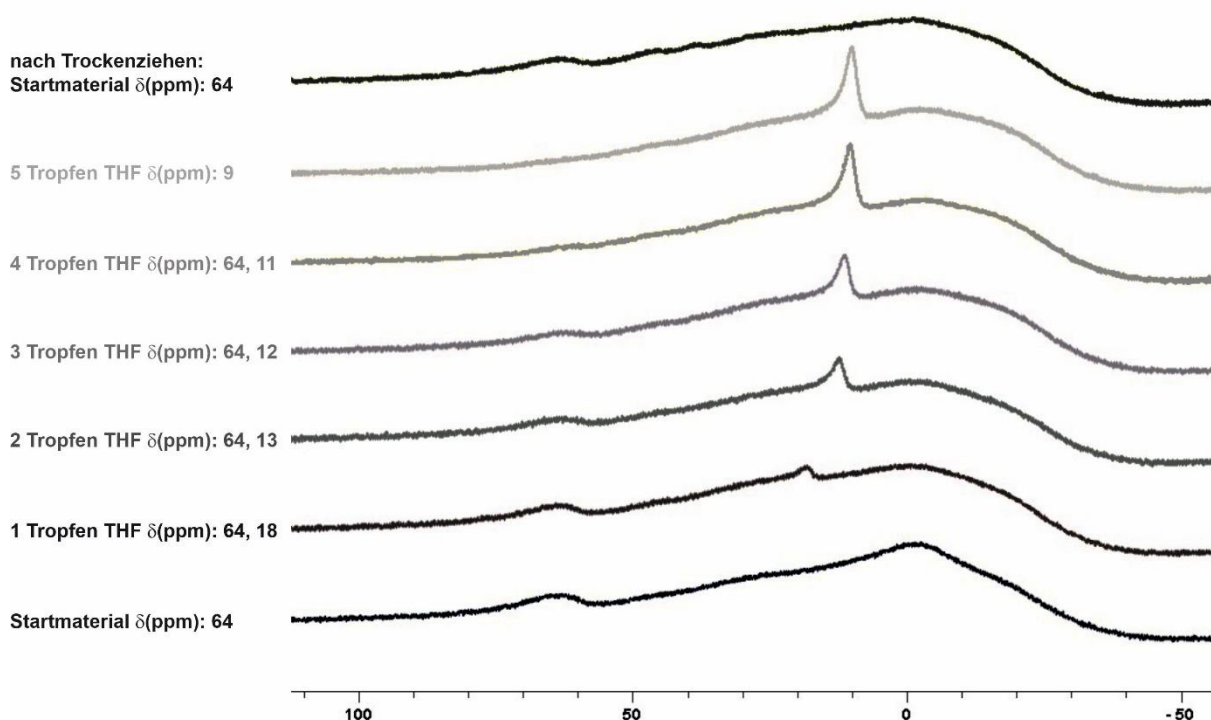
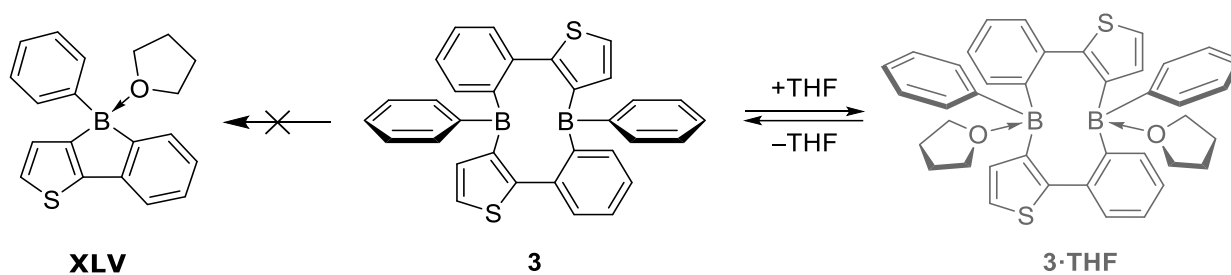


Abbildung 17: Darstellung der Veränderung der ^{11}B -NMR-Resonanz von **3** bei tropfenweiser Zugabe von THF in CDCl_3 .

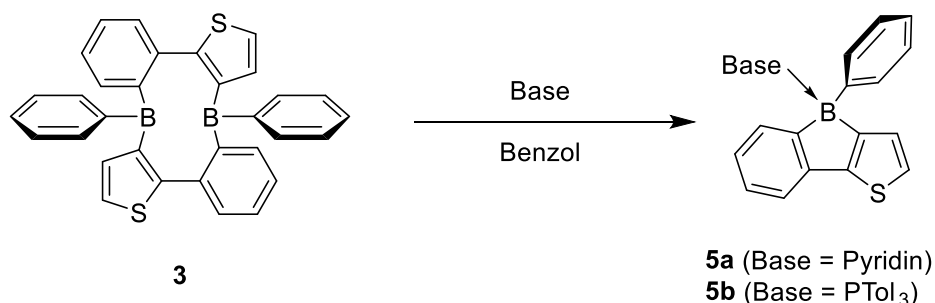
Bereits nach dem ersten Tropfen THF zeigte sich neben dem Startmaterial ($\delta = 64$ ppm) eine neue Resonanz bei 18 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum. Diese verschiebt sich bei weiterer tropfenweiser Zugabe von THF langsam zu 9 ppm ins Hochfeld, während die Resonanz des Diboramakrocyclus **3** im gleichen Maß weniger wurde, bis sie nach 5 Tropfen (oder mehr) THF nicht mehr detektiert werden konnte. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und es konnte erneut die ^{11}B -NMR-Resonanz des Startmaterials bei 64 ppm, beobachtet werden (Schema 24).



Schema 24: Mögliche Reaktion von **3** mit THF.

Das literaturbekannte THF-Addukt des entsprechenden basenstabilisierten Borols **XLII** besitzt eine Resonanz bei 15 ppm und ist somit im Vergleich zu dem hier abgebildeten Addukt ins Tieffeld verschoben.^[133] Folglich besteht die Möglichkeit, dass **3** mit THF zum zweifachen Addukt **3·THF** und nicht zum einfachen Boroladdukt **XLII** reagiert. Dafür spricht die im Gegensatz zu **XLII** hochfeldverschobene ¹¹B-NMR-Resonanz bei 9 ppm, sowie vor allem die Reversibilität der Adduktbildung.

Neben THF wurde auch Pyridin und Tritolylphosphan (PTol₃) getestet, bei welchem analog zu **XLII** eine quantitative Adduktbildung mit Ringschluss zu **5** beobachtet wurde (Schema 25).



Schema 25: Reaktion von **3** mit Pyridin und Tritolylphosphan.

Verbindung **5a** konnte als farbloser Feststoff in 27% Ausbeute erhalten werden. Die ¹¹B-NMR-Resonanz liegt bei 1.8 ppm und damit im typischen Bereich für Amminaddukte an Borolen.^[126, 154-155] Geeignete Einkristalle für Röntgenstrukturbestimmungen wurden für **5a** durch Verdampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten (Abbildung 18).

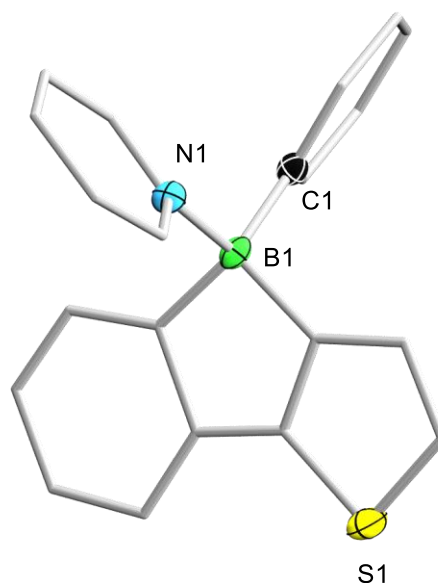


Abbildung 18: Festkörperstruktur von **5a**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehlorderungen, die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1-N1 1.623(4), B1-C1 1.616(5); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1-B1-N1 108.0(2).

Der Abstand von B1-N1 ist mit 1.623(4) Å im Bereich einer dativen Bindung. Alle anderen Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich.^[146] Das Phosphanaddukt **5b** wurde mit 61% Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert. Geeignete Einkristalle für Röntgenstrukturbeugungsexperimente wurden für **5b** durch Verdampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten (Abbildung 19).

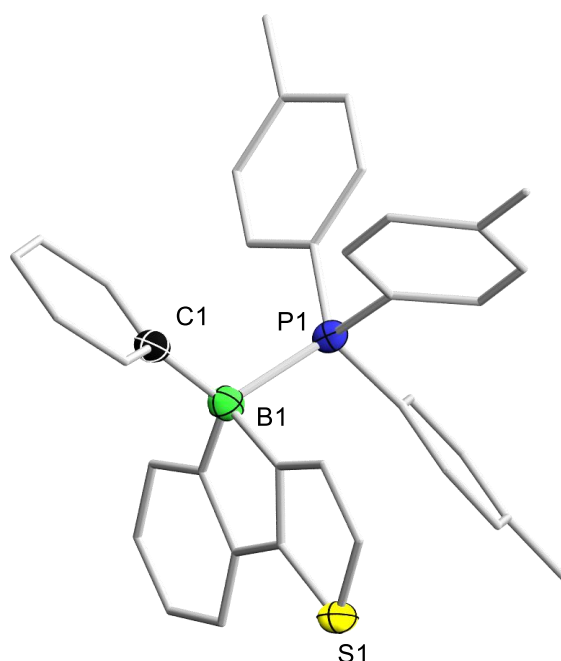


Abbildung 19: Festkörperstruktur von **5b**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehlordnungen, die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1-P1 2.028(6), B1-C1 1.604(7); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1-B1-P1 114.3(3).

Die Bindungslänge B1-P1 ist mit 2.028(6) Å im Bereich einer dativen Bindung. Alle anderen Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich.^[146] Da sowohl für **5a** als auch für **5b** bei Reaktionskontrollen eine vollständige Umsetzung im ¹¹B-NMR-Spektrum beobachtet werden konnte, sind die unterschiedlichen Ausbeuten vermutlich auf die schlechtere Löslichkeit von **5b** bei der Aufreinigung mit Hexan zurückzuführen.

In Tabelle 3 werden zur Einordnung die ¹¹B-NMR-Resonanzen von Diboramakrocyclus **3**, die Benzothiophenborol-Base-Addukte **XLV**, **5a**, **5b**, und die Makrocyclus-Basen-Addukte **3·THF** und **XLIIa** verglichen.

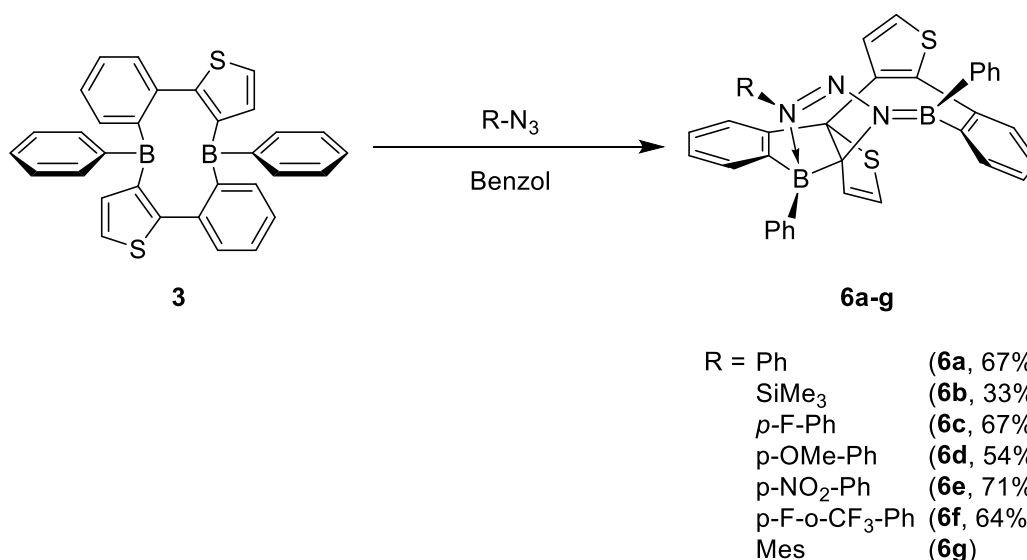
Tabelle 3: Vergleich der ¹¹B-NMR-Resonanzen von verschiedenen Basen-Addukten mit Diboramakrocyclusen.

Verbindung	¹¹ B-NMR-Resonanz
3	64 ppm
XLV ^[133] (THF)	15 ppm
5a (Pyridin)	1.8 ppm
5b (PTol ₃)	-10 ppm
3·THF	9 ppm
XLIIa ^[133] (Pyridin)	5 ppm

Allgemein gilt, je stärker die Base, desto höher ist die Verschiebung der ^{11}B -NMR Resonanz ins Hochfeld. Das gilt sowohl für die Borol- als auch die Makrocyclus-Addukte.

3.1.4 Reaktivität des Diboramakrocyclus **3** mit Aziden

Eine sehr bekannte Reaktivität von Borolen ist die Reaktion mit Aziden.^[61, 101-102, 120-121, 156] Da der Makrocyclus **3**, wenn auch nur zu einem sehr geringen Teil, als das entsprechende anellierte Borol vorliegt, wurde für **3** das Verhalten gegenüber verschiedenen Aziden untersucht (Schema 26).



Schema 26: Reaktion von Verbindung **3** mit verschiedenen Aziden zu **6a-g**.

Alle Azidreaktionen verliefen ohne Gasentwicklung, die Reaktionslösungen färbte sich innerhalb von Minuten von gelb zu rot und die entsprechenden Heteropropellanverbindungen **6a-f** konnten in mäßiger bis guter Ausbeute isoliert werden. Im ¹¹B-NMR-Spektrum wurden für alle Verbindungen je zwei Signale zwischen 45-55 ppm und 7.0-9.0 ppm detektiert. Sowohl elektronenziehende als auch elektronenschiebende Substituenten in *para*-Position des Azids haben keinen sichtlichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Allerdings sind die ¹¹B-NMR-Resonanzen für elektronenschiebende Substituenten leicht ins Hochfeld verschoben. Der sterische Anspruch hat einen deutlicheren Einfluss auf die Reaktion. Bei der Umsetzung von **3** mit Mesitylazid konnte ohne Zufuhr von Wärme zunächst kein Umsatz beobachtet werden. Erst nach mehrtägigem Erhitzen bei 80 °C zeigten sich die typischen Signale bei 46 und 8.0 ppm im ¹¹B-NMR-Spektrum für die Heteropropellanverbindung **6g**. Allerdings war eine Isolation der Verbindung nicht möglich. Geeignete Einkristalle für Röntgenstrukturbeugungsexperimente wurden bei **6a** durch Kristallisation aus der Reaktionslösung erhalten (Abbildung 20).

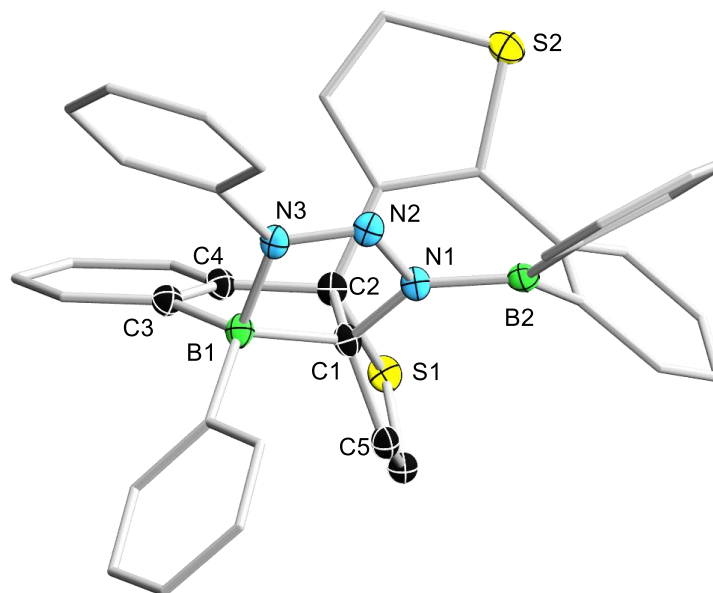


Abbildung 20: Festkörperstruktur von **6a**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehlordnungen, Lösungsmittelmoleküle, die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: N1-N2 1.338(2), N2-N3 1.278(2), B2-N1 1.458(2), N1-C1 1.494(2), B1-N3 1.619(2); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: B2-N3-N2 114.44(2), N3-N2-N1 111.80(2), N3-B1-C1 94.74(3), B1-C1-N1 102.7(1), N1-C1-C2 113.1(2) B1-C1-C5 116.5(2), C4-C2-S1 109.2(1).

Wie man anhand der Struktur erkennt, verläuft die Reaktion nicht analog zur klassischen formalen Nitreninsertion. Stattdessen liegt das Borzentrum (B1) in einer benzothiophenborolartigen Struktur vor. Jedoch ist ein Rückgrat nicht mehr vollständig sp^2 -hybridisiert und zwei Kohlenstoffatome am Thiophen sind sp^3 -hybridisiert. Dies ist auch an den Winkeln um C1 und C2 zu erkennen, während C3 und C4 nahezu planar umgeben sind. Die Winkel B1-C1-C5 mit $116.5(2)^\circ$ und C4-C2-S1 mit $109.2(1)^\circ$ beschreiben die Abwinklung des Thiophens zur „Borol“-Ebene. Das andere Borzentrum (B2) ist mit dem Stickstoff (N1) in einen achtgliedrigen Ring integriert. Der Abstand von B2-N1 mit $1.458(2)$ Å spricht eindeutig für eine kovalente Bindung mit Doppelbindungscharakter.^[146] Die Bindungslänge von B1-N3 entspricht mit $1.619(2)$ Å einer dativen Bindung.^[146] Die Bindungslänge von N1-N2 mit $1.338(2)$ Å ist im Bereich einer Stickstoffeinfachbindung, während N2-N3 mit $1.278(2)$ Å etwas verkürzt ist und näher im Bereich einer Doppelbindung liegt. Für die Heteropropellan-Verbindungen **6b** und **6e** konnten ebenfalls geeignete Einkristalle für Röntgenstrukturbeugungsexperimente durch Verdampfen einer gesättigten Benzollösung gewonnen werden (Abbildung 21).

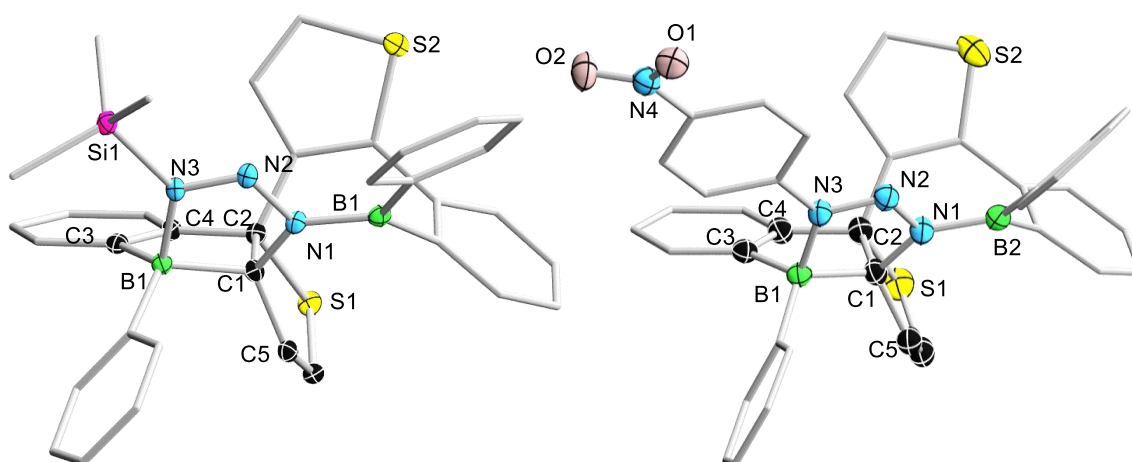


Abbildung 21: Links: Festkörperstruktur von Verbindung **6b**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehlorderungen, die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Si1–N3 1.815(1), N3–N2 1.274(2), N2–N1 1.345(2), N1–B2 1.449(3), N1–C1 1.486(3), N3–B1 1.603(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: B1–N3–N2 113.92(1), N3–N2–N1 112.10(1), B1–C1–N1 95.63(1). **Rechts:** Festkörperstruktur von Verbindung **6e**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehlorderungen, die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: N3–N2 1.184(4), N2–N1 1.329(4), N1–B2 1.465(6), N1–C1 1.494(4), N3–B1 1.617(3); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: B1–N3–N2 114.43(2), N3–N2–N1 111.92(2), C1–B1–N3 94.91(2).

Die Bindungsparameter der Strukturen von **6b** und **6e** sind nahezu identisch zu den zuvor beschriebenen von **6a** und liegen im erwarteten Bereich.^[146] Bei der Untersuchung von Verbindung **6a** und **6b** mittels UV/Vis-Spektroskopie zeigten sich für **6a** Absorptionsbanden bei 349 nm und 467 nm (Abbildung 22).

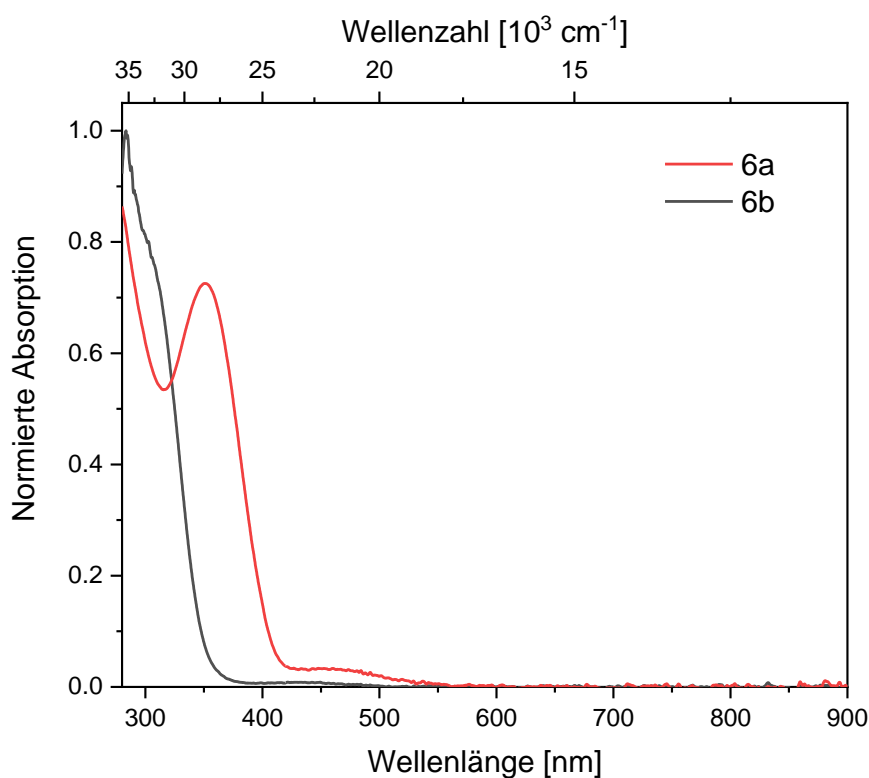


Abbildung 22: UV/Vis-Spektrum von **6a** und **6b** in Benzol.

Für Propellan **6b** liegt die Absorptionsbande niedrigster Energie bei 430 nm und ist damit zu **6a** bathochrom verschoben.

In Abbildung 23 wird der Mechanismus zu Bildung des Propellans **6a** ausgehend von A4, also dem Monomer von Makrocyclus **3**, untersucht. Die Rechnungen wurden von Dr. Arumugam Jayaraman durchgeführt.^[148]

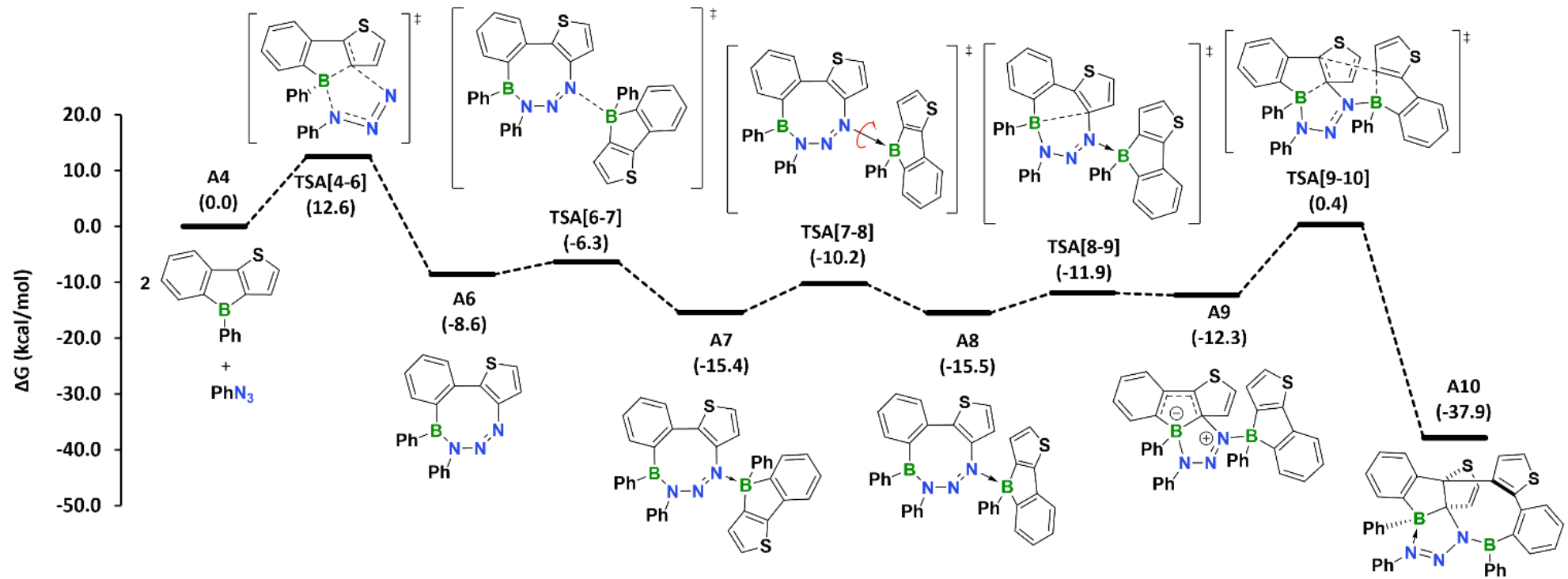
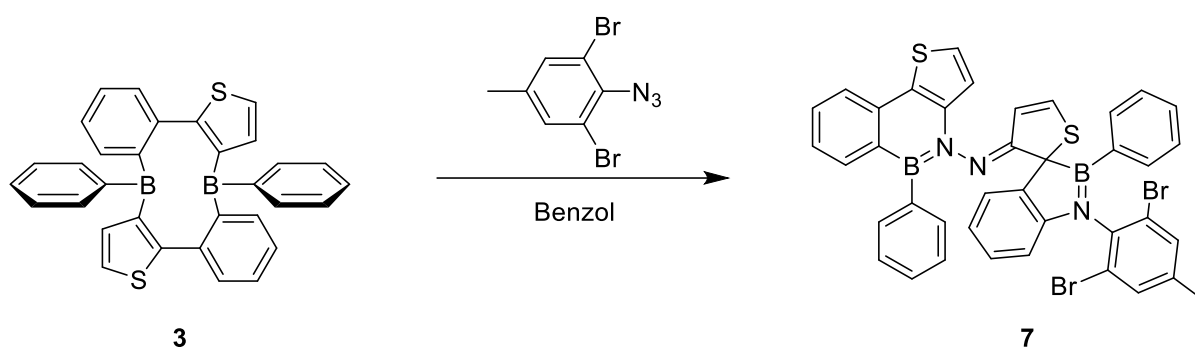


Abbildung 23: Mechanismus der Reaktion von **3** mit Phenylazid. Theorieniveau B3LYP-D3BJ/6-311g++(d,p)/SCRF(SMD=Benzol)//B3LYP-D3BJ/6-31g(d,p).^[148]

Im ersten Schritt findet eine Koordination des Azids an die Bor-Kohlenstoff-Bindung auf der Thiophenseite statt. Dabei nähert sich die N₃-Kette der Bor-Thiophenbindung an (TSA[4-6]) und es bildet sich ein achtgliedriger Ring mit vollständiger Insertion der N₃-Kette in das Borol (A6). Im nächsten Schritt nähert sich ein weiteres Äquivalent Borol A4 an den ursprünglichen α -Stickstoff an (TSA[6-7]) und ein Addukt an das zweite Borol wird gebildet (A7). Nach einer Rotation um die neue dative Bor-Stickstoff-Bindung (TSA[7-8]) zum Rotamer A8 bildet sich ein Bor-Kohlenstoff-Bindung (TSA[8-9]), welche im ersten Schritt gebrochen wurde. Dabei entsteht eine zwitterionische Spezies (A9), welche im letzten Schritt mittels einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung zwischen den beiden Thiophen Einheiten sowie der Bor-Kohlenstoff-Bindungsspaltung (TSA[9-10]) zu Verbindung **6a** umlagert (A10). Die freie Enthalpie zwischen Startmaterial und Produkt beträgt -37.9 kcal/mol, was für eine exergone Reaktion spricht. Die höchsten Barrieren und damit die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind mit 12.6 kcal/mol die Insertion von A4 zu A6 und die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsbildung mit 12.7 kcal/mol im letzten Schritt (A9 zu A10). Somit ist diese Reaktion auch kinetisch bevorzugt.

Eine Ausnahme zum bisherigen Reaktionsverlauf stellt die Reaktion des Diboramakrocyclus **3** mit 2,6-Dibrom-4-methylphenylazid dar (Schema 27).



Schema 27: Reaktion von **3** mit 2,6-Dibrom-4-methylphenylazid zu **7**.

Im ¹¹B-NMR-Spektrum können zwei Resonanzen bei 46 ppm und 36 ppm detektiert werden. Damit weicht dieses Produkt stark vom bisherigem Trend ab. Durch Kristallisation aus einer gesättigten Benzollösung konnte die Struktur im Einkristall aufgeklärt werden, allerdings können die Daten nicht zur Bindungslängendiskussion verwendet werden (Abbildung 24).

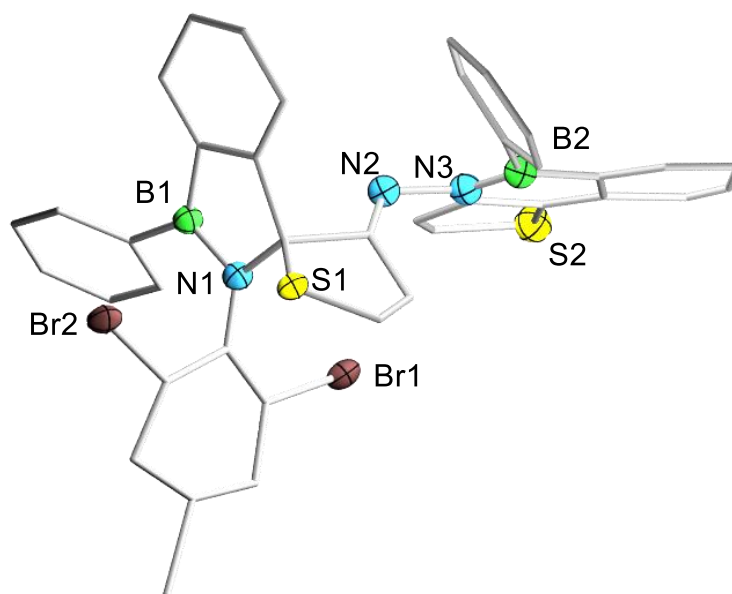
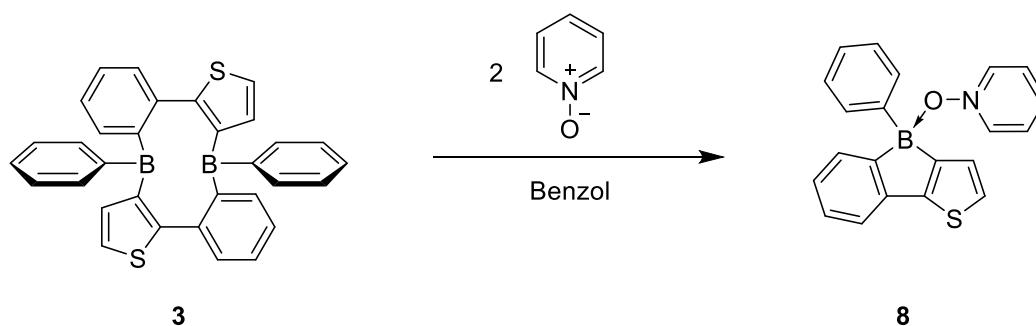


Abbildung 24: Festkörperstruktur von Verbindung **7**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehlorderungen, die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Aufgrund der Qualität der Daten können keine Bindungslängen diskutiert werden.

Im Vergleich zu den Verbindungen **6a-f** zeigt sich, dass bei Verbindung **7** beide Borzentren durch eine Doppelbindung an jeweils ein Stickstoffatom gebunden sind. Die N_3 -Kette des Azides ist nicht mehr intakt. Statt die ursprünglichen Bindungsverhältnisse in 2-Position vorzuziehen, ist eine Thiophen-Einheit nun in 3-Position an das Boratom gebunden. Gleichzeitig ist in 3-Position der ursprüngliche β -Stickstoff an das Thiophen gebunden. Die Bindungsverhältnisse der beiden Boratome stimmen mit den ^{11}B -NMR-Resonanzen überein, die beide im typischen Bereich von Aminoboranen liegen.^[101, 156-160]

3.1.5 Reaktivität des Diboramakrocyclus **3** mit Chalkogenen.

Das B-O-Phenanthren konnte bisher nur über einen photolytischen Ringschluss des Rückgrats dargestellt werden, eine Insertionreaktion in Borafluorene ist nicht bekannt.^[58, 161-162] Jedoch ist bekannt, dass Borole mit N-Oxiden ebenfalls zu den entsprechenden 1,2-Oxaborininen **VI** reagieren können.^[74, 89, 104] Bei der Reaktion des Makrocyclus **3** mit Pyridin-N-Oxid zeigte sich eine sofortige Entfärbung der gelben Reaktionslösung und es wurde ein ¹¹B-NMR-Signal bei 7.5 ppm detektiert, welches im typischen Bereich für vierfach koordinierten Boratome liegt. (Schema 28)



Schema 28: Reaktion von Verbindung **3** mit Pyridin N-Oxid.

Nach Aufarbeitung konnte Addukt **8** als farbloser Feststoff in 70% Ausbeute isoliert werden. Mittels Einkristallstrukturanalyse konnte bewiesen werden, dass Verbindung **8** als Addukt und nicht als Insertionsprodukt vorliegt (Abbildung 25)

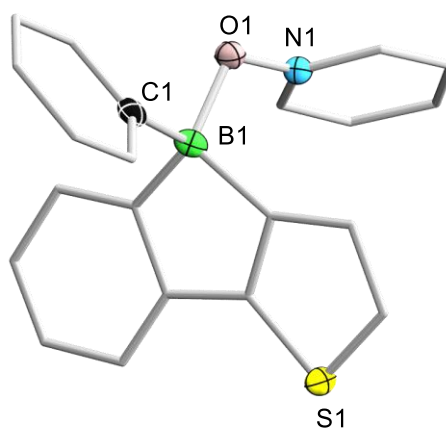
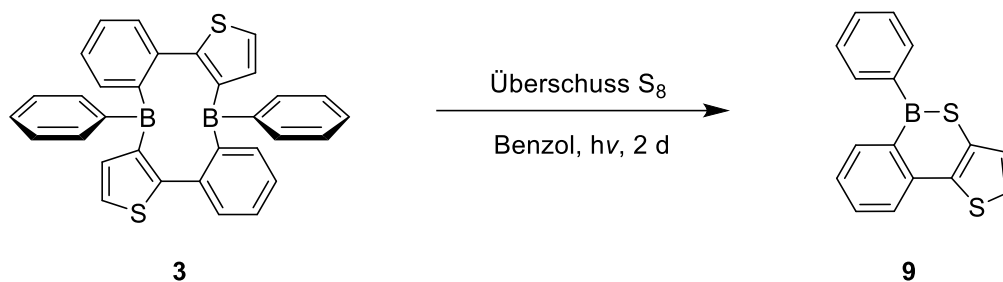


Abbildung 25: Festkörperstruktur von **8**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehlordnungen, die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1–C1 1.612(2), B1–O1 1.563(2), O1–N1 1.3699(12); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1–B1–O1 104.51(1).

Der Abstand zwischen C1 und B1 ist mit 1.612(2) Å im typischen Bereiche für Kohlenstoff-Bor-Bindungen.^[146] B-O-Bindungen können je nach Substituent zwischen 1.38 Å und 1.61 Å variieren. Damit ist auch der B1-O1-Abstand mit 1.563(2) Å im erwarteten Bereich.^[146] Der Abstand zwischen N1 und O1 ist mit 1.3699(12) Å im Vergleich mit freien N-Oxid etwas aufgeweitet.^[146] Im Fall des N-Oxid-Adduktes **8** konnte weder über Erhitzen noch Bestrahlen die entsprechends Sauerstoffinsertion beobachtet werden.

Neben Pyridin-N-Oxid wurde der Makrocyclus **3** ebenfalls mit Schwefel umgesetzt. Dabei konnte einzig durch photolytische Bestrahlung von mindestens zwei Tagen ein vollständiger Umsatz beobachtet werden (Schema 29).



Schema 29: Reaktion von Diboramakrocyclus **3** mit Schwefel.

Die ^{11}B -NMR-Resonanz verschob sich von 64 ppm zu 57 ppm ins Hochfeld. Verbindung **9** konnte in 69% Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert werden. Es war ebenfalls möglich, geeignete Einkristalle für ein Röntgenbeugungsexperiment zu erhalten (Abbildung 26).

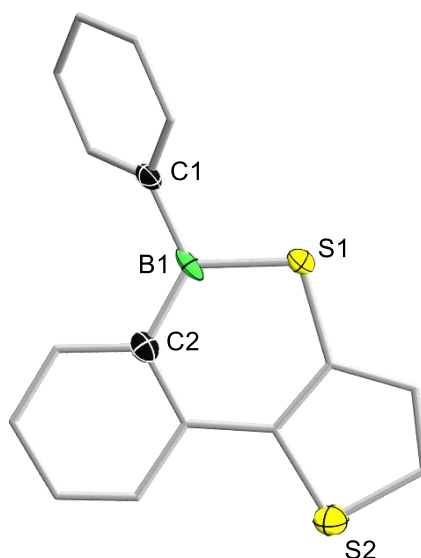
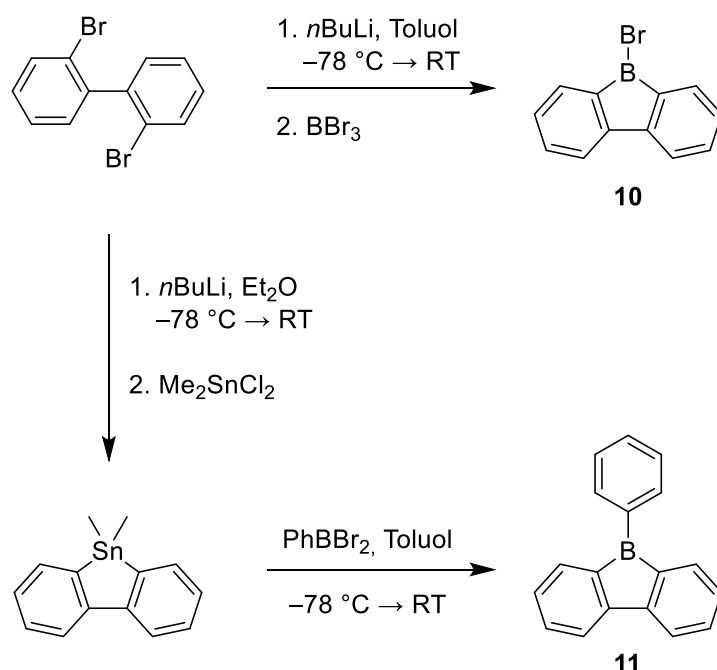


Abbildung 26: Festkörperstruktur von **9**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehlorderungen, die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1-S1 1.796(7), B1-C1 1.567(9), B1-C2 1.535(7); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1-B1-S1: 113.23(39)

Das Insertionsprodukt **9** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Schwefeleatom insertiert zwischen die Bor-Thiophen-Bindung des monomeren Borols, was sich daran zeigt, dass das Rückgrat nicht fehlgeordnet ist. Der Abstand zwischen B1 und C1 mit 1.567(9) Å und die Bor-Schwefel-Bindung mit 1.796(7) Å, sowie alle Winkel liegen im erwartetem Bereich.^[105, 146]

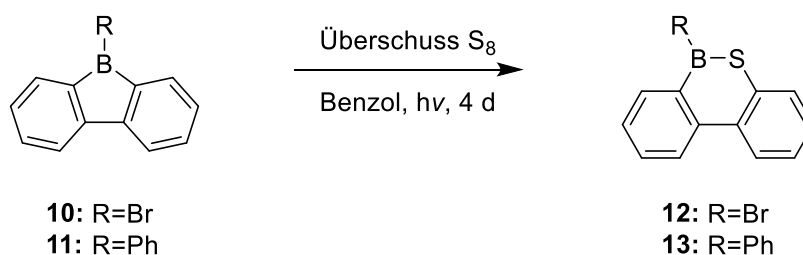
3.2 SCHWEFELINSERTION IN BORAFLUORENE

Eine Schwefelinsertions-Reaktion ist bisher lediglich für Borole bekannt und nicht für 9-Borafluorene.^[105] Das entsprechende B-S-Phenanthren konnte über eine photolytischen Ringschluss des Rückgrats dargestellt werden.^[162] Um die Reaktivität des Phenyl- und Brom-9-borafluorens mit elementarem Schwefel zu untersuchen, wurden zuerst die entsprechenden Startmaterialien dargestellt. Das Brom-9-borafluoren **10** wurde über eine Salzeliminierungsreaktion ausgehend vom 2,2-Dibrombiphenyl synthetisiert (Schema 30).^[126, 163]



Schema 30: Synthese des Brom-9-borafluorens **10** und Phenyl-9-borafluorens **11**.^[126, 163]

Ebenfalls ausgehend von 2,2-Dibrombiphenyl wurde mittels Salzeliminierungsreaktion 9-Dimethylstannafluoren dargestellt, welches anschließend mit Dibromphenylboran zum entsprechenden Phenyl-9-Borafluoren **11** umgesetzt wurde.^[112] Die beiden Borafluorene **10** und **11** wurden jeweils mit einem Überschuss an elementarem Schwefel für vier Tage mit UV-Licht bestrahlt (Schema 31).



Schema 31: Reaktion von Borafluorenen mit elementarem Schwefel.

Analog zum Insertionsprodukt **9** mit Benzothiophenrückgrat konnten hier jeweils die beiden B-S-Phenanthrene **12** und **13** als farblose Feststoffe in guten Ausbeuten (66% bzw. 78%) isoliert und charakterisiert werden. Die ^{11}B -NMR-Signale bei 57 ppm (**12**) bzw. 54 ppm (**13**) sind im vergleichbaren Bereich wie Verbindung **9** und im Vergleich zu den jeweiligen Startmaterialien mit 66 ppm (**10**) und 65 ppm (**11**) leicht hochfeldverschoben. Durch Verdampfen von gesättigten Benzollösungen konnten geeignete Einkristalle von den Insertionsprodukten **12** und **13** für ein Röntgenbeugungsexperiment gewonnen werden (Abbildung 27).

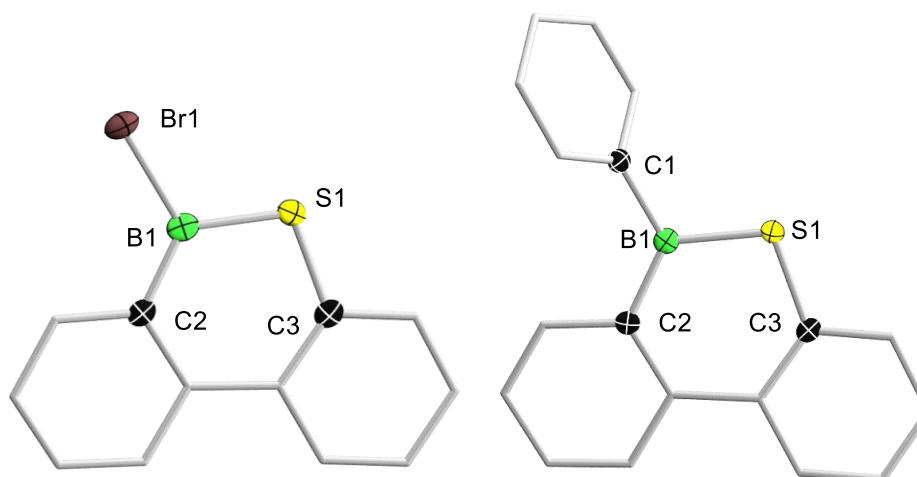
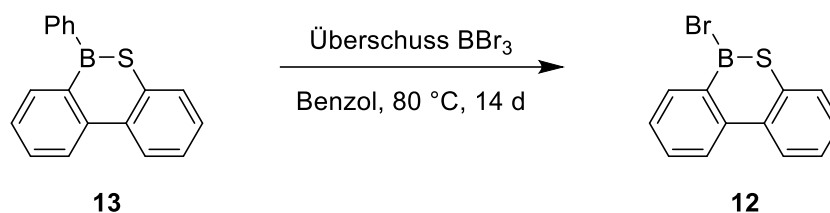


Abbildung 27: Links: Festkörperstrukturen von **12**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehlordnungen, die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1-S1 1.775(6), B1-Br1 1.931(6), S1-C3 1.755(6), B1-C2 1.526(7); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Br1-B1-S1 113.9(3), B1-S1-C3 103.7(3); **Rechts:** Festkörperstrukturen von **13**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehlordnungen, die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1-S1 1.779(1), B1-C1 1.569(2), S1-C3 1.757(1), B1-C2 1.539(2); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1-B1-S1 114.6(1), B1-S1-C3 104.7(1).

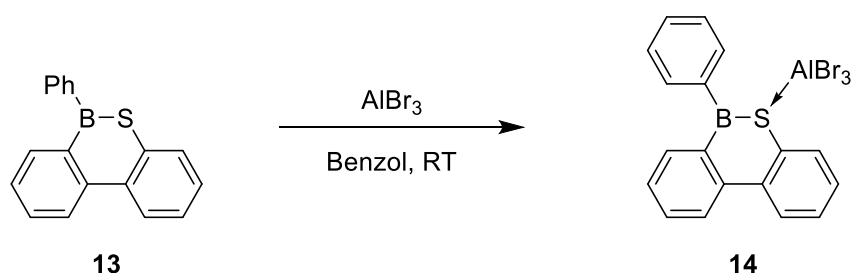
Der Abstand von Bor und Schwefel für **12** ist 1.775(6) Å und für **13** 1.7795(16) Å und somit folglich im erwarteten Bereich.^[105] Im Vergleich dazu ist diese Bindung bei Verbindung **9** bei 1.796(7) Å. Zusätzlich ist der Winkel, der um das Schwefel-Atom vom Boratom und dem Rückgrat aufgespannt wird, mit 103.7(3)° (**12**) bzw. 104.7(1)° (**13**), wie auch alle anderen Bindungslängen und -winkel, im erwarteten Bereich und unterscheidet sich kaum von dem analogen Winkel bei Verbindung **9** mit 103.91(28)°.^[146]

Im Gegensatz zu den Thiaborininen wurde die Reaktivität der Verbindungen **13** gegenüber Lewisäuren wie Bortribromid und Aluminiumtribromid untersucht. Bei Zugabe eines Überschusses an Bortribromid konnte nach Erhitzen für zwei Wochen bei 80 °C eine zweite Resonanz bei 54 ppm im ¹¹B-NMR-Spektrum beobachtet werden (Schema 32).



Schema 32: Reaktion von B,S-Phenanthren **13** mit Bortribromid zu **12**.

Der Vergleich der Protonenspektren stimmt mit dem von Verbindung **12** überein. Nach Kristallisation einer gesättigten Benzollösung wurde das Strukturmotiv von **12** ebenfalls kristallographisch bestätigt und es konnte keine Koordination mit dem Schwefelatom beobachtet werden. Solche sogenannten Komproportionierungen werden typischerweise zur Synthese von Aminoboranen eingesetzt.^[164-169] Jedoch finden diese Reaktionen auch bei drastischeren Bedingungen mit Triorganylboranen und Trihalogenboranen zur Darstellung von Halogenalkylboranen statt.^[164-169] Im Gegensatz dazu konnte mit einem Äquivalent Aluminiumtribromid bei Raumtemperatur keine Komproportionierung beobachtet werden. Im ¹¹B-NMR-Spektrum kann eine leichte Tieffeldverschiebung von 54 ppm zu 57 ppm beobachtet werden. Im ²⁷Al-NMR-Spektrum war keine Veränderung zu beobachten.^[170] Da auch im ¹H-NMR-Spektrum kaum ein verschobener Signalsatz detektiert wurde ist von einem sehr schwachen Addukt (**14**) auszugehen (Schema 33).



Schema 33: Reaktion von B,S-Phenanthren **13** mit Aluminiumtribromid zum schwachen Addukt **14**.

Durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung war es möglich, geeignete Einkristalle für ein Röntgenbeugungsexperiment zu erhalten (Abbildung 28).

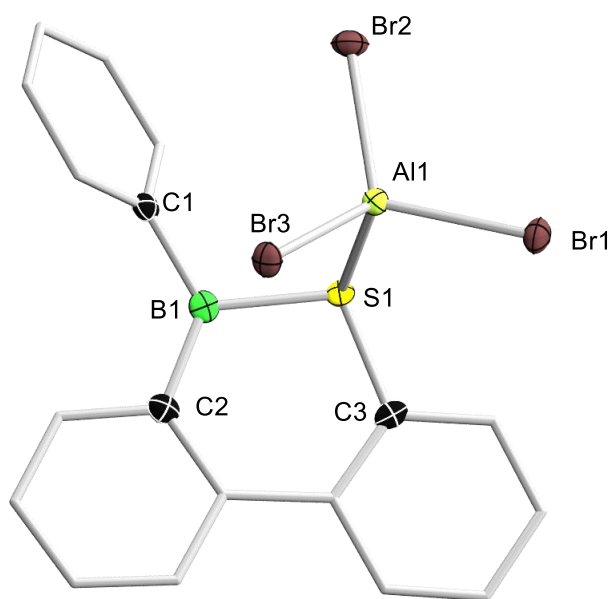


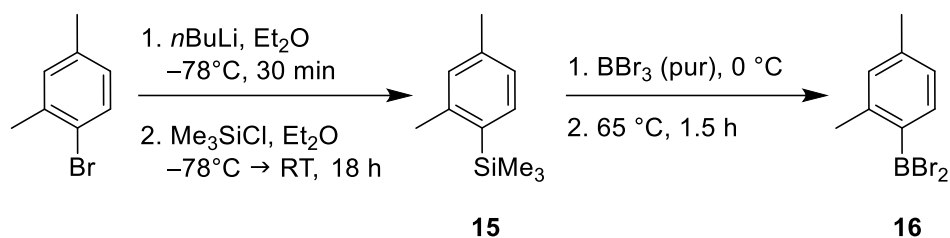
Abbildung 28: Festkörperstruktur von **14**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehlordnungen, die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1-S1 1.846(2), S1-Al1 2.396(1), B1-C1 1.557(3) B1-C2 1.523(3) S1-C3 1.777(2); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: B1-S1-C3 105.8(1).

Die Bor-Schwefel-Bindung mit 1.846(2) Å ist im Vergleich mit der in Verbindung **13** mit 1.779(1) Å deutlich länger. Die Schwefel-Aluminium-Bindung liegt mit 2.396(1) Å im typischen Bereich eines solchen Addukts.^[171] Alle anderen Bindungen und Winkel sind im erwarteten Bereich.^[146]

3.3 FUNKTIONALISIERUNG AN DEN BORZENTREN DES DIBORAMAKROCYCLUS

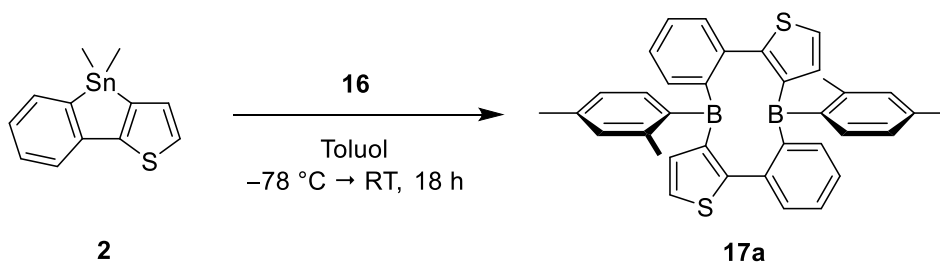
3.3.1 Funktionalisierung mit *m*-Xylylrest

Neben dem Diphenyldiboramakrocyclus **3**, wurden ebenfalls Diboramakrocyclusen mit anderen Substituenten am Borzentrum dargestellt. Für die Synthese des Diboramakrocyclus mit *m*-Xylyl als Substituenten wurde zunächst das entsprechende Boran dargestellt, dessen Synthese an die von bereits bekannten Boranen angelehnt ist.^[142] Ausgehend vom 4-Brom-*m*-Xylol wurde im ersten Schritt das entsprechende Silan **15** über eine Salzelimierungsreaktion mit *n*Butyllithium und anschließender Zugabe von Chlortrimethylsilan dargestellt (Schema 34).



Schema 34: Darstellung von Boran **16**.

Im nächsten Schritt wurde das Boran **16** in einer Ausbeute von 87% nach Silicium-Bor-Austausch als gelbliches Öl isoliert. Die ¹¹B-NMR-Resonanz liegt bei 57 ppm und ist somit im typischen Bereich für Aryl(halogen)borane.^[142] Boran **16** wurde nun mit Stannol **2** zum entsprechenden Makrocyclus **17a** umgesetzt (Schema 35).



Schema 35: Synthese des Diboramakrocyclus **17a** mittels Zinn-Bor-Austausch.

Verbindung **17a** konnte als farbloser Feststoff in 37% Ausbeute isoliert werden. Aus einer gesättigten Hexanlösung konnten geeignete Einkristalle für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen gewonnen werden (Abbildung 29).

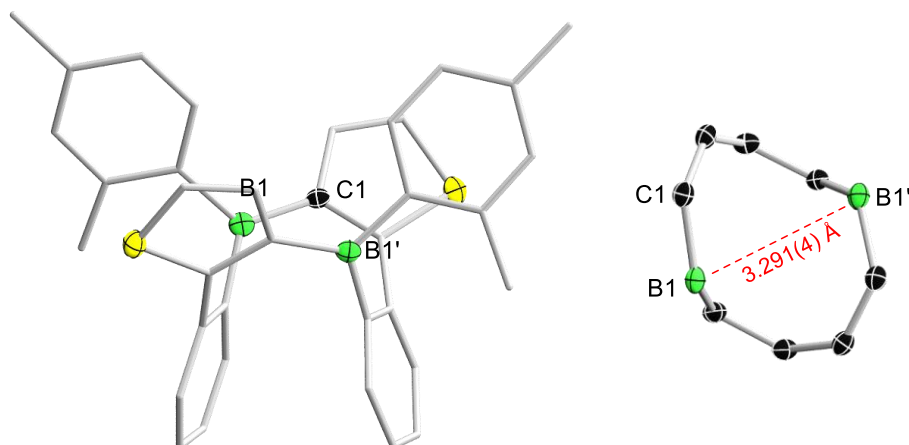


Abbildung 29: Links: Festkörperstruktur von **17a**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehlordnungen, die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. In der Mitte des Moleküls verläuft eine C_2 Achse, daher ist die Hälfte des Moleküls symmetriegenert: Dies wird an den Atomen durch (') gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1–B1 1.555(4); Ausgewählte Atomabstände [Å]: B1···B1' 3.291(4), B1'···C1 3.199(4). **Rechts:** Darstellung des zentralen zehngliedrigen Rings des Diboramakrocyclus **17a** von oben.

Verbindung **17a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Durch eine C_2 -Achse in der Mitte ist die Hälfte des Moleküls Symmetrie generiert. Der Abstand zwischen den beiden Borzentren beträgt 3.29 Å, ist damit im Vergleich zu **3** (2.78 Å) deutlich aufgeweitet, liegt aber noch im Bereich der Summe der van-der-Waals Radien der beiden Borzentren (3.3 Å).^[143-145]

Im ^{11}B -NMR-Spektrum weist **17a** eine Resonanz bei 63 ppm auf. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen sich zunächst verbreiterte Signale, allerdings ist 2-3 Stunden ein zusätzlicher, deutlich schärferer Signalsatz zu beobachten (Abbildung 30).

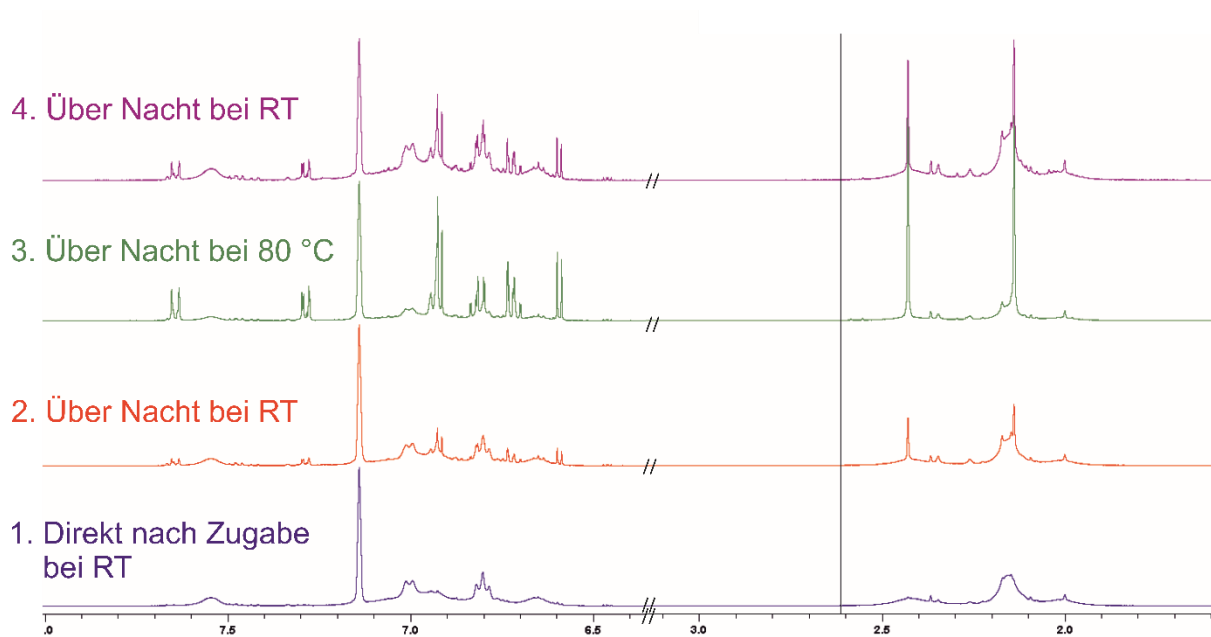
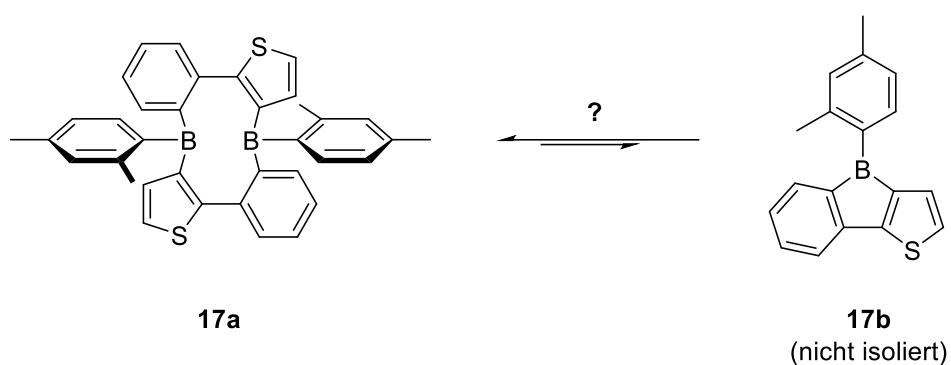


Abbildung 30: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **17a** in C_6D_6 direkt nach Lösung (Blau), einen Tag in Lösung (rot), über Nacht bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ (grün) und im Anschluss wieder über Nacht bei Raumtemperatur (lila).

Das Verhältnis zum breiten Signalsatz blieb nach ein bis zwei Tagen konstant. Nach Erhitzen über Nacht bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ (rot) zeigte sich eine deutliche Intensitätserhöhung der scharfen Signale und gleichzeitig eine Intensitätserniedrigung beim breiten Signalsatz (grün). Dieser Vorgang war umkehrbar, indem Verbindung **17a** über Nacht bei Raumtemperatur gelagert und erneut ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen wurde (lila). Eine präparative Trennung der beiden entsprechenden Verbindungen war nicht möglich. Neben diesen Beobachtungen im NMR-Spektren wurden in der HRMS zwei Molekularpeaks detektiert, welche **17a** und dem entsprechenden Monomer **17b** zugeordnet werden konnten (Schema 36).

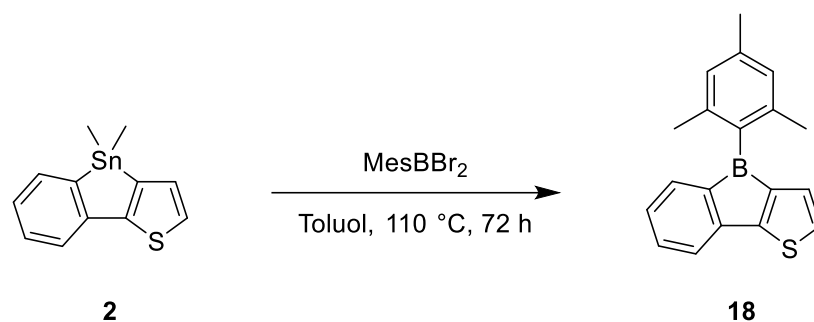


Schema 36: Mögliches Monomer-Dimer-Gleichgewicht zwischen **17a** und **17b**.

Dies weist darauf hin, dass hier ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht vorliegen könnte. Quantenchemische Berechnungen von Dr. A. Jayaraman mittels B3LYP-D3BJ/6-311g++(d,p)/SCRF(SMD = Benzol)//B3LYP-D3BJ/6-31g(d,p) zeigen, dass der Unterschied der freien Enthalpie ΔG von **17a** und **17b** -5.7 kcal/mol beträgt.^[147-148] Damit ist der Diboramakrocyclus das thermodynamisch bevorzugte Produkt, jedoch ist dieser Wert im Vergleich zu **3** etwas geringer ($\Delta G = -7.1$ kcal/mol). Gleichzeitig deutet die geringere Ausbeute von **17a** (37%) im Vergleich zu dem Phenylderivat **3** (79%), darauf hin, dass bei höherem sterischen Anspruch am Borzentrum die Bildung des Borols bevorzugt wird.

3.3.2 Funktionalisierung mit Mesitylrest

Um den Zusammenhang zwischen sterischem Anspruch und der Makrocyclusbildung weiter zu untersuchen, wurde ein Mesitylrest am Borzentrum eingeführt. Dazu wurde Stannol **2** mit Mesityldibromboran^[142] umgesetzt (Schema 37).



Schema 37: Synthese des Benzothiophenfluorens **18** mittels Zinn-Bor-Austauschreaktion.

Bei tiefen Temperaturen sowie bei Raumtemperatur konnte keine Reaktion beobachtet werden, jedoch wird nach längerem Erhitzen über drei Tage bei 110 °C eine Farbänderung der Reaktionslösung von farblos zu rot beobachtet. Statt eines Makrocyclus wurde hierbei Borol **18** als roter Feststoff in 42% Ausbeute isoliert. Verbindung **18** hat eine ¹¹B-NMR-Resonanz bei 68 ppm und liegt damit im typischen Bereich von anellierten Borolen.^[117, 126, 132] Nach Einengen einer gesättigten Hexanlösung konnten geeignete Einkristalle zur röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen erhalten werden (Abbildung 31).

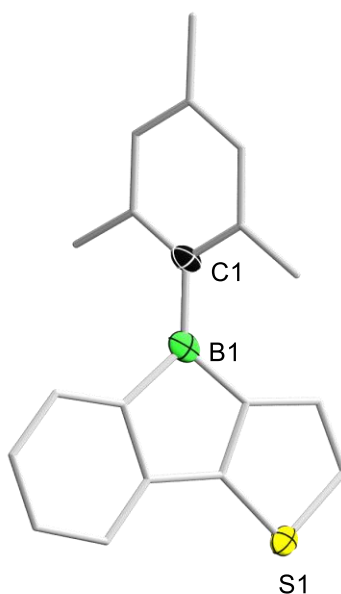


Abbildung 31: Festkörperstruktur von **18**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehlordnungen, die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1–C1 1.559(4).

Aufgrund einer Fehlordnung im Benzothiophenrückgrat können keine Bindungslängen im Benzothiophen-Borafluorenring diskutiert werden. Der Abstand zwischen B1 und C1 ist mit 1.559(4) Å im erwarteten Bereich. Der Mesitylsubstituent ist um ca. 65° zur Boralebene verdreht. Alle anderen Bindungen und Winkel sind im erwarteten Bereich.^[146]

Im Gegensatz zu den Diboramakrocyclen **3** und **17**, sowie den bereits bekannten thiophenanellierten Borolen **xxxviii** und **xxxix**, zeigt das Borol **18** unter UV-Licht fluoreszierende Eigenschaften.^[132] Die photophysikalischen Eigenschaften dieser Verbindung wurden in Kooperation mit M. Fest untersucht (Abbildung 32).^[147]

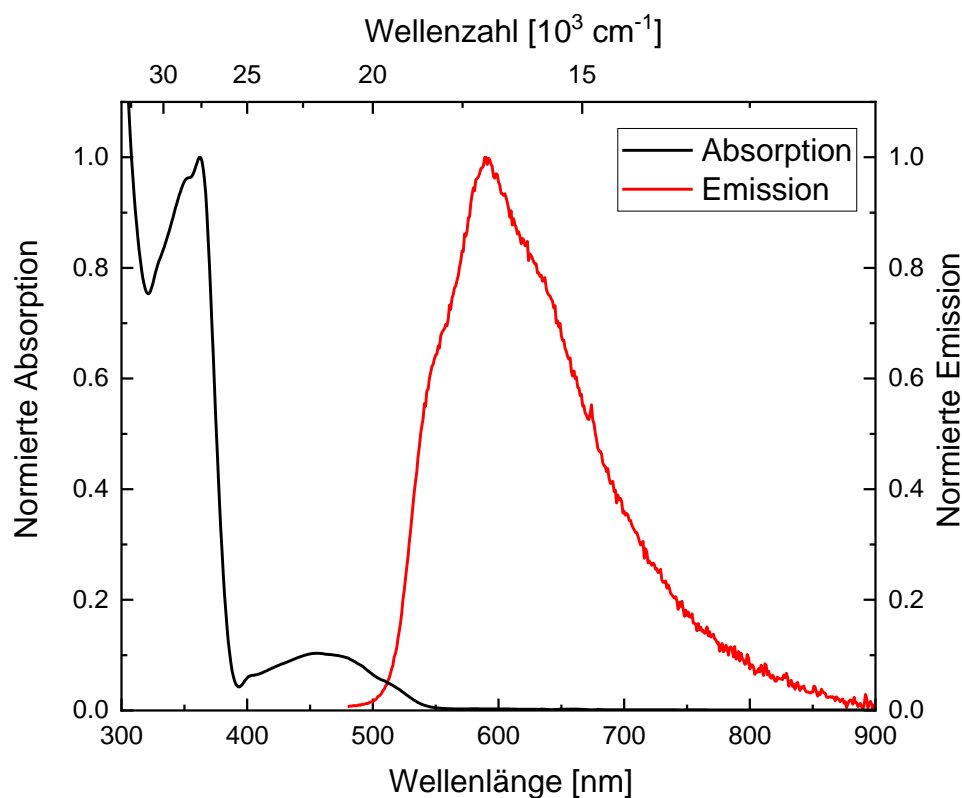


Abbildung 32: Absorptions- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von **18** in Hexan.

Die Absorption niedrigster Energie liegt bei 457 nm und **18** besitzt zwei Emissionbanden bei 551 nm (Schulter) und 590 nm mit einem Stokesshift von 4932 cm^{-1} . Die Quantenausbeute konnte nicht bestimmt werden, da die Verbindung sich langsam in Lösung zersetzte. Die Lebenszeit beträgt 11.5 ns. Im Gegensatz zu Benzothiophenborafluorenen (wie **18**) haben 9-Borafluorene deutlich längere Lebenszeiten (73 ns-249 ns).^[153, 172-175] Dies wird nach RAUCH *et. al.* damit begründet, dass das Dipol- und Übergangsdipolmoment hauptsächlich in z -Richtung orientiert und gleichzeitig der Übergang für Absorption und Emission in z -Richtung verboten ist. Während der Übergang zwar in x - und y -Richtung erlaubt ist, so ist das Dipol- und Übergangsdipolmoment für Borafluorene vernachlässigbar gering.^[153] Vergleicht man nun 9-Borafluorene mit Verbindung **18** wird deutlich, dass durch Substitution eines anellierten Phenylrings durch einen Thiophenring die Symmetrie erniedrigt wird. Daraus resultiert ein Dipolmoment, welches nicht mehr auf der z -Achse liegt und somit der Übergang in alle Richtungen erlaubt ist. In Abbildung 33 werden die Grenzorbitale von Phenyl-9-borafluoren (links) mit Benzothiophenborol **18** (rechts) verglichen.

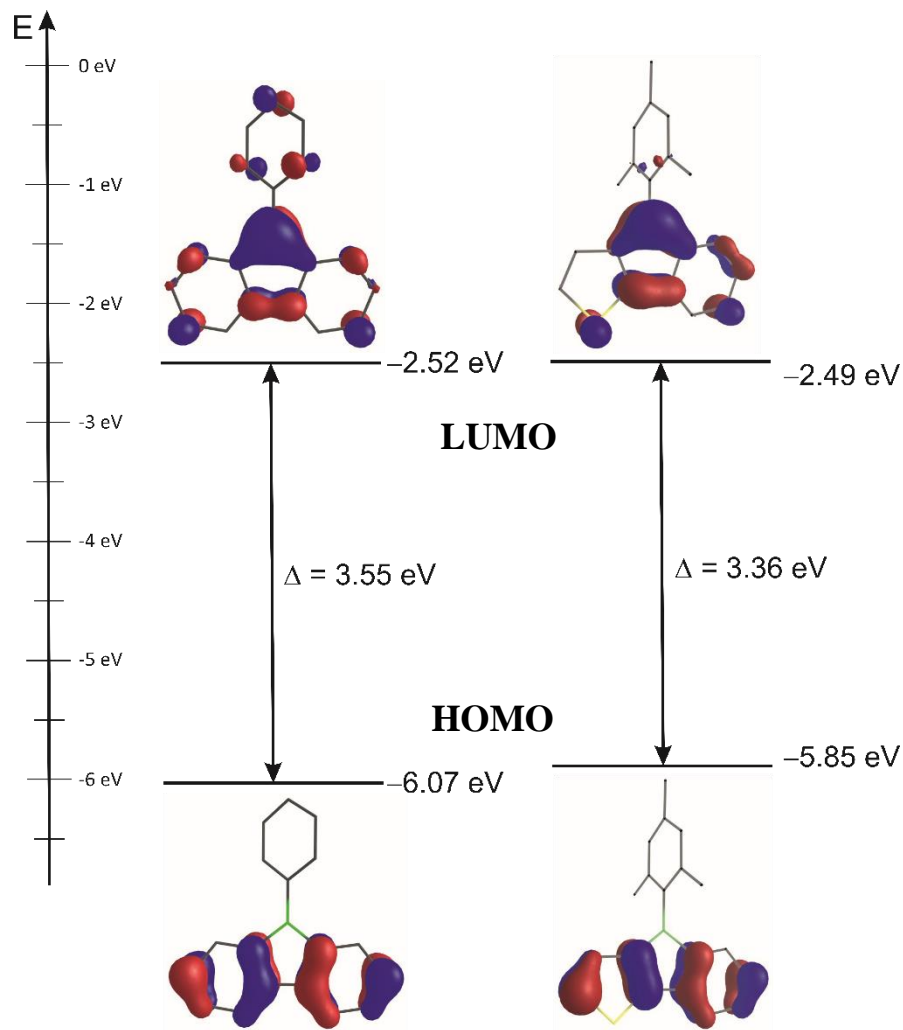
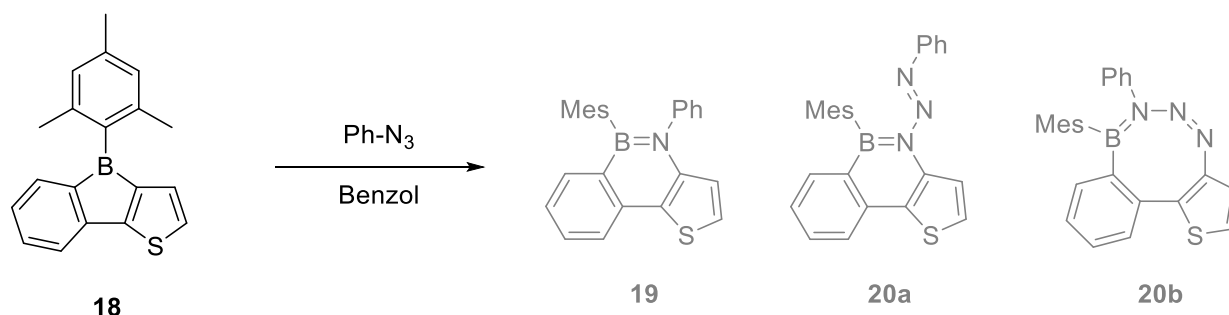


Abbildung 33: Grenzorbitale von Phenyl-9-borfluoren und **18**, Theorieniveau: B3LYP/6-31+G(d,p), Isowert 0.05.

Das HOMO ist in beiden Fällen am Rückgrat lokalisiert, während das LUMO hauptsächlich am Borzentrum liegt. Am LUMO zeigt sich auch die erniedrigte Symmetrie von **18**. Die HOMO-LUMO Lücke ist für **18** etwas kleiner als für das Borfluoren (3.36 eV vs. 3.55 eV). Ansonsten zeigen sich kaum Unterschiede.

3.3.3 Reaktivität von Benzothiophenborol **18**

Benzothiophenborol **18** wurde ebenfalls mit Phenylazid in Benzol umgesetzt (Schema 38).

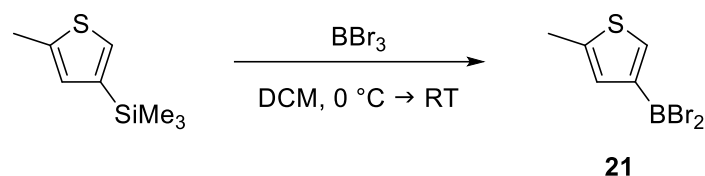


Schema 38: Mögliche Produkte der Reaktion von Verbindung **18** mit Phenylazid.

Dabei konnte eine Hochfeldverschiebung von 68 ppm zu 43 ppm beobachtet werden. Das Signal liegt im typischen Bereich für Azaborinine^[101, 161, 176] und auch das ¹H-NMR- und das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum passen zu dieser Vermutung. Allerdings zeigen die spektroskopischen Mittel nicht ob eine N₃-Kette vorliegt, diese teilweise (**20a**) oder vollständig (**20b**) in den Borolring insertiert, ob Stickstoff frei wird (**19**) und auf welcher Seite die Insertion stattfindet. Es konnte keine Gasentwicklung und damit keine Freisetzung von N₂ beobachtet werden. Das spricht für das Vorhanden sein einer N₃-Kette, wie beispielsweise in Verbindung **20a/b**. Bei der Charakterisierung mittels HRMS wurde allerdings lediglich die Masse der Verbindung **19** ohne N₃ Kette detektiert. Eine Freisetzung von N₂ bei einem Ionisationsprozess ist jedoch ebenfalls nicht auszuschließen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Reaktion selektiv ist und eine Insertion stattfindet, jedoch konnte die endgültige Struktur des entstehenden Produktes bisher nicht aufgeklärt werden und es wäre hierfür weitere Analysen notwendig.

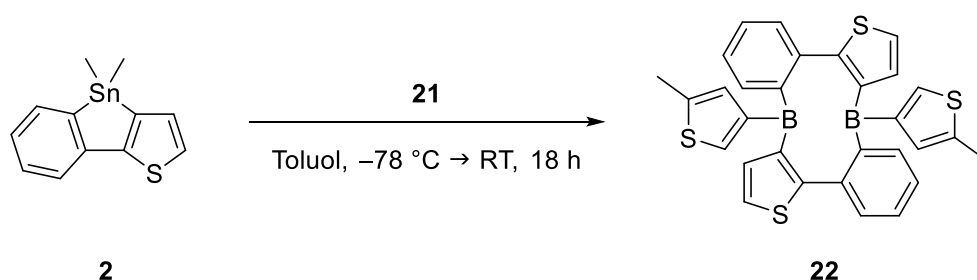
3.3.4 Funktionalisierung mit Thiophenrest

Um den elektronischen Einfluss des Substituenten am Borzentrum zu untersuchen, wurde Thiophen als Substituent eingesetzt. Dafür wurde das Thiophenboranderivat **21** über eine Silicium-Bor-Austauschreaktion dargestellt (Schema 39).



Schema 39: Synthese von Thioboran **21**.

Verbindung **21** zersetzt sich langsam und ist selbst bei tiefen Temperaturen nicht stabil. Deswegen wurde **21** vor Verwendung frisch destilliert und direkt mit dem Stannol **2** zum Diboramakrocyclus **22** umgesetzt (Schema 40).



Schema 40: Synthese des thiophensubstituiertem Diboramakrocyclus **22**.

Die Umsetzung folgt der bereits von Verbindung **3** bekannten Route. Der Makrocyclus **22** konnte als gelber Feststoff in 63% Ausbeute isoliert werden. Die ^{11}B -NMR-Resonanz liegt bei 59 ppm und ist im Vergleich zu **3** (64 ppm) und **XLIV** (60 ppm)^[133] leicht ins Hochfeld verschoben. Durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung konnten geeignete Einkristalle für ein Röntgenbeugungsexperiment erhalten werden (Abbildung 34).

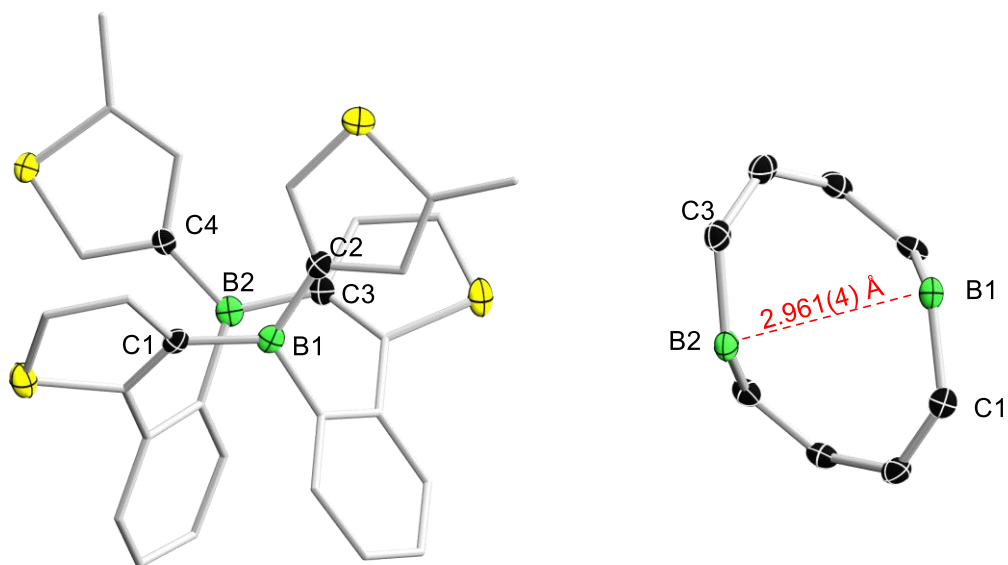


Abbildung 34: Links: Festkörperstruktur von **22**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehlordnungen, die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen: B1-C1 1.552(4), B1-C2 1.556(4), B2-C3 1.551(4), B2-C4 1.554(4); Ausgewählte Atomabstände [Å]: B1...B2 2.961(4); **Rechts:** zentraler Ring des Makrocyclus.

Der Diboramakrocyclus **22** besteht aus einer zehngliedrigen Ringstruktur mit einer bootartigen Konformation, die mit den experimentellen Daten für den bereits beschriebenen Diboramakrocyclus **3** vergleichbar ist. Die transannulare Bor-Bor-Wechselwirkung von 2.961(4) Å liegt im Bereich von **3** (2.779(3) Å) und **XLIV** (2.979(51) Å).^[133] Das LUMO von **22** ist in Abbildung 35 dargestellt.

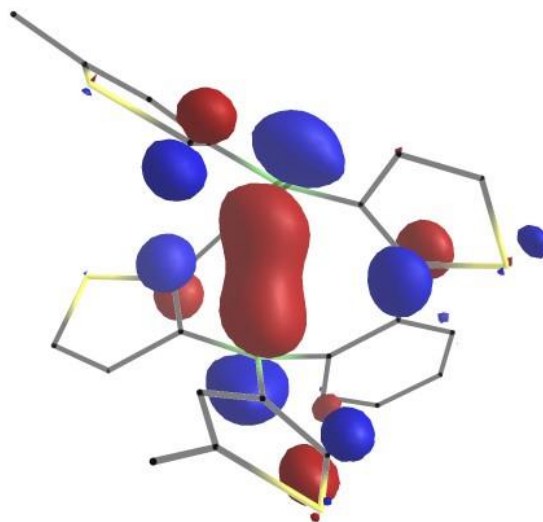


Abbildung 35: LUMO von **22**, Theorieoniveau B3LYP/6-31+G(g,d), Isowert 0.05.

Das LUMO ähnelt dem von Verbindung **3**, daher kann ebenfalls von einem signifikanten Überlapp der p_z -Orbitale am Borzentrum ausgegangen werden. Das UV/Vis-Spektrum der gelben Verbindung **22** in DCM ist in Abbildung 36 dargestellt.

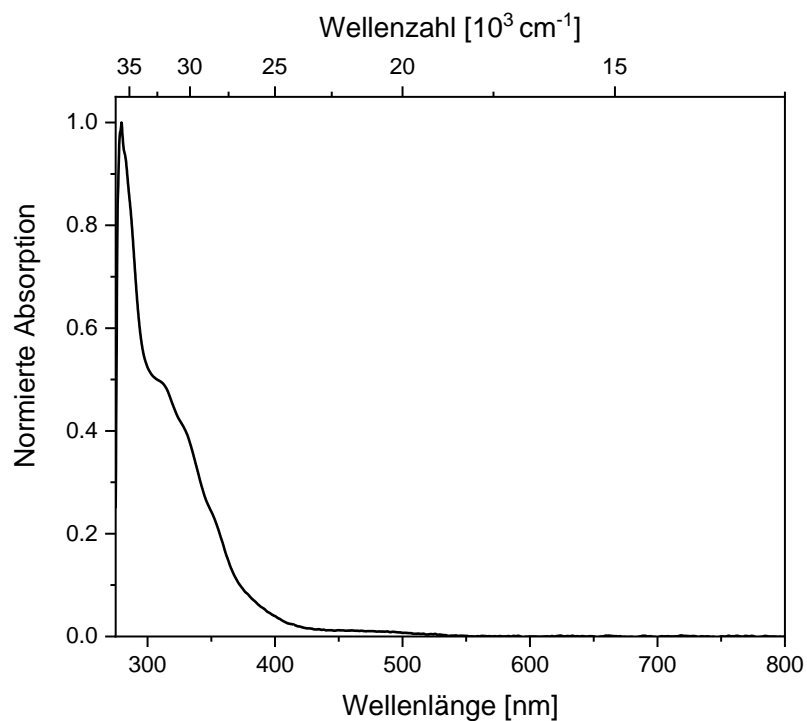
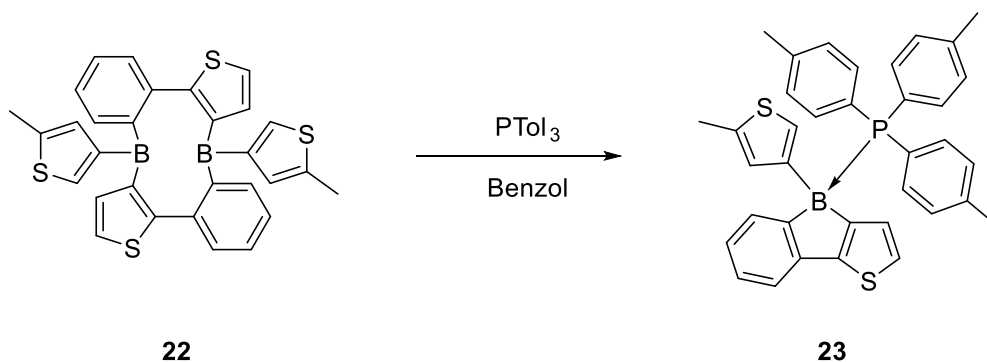


Abbildung 36: UV/Vis-Spektrum von **22** in Dichlormethan.

Verbindung **22** zeigt drei Banden bei 285 nm, 320 nm und eine sehr schwache und breite bei 475 nm. Im Vergleich mit **3** zeigt sich, dass die Absorption niedrigster Energie ähnlich schwach ist und im gleichen Bereich liegt.

3.3.5 Reaktivität des Thiophen-funktionalisierten Diboramakrocyclus **22** mit Basen

Auch für **22** wurden Basenaddukte zum Vergleich mit **3** untersucht. Dabei wurde das Phosphanaddukt **23** des korrespondierenden Monomers als farbloser Feststoff in 59% Ausbeute isoliert (Schema 41).



Schema 41: Reaktivität von **22** mit Tritolylphosphan zu Basenaddukt **23**.

Das Addukt **23** besitzt eine ^{11}B -NMR-Resonanz bei -11.5 ppm und ist im Vergleich mit **5b** (-10 ppm) im gleichen Bereich. Durch Diffusion einer gesättigten Benzollösung konnten geeignete Einkristalle zur Untersuchung der Struktur im Festkörper gewonnen werden (Abbildung 37).

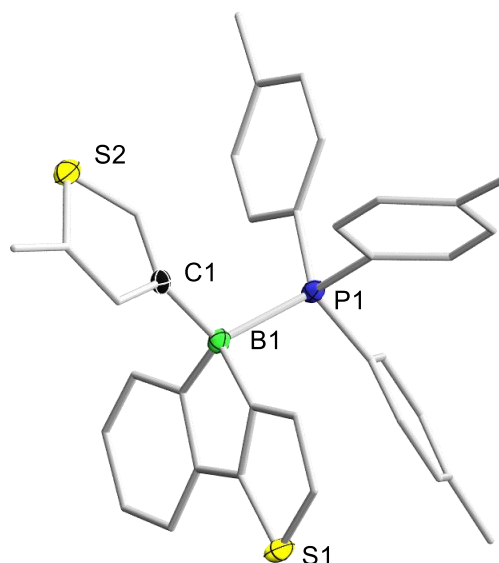
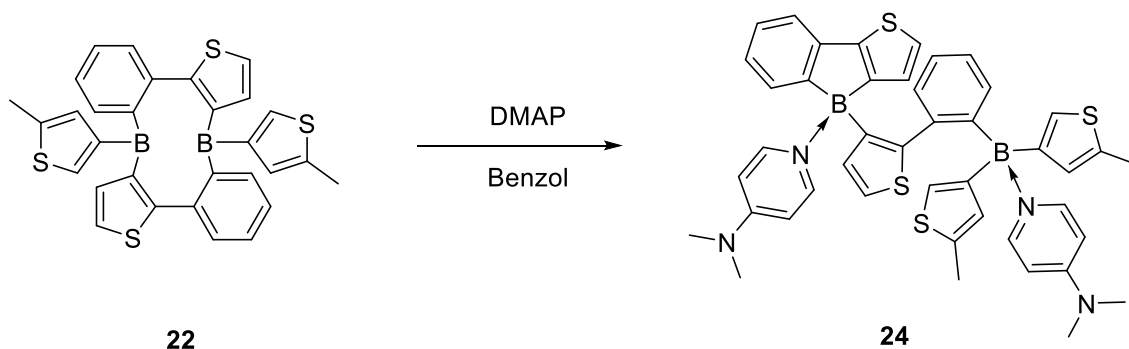


Abbildung 37: Festkörperstruktur von **23**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehlordnungen, die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1–C1 1.610(3), B1–P1 2.002(3); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1–B1–P1 112.7(2).

Der Abstand zwischen B1 und P1 beträgt 2.002(3) Å und ist damit zwar etwas kürzer als bei **5B** (2.028(6) Å), gleichzeitig jedoch im Bereich einer dativen Bindung.^[146] Der Winkel zwischen C1–B1–P1 beträgt 112.7(2)°. Daher ist die Umgebung des Borzentrums nicht perfekt tetraedrisch (109.5°) angeordnet. Um den Vergleich mit einer anderen Base zu untersuchen, wurde der Makrocyclus **22** mit DMAP (= Dimethylaminopyridin) umgesetzt (Schema 42).



Schema 42: Reaktion von **22** mit DMAP.

Es konnte eine ^{11}B -NMR-Resonanz bei -1.6 ppm detektiert werden, welche im Bereich für vierfach koordinierte Borzentren liegt. Durch langsames Verdampfen einer gesättigten

Benzollösung konnten geeignete Kristalle zur Untersuchung der Struktur im Festkörper gewonnen werden (Abbildung 38).

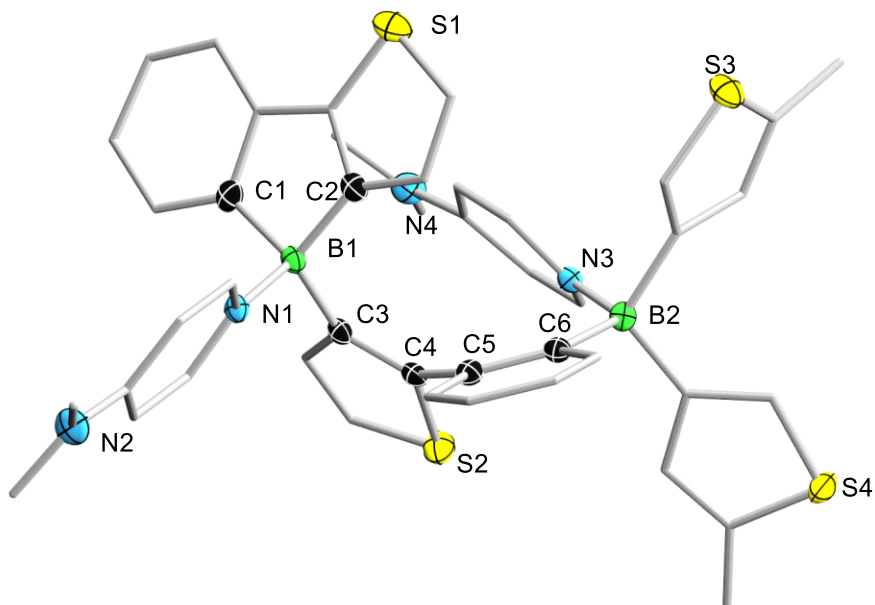
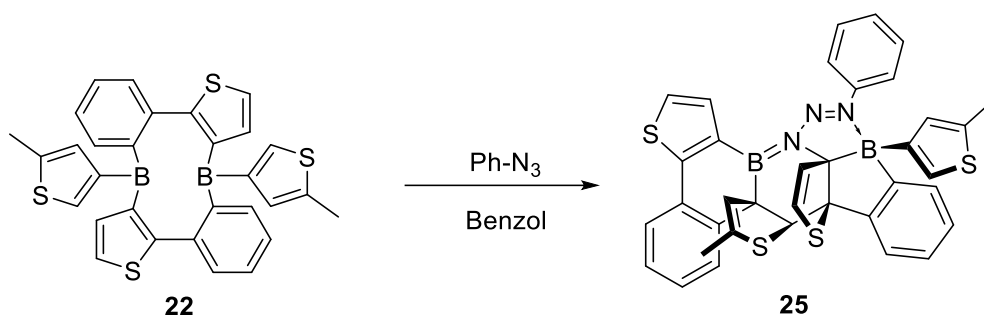


Abbildung 38: Festkörperstruktur von **24**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehlordnungen, die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B2–N3 1.623(3), B2–C6 1.653(4), C5–C6 1.418(4), C4–C5 1.489(3), C3–C4 1.381(3), C3–B1 1.628(3), B1–C2 1.640(4), B1–C1 1.648(3), B1–N1 1.614(4); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C2–B1–C1 98.7(2), N1–B1–C3 108.3(2).

Das Borzentrum B2 kann als Basenaddukt eines Triarylborans beschrieben werden, während B1 in einen Borolring integriert ist. Gleichzeitig wandert der Thiophensubstituent von einem Borzentrum zum anderen. Verbrückt sind beide Borzentren über das Rückgrat. Dieses Strukturmotiv wurde bereits von HE für das Pyridinaddukt **XLIIb** beobachtet.^[133] Die B-N-Abstände sind mit 1.623(3) Å und 1.614(4) Å im Bereich von dativen Bindungen und alle anderen Bindungslängen sind im erwarteten Bereich.^[146]

3.3.6 Reaktivität des Thiophen-funktionalisierten Diboramakrocyclus **22** mit Aziden

Da die Reaktion des Makrocyclus **3** mit Aziden bereits zur Bildung komplexer Heteropropellane führt, wurde auch die Reaktion von **22** mit Aziden untersucht. Die Reaktion von **22** mit einem oder zwei Äquivalenten Phenylazid in Benzol führt zur Bildung einer roten kristallinen schwerlöslichen Verbindung **25** in 64% Ausbeute (Schema 43).



Schema 43: Reaktion von **22** mit Phenylazid zum Makrocyclus **25**.

In Brombenzol wurden im ^{11}B -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 6.9 ppm und eine sehr schwer detektierbare bei 42 ppm beobachtet. Geeignete Einkristalle zur Untersuchung der Struktur im Festkörper konnten aus einer gesättigten Benzollösung gewonnen werden (Abbildung 39).

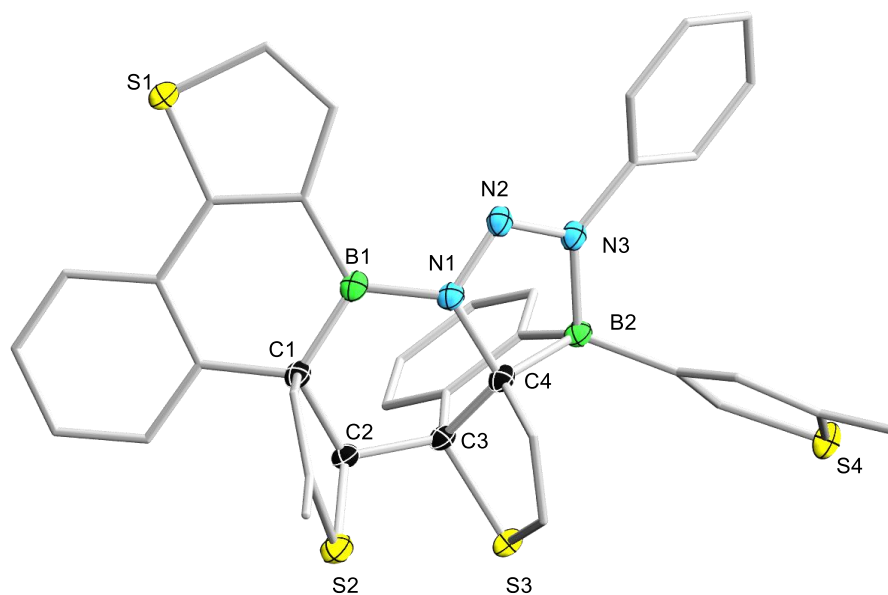


Abbildung 39: Festkörperstruktur von **25**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1-N1: 1.447(2), N1-N2: 1.343(2), N2-N3: 1.278(2), N3-B2: 1.622(2) C1-C2: 1.564(2), C2-C3: 1.563(2), C3-C4: 1.539(2); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1-B1-N1: 115.5(1), B1-N1-C4: 125.7(1).

Die Struktur ähnelt bei erster Betrachtung der von **6a-f**, allerdings liegt kein Achtring mehr vor und stattdessen ist einer der Thiophen-Substituenten in den borhaltigen Ring integriert. Dies führt dazu, dass insgesamt neun Ringe miteinander fusioniert sind. Der Abstand von B1-N1 ist mit 1.447(2) Å im Bereich einer kovalenten Doppelbindung. Der Abstand zwischen B2-N3 mit 1.622(2) Å entspricht einer dativen Bindung.^[146] Die Bindungslänge von N1-N2 mit 1.343(2) Å ist im Bereich einer Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindung, während N2-N3 mit 1.278(2) Å etwas kürzer ist und näher im Bereich einer Doppelbindung liegt.^[146] Das Borzentrum B1 ist in zwei sechsgliedrige Ringe integriert, welche beide nichtaromatisch sind. Das Borzentrum B2 ist Teil von zwei fünfgliedrigen Ringen, welche beide ebenfalls nicht komplett ungesättigt sind, weshalb keine Borol-Struktur vorliegt. In Abbildung 40 ist das UV/Vis-Spektrum in Brombenzol von **25** dargestellt.

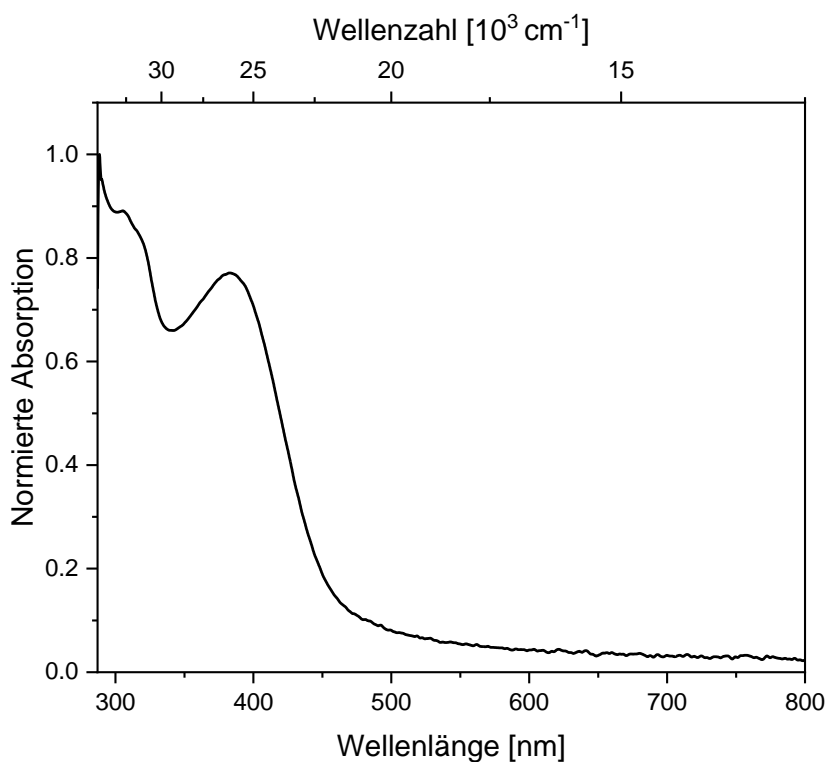
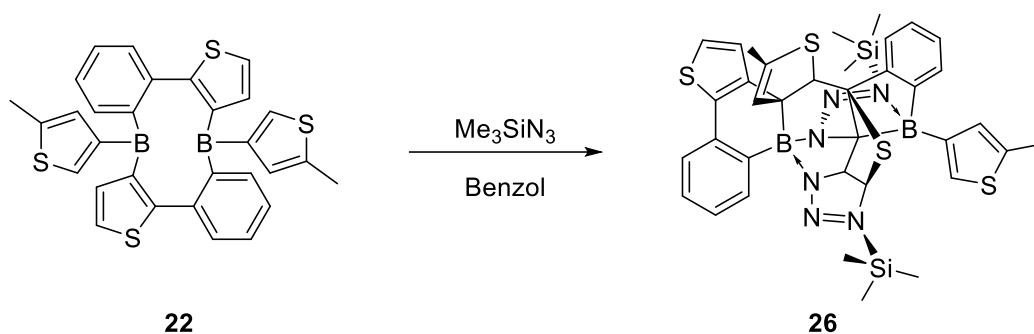


Abbildung 40: UV/Vis-Spektrum von 25 in Brombenzol.

Das UV/Vis-Spektrum zeigt eine auffällige intensive Bande bei 400 nm, die bis ca. 500 nm noch vorhanden ist. Das deckt sich mit der in Lösung orangen Farbe der Verbindung.

Neben Phenylazid wurde auch die Reaktivität gegenüber anderen Aziden untersucht. Bei der Reaktion von Verbindung **22** mit einem Überschuss Trimethylsilylazid konnte ein gelber Feststoff in 77% Ausbeute mit einer ^{11}B -NMR-Resonanz bei 1.4 ppm isoliert werden (Schema 44).



Schema 44: Reaktion von **22** mit Trimethylsilylazid in Benzol.

Durch langsames Verdampfen einer gesättigten DCM-Lösung konnten geeignete Kristalle für die Untersuchung der Struktur im Festkörper gewonnen werden (Abbildung 41).

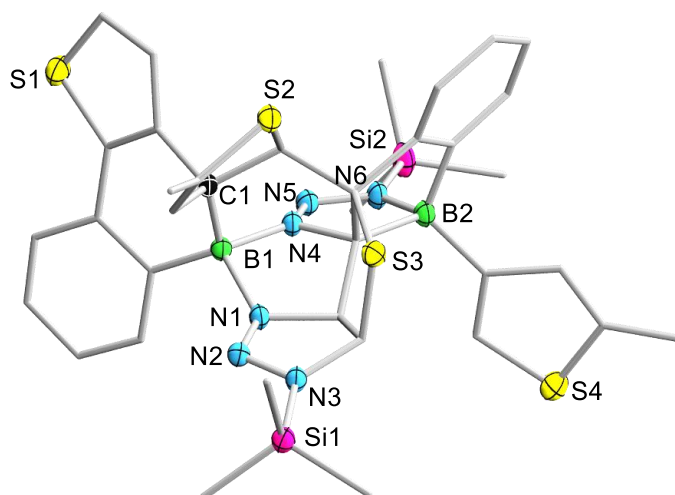


Abbildung 41: Festkörperstruktur von **26**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1-C1: 1.650(3), B1-N1: 1.594(2), B1-N4: 1.563(3), B2-N6: 1.601(3), N1-N2: 1.279(2), N2-N3: 1.326(2), N4-N5: 1.294(2), N5-N6: 1.312(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N1-B1-N4: 93.8(1).

Das Strukturmotiv ist an das von Heteromakrocyclus **25** angelehnt, allerdings findet zusätzlich eine [3+2]-Cycloaddition eines zweiten Azidmoleküls an die Doppelbindung des ursprünglichen Thiophens des Rückgrats statt. Dieses ist nun vollständig aliphatisch und das Boratom B1 doppelt von zwei Stickstoffatomen koordiniert. Die Bindungslänge B1-N1 ist mit 1.594(2) Å etwas kürzer als eine klassische dative Bindung.^[146] Die Alternanz der Stickstoffbindungen ist für N1, N2 und N3 deutlich größer als für N4, N5 und N6.

Gleichzeitig liegt der B1-N4-Abstand mit 1.563(3) Å zwischen einer dativen und kovalenten Bindung.^[146] Der Winkel, der von N1-B1-N4 ausgespannt wird, ist mit 93.8(1)° nahezu rechtwinklig.

Das UV/Vis-Spektrum von **26** in Benzol ist in Abbildung 42 dargestellt.

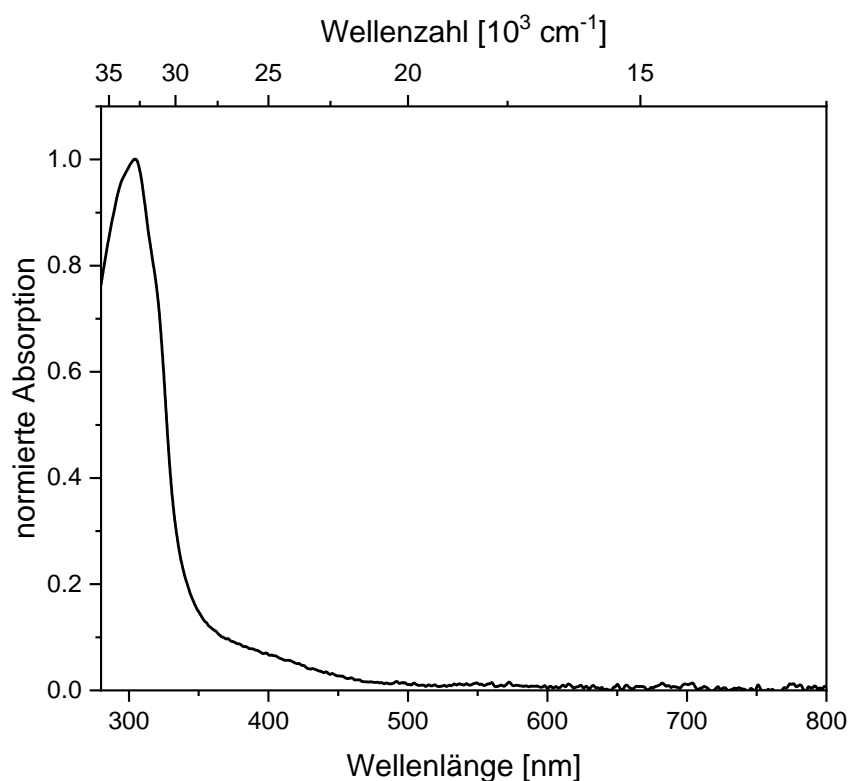
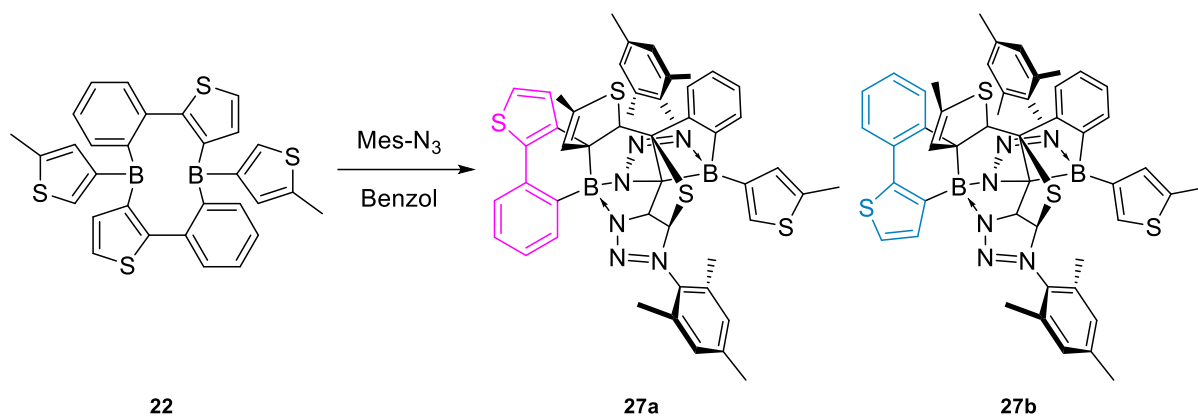


Abbildung 42: UV/Vis-Spektrum von **26** in Benzol.

Im UV/Vis-Spektrum ist eine Bande bei 320 nm und eine weniger intensive breite Schulter bei 410 nm (welche bei ca 450 nm endet) zu erkennen. Dies ist im Einklang mit der gelben Farbe der Verbindung.

Bei der Reaktion von Verbindung **22** mit einem Überschuss Mesitylazid konnte ein gelber Feststoff in 75% Ausbeute isoliert werden (Schema 45).



Schema 45: Reaktion von 22 mit Mesitylazid.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird lediglich ein Signal bei 1.6 ppm detektiert, wohingegen im ^1H -NMR-Spektrum ein zweiter Signalsatz mit einem Intensitätsverhältnis von etwa 3:1 zu erkennen ist. Eine Auftrennung der beiden Verbindungen gelang nicht, jedoch konnte die Struktur im Festkörper durch Verdampfen einer gesättigten Benzollösung aufgeklärt werden. (Abbildung 43)

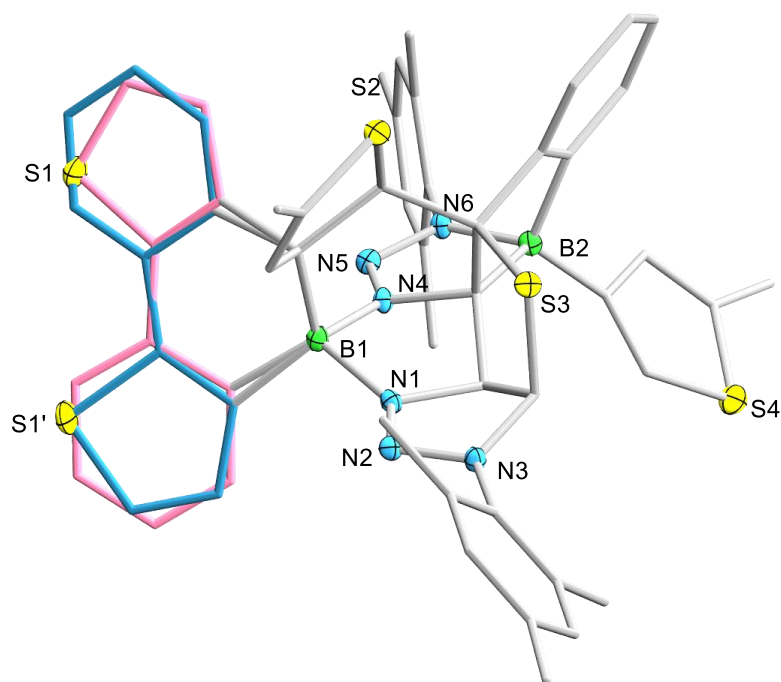


Abbildung 43: Festkörperstruktur von **27**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Die Fehlordnung im Rückgrat ist farbig hervorgehoben. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1-N4: 1.5490(25), B1-N1: 1.5779(26), N6-B2: 1.6131(26); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N1-B1-N4: 92.8(1).

Die Struktur ist analog zur der bereits beschriebenen von **26**. Jedoch konnte hier die bereits bekannte Fehlordnung (Rosa und Hellblau) im Benzothiophenrückgrat mit dem gleichen Intensitätsverhältnis wie die beiden Signalsets im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet werden. Der Abstand der beiden räumlich naheliegenden Kohlenstoffatome zwischen der Methylgruppe am Mesitylrest an N3 zur Methylgruppe am insertierten Thiophenrest ist für **27a/b** mit 3.53 Å deutlich geringer als für **26** mit 3.94 Å (Abbildung 44).

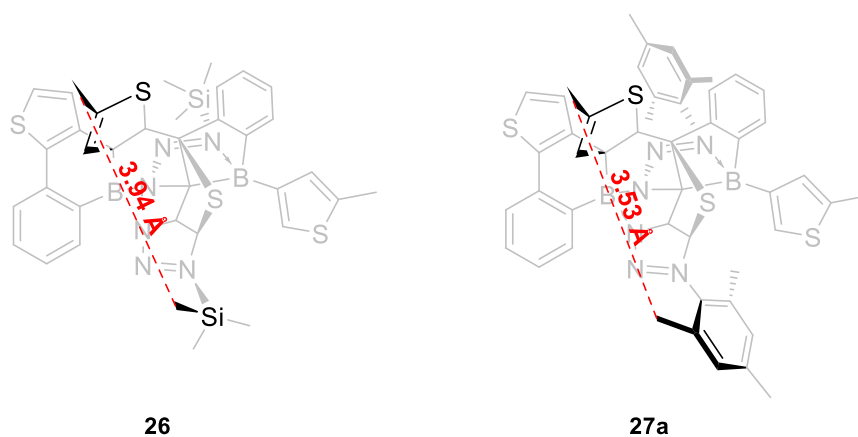


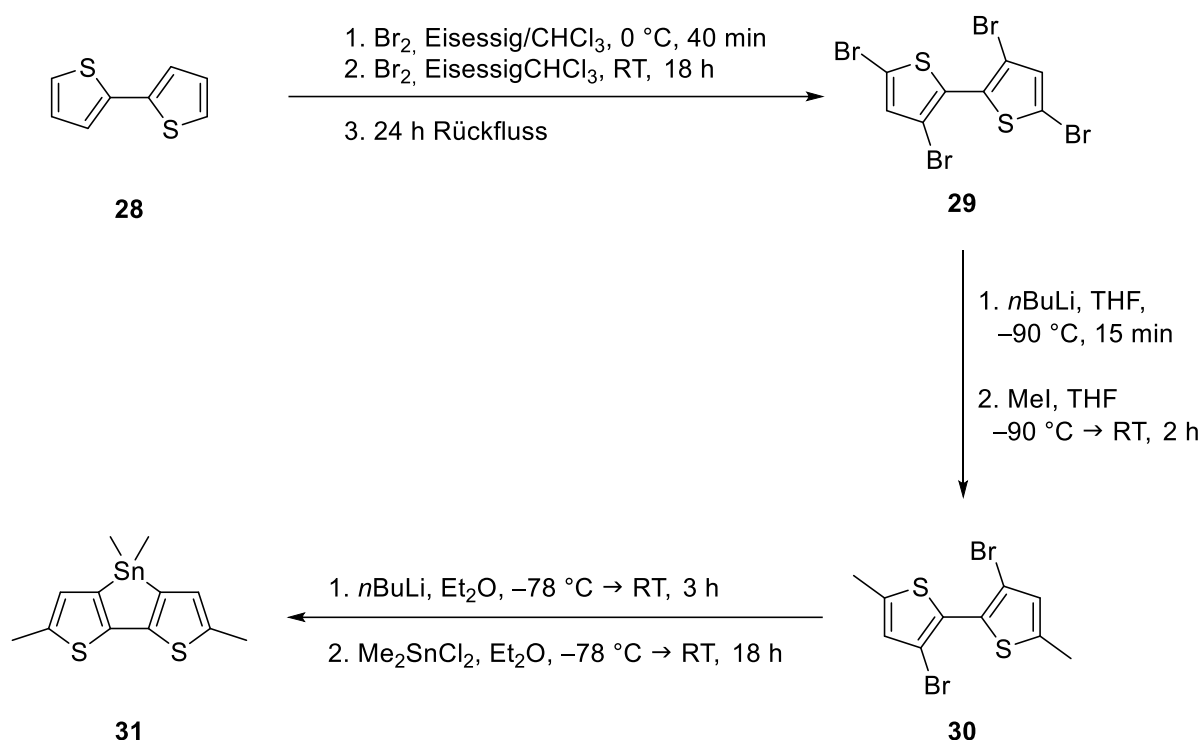
Abbildung 44: Abstand der räumlich nahegelegenen Methylgruppen in **26** und **27a**.

Zum Vergleich beträgt die Summe der van-der-Waals-Radien der beiden Methylgruppen 4.2 \AA .^[143] Damit ist für **26** dieser Abstand im Bereich der Summe van-der-Waals Radien, während für **27** dieser deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals Radien ist. Somit ist es möglich, dass aus sterischen Gründen im Fall von **27** zu 25% die Insertion des Thiophens in die Bor-Phenyl-Bindung stattfindet. Thermodynamisch ist der Unterschied der freien Enthalpie ΔG von **27a** und **27b** mit -1.7 kcal/mol zu gering, um als Einfluss auf den Reaktionsverlauf zu gelten.

3.4 FUNKTIONALISIERUNG AM RÜCKGRAT DER DIBORAMAKROCYCLEN

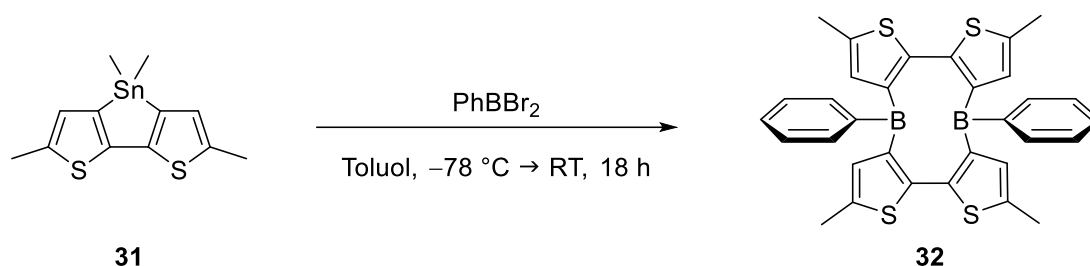
3.4.1 Synthese des Bis(bithienyl)diphenyldiboramakrocyclus **32**

Neben den benzothiophenanellierten Verbindungen wurde ebenfalls ein Derivat des Dithiophenannulens **XLIV** dargestellt.^[133] Ausgehend vom 2,2-Bithiophen **28** wurde dafür zunächst das Tetrabrombithiophen **29** dargestellt (Schema 46).



Schema 46: Synthese des Dithienostannols **31**.

Bithiophen **28** wurde in einem Eisessig-Chloroformgemisch erst mit zwei Äquivalenten Brom bei $0\text{ }^\circ\text{C}$, anschließend bei Raumtemperatur mit weiteren zwei Äquivalenten versetzt. Nach 24 Stunden erhitzen unter Rückfluss konnte **29** in 86% Ausbeute als kristalliner farbloser Feststoff isoliert werden.^[177] Im nächsten Schritt wurden die Bromsubstituenten in 2-Position mittels Salzmetathese mit einer Methylgruppe ersetzt, da die 2-Position am Thiophen labil ist. Verbindung **30** konnte als farbloser Feststoff in 50% Ausbeute isoliert werden. Anschließend wurde **30** mit n Butyllithium lithiiert und danach Dimethyldichlorstannan hinzugegeben, um das Stannol **31** als braunen Feststoff in 72% Ausbeute zu erhalten. Mittels Zinn-Bor-Austausch konnte der Diboramakrocyclus **32** als roter Feststoff in 31% Ausbeute dargestellt werden (Schema 47).



Schema 47: Synthese des Diboramakrocyclus **32**.

Verbindung **32** besitzt eine ^{11}B -NMR-Resonanz bei 66 ppm. Diese liegt im erwarteten Bereich von Diboramakrocyclen. Mittels Verdampfen einer gesättigten THF-Lösung konnten geeignete Einkristalle zu röntgenkristallographischen Untersuchung gewonnen werden (Abbildung 45).

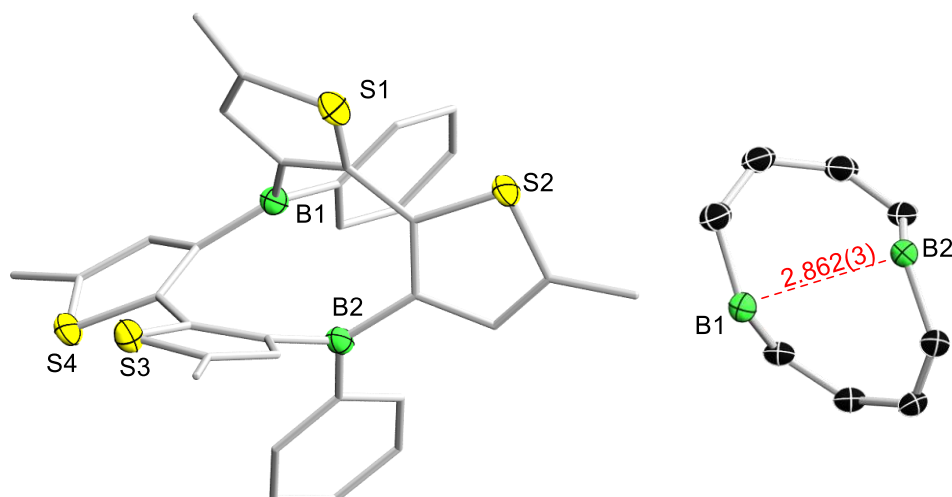


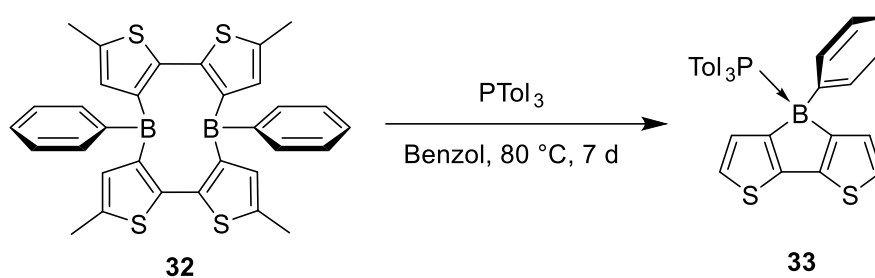
Abbildung 45: Festkörperstruktur von **32**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählter Atomabstand [\AA]: $\text{B1}\cdots\text{B2}$ 2.862(3).

Der Makrocyclus **32** weist das gleiche Strukturmotiv wie **xLI**, **3** und **17a** auf. Der Atomabstand der beiden Borzentren ist mit 2.862(3) \AA kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien der beiden Boratome.^[143] Vergleicht man diesen Wert, stellt man fest, dass dieser für den Makrocyclus **32** länger als für **3** (2.779(3) \AA) und kürzer als für **17a** (3.291(4) \AA) ist. Auch für **32** wurden quantenchemische Rechnungen mit B3LYP-GD3BJ/6-31+G(d,p) durchgeführt. Der Unterschied der freien Enthalpie ΔG von **32** und seinem Monomer beträgt -16.3 kcal/mol. Damit ist der Diboramakrocyclus das thermodynamisch bevorzugte Produkt. Im Vergleich mit

allen vorherigen Makrocyclen zeigt sich außerdem, dass der Monomer-Dimer Unterschied der freien Enthalpie ΔG für **32** auch deutlich höher ist als z.B. für **3** (-7.1 kcal/mol). Durch die hohe Antiaromatizität der Dithienoborole ist die entsprechende Borolform für **32** deutlich ungünstiger.^[85, 147]

3.4.2 Reaktivität des Bis(bithienyl)diphenyldiboramakrocyclus **32** mit Basen

Zum Vergleich mit **3** wurde die Reaktivität gegenüber verschiedenen Lewis-Basen untersucht. Mit THF findet keine Reaktion statt. Mit Tritolylphosphan wurde bei Raumtemperatur ebenfalls keine Reaktion beobachtet. Erst nach Erhitzen auf 80°C für 7 Tage konnte ein zweites Signal bei –10 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert werden (Schema 48).



Schema 48: Reaktion von **32** mit Tritolylphosphan.

Das Addukt **33** ist ein farbloser Feststoff, konnte aber aufgrund der Unvollständigkeit der Reaktion nicht isoliert werden. Aus einer gesättigten Diethyletherlösung von **33** konnten durch langsames Verdampfen geeignete Einkristalle für röntgenkristallographische Untersuchungen gewonnen werden (Abbildung 46).

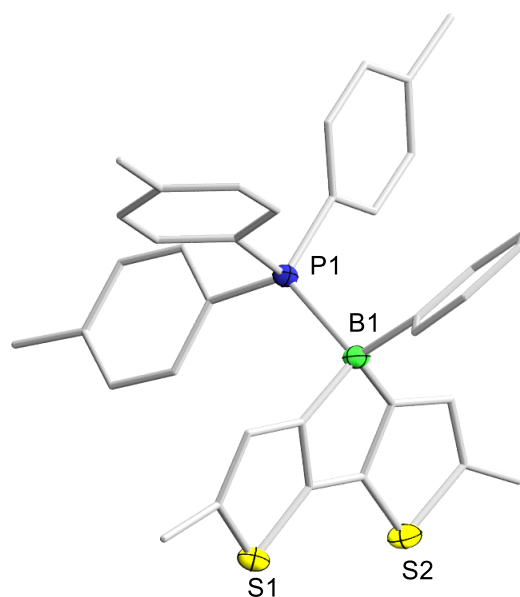
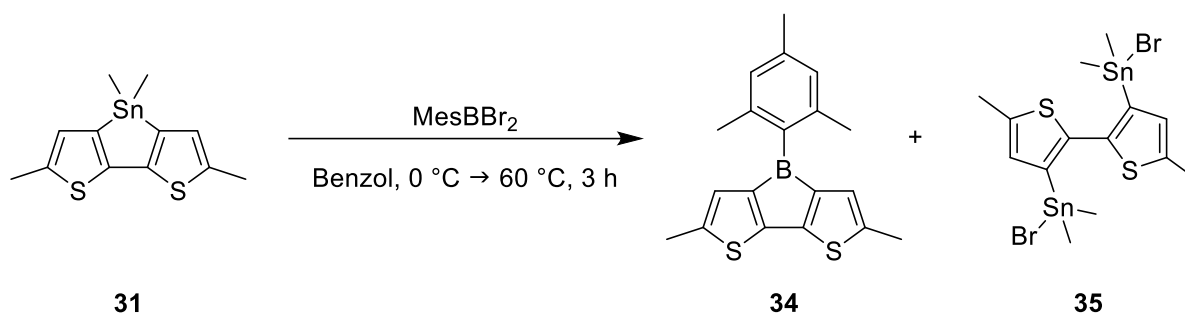


Abbildung 46: Festkörperstruktur von **33**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Aufgrund der Qualität der Daten können keine Bindungslängen diskutiert werden.

In der Molekülstruktur zeigt sich, dass das Phosphan-Addukt **33** des korrespondierenden Borol-Monomers beobachtet wird. Die verringerte Reaktivität von Makrocyclus **32** im Vergleich mit **3** gegenüber Tritolylphosphan könnte damit zusammenhängen, dass **32** die Makrocyclusform mehr bevorzugt.

3.4.3 Funktionalisierung mit Mesitylrest

Um den Zusammenhang zwischen sterischem Anspruch und der Makrocyclusbildung weiter zu untersuchen, wurde ein Mesitylrest am Boratom eingeführt. Dafür wurde ein Zinn-Bor-Austausch mit Stannol **31** und Mesityldibromboran durchgeführt (Schema 49).



Schema 49: Schematische Darstellung der Synthese des Dithienoborols **34** mit Nebenprodukt **35**.

Bei Raumtemperatur wurde zunächst eine sehr langsame Reaktion beobachtet. Bei Erhöhung der Temperatur auf 60 °C färbte sich die Reaktionslösung nach kurzer Zeit tiefblau und durch Sublimation bei 60 °C konnte das erwartete Nebenprodukt Me₂SnBr₂ entfernt werden. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnte ein Signal bei 65 ppm für das Borol **34** beobachtet werden, welches im typischen Bereich von dreifach koordinierten Bor-Spezies liegt. Jedoch wurde ebenfalls die Zinn-Spezies **35** im Verhältnis 2:1 zum Borol im ¹H-NMR-Spektrum detektiert. Das nicht trennbare Gemisch von Verbindung **34** und **35** erwies sich selbst unter Argon-Atmosphäre als nicht stabil und begann sich in Lösung innerhalb weniger Stunden zu zersetzen. Durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung des Gemisches konnten geeignete blaue (**34**) und farblose (**35**) Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden (Abbildung 47).

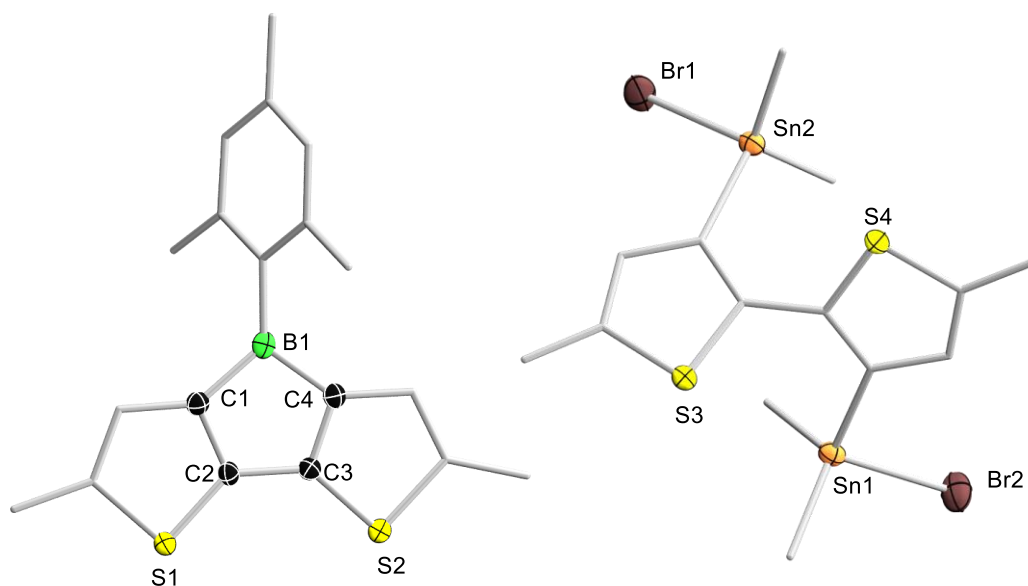
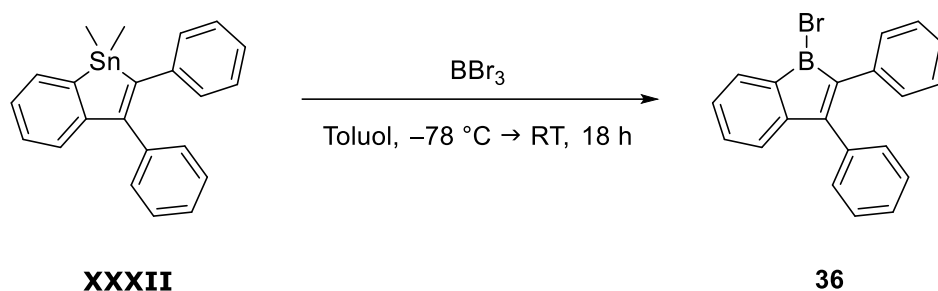


Abbildung 47: Links: Festkörperstruktur von Verbindung **34**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1–C1 1.577(4), B1–C4 1.577(4), C1–C2: 1.383(4), C2–C3 1.466(4), C3–C4 1.386(4). Ausgewählter Bindungswinkel [°]: C1–B1–C4 103.4(3). **Rechts:** Festkörperstruktur von Verbindung **35**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Alle Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich.^[146] Interessant sind hier die Bindungsverhältnisse im Ring des Borols **34**. Während die Abstände zwischen C1–C2 und C3–C4 mit 1.382(4) Å bzw. 1.386(4) Å im Bereich einer Doppelbindung sind, ist der Abstand zwischen C2–C3 bei 1.466(4) Å im Bereich einer Einfachbindung. Damit liegen die Bindungslängen im gleichen Bereich wie das einzige andere bekannte Bithienborol **xxxix**.^[132] Rechnungen der Gruppe um YAMAGUCHI zeigten bereits 2012, dass Thiophen-anellierte Borole NICS-Werte von +42.1 pm und damit größere Anitaromatizität besitzen als nicht anellierte Borole, was auf die höhere Bindungsalternierung zurückzuführen ist.^[85]

3.4.4 Boraindene

Boraindene sind die einfach anellierten Analoga der Borafluorene. Ausgehend vom Dichlordiphenylzirkon **XXX** wurde über mehrere Stufen das Stannainden **XXXII** dargestellt (Schema 15).^[136] Die Umsetzung der Stannaindens **XXXII** mit Bortribromid führte zur Bildung von Borainden **36** (Schema 50).



Schema 50: Synthese des Boraindens **36**.

Das Borainden **36** konnte als roter Feststoff in 78% Ausbeute isoliert werden. Eine ^{11}B -NMR-Resonanz bei 69 ppm zeigt, dass **36** ein Signal im typischen Bereich für Borole besitzt. Aus einer gesättigten Hexanlösung konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden (Abbildung 48).

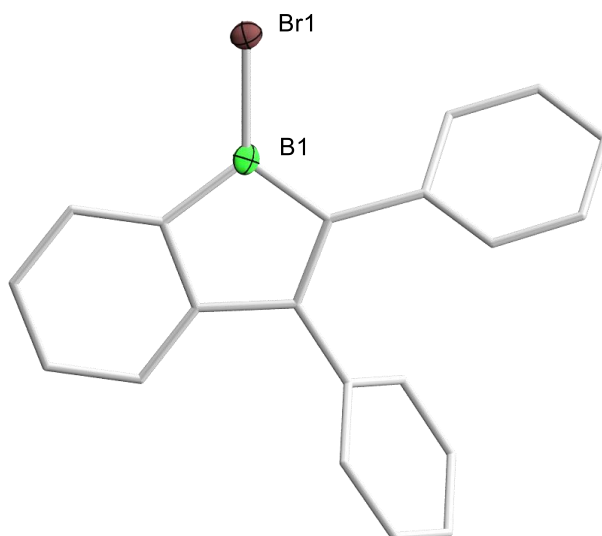
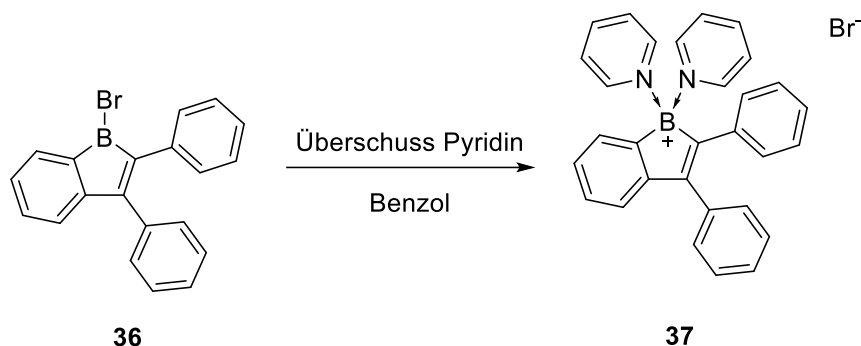


Abbildung 48: Festkörperstruktur von Verbindung **36**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehlordnungen, die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Die Bindungslängen und Winkel können auf Grund einer Fehlordnung des gesamten Moleküls nicht diskutiert werden.

Die Struktur im Festkörper weist eine Fehlordnung im gesamten Molekül auf. Daher können keine Bindungslängen diskutiert werden. Allerdings bestätigt die Struktur die Bindungsverhältnisse im Festkörper.

3.4.5 Reaktivität von Borainden **36** mit Basen

Setzt man **36** mit einem Überschuss an Pyridin um, so zeigt sich im ^{11}B -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 7.5 ppm. Es bildet sich daher Salz **37** (Schema 51).



Schema 51: Reaktion von Borainden **35** mit Pyridin zu Salz **36**.

Verbindung **37** wurde als farbloser Feststoff in 62% Ausbeute erhalten. Zu erwarten wäre das einfach Lewis-Säure-Basen-Addukt an das Borainden, ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass bereits ein vergleichbares Bisaddukt bekannt ist. Dieses wurde aus dem freien Chlor-Borol (ClBC_4Ph_4) mit Pyridin dargestellt und zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal im gleichen Bereich bei $\delta = 7.2$ ppm.^[178] Für das Salz **37** konnten mittels langsamen Verdampfen einer gesättigten Dichlormethanolösung geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden (Abbildung 49).

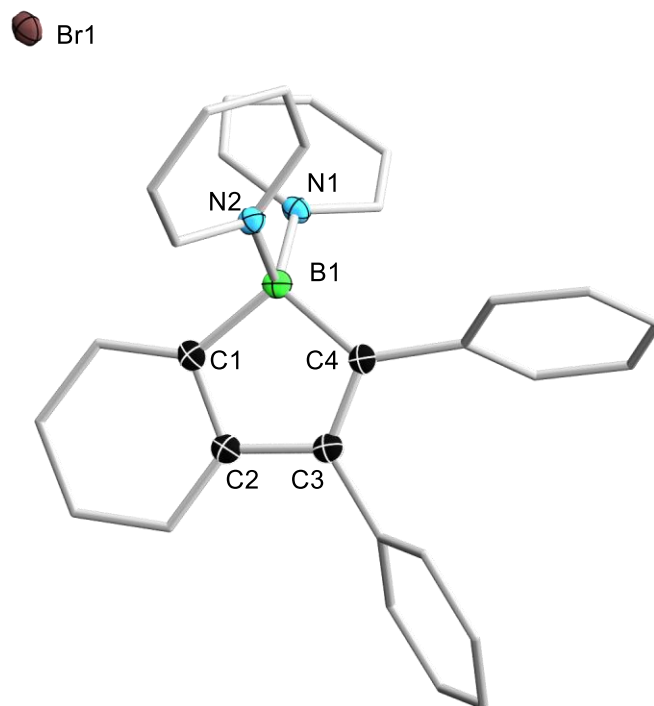
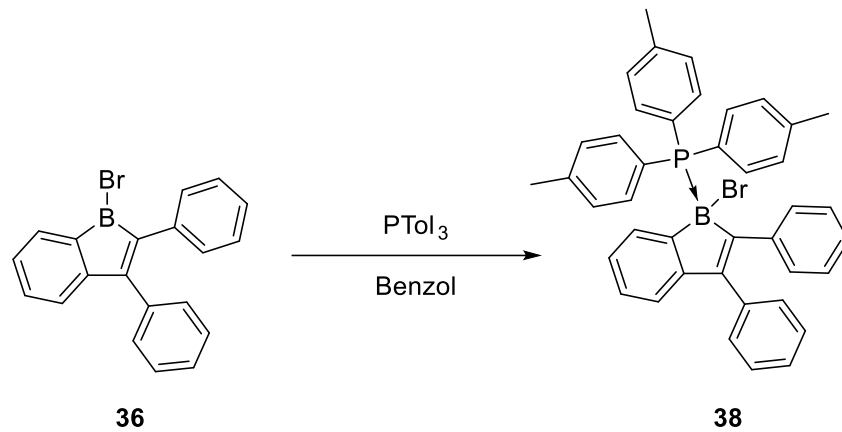


Abbildung 49: Festkörperstruktur von Verbindung **37**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehlorderungen, die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1–N1 1.602(3), B1–N2 1.593(3), B1–C4 1.629(4), B1–C1 1.617(3), C1–C2 1.411(3), C2–C3 1.488(3) C3–C4 1.356(3); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1–B1–C4 100.7(2), N1–B1–N2 104.9(2).

Das Borainden-Gerüst weist eine planare Struktur auf und die Bindungswinkel am Boratom weichen stark von denen eines idealen Tetraeders ab. Der Abstand von 1.602(3) bzw. 1.593(3) Å für B1–N1 und B1–N2 ist jeweils im Bereich einer dativen Bindung vom Stickstoff zum Borzentrum. Alle anderen Bindungen des fünfgliedrigen Heterocyclus liegen im erwarteten Bereich.^[179]

Bei der Umsetzung von Borainden **36** mit Tri-*para*-tolylphosphan wurde eine deutliche Hochfeldverschiebung der ¹¹B-NMR-Resonanz zu –5.3 ppm beobachtet (Schema 52).



Schema 52: Reaktion von Borainden **36** mit Tritolylphosphan zum Addukt **38**.

Das Addukt **38** konnte als farbloser Feststoff isoliert werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum weist Verbindung **38** ein Signal bei -8.3 ppm auf. Aus einer gesättigten Benzollösung konnten geeignet Einkristalle zur röntgenkristallographischen Untersuchung gewonnen werden (Abbildung 50).

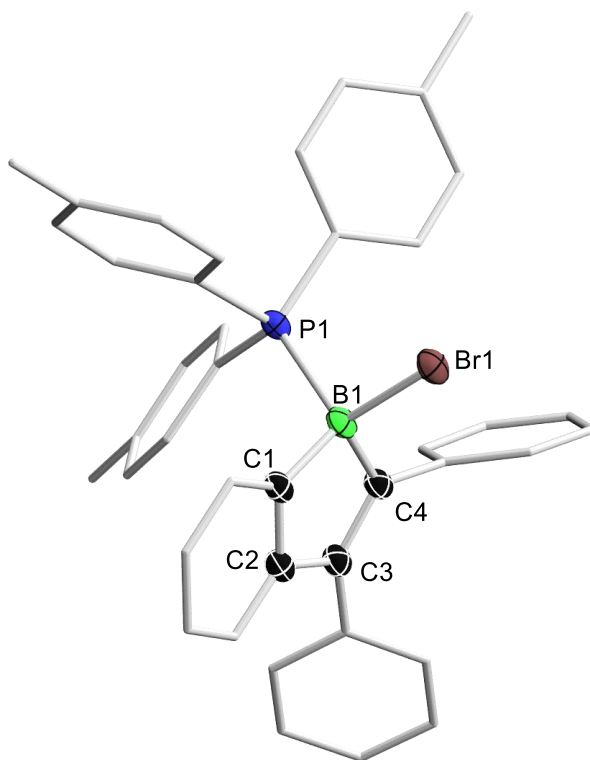
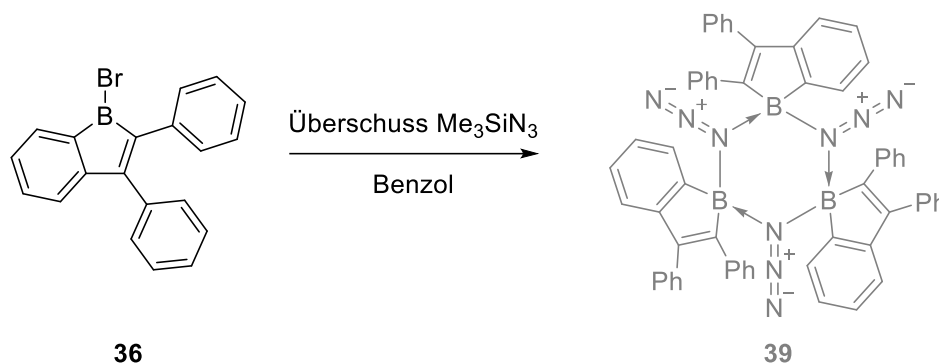


Abbildung 50: Festkörperstruktur von Verbindung **36**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehlordnungen, die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: B1–P1 1.996(4), B1–Br1 2.059(3) B1–C1 1.608(5), B1–C4 1.611(5), C1–C2 1.414(5), C2–C3 1.476(5); C3–C4 1.358(4); Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: C1–B1–C2 101.5(2), P1–B1–Br1 105.25(15).

Das Borainden-Gerüst weist eine planare Struktur auf und die Bindungswinkel am Boratom weichen stark von denen eines idealen Tetraeders ab. Der Abstand von 1.996(4) \AA bei B1–P1 liegt im Bereich einer dativen Bindung vom Phosphoratom zum Borzentrum. Alle anderen Bindungen des fünfgliedrigen Heterocyclus liegen im erwarteten Bereich.^[179]

3.4.6 Reaktivität von Borainden **36** mit Aziden.

Neben Adduktnildung mit Lewisbasen wurde auch die Reaktion gegenüber Aziden untersucht. Dafür wurde Borainden **36** mit einem Überschuss an Trimethylsilylazid in Benzol umgesetzt (Schema 53).

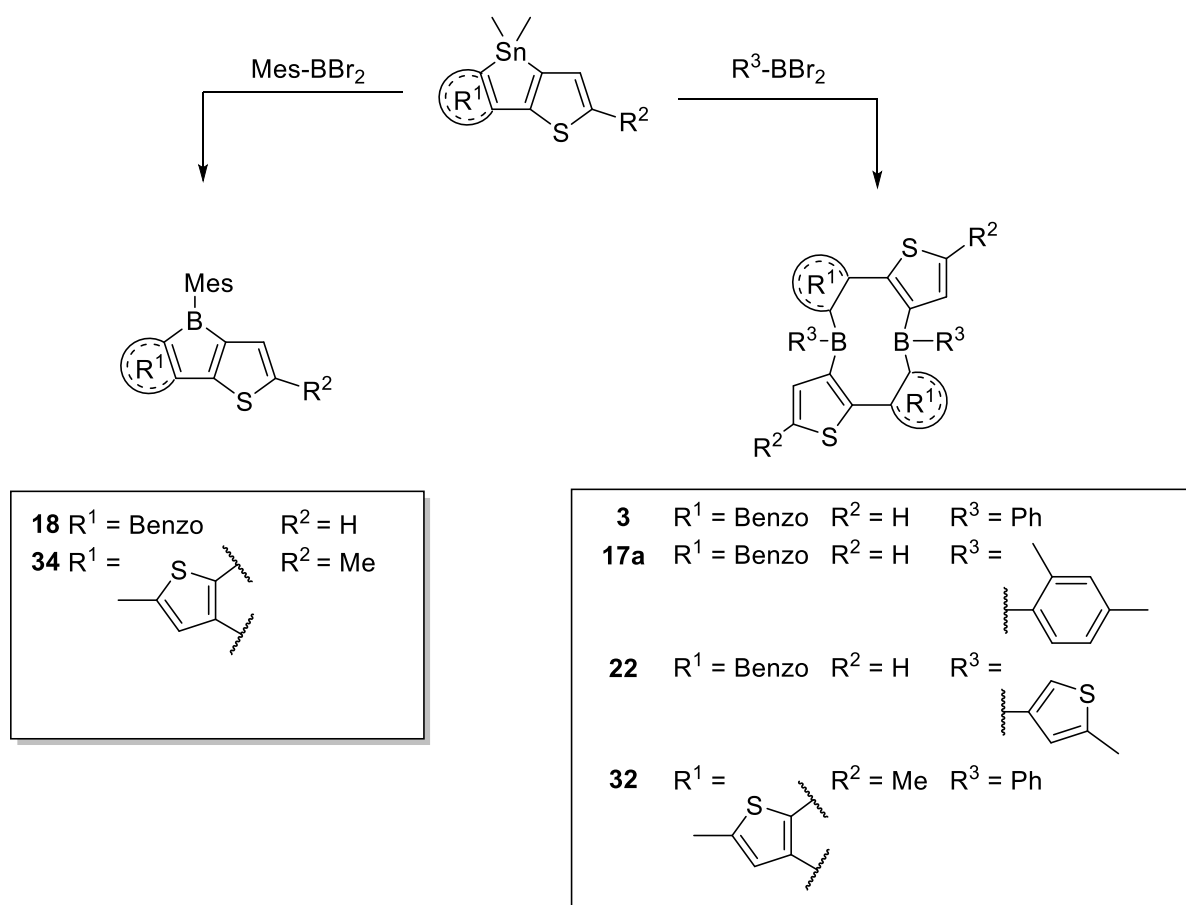


Schema 53: Reaktion von **36** mit Trimethylsilylazid mit möglicher Bildung von **39**.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum wurde für **39** eine Resonanz bei 8.2 ppm detektiert. Die analoge Borafluoren-Reaktion mit dem gleichen Azid führt zum Borafluoren mit Azid-Gruppe als Pseudohalogen **xvii** ($^{11}\text{B} = 5.0$ ppm) und seinem Trimer (**xvii**)₃ ($^{11}\text{B} = 5.0$ ppm) (Schema 9). Der Vergleich der ^{11}B -NMR-Resonanzen lässt auf die Bildung des entsprechenden Azido-Borainden-Trimers **39** schließen. Allerdings war es nicht möglich, **39** strukturell nachzuweisen. Aufgrund der ^{11}B -NMR-Resonanz sowie im ^1H -NMR-Spektrum beobachteten freiwerdenden Trimethylsilylchlorid, ist die trimere Struktur zwar wahrscheinlich, jedoch kann zum Beispiel eine Dimere oder Tetramere Struktur nicht ausgeschlossen werden, hierfür wären weitere Analysen notwendig. Jedoch lässt sich vermuten, dass das Borainden **36** in seinen Eigenschaften und Reaktivität zwischen Borol und 9-Borafluoren liegt

4. ZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuer anellierter Borole und Boramakrocyclen, so wie deren Reaktivitäten und Eigenschaften. Über einen Zinn-Bor-Austausch konnten diverse Borole (**18**, **34**) und korrespondierende Diboramakrocyclen (**3**, **17a**, **22**, **32**) dargestellt werden (Schema 54).

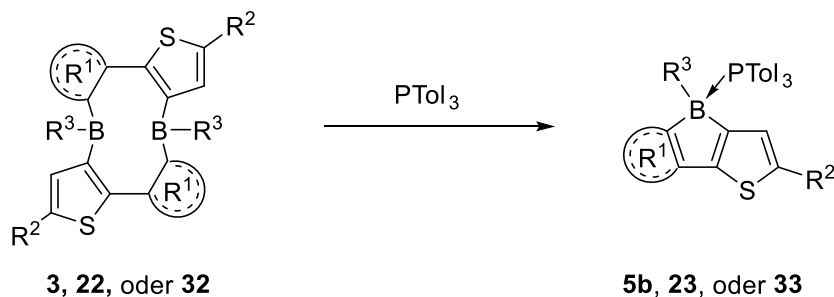


Schema 54: Überblick über die verschiedenen Produkte der Zinn-Bor-Austauschreaktion.

Es zeigte sich, dass ein erhöhter sterischer Anspruch am Borzentrum zum Vorliegen der Borol-Spezies (**18**, **34**) führt, während bei geringerem sterischen Anspruch die Ausbildung zur Diboramakrocyclenform (**3**, **17a**, **22**, **32**) bevorzugt wird. Durch Kondensation eines zweiten Thiophens anstelle des Benzolrings am Rückgrat wurde gezeigt, dass die Bildung zum fünfgliedrigen Borolring destabilisiert und die makrocyclische Form mit einem zehngliedrigen Ring präferiert wird. Aufgrund von geringen Unterschieden in der freien Enthalpie zwischen dem Borolmonomer und Makrocyclendimer wird ein Gleichgewicht zwischen den beiden

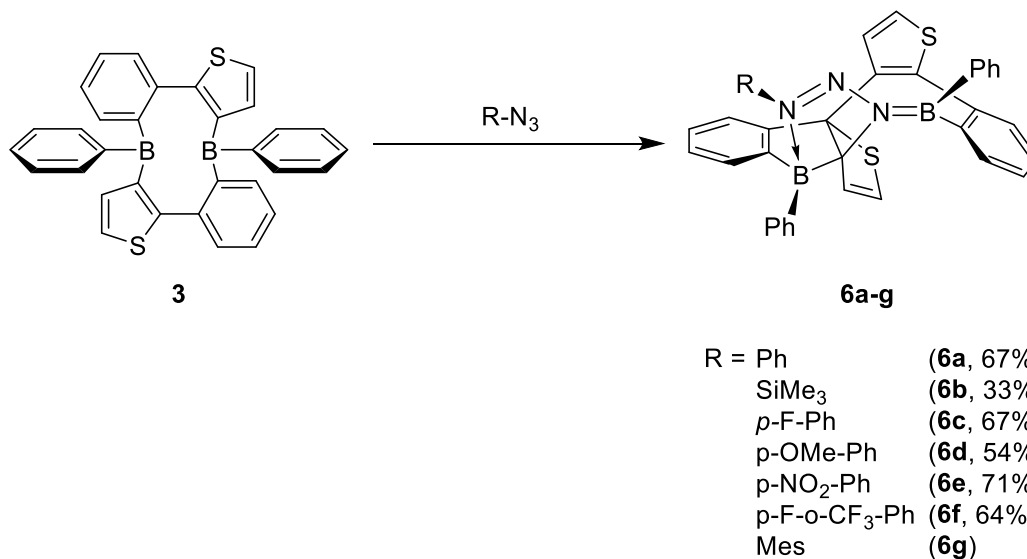
Spezies vermutet. Für den Diboramakrocyclus **3** wurde erstmals gezeigt, dass dieses mittels σ -Bindungsmetathese im Gleichgewicht mit dem entsprechendem Borol liegt.

Bei der Reaktion der Makrocyclen **3**, **22** oder **32** mit Tritolylphosphan konnte die Bildung der entsprechenden Borolbasenaddukte **5b**, **23** oder **33** beobachtet werden (Schema 55).



Schema 55: Reaktion der Makrocyclen **3**, **22** oder **32** mit Tritolylphosphan.

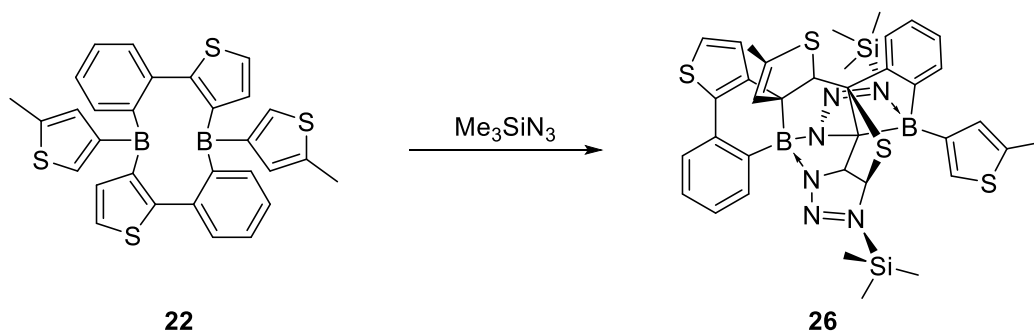
Bei der Reaktion von **3** mit Aziden wurden die komplexen Heteropropellanstrukturen **6a-6g** beobachtet (Schema 56).



Schema 56: Reaktion von Verbindung **3** mit verschiedenen Aziden zu **6a-g**.

Mechanistische Untersuchungen für die Synthese der Heteropropellan **6a** ausgehend von der Borol-Vorstufe zu **3** zeigen, dass diese Reaktion mit Barrieren von 12.7 kcal/mol kinetisch bevorzugt ist und mit einer stark negativen freien Enthalpie zwischen Startmaterial und Produkt von -37.9 kcal/mol eine exergone Reaktion ist.

Bei der Reaktion von Makrocyclus **22** mit verschiedenen Aziden konnte zudem gezeigt werden, dass der Thienylsubstituent am Borzentrum diese Reaktion beeinflusst, indem er in die Heteropropellanstruktur integriert wird (Schema 57).



Schema 57: Reaktion von **22** mit Trimethylsilylazid in Benzol.

Die Verbindung **26** zeigt eine komplexe makrocyclische Struktur mit Integration dieses Thiophenrestes in die Struktur. Außerdem findet eine [3+2] Cycloaddition eines zweiten Äquivalents Azid an eine Thiopheneinheit statt.

Auch die Reaktivität von Makrocyclus **3** mit Chalkogenen wurde untersucht. Mit elementarem Schwefel konnte eine Insertion in die endocyclische Bor-Thiophen Bindung des sich im Gleichgewicht befindenden Borols beobachtet werden. Analoge Reaktionen wurden auch für 9-Borafluorene durchgeführt, wobei die entsprechenden B,S-Phenanthrene isoliert werden konnten.

Das tiefrote Benzothienoborol **18** zeigt fluoreszierende Eigenschaften und führt mit seiner im Vergleich zu 9-Borafluorenen niedrigeren Symmetrie zu kürzeren Lebenszeiten des angeregten Zustands. Im Vergleich dazu konnte für das tiefblaue Dithienoborol **34** keine Fluoreszenz beobachtet werden. Durch die an einem Einkristall durchgeführte Röntgenstrukturanalyse konnte eine hohe Bindungsalternanz des zentralen Borolrings und damit einhergehend eine hohe Antiaromatizität für **34** belegt werden (Abbildung 51).

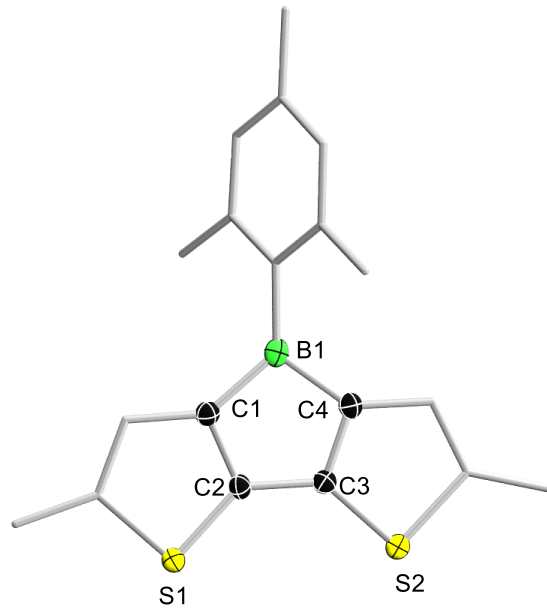
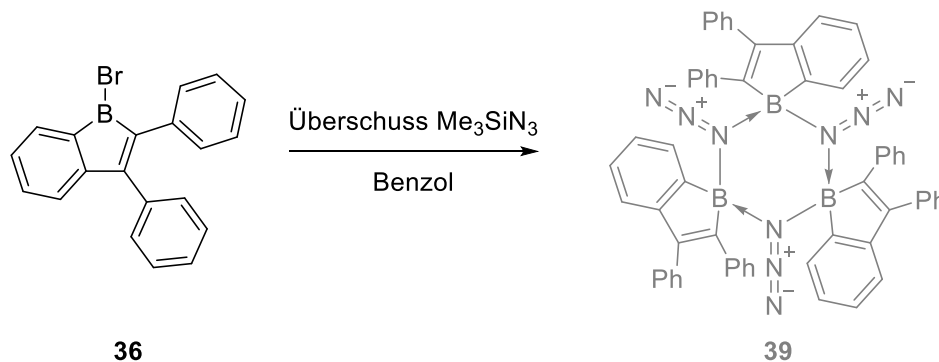


Abbildung 51: Festkörperstruktur von Verbindung **34**.

Des Weiteren wurde mit der Synthese des Boraindens **36** der Einfluss einfach kondensierter Benzoringe auf die Reaktivität von Borolen untersucht. Bei der Reaktion mit Tritolylphosphan wurde das entsprechende Addukt beobachtet. Mit Aziden wurden für das Borainden **36** klassische Insertionsreaktionen vermutet. Mit Trimethylsilylazid ist jedoch von einer Halogen-Azid-Substitution auszugehen und es liegen Hinweise für die Bildung einer trimeren Struktur **39** vor (Schema 58).

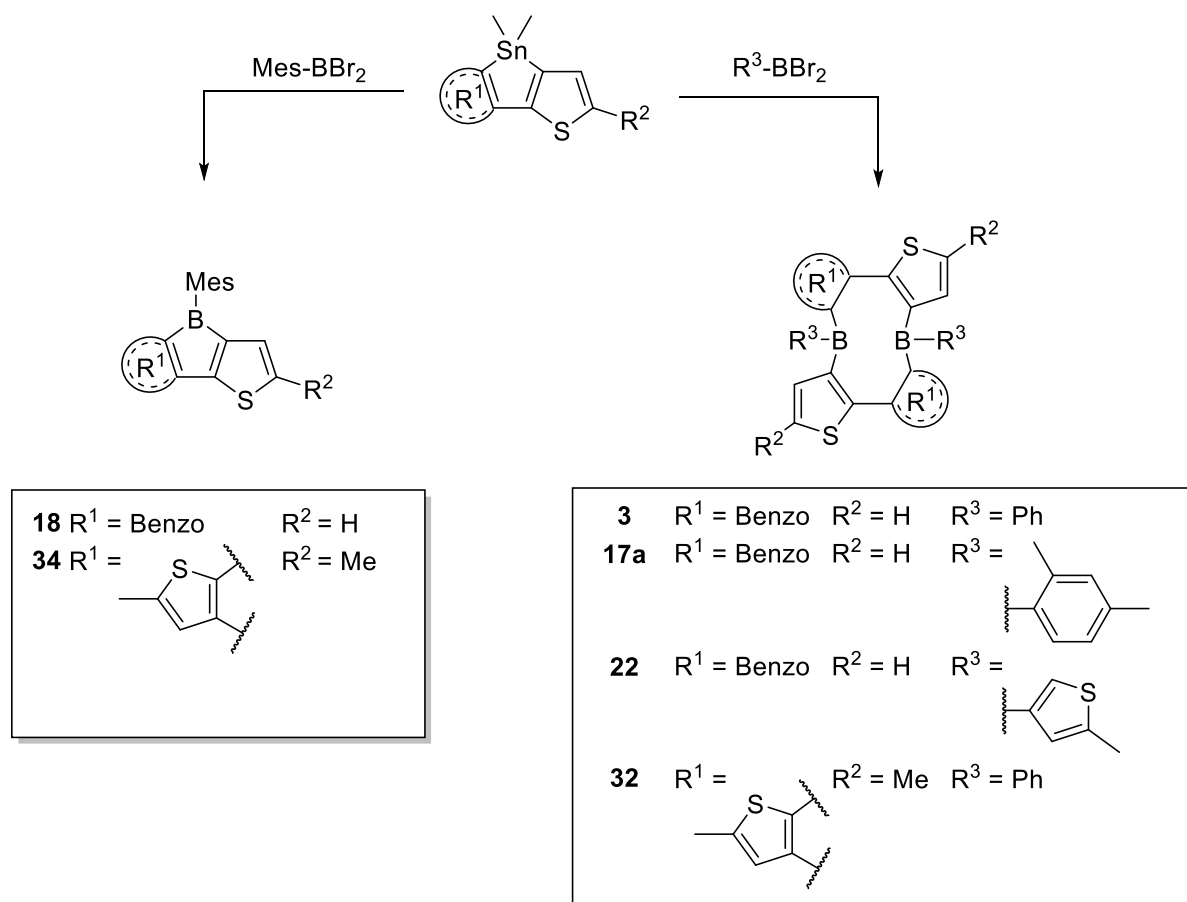


Schema 58: Reaktion von **36** mit Trimethylsilylazid mit möglicher Bildung von **39**.

Insgesamt ist davon auszugehen, dass die Reaktivität von Boraindenen zwischen der von Borolen und Borfluorenen liegt.

5. SUMMARY

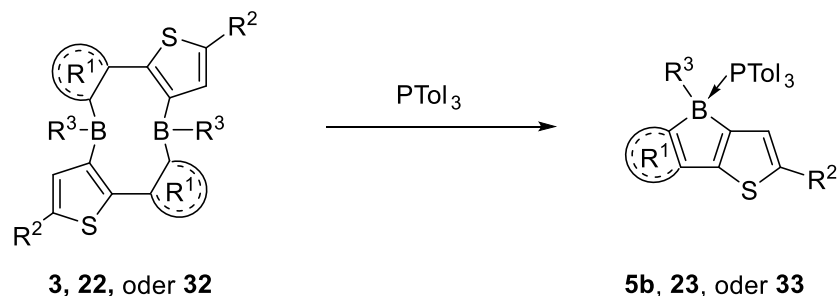
This work deals with the synthesis of new anellated boroles and boron macrocycles, as well as their reactivity and properties. Various boroles (**18**, **34**) and their corresponding diboramacrocycles (**3**, **17a**, **22**, **32**) were prepared via tin-boron exchange (Scheme 1).



Scheme 1: Overview of the different products of the tin-boron exchange reaction.

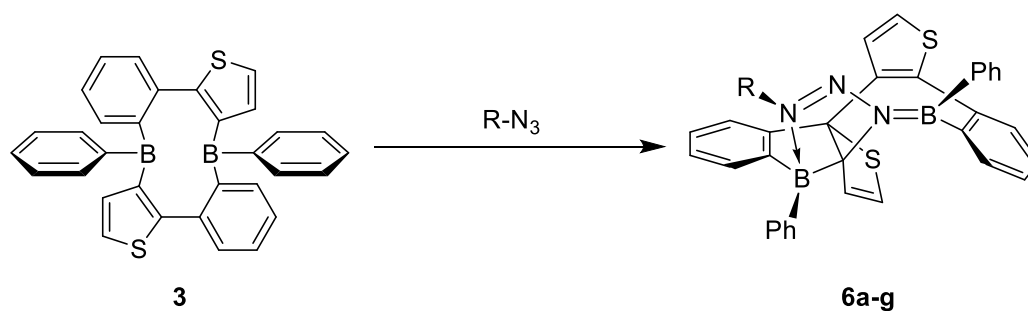
Increased steric strain at the boron center resulted in the formation of the borole species (**18**, **34**), while lower steric strain favored the formation of the diboramacroyclic form (**3**, **17a**, **22**, **32**). Fusion with of a second thiophene instead of the benzo ring on the backbone was shown to destabilize the five-membered borole ring ion favour of the macrocyclic form with a ten-membered ring. Based on minor differences in free enthalpy between the borole monomer and macrocycle dimer, an equilibrium between the two species is proposed. For the first time, the diboramacrocycle **3** was observed to be in equilibrium with the corresponding borole via σ -bond metathesis.

Upon reaction of macrocycles **3**, **22** or **32** with tritolylphosphine, the formation of the corresponding borole base adducts **5b**, **23** or **33** was observed (Scheme 2).



Scheme 2: Reaction of the macrocycles **3**, **22** or **32** with tritolylphosphine.

Upon reaction of **3** with azides, the complex heteropropellane structures **6a-6g** were observed (Scheme 3).

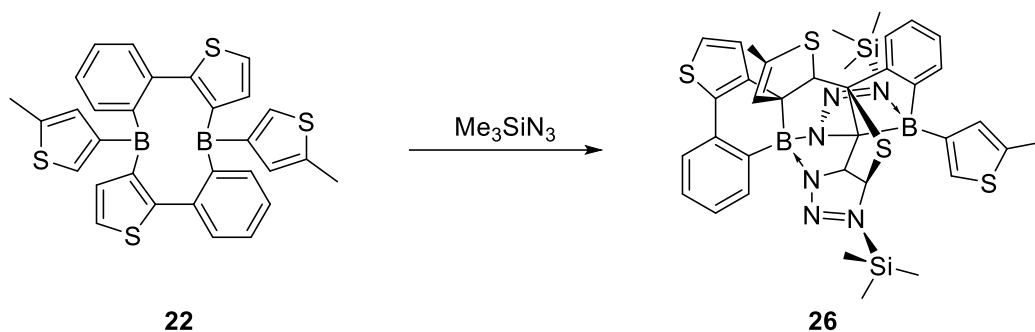


R = Ph	(6a , 67%)
SiMe ₃	(6b , 33%)
<i>p</i> -F-Ph	(6c , 67%)
<i>p</i> -OMe-Ph	(6d , 54%)
<i>p</i> -NO ₂ -Ph	(6e , 71%)
<i>p</i> -F- <i>o</i> -CF ₃ -Ph	(6f , 64%)
Mes	(6g)

Scheme 3: Reaction of compound **3** with various azides to give **6a-g**.

Mechanistic studies for the formation of heteropropellane **6a** starting from the Borole precursor of **3** show that this reaction is kinetically preferred, with barriers of 12.7 kcal/mol, and the highly negative free enthalpy between starting material and product of -37.9 kcal/mol is indicative of an exergonic reaction.

In the reaction of macrocycle **22** with various azides, the thienyl substituent at the boron center is integrated into the heteropropellane structure (Scheme 4).



Scheme 4: Reaction of **22** with trimethylsilylazide in benzene.

Compound **26** exhibits a complex macrocyclic structure incorporating the thiophene moiety, as well as a [3+2] cycloaddition of a second equivalent of azide to a thiophene moiety.

The reactivity of macrocycle **3** with chalcogens was also investigated. Hence, with elemental sulfur, an insertion into the endocyclic boron-thiophene bond of the borole in equilibrium with its dimer was observed. Analogous reactions were also carried out for 9-borafluorenes, and the corresponding B,S-phenanthrenes were isolated.

The deep red benzothienoborole **18** exhibits fluorescent properties and its lower symmetry compared to 9-borafluorenes leads to shorter excited state lifetimes. In comparison, no fluorescence was observed for the deep blue dithienoborole **34**. X-ray structural analysis performed on a single crystal demonstrated a high bond length alternation within the central boron ring and a high antiaromaticity for **34** (Figure 1).

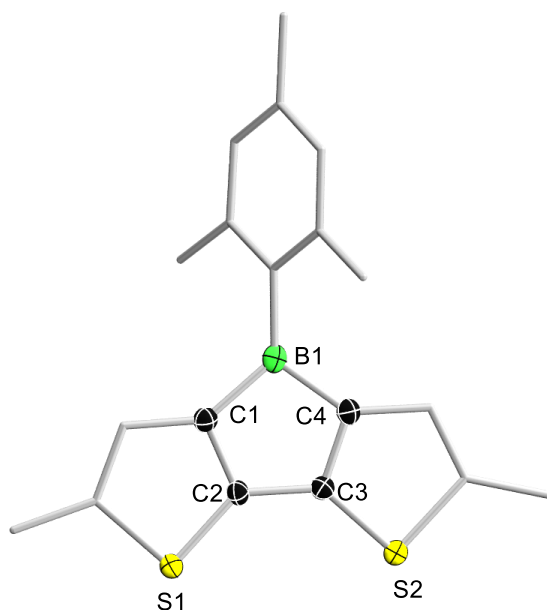
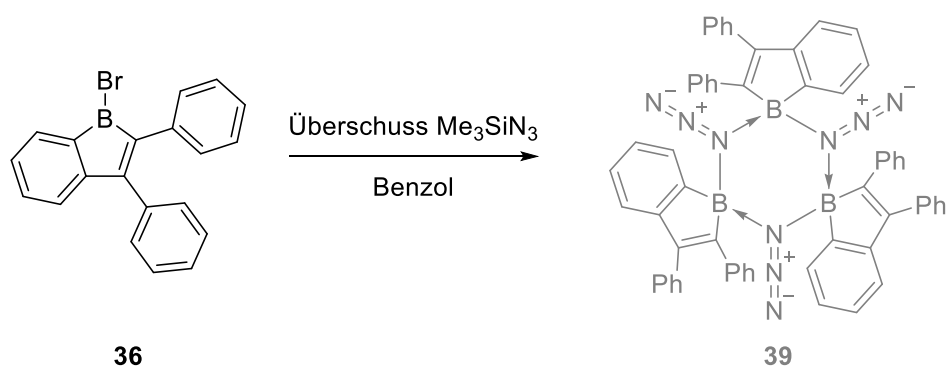


Figure 1: Solid state structure of compound **34**.

Additionally, the influence of a single fused benzo ring on the reactivity of boroles was investigated with the synthesis of boraindene **36**. The corresponding adduct was formed in the reaction with tritolylphosphine. With azides, classical insertion reactions were expected for boraindene **36**. However, with trimethylsilylazide, halogen-azide substitution likely took place with evidence for the formation of a trimeric structure **39** (Scheme 5).



Scheme 5: Reaction of **36** with trimethylsilylazide with possible formation of **39**.

Overall, the reactivity of boraindene is expected to be intermediate between that of boroles and borafluorenes.

6. EXPERIMENTELLE ARBEITEN

6.1 ALLGEMEINE VERFAHREN

6.1.1 Arbeitstechniken

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

Deuterierte Lösungsmittel wurden über Molekularsieb gelagert und verwendet, Halogenierte deuterierte Lösungsmittel wurde über Calciumhydrid getrocknet und über Molekularsieb gelagert.

6.1.2 Analysemethoden

Alle NMR-spektroskopischen Messungen wurden entweder auf einem Bruker Avance 400-Spektrometer (1H : 400.1 MHz, ^{11}B : 128.4 MHz, $^{13}C\{^1H\}$: 100.6 MHz, $^{31}P\{^1H\}$: 162.0 MHz) oder Avance I 500-Spektrometer (1H : 500.1 MHz, ^{11}B : 160.5 MHz, $^{13}C\{^1H\}$: 125.8 MHz) durchgeführt. Die 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren wurden bezüglich externem Trimethylsilan via Restprotonen im Solvens (1H) oder dem Solvens selbst ($^{13}C\{^1H\}$) kalibriert. Die ^{11}B -, ^{27}Al - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren wurden durch externes $BF_3 \cdot OEt_2$, bzw. 85% H_3PO_4 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.

Die UV/Vis-Messungen wurden mit einem METTLER TOLEDO UV5-Spektrometer durchgeführt.

Alle cyclischen Voltammetrieexperimente wurden in einer mit Argon gefüllten Glovebox unter Verwendung eines Gamry Instruments Reference 600 Potentiostaten durchgeführt. Es wurde eine Standard-Dreielektrodenzelle mit einer Platinscheiben-Arbeits Elektrode, einer Platindraht-Gegenelektrode und einer durch eine Vycor-Fritte getrennten Silberdraht-Referenzelektrode verwendet, die als Referenzelektrode dient. Die Redoxpotentiale wurden auf das Ferrocen/Ferrocenium ([Fc/Fc⁺]) Redoxpaar bezogen, indem Ferrocen oder Decamethylferrocen ([Cp*₂Fe]; E_{1/2} = -0,532 V in CH₂Cl₂) als interner Standard verwendet wurde. Als Trägerelektrolyt wurde Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat ([nBu₄N][PF₆]) verwendet. Bei allen Messungen wurde eine Kompensation der Widerstandsverluste (*iR* drop) vorgenommen.

Die Kristalldaten wurden entweder mit einem Bruker Apex II Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator mithilfe eines Bruker D8-QUEST Diffraktometers mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von MoK α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) oder mit einem RIGAKU OD XTALAB SYNERGY-S Diffraktometer mit HPAD-Flächendetektor und monochromierter CuK α -Strahlung mit Mehrschichtspiegel gesammelt. Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (ShelXT) gelöst,^[145] mit dem ShelXLSoftware- Paket verfeinert^[146] und durch Fouriertechniken erweitert. Die Fehlordnung von Lösungsmittelmolekülen wurde mit dem Disordered Structure Refinement (DSR) Plugin, Version: 228.6 gelöst.^[180] 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 bei dem Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der Pov-Ray-Software

erstellt. Wichtige Daten und Parameter sowie CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen in 6.3 entnommen werden.

6.1.3 Ausgangsverbindungen

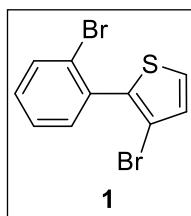
Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift oder in Anlehnung an diese dargestellt: 2,2-Brombiphenyl^[163], 9-Brom-Borafluoren^[126], PhBBr₂^[142], **1**^[133, 141], **2**^[133], **16**^[142], **21**^[142], **XXXII**^[136], **29**^[177]

Mes-N₃, Ph-N₃, Me₃SiN₃, *p*-F-Ph-N₃, *p*-OMe-Ph-N₃, *p*-NO₂-Ph-N₃, *p*-F-*o*-CF₃-Ph-N₃, *o*-2Br-Ph-N₃, KC₈, Li-Sand und PTol₃ wurden freundlicherweise von Mitgliedern des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt.

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

6.2 EXPERIMENTELLE VORSCHRIFTEN

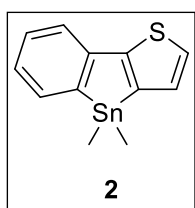
Synthese von 1



In einem Dickwand-*J.*-Young-Kolben wurden (2-Bromphenyl)borsäure (7.81 g, 38.9 mmol, 1.10 Äq.), 2,3-Dibromthiophen (4.00 mL, 8.56 g, 35.3 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (2.04 g, 1.77 mmol, 0.05 Äq.) und Na₂CO₃ (7.86 g, 74.2 mmol, 2.10 Äq.) vorgelegt und mit 160 mL Dioxan und 40 mL Wasser (4:1) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 18 Stunden bei 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde dreimal mit 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch (Hexan/Silika) gereinigt. Verbindung **1** konnte als farbloser, kristalliner Feststoff mit 77% Ausbeute (8.70 g, 27.4 mmol) isoliert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum von 3-Brom-2-(2-bromphenyl)thiophen stimmt mit dem in der Literatur bekannten Spektrum überein.^[141]

¹H-NMR (400 MHz, 298 K, C₆D₆): δ(ppm) = 7.70 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H), 7.42–7.37 (m, 3H), 7.33–7.25 (m, 1H), 7.08 (d, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1H).

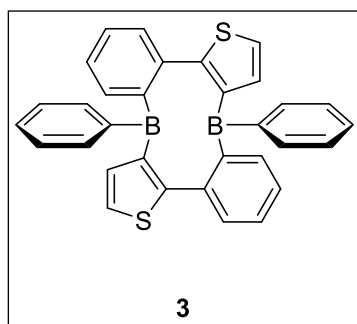
Synthese von 2



In einem Schlenkrohr wurde Verbindung **1** (4.00 g, 12.6 mmol, 1.00 Äq.) in 100 mL Diethylether gelöst. Anschließend wurde *n*BuLi in Hexan (10.3 mL, 2.5 M, 25.8 mmol, 2.05 Äq.) bei –78 °C (Isopropanol/N₂ Kältebad) langsam zugegeben und die Reaktionsmischung drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneuter Kühlung auf –78 °C wurde eine Lösung aus Me₂SnCl₂ (2.76 g, 12.6 mmol, 1.00 Äq.) in 50 mL Diethylether langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren über Nacht aufgetaut. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde mit Hexan versetzt, über Celite filtriert und zweimal mit Hexan extrahiert. Nach erneutem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde das Benzothiophenstannol **2** als gelblicher Feststoff mit einer Ausbeute von 93% (3.60 g, 11.7 mmol) isoliert. Das ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **2** stimmt mit dem in der Literatur bekannten Spektrum überein.^[133]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta(\text{ppm}) = 7.62$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 1H), 7.40 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$), $7.16\text{--}7.05$ (m, 4H), 0.23 (s, 6H).

Synthese von 3



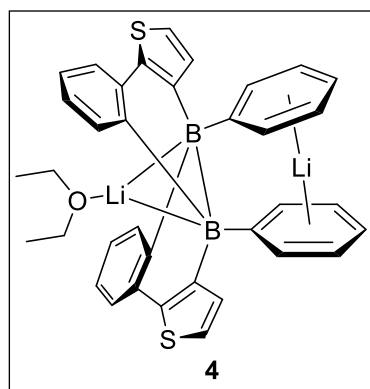
In einem Schlenkrohr wurde das Stannol **4** (1.50 g, 4.89 mmol, 1.0 Äq.) vorgelegt und in Toluol (50 mL) gelöst. Zu der Lösung wurde bei -78 °C innerhalb von 30 min eine Lösung aus Dibromophenylboran (1.21 g, 4.89 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (100 mL) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 3 h aufgetaut und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wurde mit Hexan (3x50 mL) gewaschen. Verbindung **7** (950 mg, 1.93 mmol) wurde als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 79% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, TOL- d_8 , -40 °C): δ (ppm) = 7.49 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), 7.06 (m, 4H), 6.95 (dt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz), 6.84 (m, 2H), 6.79 (m, 1H), 6.50 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz),

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, TOL- d_8 , 0 °C): δ (ppm) = 64 (s).

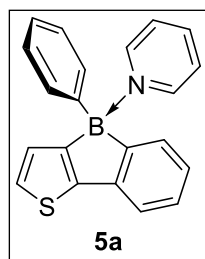
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, TOL- d_8 , -40 °C): δ (ppm) = 163.5 (Ar- C_q), 150.7 (Ar- C_q), 148.9 (Ar- C_q), 141.4 (Ar- C_q), 139.5 (Ar- C_q), 137.5 , 137.1 , 137.0 , 137.0 , 131.8 , 130.5 , 127.2 , 126.7 , 123.9

Elementaranalyse: Berechnet: C: 78.08%, H: 4.50%, S: 13.03%; gefunden: C: 77.25%, H: 4.40%, S: 12.86%.

Synthese von **4**

3 (30.0 mg, 60.9 μmol , 1.0 Äq.) wurde mit einem deutlichen Überschuss Lithiumsand 2 h in Et₂O/Benzol (1:4) gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Da die Verbindung nicht analysenrein gewonnen werden konnte, wird keine Ausbeute angegeben.

¹¹B-NMR (128.5 MHz, C₆D₆, 0 °C): δ (ppm) = - 13.5 ppm (s).

Synthese von **5a**

In einem Young-NMR-Rohr wurde zum Annulen **3** (30.0 mg, 60.9 μmol , 1.0 Äq.) Pyridin (Überschuss) langsam zugetropft. Nach Verdampfen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der verbleibende Feststoff 3 Mal mit Hexan gewaschen. Das Addukt **5a** (70 mg, 215 μmol) wurde mit einer Ausbeute von 27% erhalten.

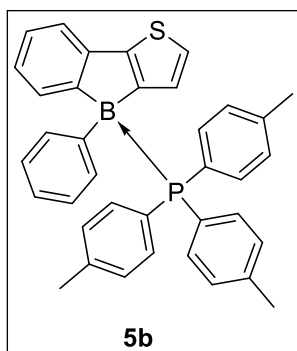
¹H-NMR (400 MHz, 298 K, CD₂Cl₂) δ (ppm) = 8.68 (d, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 2H; Py-*H*), 7.96 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, Py-*H*), 7.52–7.37 (m, 3H, Py-*H*), 7.42 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, CH), 7.33 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H, CH), 7.27 (d, ³J_{HH} = 4.6 Hz, 1H, CH), 7.23–7.16 (m, 5H), 7.07 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H, CH).

¹¹B-NMR (128.5 MHz, 298 K, CD₂Cl₂) δ (ppm) = 1.1.

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, 298 K, CD₂Cl₂) δ (ppm) = 151.9 (Cq), 146.2 (2 CH), 145.7 (Cq), 141.2 (CH), 133.5 (CH), 132.9 (Cq), 131.8 (Cq), 130.6 (2 x CH), 129.8 (Cq), 128.7 (2 x CH), 128.0 (2 x CH), 127.3 (CH), 126.3 (CH), 126.2 (CH), 126.0 (CH), 125.2 (CH), 118.9 (CH).

HRMS (LIFDI): [C₂₁H₁₆BSN]⁺ berechnet: 325.1091 m/z; gefunden: 325.1088 m/z.

Synthese von 5b



In einem Young-NMR-Rohr wurde zum Annulen **3** (30.0 mg, 60.9 μmol , 1.0 Äq.) und PTol_3 (37.1 mg, 121.9 mmol, 2.0 eq.) in C_6D_6 gelöst. Nach Verdampfen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der verbleibende Feststoff 3 Mal mit Hexan gewaschen. Das Addukt **5b** (20.6 mg, 37.4 μmol) wurde mit einer Ausbeute von 61% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 7.85 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, Ar-H), 7.77(d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, Ar-H), 7.56 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, Ar-H) 7.27-7.18 (m, 11, 7.11 (m, 2H, Ar-H), 7.76 (dd, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, Ar-H), 1.88 (s, 9H, CH_3).

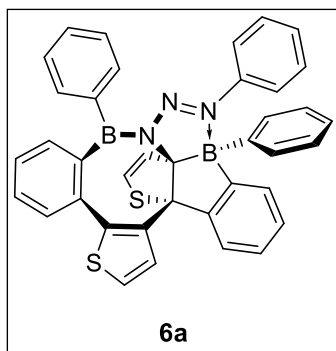
$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = -10.0 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 152.8 (s, Ar- C_q), 142.8 (s, Ar-CH), 141.8 (d, $J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, Tol- C_q), 135.6 (d, $J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz, Ar-CH), 134.4 (d, $J_{\text{CP}} = 8.7$ Hz, Tol-CH), 133.0 (s, Ar-CH), 130.6 (s, Ar-CH), 129.5 (d, $J_{\text{CP}} = 9.9$ Hz, Tol-CH), 127.7 (s, Ar-CH), 127.1 (s, Ar-CH), 126.1 (s, Ar-CH), 125.3(s, Ar-CH), 124.6 (s, Ar-CH), 124.6 (d, $J_{\text{CP}} = 53.8$ Hz, Tol- C_q), 119.4(s, Ar-CH), 112.6 (m, Ar- C_q), 21.2 (d, $J_{\text{CP}} = 1.1$ Hz, Tol- CH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 6.5(s).

HRMS (LIFDI): $[\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{BS}_2\text{P}]^+$ berechnet: 570.1771 m/z; gefunden: 570.1769 m/z.

Synthese von 6a



In einem Schlenkrohr wurde Annulen **3** (60 mg, 122 μmol , 1.0 Äq.) mit einer Lösung aus Phenylazid (14.5 mg, 122 μmol , 1.0 Äq.) in Toluol (10 mL) versetzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Feststoff mit Hexan gewaschen. Das Produkt **6a** (50 mg, 81.8 μmol) konnte als orangener Feststoff in einer Ausbeute von 67% erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.70-7.68 (m, 1H, ArH), 7.54-7.51 (m, 5H, ArH), 7.51-7.49 (m, 2H, ArH), 7.48-7.46 (m, 2H, ArH), 7.41-7.38(m, 2H, ArH), 7.37-

7.38 (m, 8H, ArH), 7.26-7.22(m, 3H, ArH), 7.17-7.15(m, 1H, ArH),
 6.97 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, Thiophen-H), 6.06 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, Thiophen-H),
 5.57 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, Thiophen-H), 4.52 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, Thiophen-H).

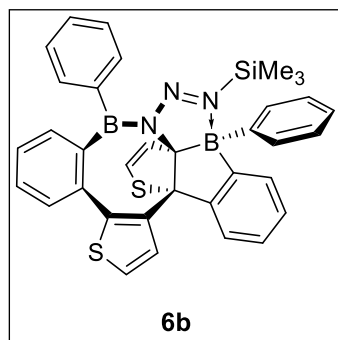
$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 52.2 (br, s), 7.25 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 158.1 (Ar- C_q), 143.1 (Ar- C_q), 141.1 (Ar- C_q),
 139.7 (Ar- C_q), 138.8 (Ar- C_q), 138.7 (Ar-CH), 134.9 (Ar-CH), 134.4 (Ar-CH), 132.7 (Ar-CH),
 132.6 (Ar-CH), 130.3 (Ar-CH), 130.2 (Ar-CH), 129.0 (Ar-CH), 129.6 (Ar-CH), 129.2 (Ar-
 CH), 128.7 (Ar-CH), 128.2 (Ar-CH), 127.9 (Ar-CH), 127.5 (Ar-CH), 127.1 (Ar-CH),
 126.7 (Ar-CH), 126.5 (Ar-CH), 122.7 (Ar-CH), 122.5 (Ar-CH), 121.8 (Ar-CH), 78.1 (Ar- C_q).

Die quartären Kohlenstoffatome, die mit dem Borzentrum verbunden sind, wurden aufgrund der Verbreiterung nicht detektiert.

HRMS (LIFDI): $[\text{C}_{38}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{N}_3\text{S}_3]^+$ berechnet: 611.1827 m/z; gefunden: 611.1825 m/z

Synthese von **6b**



In einem Schlenkrohr wurde Annulen **3** (100 mg, 203 μmol , 1.0 $\text{\AA}q.$) mit einer Lösung aus Me_3SiN_3 (23.4 mg, 203 μmol , 1.0 $\text{\AA}q.$) in Toluol (30 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei 110 $^\circ\text{C}$ gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Feststoff mit Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem

Druck entfernt. Das Produkt **6b** (40 mg, 65.9 μmol) konnte als orangener Feststoff in einer Ausbeute von 33% erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 7.75-7.73 (m, 1H, Ar-H), 7.67-7.63 (m, 3H, Ar-H),
 7.57 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, Ar-H), 7.41-7.39 (m, 2H, Ar-H), 7.33 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, Ar-H),
 7.29-7.27 (m, 2H, Ar-H), 7.23-7.18 (m, 3H, Ar-H), 7.16-7.12 (m, 3H, Ar-H),
 7.05 (m, 2H, Ar-H), 6.57 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$, Thiophen-H), 6.26 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$, Thiophen-H),
 5.32 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$, Thiophen-H), 4.62 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$, Thiophen-H), -0.04 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

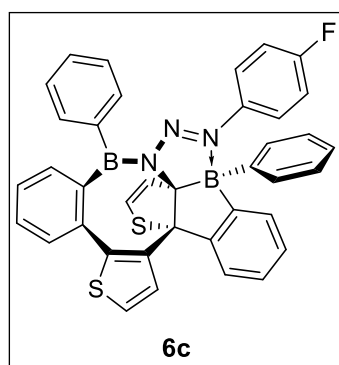
$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 52.8 (br, s), 8.71 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 158.4 (Ar- C_q), 143.2 (Ar- C_q), 140.6 (Ar- C_q), 140.0 (Ar- C_q), 138.7 (Ar-CH), 134.8 (Ar-CH), 133.0 (Ar-CH), 132.8 (Ar-CH), 132.2 (Ar-CH), 130.4 (Ar-CH), 129.6 (Ar-CH), 129.5 (Ar-CH), 128.4 (Ar-CH), 128.2 (Ar-CH), 127.6 (Ar-CH), 127.5 (Ar-CH), 127.3 (Ar-CH), 127.2 (Ar-CH), 126.6 (Ar-CH), 126.5 (Ar-CH), 123.2 (Ar-CH), 122.1 (Ar-CH), 78.1 (C_q), -0.8($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

Die quartären Kohlenstoffatome, die mit dem Borzentrum verbunden sind, wurden aufgrund der Verbreiterung nicht detektiert.

HRMS (LIFDI): $[\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{N}_3\text{S}_3\text{Si}]^+$ berechnet: 607.1909 m/z; gefunden: 607.1906 m/z

Synthese von **6c**



In einem Young-NMR-Rohr wurde Annulen **3** (30 mg, 60.9 μmol , 1.0 Äq.) mit einer Lösung aus *p*-Fluorbenzylazid (8.36 mg, 60.9 μmol , 1.0 Äq.) in Benzol (600 μL) versetzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Feststoff mit Hexan gewaschen. Das Produkt **6c** (50 mg, 81.8 μmol) konnte als orangener Feststoff erhalten werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 7.76-7.74 (m, 1H, Ar-*H*), 7.67-7.63 (m, 2H, Ar-*H*), 7.63-7.62 (m, 1H, Ar-*H*), 7.57-7.55 (m, 1H, Ar-*H*), 7.50-7.48 (m, 2H, Ar-*H*), 7.35-7.31 (m, 4H, Ar-*H*), 7.29-7.17 (m, 5H, Ar-*H*), 7.14-7.03 (m, 4H, Ar-*H*), 6.51 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, Thiophen-*H*), 6.29 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, Ar-*CH*), 6.27 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, Ar-*CH*), 6.16 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, Thiophen-*H*), 5.37 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, Thiophen-*H*), 4.6 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, Thiophen-*H*).

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 53.9 (br, s), 7.53 (s).

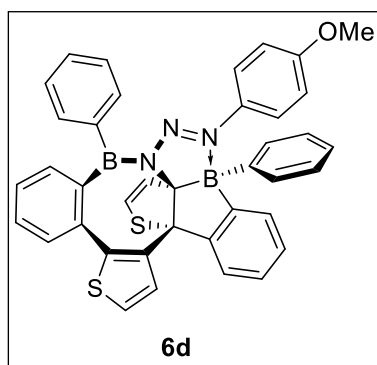
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 164.3 (Ar- C_q), 162.3 (Ar- C_q), 158.4 (Ar- C_q), 146.6 (Ar- C_q -B), 146.1 (Ar- C_q -B), 143.2 (Ar- C_q), 140.2 (Ar- C_q), 140.1 (Ar- C_q -B), 139.5 (Ar- C_q -B), 139.1 (Ar- C_q), 138.7 (Ar-CH), 137.1 (Ar- C_q), 137.0 (Ar-CH), 135.2 (Ar-CH), 133.1 (Ar-CH), 132.8 (Ar-CH), 132.6 (Ar-CH), 130.4 (Ar-CH), 129.8 (Ar-CH), 129.4 (Ar-CH), 128.8 (Ar-CH), 128.5 (Ar-CH), 128.3 (Ar-CH), 127.9 (Ar-CH), 127.4 (Ar-CH),

126.9 (Ar-CH), 126.8 (Ar-CH), 124.4 (Ar-CH), 123.6 (Ar-CH), 121.3 (Ar-CH), 166.5 (Ar-CH), 166.3 (Ar-CH), 92.4(C_q -B), 78,2 (C_q).

$^{19}\text{F-NMR}$ (470.6 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = -110.0.

HRMS (LIFDI): $[\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_3\text{S}_3\text{F}]^+$ berechnet: 629.1733 m/z; gefunden: 629.1729 m/z.

Synthese von **6d**



In einem Young-NMR-Rohr wurde Annulen **7** (30 mg, 60.9 μmol , 1.0 Äq.) mit einer Lösung aus 1-Azido-4-methoxybenzol (9.54 mg, 60.9 μmol , 1.0 Äq.) in Benzol (600 μL) versetzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Feststoff mit Hexan gewaschen. Das Produkt **6d** (21.0 mg, 32.7 μmol) konnte als orangener Feststoff in einer Ausbeute von 54%

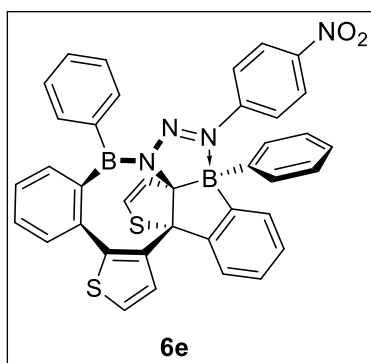
erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 298 K, C_6D_6) δ (ppm) = 7.89 (ddd, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, $^5J = 0.5$ Hz, 1H, Ar-CH), 7.70 (ddd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, $^5J = 1.2$ Hz, 2H, Ar-CH), 7.65 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz, 1H, Ar-CH), 7.59–7.56 (m, 3H, Ar-CH), 7.53–7.49 (m, 2H, Ar-CH), 7.36–7.33 (m, 2H., Ar-CH), 7.32–7.18 (m, 7H, Ar-CH), 7.15–7.05 (m, 4H, Ar-CH), 6.51 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 1H, S-CH), 6.25–6.22 (m, 2H, Ar-CH), 6.22 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 1H, S-CH-CH), 5.39 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 1H, S-CH), 4.66 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 1H, S-CH-CH), 3.00 (s, 3H, OCH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, 298 K, C_6D_6) δ (ppm) = 53.2, 7.85.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, 298 K, C_6D_6) δ (ppm) = 161.3 (Ar- C_q), 158.6 (Ar- C_q), 147.2 (B- C_q), 146.5 (B- C_q), 143.3 (Ar- C_q), 140.6 (B- C_q), 140.4 (Ar- C_q), 139.6 (B- C_q), 139.1 (Ar- C_q), 138.7 (Ar-CH), 134.9 (Ar-CH), 134.2 (Ar- C_q), 133.3 (Ar-CH), 132.9 (Ar-CH), 132.2 (Ar-CH), 130.4 (Ar-CH), 129.5 (Ar-CH), 128.7 (Ar-CH), 128.4 (Ar-CH), 127.9 (Ar-CH), 127.7 (Ar-CH), 127.5 (Ar-CH), 127.3 (Ar-CH), 127.0 (Ar-CH), 126.8 (Ar-CH), 124.1 (Ar-CH), 123.6 (Ar-CH), 122.0 (Ar-CH), 114.7 (Ar-CH), 91.8(B- C_q), 78.2 (C_q), 54.9 (OCH_3).

HRMS (LIFDI): $[\text{C}_{39}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{N}_3\text{OS}_2]^+$ berechnet: 641.1933 m/z; gefunden: 641.1924 m/z.

Synthese von **6e**

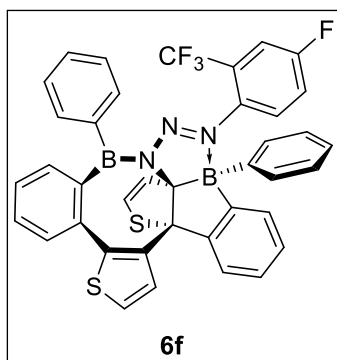
In einem Young-NMR-Rohr wurde Annulen **3** (30 mg, 60.9 μmol , 1.0 $\text{\AA}\text{q.}$) mit einer Lösung aus Azido-4-nitrobenzol (10.5 mg, 60.9 μmol , 2.0 $\text{\AA}\text{q.}$) in Benzol (600 μL) versetzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Feststoff mit Hexan gewaschen. Das Produkt **6e** (28.4 mg, 43.3 μmol) konnte als orangener Feststoff in einer Ausbeute von 71% erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 298 K, C_6D_6) $\delta(\text{ppm}) = 7.71\text{--}7.69$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Ar-*H*), 7.63–7.60 (m, 3H, Ar-*H*), 7.56–7.54 (m, 1H, Ar-*H*), 7.36–7.33 (m, 2H, Ar-*H*), 7.31–7.28 (m, 2H, Ar-*H*), 7.28–7.17 (m, 7H, Ar-*H*), 7.15–7.03 (m, 4H, Ar-*H*), 6.56 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, S-*CH*), 6.15 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, S-*CH-CH*), 5.38 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, S-*CH*), 4.58 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, S-*CH*).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, 298 K, C_6D_6) $\delta(\text{ppm}) = 56.7, 7.95$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, 298 K, C_6D_6) $\delta(\text{ppm}) = 158.2$ (Ar- C_q), 147.7 (Ar- C_q), 146.1 (B- C_q), 145.5 (B- C_q), 144.7 (Ar- C_q), 143.2 (Ar- C_q), 139.8 (Ar- C_q), 139.4 (Ar- C_q), 139.3 (B- C_q), 139.2 (B- C_q), 138.9 (Ar-*CH*), 135.7 (Ar-*CH*), 133.2 (Ar-*CH*), 133.1 (Ar-*CH*), 132.7 (Ar-*CH*), 130.4 (Ar-*CH*), 130.3 (Ar-*CH*), 129.3 (Ar-*CH*), 129.2 (Ar-*CH*), 129.0 (Ar-*CH*), 128.6 (Ar-*CH*), 128.1 (Ar-*CH*), 128.0 (Ar-*CH*), 127.5 (Ar-*CH*), 127.2 (Ar-*CH*), 126.7 (Ar-*CH*), 124.8 (Ar-*CH*), 123.8 (Ar-*CH*), 122.3 (Ar-*CH*), 120.3 (Ar-*CH*), 119.1 (Ar-*CH*), 93.5 (B- C_q), 78.3 (C_q), 54.9 (OCH_3).

HRMS (LIFDI): $[\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_2]^+$ berechnet: 656.1678 m/z; gefunden: 656.1666 m/z.

Synthese von **6f**

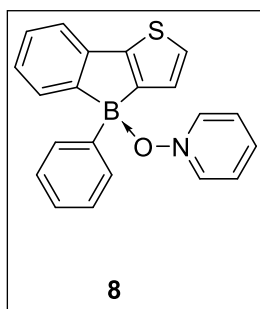
In einem Young-NMR-Rohr wurde Annulen **3** (30 mg, 60.9 μmol , 1.0 Äq.) mit einer Lösung aus Azido-4-nitrobenzol (13.1 mg, 60.9 μmol , 1.0 Äq.) in Benzol (600 μL) versetzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Feststoff mit Hexan gewaschen. Das Produkt **6f** (27.3 mg, 39.2 μmol) konnte als orangener in einer Ausbeute von 64 % erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 298 K, C_6D_6) $\delta(\text{ppm}) = 7.99$ (dd, $^3J = 9.2$ Hz, $^4J = 5.1$ Hz, 1H, *H-Ar*), 7.68–7.63 (-, 4H, *H-Ar*), 7.55 (ddd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, $^5J = 0.7$ Hz, 1H, *H-Ar*), 7.53–7.50 (m, 2H, *H-Ar*), 7.36–7.32 (m, 2H, *H-Ar*), 7.26–7.17 (-, 6H, *H-Ar*), 7.13–7.09 (m, 2H, *H-Ar*), 7.06–7.02 (-, 2H, *H-Ar*), 6.76 (dd, $^3J = 9.04$, $4J = 3.0$ Hz, 1H, *H-Ar*), 6.67 (d, $^3J = 5.4$ Hz, 1H, *S-CH*), 6.40 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 1H, *S-CH-CH*), 6.05 (ddd, $^3J = 9.3$ Hz, $^4J = 6.8$ Hz, $^5J = 2.7$ Hz, 1H, *H-Ar*), 5.34 (d, $^3J = 6.1$ Hz, 1H, *S-CH*), 4.55 (d, $^3J = 6.2$ Hz, 1H, *S-CH-CH*).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, 298 K, C_6D_6) $\delta(\text{ppm}) = 54, 9.0$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 298 K, C_6D_6) $\delta(\text{ppm}) = 162.7$ (Cq), 160.7 (Cq), 158.6 (2 x Cq), 147.3 (B-Cq), 145.0 (B-Cq), 143.4 (2 x Cq), 139.0 (Cq), 139.2 (Cq), 139.1 (Cq), 138.2 (2 x CH), 135.5 (CH), 134.7 (Cq), 134.6 (Cq), 132.6 (2x CH), 132.5 (CH), 132.4 (CH), 130.8 (CH), 130.0 (CH), 129.8 (CH), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 128.9 (CH), 128.7 (CH), 128.36 (2 x CH), 127.9 (CH), 127.8 (CH), 127.7 (CH), 127.3 (CH), 127.29 (CH), 127.2 (CH), 123.5 (CH), 121.5 (CH), 119.0 (CH), 118.8 (CH), 77.7 (Cq).

HRMS (LIFDI): $[\text{C}_{39}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{N}_3\text{S}_2\text{F}_4]^+$ berechnet: 697.1607 m/z; gefunden: 697.1606 m/z.

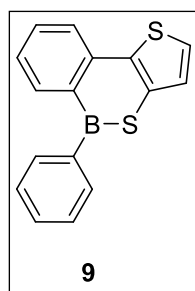
Synthese von **8**

In einem Young-NMR-Rohr wurde Annulen **3** (30 mg, 60.9 μmol , 1.0 Äq.) mit Pyridin-N-Oxid (11.59 mg, 121.9 μmol , 2.0 Äq.) in Benzol (600 μL) gelöst. Nach Kristallisation aus Benzol, wurde die überstehende Lösung abgenommen und der verbleibende Feststoff 3 Mal mit Hexan (0.5 mL) gewaschen. Verbindung **8** (14.6 mg, 42.8 μmol) konnte als farbloser Feststoff in 70% Ausbeute isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) $\delta(\text{ppm}) = 8.26$ (m, 2H, Ar-*H*), 7.70 (m, 3H, Ar-*H*), 7.51 (m, 1H, Ar-*H*), 7.25 (m, 6H, Ar-*H*), 7.09 (m, 4H, Ar-*H*).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) $\delta(\text{ppm}) = 7.5..$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) $\delta(\text{ppm}) = 152.9$ (Cq), 145.6(Cq), 142.2 (Ar-CH), 138.5 (Ar-CH), 133.0 (Ar-CH), 130.8 (Ar-CH), 129.2 (Ar-CH), 127.6, (Ar-CH) 127.2 (Ar-CH), 126.2 (Ar-CH), 126.1 (Ar-CH), 125.8 (Ar-CH), 125.3 (Ar-CH), 118.4 (Ar-CH).

Synthese von **9**

In einem Young-NMR-Rohr wurde Annulen **3** (30 mg, 60.9 μmol , 1.0 Äq.) mit S_8 (31.26 mg, 121.88 μmol , 2.0 Äq.) in Benzol (600 μL) suspendiert. Nach zwei Tagen unter UV-Bestrahlung wurde filtriert und die verbleibende Lösung mit Kupfer suspendiert und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde erneut filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Verbindung **9** (23.4 mg, 81.1 μmol) konnte als farbloser Feststoff in 69% Ausbeute isoliert werden.

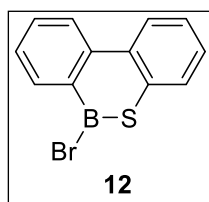
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6) $\delta(\text{ppm}) = 8.23$ (m, 1H, Ar-*H*), 7.98 (m, 1H, Ar-*H*), 7.72 (m, 2H, Ar-*H*) 7.30 (m, 4H, Ar-*H*), 7.12 (m, 1H, Ar-*H*), 6.95 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, Ar-*H*), 6.82 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, Ar-*H*).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, 298 K, C_6D_6) $\delta(\text{ppm}) = 57.0$.

$^{13}\text{C}\{1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 298 K, C_6D_6) δ (ppm) = 139.1 (Cq), 137.2 (Ar-CH), 137.0 (Cq), 133.7 (Ar-CH), 133.24 (Ar-CH), 140.1 (Ar-CH), 129.4 (Ar-CH), 129.2 (Ar-CH), 128.3 (Ar-CH), 126.5 (Ar-CH), 125.4 (Ar-CH), 124.9 (Ar-CH).

HRMS (LIFDI): $[\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{B}_1\text{S}_2]^+$ berechnet: 278.0390 m/z; gefunden: 278.0386 m/z.

Synthese von 12



In einem Young-NMR-Rohr wurde Borafluoren **10** (50.0 mg, 0.21 mmol, 1.00 Äq.) mit S_8 (52.8 mg, 0.21 mmol, 1.00 Äq.) in Benzol (600 μL) suspendiert. Nach vier Tagen unter UV-Bestrahlung wurde filtriert und die verbleibende Lösung mit Kupfer suspendiert und 1h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde erneut filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Verbindung **12** (37.6 mg, 137 μmol) konnte als farbloser Feststoff in 66% Ausbeute isoliert werden.

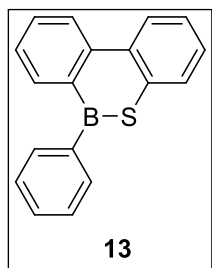
^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 8.52 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, ArH), 7.97 (m, 2H, ArH), 7.30 – 7.35 (m, 2H, ArH), 7.18 (m, 1H, ArH), 7.05 (m, 1H, ArH), 6.93 (m, 1H, ArH).

^{11}B -NMR (128 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 54.0 (s).

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 140.33 (s, Cq, CB) 132.42, 132.38 (x2) (s, Cq); 136.76, 134.16, 130.88, 127.95, 127.35 (x2), 126.89, 125.09 (s, CH, C_{12}H_8).

HRMS (LIFDI): $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{B}_1\text{Br}_1]^+$ berechnet: 273.9618 m/z; gefunden: 273.961 m/z.

Synthese von 13



In einem Schlenkrohr wurde Borafluoren **11** (100 mg, 0.42 mmol, 1.00 Äq.) mit (107 mg, 0.42 mmol, 1.00 Äq.) in Benzol (600 μL) suspendiert. Nach vier Tagen unter UV-Bestrahlung, wurde filtriert und die verbleibende Lösung mit Kupfer suspendiert und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde erneut filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Verbindung **13** (89 mg, 327 μmol) konnte als farbloser Feststoff in 78% Ausbeute isoliert werden.

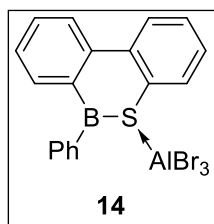
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 8.25 (m, 3H, Ar-*H*), 7.73 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, Ar-*H*), 7.65 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, Ph-*H*), 7.43 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, Ar-*H*), 7.27 (m, 3H, Ph-*H*), 7.20 (m, 2H, Ar-*H*), 7.05 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, Ar-*H*).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 58.1.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 140.6 (C_q), 137.2 (Ar-*C*), 133.5 (2x) (Ph-*C*), 132.9 (Ar-*C*), 132.8 (C_q), 132.4 (C_q), 131.5 (Ar-*C*), 129.4 (Ar-*C*), 128.4 (3x) (Ph-*C*), 127.5 (Ar-*C*), 127.2 (Ar-*C*), 126.8 (Ar-*C*), 126.4 (Ar-*C*), 125.0 (Ar-*C*), Ph- C_q nicht detektiert.

HRMS (LIFDI): $[\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{BS}]^+$ berechnet: 272.0826 m/z; gefunden: 272.0821 m/z.

Synthese von 14



In einem Young-NMR-Rohr wurde B,S-Phenantren **12** (30 mg, 0.110 mmol, 1.00 Äq.) mit AlBr_3 (29.4 mg, 0.110 mmol, 1.00 Äq.) in Benzol (600 μL) gelöst. Nach Überschichten der Reaktionslösung mit Hexan, kristallisierte Verbindung **14** (42 mg, 78 μmol) als farbloser Feststoff in 70% Ausbeute.

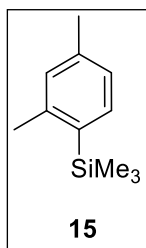
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 8.25 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Ar-*H*), 8.27 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.15$ Hz, Ar-*H*), 7.73 (m, 2H, Ar-*H*), 7.76 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, Ar-*H*), 7.41 (m, 1H, Ar-*H*), 7.28 (m, 3H, Ar-*H*), 7.19 (m, 3H, Ar-*H*), 7.15 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, Ar-*H*).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 58.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.7 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 140.7 (C_q), 140.6 (C_q), 137.4 (Ar-*CH*), 133.9 (Ar-*CH*), 133.3 (Ar-*CH*), 133.2 (Ar-*CH*), 133.1 (C_q), 133.0 (C_q), 131.8 (Ar-*CH*), 130.8 (C_q), 129.9 (Ar-*CH*), 127.3 (Ar-*CH*), 127.3 (Ar-*CH*), 127.2 (Ar-*CH*), 126.5 (Ar-*CH*), 126.4 (Ar-*CH*), 125.1 (Ar-*CH*).

$^{27}\text{Al-NMR}$ (104.4 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 80.

Synthese von 15



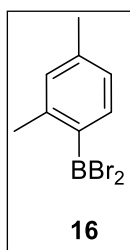
4-Brom-*m*-Xylol (2.20 mL, 2.99 g, 16.2 mmol, 1.00 Äq.) wurde in 100 mL Diethylether gelöst. Anschließend wurde *n*BuLi (6.47 mL, 2.5 M in Hexan, 16.2 mmol, 1.00 Äq.) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Isopropanol/ N_2 Kältebad) langsam zugetropft und 30 Minuten gerührt. Trimethylchlorsilan (4.12 mL, 3.52 g, 32.4 mmol, 2.00 Äq.) wurde schnell zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde unter

Rühren aufgetaut. Nach Zugabe einer gesättigten Ammoniumchloridlösung (50 mL), wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Zum Schluss wurde das Öl unter vermindertem Druck umkondensiert. Das Silan **15** wurde als farbloses Öl erhalten. Diese wurde dann ohne weitere Aufreinigung komplett zum Dibromboran **16** umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.36 (m, 1H, ArH), 7.00 (m, 2H, ArH), 2.43 (s, 3H, CH_3), 2.31 (s, 3H, CH_3), 0.31 (s, 9H, CH_3).

Die angegebenen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[181]

Synthese von 16

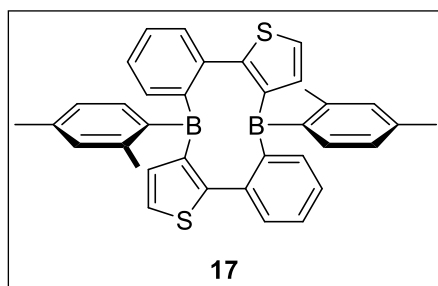


Silan **15** (0.60 mL, 516 mg, 2.89 mmol, 1.00 Äq.) wurde in einem Schlenkrohr vorgelegt. BBr_3 (0.30 mL, 792 mg, 3.16 mmol, 1.09 Äq.) wurde langsam bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Eisbad) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 90 Minuten auf $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Zum Schluss wurde das Rohprodukt unter vermindertem Druck umkondensiert. Dibromboran **6** wurde als gelbliche Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 87% (700 mg, 2.54 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.6 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 7.87 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{ Hz}$, ArH), 6.73 (m, 1H, ArH), 6.63 (m, 1H, ArH), 2.42 (s, 3H, CH_3), 1.92 (s, 3H, CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 57.2 (s).

Synthese von 17



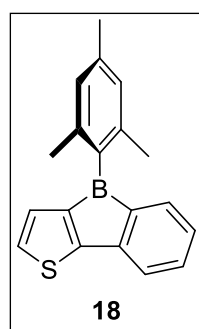
Benzothiophenstannoll **2** (300 mg, 977 μmol , 1.00 Äq.) und Dibromboran **16** (270 mg, 977 μmol , 1.00 Äq.) jeweils in 5 mL Toluol gelöst. Die Boranlösung wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (Isopropanol/ N_2 Kältebad) langsam zur Stannollösung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren über Nacht aufgetaut. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der verbliebene Feststoff dreimal mit Hexan gewaschen. Diboramakrocyclus **17** konnte als farbloser Feststoff mit 37% Ausbeute (100 mg, 182 μmol) isoliert werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 62.6 (s).

Elementaranalyse: Berechnet: C: 78.85%, H: 5.51%, S: 11.69%; Gefunden: C: 77.69%, H: 5.44%, S: 11.56%.

HRMS (LIFDI, m/z): $[\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{S}_2]^+$ berechnet: 548.2970, gefunden: 548.1966; $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BS}]^+$ berechnet: 274.0982, gefunden: 274.0979.

Synthese von 18



Benzothiophenstannoll **2** (500 mg, 1.63 mmol, 1.0 Äq.) und Mesityldibromboran (270 mg, 977 μmol , 1.0 Äq.) in 10 mL Toluol gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren 72 h bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile der roten Lösung wurden im Vakuum entfernt und der verbliebene Feststoff aus Hexan bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert. Borol **18** konnte als roter Feststoff mit 42% Ausbeute (197 mg, 684 μmol) isoliert werden.

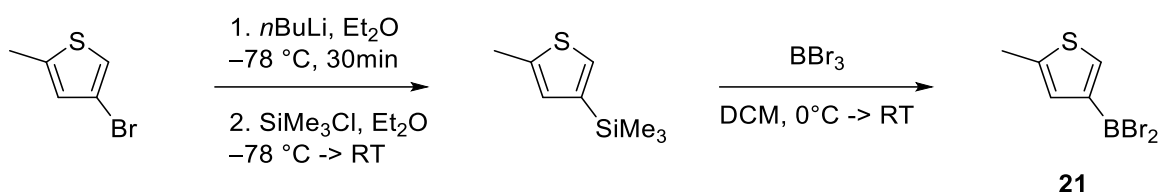
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 7.05-7.03 (m, 1H, thio-CH), 6.80 (m, 2H, Mes-CH), 6.78-6.76 (m, 2H, ArH), 6.70-6.63 (m, 2H, ArH), 6.55 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.7\text{ Hz}$, ArH), 2.22 (s, 6H, Mes- CH_3), 2.20 (s, 3H, Mes- CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 68 (br, s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.7 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 169.7 (Ar- C_q), 147.45 (Ar- C_q), 138.9 (Mes- C_q), 138.5 (Mes- C_q), 134.3 (thio-CH), 134.0 (Ar-CH), 130.3 (Ar-CH), 128.6 (Ar-CH), 127.9 (Ar-CH), 127.6 (thio-CH), 119.1 (Ar-CH), 22.6 (Mes- CH_3), 21.3 (Mes- CH_3). Die Quartären Kohlenstoffe am Boratom wurden nicht detektiert.

HRMS (LIFDI): $[\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{BS}]^+$ berechnet: 288.1133 m/z; gefunden: 288.1133 m/z.

Synthese von 21



In einem Schlenkrohr wurde 4-Brom-2-methylthiophen (1.00 mL, 1.58 g, 8.92 mmol, 1.00 äq.) in 100 mL Diethylether gelöst. Anschließend wurde *n*BuLi in Hexan (3.57 mL, 2.50 M, 8.92 mmol, 1.00 äq.) bei -78°C (Isopropanol/ N_2 Kältebad) langsam zugegeben und für 30 Minuten gerührt. Trimethylchlorsilan (2.27 mL, 1.94 g, 17.9 mmol, 2.00 eq.) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren aufgetaut. Eine gesättigte Ammoniumchloridlösung wurde zugegeben, woraufhin die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das zurückgebliebene Öl wurde bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert (Siedepunkt: 54°C ; Druck: 3.1 mbar). 4-Trimethylsilan-2-methylthiophen konnte als gelbliche Flüssigkeit isoliert werden. Diese wurde dann ohne weitere Aufreinigung komplett zum Dibromboran **21** umgesetzt.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 7.00 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, ThioH), 6.71 (m, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, ThioH), 2.22 (d, 3H, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, CH_3), 0.20 (s, 9H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 141.68 (C_q , ThioC), 140.37 (C_q , ThioC), 130.10 (ThioCH), 130.03 (ThioCH), 14.62 (CH_3), -0.55 (CH_3).

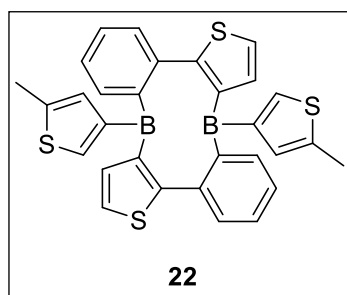
In einem Schlenkrohr wurde 4-Trimethylsilan-2-methylthiophen (1.44 g, 8.43 mmol, 1.00 äq.) in 5 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde BBr_3 (1.60 mL, 4.22 g, 16.9 mmol, 2.00 äq.) in 5 mL Dichlormethan bei 0°C (Eisbad) langsam zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Anschließend wurde das Rohprodukt umkondensiert. Dibromboran **5** konnte als gelbe Flüssigkeit ausgehend von 4-Brom-2-methylthiophen über zwei Schritte mit 65% Ausbeute (1.47 g, 5.49 mmol) isoliert werden.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 7.82 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, ThioH), 7.08 (m, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1H, ThioH), 1.91 (d, 3H, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, CH₃).

¹¹B-NMR (128.5 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 49.6 (s).

Synthese von **22**



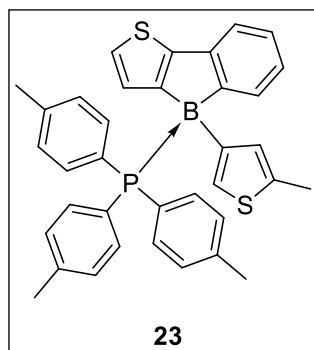
In einem Schlenkrohr wurde Stannol **2** (994 mg, 3.71 mmol, 1.00 eq.) in 5 mL Toluol vorgelegt. Boran **21** (994 mg, 3.71 mmol, 1.00 eq.) wurde ebenfalls in 5 mL gelöst und Tropfenweise bei -78 °C zur Stannollösung gegeben. Die Mischung wurde über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde drei Mal mit je 10 mL Hexan gewaschen. Dieboramakrocyclus **22** konnte in 63% (623 mg, 1.17 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff isoliert werden.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 7.50 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, ArH), 7.25 (d, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, ThioH), 7.24 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, ThioH), 6.96 (dt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, ArH), 6.89 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, ArH), 6.79 (m, 2H, ArH), 6.75 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, ThioH), 6.72 (s, 2H, ThioH), 2.07 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, CH₃).

¹¹B-NMR (128.5 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 58.5 (s).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 162.29 (Cq, ThioC), 150.90 (Cq, ArC), 149.49 (Cq, ThioC), 147.05 (Cq, ThioC), 140.47 (ThioCH), 139.66 (Cq, ArC), 138.36 (Cq, ThioC), 136.70 (ThioCH), 133.04 (ThioCH), 130.89 (ArCH), 128.64 (ArCH), 126.75 (ArCH), 124.03 (ThioCH), 14.59 (CH₃).

Elementaranalyse: berechnet. C: 71.36%, H: 4.54%, S: 24.09%; gefunden: C: 66.63%, H: 4.19%, S: 23.33%.

Synthese von **23**

In einem Schlenkrohr wurden **22** (50.0 mg, 93.9 μmol , 1.00 eq.) und $\text{P}(\text{O}t\text{ol})_3$ (57.2 mg, 188 μmol , 2.00 eq.) vorgelegt und anschließend in 5 mL Benzol gelöst. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der zurückgebliebene Feststoff wurde dreimal mit je 5 mL Hexan gewaschen. Das Phosphanaddukt **23** konnte als farbloser Feststoff mit 59% Ausbeute (63.0 mg, 110 μmol) isoliert werden.

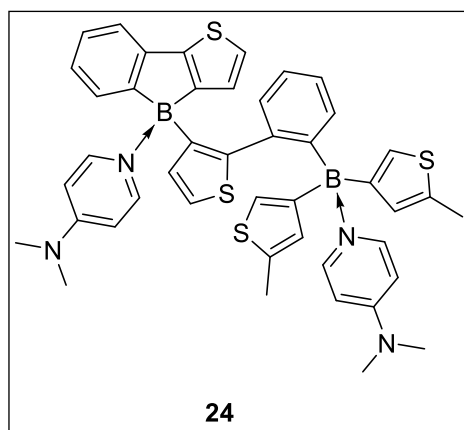
$^1\text{H-NMR}$ (400.6 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 7.84 (m, 1H, ThioH), 7.70 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, ThioH), 7.56 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, ThioH), 7.30 (m, 6H, TolH), 7.20 (m, 1H, ArH), 7.19 (s, 1H, ArH), 7.12 (s, 1H, ArH), 7.09 (m, 1H, ArH3), 6.89 (s, 1H, ThioH), 6.78 (m, 6H, TolH), 2.25 (s, 3H, CH_3), 1.90 (m, 9H, CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = -11.5 (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.2 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 5.6 (s).

Elementaranalyse: berechnet: C: 75.78%, H: 5.65%, S: 11.24%; gefunden: C: 74.41%, H: 5.56%, S: 11.56%.

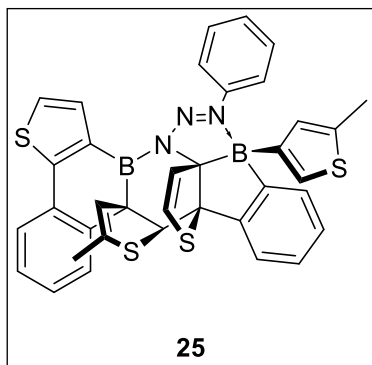
HRMS (LIFDI, m/z): $[\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{BSP}]^+$ berechnet: 570.1771; gefunden: 570.1769.

Synthese von **24**

In einem *J.*-Young-NMR-Röhrchen wurden das methylthionylstabilisierte Dibora[10]annulen **8** (25.0 mg, 47.0 μmol , 1.00 äq.) und DMAP (11.5 mg, 93.9 μmol , 2.00 äq.) vorgelegt und in 0.6 mL Benzol gelöst. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der verbliebene Feststoff dreimal mit Hexan gewaschen. Aus dem DMAP-Addukt **24** wurden farblose Kristalle für Röntgenstrukturanalyse gewonnen.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = -1.6 (s).

Synthese von 25



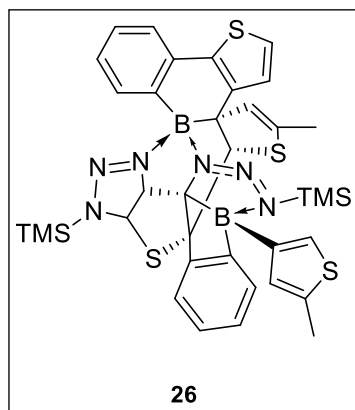
In einem Schlenkrohr wurde Annulen **22** (50.0 mg, 93.9 μmol , 1.00 eq.) mit einer Lösung aus Phenylazid (11.2 mg, 93.9 μmol , 1.00 eq.) in Toluol (10 mL) versetzt. Ein roter Feststoff kristallisierte aus der Reaktionslösung und wurde dreimal mit Hexan gewaschen. Das Produkt **25** (40 mg, 60.1 μmol) konnte in Form von roten Kristallen in einer Ausbeute von 64% erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): δ (ppm) = 8.42 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, ArH), 7.94 (m, 2H, ArH), 7.80 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, ArH), 7.54 (m, 1H, ArH), 7.51 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, ArH), 7.16 (m, 6H, ArH), 7.05 (m, 2H, ArH), 6.93 (m, 2H, ArH), 6.77 (m, 1H, ArH), 5.97 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, ThioH), 5.92 (s, 1H, ThioH), 5.76 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, ThioH), 4.96 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $\text{C}_{\text{tert}}\text{H}$), 2.34 (d, 3H, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, CH_3), 1.77 (d, 3H, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): δ (ppm) = 42.5 (br), 6.9 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): 159.0 (ArC_q), 150.7 (ArC_qB), 149.2 (ArC_q), 148.5 (ArC_qB), 147.5 (ArC_q), 145.5 (ArC_qB), 144.7 (ArC_q), 140.8 (ArC_q), 136.8 (ArC_q), 133.6 (ArCH), 131.9 (ArCH), 129.9 (ArCH), 127.8 (ArCH), 127.7 (ArCH), 127.6 (ArCH), 126.8 (ArCH), 125.3 (ArCH), 125.3 (ArCH), 123.9 (ArCH), 123.1 (ArCH), 122.4 (ArCH), 122.9 (ArCH), 121.9 (ArCH), 114.4 (ArCH), 85.5 (BC_q), 78.3 (C_q), 64.9 (CH), 53.5 (BC_q), 16.0 (CH_3), 15.1 (CH_3).

HRMS (LIFDI): $[\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{N}_3\text{S}_4]^+$ berechnet: 651.1268 m/z; gefunden: 651.1254 m/z

Synthese von **26**

In einem Schlenkrohr wurde Annulen **22** (50.0 mg, 93.9 μmol , 1.00 eq.) in Toluol (10 mL) gelöst und mit einem Überschuss an Me_3SiN_3 versetzt. Nach 10 min rühren wurden alle flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff drei Mal mit je 5 mL Hexan gewaschen. Das Produkt **26** (55 mg, 72.1 μmol) konnte als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 77% erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 8.03 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, ArH), 7.96 (m, 1H, ArH), 7.78 (m, 1H, ArH), 7.67 (m, 1H, ArH), 7.49 (m, 1H, ArH), 7.29 (m, 1H, ArH), 7.25 (m, 1H, ArH), 7.21 (m, 1H, ArH), 6.92 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, ArH), 6.81 (m, 1H, ArH), 6.73 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, ArH), 5.29 (m, 1H, ArH), 4.90 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, CH), 4.77 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CH), 4.52 (s, 1H, CH), 2.31 (d, 3H, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, CH_3), 1.67 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, CH_3), -0.1 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -0.2 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

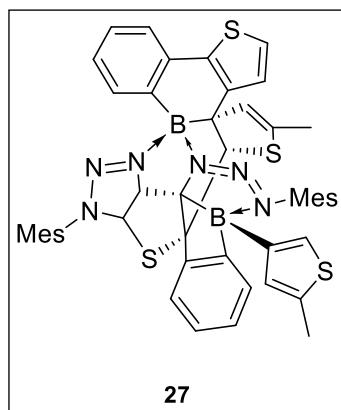
$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.4 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.7 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 158.63 (ArC_q), 151.4 (ArC_qB), 144.1 (ArC_q), 139.4 (ArC_q), 138.8 (ArC_q), 137.1 (ArC_q), 134.7 (ArC_qB), 134.2 (ArC_q), 132.8 (ArCH), 132.7 (ArCH), 131.3 (ArCH), 129.6 (ArCH), 128.6 (ArCH), 128.5 (ArCH), 126.9 (ArCH), 126.5 (ArCH), 125.0 (ArCH), 123.8 (ArCH), 123.7 (ArCH), 123.6 (ArCH), 88.4 (C_q), 84.5 (CH), 83.0 (BC_q), 72.7 (CH), 68.5 (CH), 60.1 (BC_q), 16.9 (CH_3), 15.2 (CH_3), 0.1 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -1.2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 20.8 (s), 15.2 (s)

HRMS (LIFDI) [$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{S}_4\text{N}_6\text{Si}_2$] $^+$: berechnet: 762.1930 m/z; gefunden: 762.1903 m/z

Synthese von 27a/b



In einem Schlenkrohr wurde Annulen **22** (50.0 mg, 93.9 μmol , 1.00 eq.) in Benzol (10 mL) gelöst und mit Mesitylazid (20.2 mg, 125 μmol , 2.22 eq.) versetzt. Nach 10 min rühren wurden alle flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff drei Mal mit je 5 mL Hexan gewaschen. Das Produkt **27a/b** (36 mg, 42.1 μmol) konnte als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 75% erhalten werden.

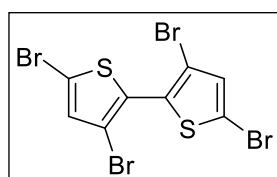
$^1\text{H-NMR}$ (400.6 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.81 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, ArH), 7.51 (m, 1H, ArH), 7.45 (m, 1H, ArH), 7.37 (m, 1H, ArH), 7.28 (m, 1H, ArH), 7.20 (m, 6H, ArH), 7.04 (m, 1H, ArH), 6.72 (s, 2H, ArH), 6.61 (m, 1H, ArH), 6.53 (m, 1H, ArH), 5.67 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH), 5.58 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH), 5.41 (m, 1H, CH), 4.62 (s, 1H, CH), 2.68 (m, 6H, CH_3), 2.66 (m, 3H, CH_3), 2.59 (s, 3H, CH_3), 2.46 (m, 3H, CH_3), 2.15 (m, 3H, CH_3), 1.78 (m, 6H, CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.6 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 156.3 (ArC_q), 143.6 (ArC_q), 141.1 (ArC_q), 138.5 (ArC_q), 138.0 (ArC_q), 138.0 (ArC_q), 137.6 (ArC_q), 136.8 (ArC_q), 135.5 (ArC_q), 135.4 (ArC_q), 133.5 (ArC_q), 132.3 (ArCH), 131.9 (ArCH), 130.3 (ArCH), 130.0 (ArCH), 129.3 (ArCH), 129.2 (ArCH), 128.0 (ArCH), 127.7 (ArCH), 127.7 (ArCH), 126.6 (ArCH), 125.8 (ArCH), 123.5 (ArCH), 123.4 (ArCH), 123.3 (ArCH), 122.8 (ArCH), 88.4 (C_q), 85.3 (CH), 76.5 (CH), 68.1 (CH), 21.2 (CH_3), 21.0 (CH_3), 19.2 (CH_3), 19.0 (CH_3), 17.2 (CH_3), 15.2 (CH_3)

HRMS (LIFDI) [$\text{C}_{48}\text{H}_{43}\text{B}_2\text{S}_4\text{N}_6$]⁺ : berechnet: 854.2691 m/z; gefunden: 854.2673 m/z.

Synthese von 29

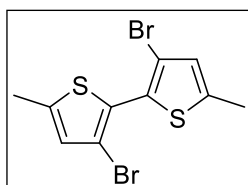


Brom (19.7 g, 123 mmol) in Chloroform (120 mL) wurde über 40 min mit einem Tropftrichter zu einer eisgekühlten Lösung von 2,2'-Bithiophen (10 g, 60.2 mmol) in Eisessig (200 mL) und Chloroform (150 mL) gegeben. Zu dem entstandenen Gemisch wurde eine zweite Portion Bromlösung (19.7 g, 123 mmol in 120 mL Chloroform) über 1 h bei Raumtemperatur

zugegeben und gerührt. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach abkühlen wurde die Reaktionslösung in 1 L Methanol gegeben und 2 Stunden bis zu vollständigen Fällung ruhen gelassen. Der farblose kristalline Feststoff wurde über eine filternutsche abgetrennt und mittels Rotationsverdampfer vollständig getrocknet. **28** (25 g, 52.9 mmol) wurde als farbloser kristalliner Feststoff in 86 % Ausbeute isoliert.

Die gemessenen NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[182]

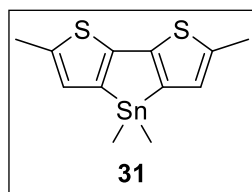
Synthese von **30**



Verbindung **29** (3 g, 6.2 mmol) wurde in 150 mL THF gelöst und bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde *n*BuLi (1.6M in Hexan, 7.8 mL, 12.4 mmol) langsam zugetropft. Anschließend wurde 15 min bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und Methyljodid (1.0 mL, 16.2 mmol) schnell zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren über Nacht aufgetaut. Zum Reaktionsgemisch wurde 20 mL destilliertes Wasser gegeben und anschließend drei Mal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und alle flüchtige Bestandteile entfernt. **30** (1.1 g, 3.12 mmol) konnte als farbloser Feststoff in 50% Ausbeute isoliert werden.

Die gemessenen NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[183]

Synthese von **31**

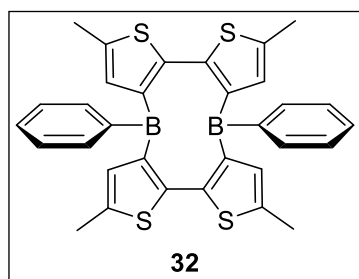


Das Dithiophen **30** (2.00 g, 5.68 mmol, 1.0 Äq.) wurde in einem Schlenkkolben in 80 mL Diethylether gelöst. Nach dem Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde *n*BuLi (4.66 mL, 11.65 mmol, 2.5 M in Hexan, 2.05 Äq.) unter ständigem Rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Im nächsten Schritt wurde Me_2SnCl_2 (1.25 g, 5.69 mmol, 1.00 Äq.) als Lösung in Diethylether (30 mL) über 15 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren über Nacht aufgetaut. Am nächsten Tag wurden alle flüchtigen Bestandteile unter verminderten Druck entfernt. Der Feststoff wurde in 50 mL Hexan gelöst und über Celite filtriert. Im Anschluss wurde der Rückstand noch zweimal mit 10 mL Hexan extrahiert. Im

letzten Schritt wurden alle flüchtigen Bestandteile unter verminderten Druck entfernt und das Stannol **13** (1.40 g, 4.10 mmol) als brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 72% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta(\text{ppm}) = 6.42\text{-}6.39$ (m, 2H, H2), 2.02 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 6H, H3), 0.08 (s, $^2J_{\text{SnH}} = 30$ Hz, 6H, H1).

Synthese von **32**



In einem Schlenkrohr wurde das Stannol **31** (0.53 g, 1.57 mmol, 1.0 Äq.) vorgelegt und in Toluol (30 mL) gelöst. Zu der Lösung wurde bei -78 °C innerhalb von 30 min eine Lösung aus Dibromophenylboran (0.39 g, 1.57 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (500 mL) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 3 h aufgetaut und das Lösungsmittel unter vermindertem

Druck entfernt. Der Feststoff wurde mit Hexan (3x50 mL) gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Verbindung **32** (217 mg, 0.48 mmol) wurde als roter Feststoff mit einer Ausbeute von 31% erhalten.

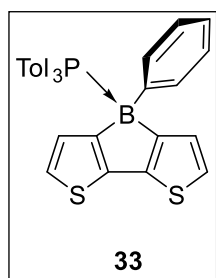
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 7.58 (m, 4H, PhH), 7.10 (m, 6H, PhH), 6.46 (s, 4H, ThioH), 1.97 (s, 12H, CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 66 (br.).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 151.3 (ArC_q), 141.6 (ArC_q), 139.6 (ArCH), 139.5 (ArC_q), 132.7 (ArCH), 132.5 (ThioCH), 127.4 (ArCH), 14.8 (CH_3).

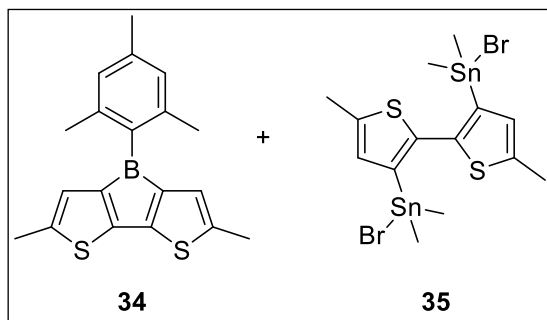
Die quartären Kohlenstoffatome, die mit dem Borzentrum verbunden sind, wurden aufgrund der Verbreiterung nicht erkannt.

HRMS (LIFDI) [$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{S}_4$] $^+$: berechnet: 560.1098 m/z; gefunden: 560.1091 m/z.

Synthese von **33**

In einem Young-NMR-Rohr wurde Macrocyclus **32** (20 mg, 35.59 μmol , 2.0 Äq.) und PTol_3 (21.72 mg, 71.27 μmol , 1.0 Äq.) in 0.6 mL Benzol gelöst und 1 Woche bei 80 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter verminderten Druck entfernt. Im Anschluss wurde der farblose Feststoff zweimal mit 1.5 mL Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen unter verminderten Druck wurde **33** als farbloser Feststoff erhalten.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, 298 K, C_6D_6) $\delta(\text{ppm}) = -10$.

Synthese von **34/35**

Stannol **31** (500 mg, 1.47 mmol, 1 Äq.) wurde in einem Schlenkkolben in 15 mL Benzol gelöst. Bei 0 °C wurde MesBBr_2 (425 mg, 1.47 mmol, 1 Äq.) als Lösung in Benzol (15 mL) langsam zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung 3 h lang auf 60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf

Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile der tiefblauen Lösung unter verminderten Druck entfernt. Der Feststoff wurde in 10 mL Hexan gelöst und in einen anderen Schlenkkolben filtriert. Im letzten Schritt wurden Lösungsmittel und Me_2SnBr_2 unter verminderten Druck bei 60 °C entfernt. Als Produkte wurden der blaue Feststoff **33** und das farblose Nebenprodukt **34** erhalten.

Verbindung **33**

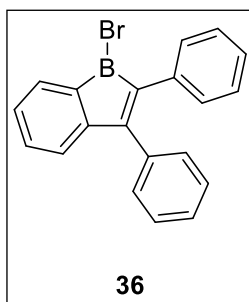
$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, 298 K, C_6D_6) $\delta(\text{ppm}) = 65$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta(\text{ppm}) = 6.79$ (q, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, ArH), 6.24 (q, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, ArH), 2.35 (s, 6H, CH_3), 2.17 (s, 3H, CH_3), 1.88 (d, 6H, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, CH_3).

HRMS (LIFDI) $[\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{BS}_2]^+$: berechnet 322.1016 m/z, gefunden 322.1010 m/z.

Verbindung **34**

¹H-NMR (400 MHz, 298 K, C₆D₆): δ(ppm) = 6.88 (q, 2H, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, ArH), 1.98 (d, 6H ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, CH₃), 0.53 ppm (s, 12H, SnCH₃).

Synthese von **36**

In einem Schlenkkolben wurde das Stannainden **XXXII** (1.00 g, 2.48 mmol, 1.0 Äq.) vorgelegt und in 100 mL Toluol gelöst. Im Anschluss wurde bei einer Temperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ BBr₃ (1.25 g, 5.00 mmol, 1M in Pentan, 2.0 Äq.) im Verlauf von 15 min zugetropft. Dabei trat eine sofortige Rotfärbung der Lösung auf. Bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Unter verminderten Druck wurde das

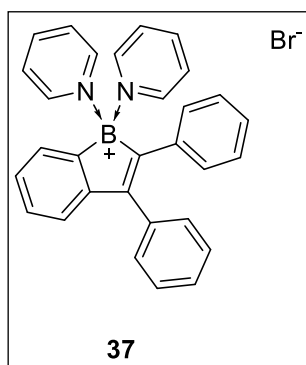
Lösungsmittel entfernt, und der Feststoff in 150 mL Hexan gelöst. Nach Filtrieren wurden alle flüchtigen Komponenten unter verminderten Druck entfernt. Dabei wurde Me₂SnBr₂ bei einer Temperatur von $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ sublimiert. Durch Gefriertrocknen in Benzol wurde das Borainden **36** (0.67 g, 1.94 mmol) als tiefroter Feststoff mit einer Ausbeute von 78% erhalten. Eine Verunreinigung von etwa 10% mit einer Cp-Spezies konnte nicht vom Produkt getrennt werden.

¹H-NMR (400 MHz, 298 K, C₆D₆): δ(ppm) = 7.32-7.28 (m, 1H, ArH), 7.17-7.14 (m, 2H, ArH), 7.09-6.92 (m, 8H, ArH), 6.82-6.75 (m, 2H, ArH), 6.59-6.57 (m, 1H, ArH).

¹¹B-NMR (128.5 MHz, 298 K, C₆D₆) δ(ppm) = 69.

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, 298 K, C₆D₆) δ(ppm) = 166.4 (C_q), 153.4 (C_q), 136.6 (C_q), 135.0 (C_q), 133.9 (CH), 132.2 (CH), 129.7 (CH), 129.2 (CH), 128.7 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 128.0 (C_q), 127.8 (C_q), 128.0 (CH), 126.7 (CH), 121.8 (CH).

HRMS (LIFDI): m/z berechnet für [C₂₀H₁₄BBr] 344.0366, gefunden 344.0361.

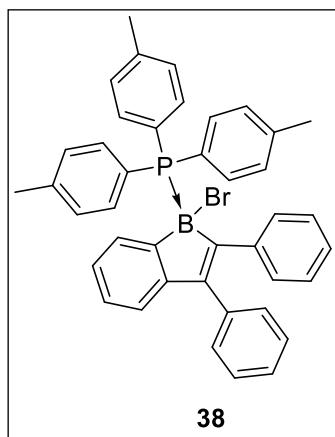
Synthese von **37**

In einem J-Young-NMR-Rohr wurde Borainden **36** (30 mg, 86.9 μmol , 1.0 Äq.) in 0.6 mL Benzol gelöst. Bei tropfenweise Zugabe von einem Überschuss Pyridin trat eine sofortige Entfärbung der Lösung auf. Alle flüchtigen Bestandteile wurde unter verminderten Druck entfernt und das Produkt wurde zuerst mit 1.5 mL Hexan, und danach mit 0.5 mL Benzol gewaschen. Nach dem Trocknen unter verminderten Druck wurde Verbindung **37** als farbloser Feststoff (23 mg, 43.5 μmol) in 62 % Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, 298 K, CD₂Cl₂): $\delta(\text{ppm}) = 8.92$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 4H, ArH), 8.43 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, ArH), 7.98 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, ArH), 7.68 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1H, ArH), 7.37-7.28 (m, 6H, ArH), 7.26-7.23 (m, 1H, ArH), 7.14-7.11 (m, 4H, ArH), 6.64-6.61 (m, 2H, ArH).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, 298 K, CD₂Cl₂) $\delta(\text{ppm}) = 7.5$.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 298 K, CD₂Cl₂) $\delta(\text{ppm}) = 154.9$ (C_q), 151.7 (C_q), 145.6 (CH), 144.2 (CH), 139.8 (C_q), 136.5 (C_q), 129.6 (CH), 129.5 (C_q), 129.4 (CH), 129.2 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 128.3 (C_q), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 126.4 (CH), 122.2 (CH).

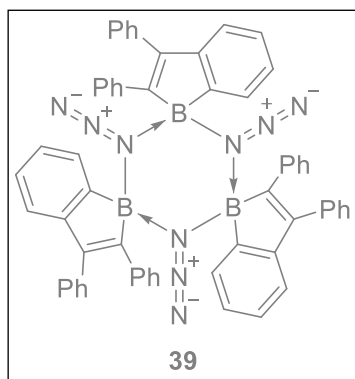
Synthese von **38**

In einem Young-NMR-Rohr wurde Borainden **36** (30 mg, 86.9 μmol , 1.0 Äq.) und PTol₃ (26.4 mg, 86.9 μmol , 1.0 Äq.) in 0.6 mL Benzol gelöst. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter verminderten Druck entfernt. Im Anschluss wurde der gelbe Feststoff zweimal mit 1.5 mL Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen unter verminderten Druck wurde **38** als farbloser Feststoff erhalten.

¹¹B-NMR (128.5 MHz, 298 K, C₆D₆): $\delta(\text{ppm}) = -5.3$.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.1 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta(\text{ppm}) = -8.3$.

Synthese von **39**



In einem Young NMR-Rohr wurde das Borainden **36** (30 mg, 86.9 μmol , 1.0 Äq.) in 0.6 mL Benzol gelöst. Es wurde ein Überschuss Me_3SiN_3 zugegeben, und die Reaktionsmischung 10 min lang geschüttelt. Dabei konnte eine Farbänderung von rot zu orange beobachtet werden. Im nächsten Schritt wurden alle flüchtigen Bestandteile unter verminderten Druck entfernt. Das Produkt wurde drei Mal mit je 0.5 mL Hexan gewaschen, und nach dem

Trocknen unter verminderten Druck der orange Feststoff **39** erhalten.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, 298 K, C_6D_6) $\delta(\text{ppm}) = 8.2$.

6.3 KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalyse

Daten	3	4	5a
CCDC-Nummer	CCDC-2126041		CCDC-2126039
Empirische Formel	C ₃₂ H ₂₂ B ₂ S ₂	C ₁₈ H ₁₆ BLiO _{0.50} S	C ₂₁ H ₁₆ BNS
molar Masse (g·mol ⁻¹)	492.23	290.12	325.22
Temperatur (K)	100.00(10)	175(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	CuKα1.54184	MoKα0.71073	MoKα, 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	P2 ₁	P2 ₁ /m	P2 ₁ /c
Abmessungen der Einheitszelle			
a (Å)	11.42010(10)	9.134(2)	8.800(5)
b (Å)	17.97960(10)	12.3165(13)	10.843(6)
c (Å)	12.12770(10)	13.833(5)	17.829(10)
α (°)	90	90	90
β (°)	90.1200(10)	103.738(15)	99.74(2)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	2490.16(3)	1511.7(6)	1676.7(15)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.313	1.275	1.288
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2.074	0.205	0.193
F(000)	1024	608	680
Beugungsbereich	2.457 to 77.330°	2.295 to 26.363°	2.207 to 25.342°
Gesammelte Reflexe	57553	140134	15397
Unabhängige Reflexe	10291	3237	3069
Minimale/Maximale Transmission	0.77997/1.00000	0.6949/0.7456	0.5792/0.7454
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	10291 / 650 / 1	3237 / 326 / 333	3069 / 317 / 276
Goodness-of-fit von F ²	1.022	1.187	1.271
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0305, wR ² = 0.0819	R ₁ = 0.0580, wR ² = 0.1357	R ₁ = 0.0691, wR ₂ = 0.1525
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0305, wR ² = 0.0819	R ₁ = 0.0599, wR ² = 0.1368	R ₁ = 0.0763, wR ₂ = 0.1551
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.457 / -0.245	0.943 / -0.397	0.267 / -0.257
Flack-Parameter	0.001(8)		

Daten	5b	6a	6b
CCDC-Nummer	CCDC-2126038	CCDC-2126043.	CCDC-2126044
Empirische Formel	C ₃₇ H ₃₂ BPS	C _{44.25} H _{33.51} B ₂ N ₃ S ₂	C ₄₁ H ₃₇ B ₂ N ₃ S ₂ Si
molar Masse(g·mol ⁻¹)	550.46	693.04	685.56
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα0.71073	MoKα0.71073	MoKα0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Raumgruppe	Cc	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Abmessungen der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	20.883(11)	10.278(3)	9.9421(17)
<i>b</i> (Å)	8.704(4)	12.065(3)	12.2520(14)
<i>c</i> (Å)	19.093(7)	16.702(4)	16.543(6)
α (°)	90	92.946(9)	100.740(8)
β (°)	123.59(3)	107.906(8)	90.513(15)
γ (°)	90	114.158(16)	112.603(13)
Volumen (Å ³)	2891(2)	1760.3(8)	1820.5(7)
<i>Z</i>	4	2	2
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.265	1.308	1.251
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.193	0.189	0.213
<i>F</i> (000)	1160	724	720
Beugungsbereich	2.325 to 26.928°	2.222 to 26.470°	2.004 to 25.346°
Gesammelte Reflexe	24459	26653	56825
Unabhängige Reflexe	6147	7225	6538
Minimale/Maximale Transmission	0.5184/0.7454	0.6452/0.7454	0.6164/0.7462
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	6147 / 465 / 278	7225 / 460 / 90	6538 / 445 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.048	1.024	1.037
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0526, wR ² = 0.1124	R ₁ = 0.0381, wR ² = 0.0890	R ₁ = 0.0348, wR ² = 0.0788
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0765, wR ² = 0.1255	R ₁ = 0.0504, wR ² = 0.0965	R ₁ = 0.0444, wR ² = 0.0833
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.368 / -0.531	0.333 / -0.329	0.294 / -0.296
Flack-Parameter	-0.03(7)		

Daten	6e	7	8
CCDC-Nummer	CCDC-2126045		
Empirische Formel	C ₃₈ H ₂₆ B ₂ N ₄ O ₂ S ₂	C ₃₉ H ₂₇ B ₂ Br ₂ N ₃ S ₂	C ₂₁ H ₁₆ BNOS
molar Masse(g·mol ⁻¹)	656.37	783.21	341.22
Temperatur (K)	100(2)	296(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα0.71073	MoKα, 0.71073	MoKα0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Abmessungen der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	13.299(3)	15.13(3)	10.411(3)
<i>b</i> (Å)	18.859(4)	22.78(4)	11.428(3)
<i>c</i> (Å)	13.574(3)	43.43(6)	14.150(6)
α (°)	90	89.98(5)	90
β (°)	112.808(10)	85.41(4)	93.83(3)
γ (°)	90	89.94(6)	90
Volumen (Å ³)	3138.2(12)	14916(42)	1679.8(9)
<i>Z</i>	4	2	4
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.389	2.301	1.349
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.213	9.779	0.201
<i>F</i> (000)	1360	9660	712
Beugungsbereich	1.953 to 25.350°	0.894 to 15.903°	2.293 to 26.758°
Gesammelte Reflexe	55262	14461	31868
Unabhängige Reflexe	5731	11622	3562
Minimale/Maximale Transmission	0.6075/0.7452	0.6209/0.7440	0.6968/0.7454
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	5731 / 433 / 0	11622 / 3781 / 624	3562 / 326 / 638
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.062	1.108	1.042
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0514, wR ² = 0.1197	R ₁ = 0.1077, wR ₂ = 0.2222	R ₁ = 0.0349, wR ² = 0.0818
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0875, wR ² = 0.1392	R ₁ = 0.2474, wR ₂ = 0.2975	R ₁ = 0.0450, wR ² = 0.0868
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.424 / -0.599	0.689 / -0.617	0.274 / -0.208
Flack-Parameter			

Daten	9	12	13
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₁₆ H ₁₁ BS ₂	C ₁₂ H ₈ BBrS	C ₁₈ H ₁₃ BS
molar Masse(g·mol ⁻¹)	278.18	274.96	272.15
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Orthorhombic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	4.017(2)	17.886(3)	9.1113(5)
<i>b</i> (Å)	12.263(6)	3.9846(15)	12.6257(6)
<i>c</i> (Å)	14.310(8)	14.775(4)	11.8249(6)
α (°)	112.075(16)	90	90
β (°)	97.391(14)	90	93.076(2)
γ (°)	94.293(10)	90	90
Volumen (Å ³)	641.9(6)	1053.0(5)	1358.34(12)
<i>Z</i>	2	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.439	1.734	1.331
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.393	4.057	0.222
<i>F</i> (000)	288	544	568
Beugungsbereich	1.558 to 25.026°	2.277 to 26.372°	2.238 to 26.369°
Gesammelte Reflexe	9648	8927	44401
Unabhängige Reflexe	2262	2092	2774
Minimale/Maximale Transmission	0.3886/0.7454	0.0977/0.1470	0.7079/0.7456
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	2262 / 172 / 0	2092 / 137 / 1	2774 / 181 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.044	1.133	1.055
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0666, wR ² = 0.1544	R ₁ = 0.0320, wR ² = 0.0781	R ₁ = 0.0315, wR ² = 0.0809
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1252, wR ² = 0.1994	R ₁ = 0.0335, wR ² = 0.0790	R ₁ = 0.0373, wR ² = 0.0868
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.500 / -0.548	0.465 / -0.353	0.373 / -0.250
Flack-Parameter			

Daten	14	17	18
CCDC-Nummer		CCDC-2126042	CCDC-2126040
Empirische Formel	$C_{18}H_{13}AlBB_3S$	$C_{36}H_{30}B_2S_2$	$C_{19}H_{17}BS$
molar Masse($g \cdot mol^{-1}$)	538.86	548.34	288.19
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	99(2)
Strahlung, λ (Å)	$MoK\alpha$ 0.71073	$MoK\alpha$ 0.71073	$MoK\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	$P2_1/c$	$C2/c$	$P2_1/c$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
a (Å)	7.257(3)	14.644(7)	13.289(6)
b (Å)	20.370(7)	11.056(4)	30.280(16)
c (Å)	13.030(5)	17.829(8)	7.763(5)
α (°)	90	90	90
β (°)	100.854(11)	94.90(2)	93.30(2)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	1891.7(12)	2876(2)	3119(3)
Z	4	4	8
Berechnete Dichte ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.892	1.266	1.228
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	6.551	0.210	0.197
$F(000)$	1040	1152	1216
Beugungsbereich	2.556 to 26.368°	2.293 to 26.777°	1.345 to 26.462°
Gesammelte Reflexe	34092	12973	28969
Unabhängige Reflexe	3851	3064	6429
Minimale/Maximale Transmission	0.1152/0.2576	0.5375/0.7454	0.6440/0.7454
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	3851 / 217 / 0	3064 / 183 / 0	6429 / 585 / 200
Goodness-of-fit von F^2	1.138	1.038	1.174
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0198$, $wR^2 = 0.0465$	$R_1 = 0.0585$, $wR^2 = 0.1294$	$R_1 = 0.0602$, $wR^2 = 0.1139$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0215$, $wR^2 = 0.0470$	$R_1 = 0.1042$, $wR^2 = 0.1490$	$R_1 = 0.0821$, $wR^2 = 0.1211$
Maximale/minimale Restelektronendichte ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.468 / -0.436	0.385 / -0.372	0.316 / -0.232
Flack-Parameter			

Daten	22	23	24
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	$C_{33}H_{25}B_2S_4$	$C_{42}H_{38}BPS_2$	$C_{29.50}H_{28.50}BN_2S_2$
molar Masse($g \cdot mol^{-1}$)	571.39	648.62	485.97
Temperatur (K)	100(2)	99(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	$MoK\alpha 0.71073$	$MoK\alpha 0.71073$	$MoK\alpha 0.71073$
Kristallsystem	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Raumgruppe	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
a (Å)	8.693(2)	12.640(3)	14.1241(18)
b (Å)	10.578(3)	13.499(6)	14.257(2)
c (Å)	15.948(4)	13.549(5)	14.771(5)
α (°)	81.769(7)	116.50(3)	75.579(15)
β (°)	85.275(9)	117.513(7)	63.278(10)
γ (°)	77.039(18)	91.565(13)	89.092(8)
Volumen (Å ³)	1412.5(6)	1753.9(12)	2557.0(11)
Z	2	2	4
Berechnete Dichte ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.343	1.228	1.262
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0.359	0.227	0.229
$F(000)$	594	684	1026
Beugungsbereich	1.292 to 26.372°	1.764 to 26.780°	1.484 to 26.767°
Gesammelte Reflexe	50531	33862	49704
Unabhängige Reflexe	5770	7481	10881
Minimale/Maximale Transmission	0.6528/0.7454	0.6434/0.7454	0.5941/0.7454
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	5770 / 354 / 0	7481 / 519 / 474	10881 / 627 / 125
Goodness-of-fit von F^2	1.040	1.035	0.997
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0475$, $wR^2 = 0.1183$	$R_1 = 0.0451$, $wR^2 = 0.1082$	$R_1 = 0.0564$, $wR^2 = 0.1467$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0655$, $wR^2 = 0.1298$	$R_1 = 0.0671$, $wR^2 = 0.1187$	$R_1 = 0.0739$, $wR^2 = 0.1586$
Maximale/minimale Restelektronendichte ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.891 / -0.510	0.680 / -0.365	0.968 / -0.531
Flack-Parameter			

Daten	25	26	27a/b
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	$C_{45}H_{36}B_2N_3S_4$	$C_{42}H_{46}B_2N_6S_4Si_2$	$C_{50}H_{48}B_2Cl_2N_6S_4$
molar Masse($g \cdot mol^{-1}$)	768.63	840.89	953.70
Temperatur (K)	100(2)	100.00(10)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	$Mo_{K\alpha}$, 0.71073	$Cu_{K\alpha}$, 1.54184	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Raumgruppe	$C2/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
a (Å)	31.867(4)	10.8732(3)	12.1760(19)
b (Å)	13.916(2)	13.5567(4)	13.738(2)
c (Å)	18.647(3)	15.8989(5)	14.658(3)
α (°)	90	69.717(3)	99.669(6)
β (°)	113.293(8)	73.158(3)	97.687(7)
γ (°)	90	79.728(2)	108.612(11)
Volumen (Å ³)	7595(2)	2096.03(12)	2244.1(7)
Z	8	2	2
Berechnete Dichte ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.344	1.332	1.411
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0.289	2.934	0.376
$F(000)$	3208	884	996
Beugungsbereich	2.378 to 26.797°	3.058 to 68.241°	1.438 to 26.834°
Gesammelte Reflexe	190984	41975	9582
Unabhängige Reflexe	8094	7618	9582
Minimale/Maximale Transmission	0.6944/0.7454	0.797/1.000	0.683814/0.745430
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	8094 / 490 / 0	7618 / 568 / 354	9582 / 686 / 241
Goodness-of-fit von F^2	1.053	1.064	1.095
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0364$, $wR_2 = 0.0976$	$R_1 = 0.0382$, $wR_2 = 0.1009$	$R_1 = 0.0342$, $wR^2 = 0.0836$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0435$, $wR_2 = 0.1035$	$R_1 = 0.0435$, $wR_2 = 0.1039$	$R_1 = 0.0383$, $wR^2 = 0.0864$
Maximale/minimale Restelektronendichte ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.398 / -0.339	1.089 / -0.481	0.463 / -0.470
Flack-Parameter			

Data	32	33	34
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	$C_{32}H_{26}B_2S_4$	$C_{38.95}H_{38.87}BO_{0.49}PS_2$	$C_{19}H_{19}BS_2$
molar Masse ($g \cdot mol^{-1}$)	560.39	620.65	322.27
Temperatur (K)	100.00(10)	101(2)	100.00(13)
Strahlung, λ (Å)	$Cu_{K\alpha}$, 1.54184	$Mo_{K\alpha}$, 0.71073	$Cu_{K\alpha}$, 1.54184
Kristallsystem	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	$\bar{P}1$	$\bar{P}1$	Cc
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
a (Å)	10.47530(10)	8.937(5)	11.1794(2)
b (Å)	16.1602(2)	10.154(5)	22.2530(3)
c (Å)	17.6518(2)	19.966(9)	14.3218(3)
α (°)	99.9720(10)	80.115(13)	90
β (°)	93.9050(10)	89.688(13)	106.214(2)
γ (°)	103.4020(10)	71.928(18)	90
Volumen (Å ³)	2844.53(6)	1694.8(15)	3421.19(11)
Z	4	2	8
Berechnete Dichte ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.309	1.216	1.251
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	3.214	0.232	2.736
$F(000)$	1168	657	1360
Beugungsbereich	2.558 to 68.250°	2.073 to 25.025°	3.973 to 74.368°
Gesammelte Reflexe	55975	17220	32098
Unabhängige Reflexe	10404	5979	6248
Minimale/Maximale Transmission	0.860/1.000	0.5658/0.7456	0.962/1.000
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	10404 / 693 / 0	5979 / 423 / 48	6248 / 407 / 2
Goodness-of-fit von F^2	1.033	1.012	1.060
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0400$, $wR_2 = 0.1033$	$R_1 = 0.0829$, $wR_2 = 0.1500$	$R_1 = 0.0259$, $wR_2 = 0.0652$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0517$, $wR_2 = 0.1098$	$R_1 = 0.1852$, $wR_2 = 0.2029$	$R_1 = 0.0281$, $wR_2 = 0.0660$
Maximale/minimale Restelektronendichte ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.511 / -0.436	0.381 / -0.429	0.235 / -0.188
Flack-Parameter			

Daten	35	36	37
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	$C_{14}H_{20}Br_2S_2Sn_2$	$C_{20}H_{14}BBr$	$C_{30}H_{24}BBrN_2$
molar Masse($g \cdot mol^{-1}$)	649.62	345.03	503.23
Temperatur (K)	99.99(10)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	$Cu_{K\alpha}$, 1.54184	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$, 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	$Pccn$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
a (Å)	12.39570(10)	8.6525(13)	20.715(4)
b (Å)	12.76150(10)	9.197(2)	7.4737(12)
c (Å)	12.98510(10)	10.262(2)	16.166(4)
α (°)	90	106.348(10)	90
β (°)	90	98.421(8)	103.540(18)
γ (°)	90	91.376(9)	90
Volumen (Å ³)	2054.08(3)	773.3(3)	2433.2(9)
Z	4	2	4
Berechnete Dichte ($Mg \cdot m^{-3}$)	2.101	1.482	1.374
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	25.707	2.650	1.711
$F(000)$	1224	348	1032
Beugungsbereich	4.974 to 75.168°	2.313 to 30.507°	2.552 to 26.775°
Gesammelte Reflexe	20350	58393	72649
Unabhängige Reflexe	2116	4719	5187
Minimale/Maximale Transmission	0.462/1.000	0.5581/0.7471	0.0860/0.1231
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	2116 / 94 / 0	4719 / 398 / 526	5187 / 307 / 0
Goodness-of-fit von F^2	1.032	1.092	1.113
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0301$, $wR_2 = 0.0842$	$R_1 = 0.0251$, $wR_2 = 0.0618$	$R_1 = 0.0346$, $wR_2 = 0.0823$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0311$, $wR_2 = 0.0851$	$R_1 = 0.0274$, $wR_2 = 0.0631$	$R_1 = 0.0407$, $wR_2 = 0.0856$
Maximale/minimale Restelektronendichte ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	1.185 / -1.145	0.816 / -0.602	0.976 / -0.520
Flack-Parameter			

Daten	38
CCDC-Nummer	
Empirische Formel	C ₄₁ H ₃₅ BBrP
molar Masse(g·mol ⁻¹)	649.38
Temperatur (K)	100.00(10)
Strahlung, λ (Å)	CuK α , 1.54184
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>	
<i>a</i> (Å)	9.84470(10)
<i>b</i> (Å)	18.8350(2)
<i>c</i> (Å)	18.35650(10)
α (°)	90
β (°)	98.7010(10)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	3364.58(5)
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.282
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2.310
<i>F</i> (000)	1344
Beugungsbereich	3.382 to 74.484°
Gesammelte Reflexe	14230
Unabhängige Reflexe	14230
Minimale/Maximale Transmission	0.60468/1.00000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	14230 / 401 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.098
Finale R-Werte [I>2 σ (I)]	R ₁ = 0.0566, wR ₂ = 0.1588
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0708, wR ₂ = 0.1672
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.959 / -1.347
Flack-Parameter	

6.4 QUANTENCHEMISCHER ANHANG

6.4.1 Allgemeines

Alle eigenen Berechnungen wurden mit der Software Gaussian 16 (Revision E.01) durchgeführt.^[184] Geometrieoptimierungen ohne Symmetriebeschränkungen und Schwingungsfrequenzberechnungen wurden mit dem hybriden DFT-D3-Funktional B3LYP-D3^[185-186] unter Verwendung des Basissatzes 6-31G** durchgeführt. Der Minimumcharakter der erhaltenen Geometrien wurde über eine Frequenzanalyse bestätigt. NBOs wurde mit NBO6 berechnet und mit Chemcraft dargestellt.^[187]

6.4.2 Kartesische Koordinaten (Å) aller selbst berechneten Strukturen

Optimierte Geometrie für Phenyl-9-Borafluoren

Symbol	X	Y	Z
C	-2.8015780	2.9891770	0.1521940
C	-1.4995990	3.4916270	0.1782890
C	-0.4062890	2.6125760	0.1267660
C	-0.6161610	1.2362240	0.0373340
C	-1.9496520	0.7424500	0.0283890
C	-3.0366570	1.6062260	0.0820490
H	-3.6438740	3.6737810	0.1947180
H	-1.3347700	4.5628840	0.2438350
H	0.6030070	3.0123060	0.1676190
H	-4.0555640	1.2293680	0.0761240
C	-0.6160480	-1.2361890	-0.0374710
C	-0.4060400	-2.6125430	-0.1265170
C	-1.4992670	-3.4917030	-0.1779570
C	-2.8012940	-2.9893650	-0.1520770

C	-3.0365050	-1.6064220	-0.0821990
C	-1.9495830	-0.7425360	-0.0286500
H	0.6032990	-3.0121790	-0.1672740
H	-1.3343350	-4.5629570	-0.2432820
H	-3.6435250	-3.6740570	-0.1944850
H	-4.0554490	-1.2296610	-0.0763140
B	0.3517590	0.0000660	-0.0003190
C	1.8988120	0.0001000	-0.0001130
C	2.6321940	-1.0252730	0.6346170
C	2.6323180	1.0254370	-0.6347540
C	4.0267750	-1.0209030	0.6492030
H	2.0990590	-1.8225570	1.1435790
C	4.0269020	1.0210340	-0.6491120
H	2.0992900	1.8226960	-1.1438590
C	4.7273420	0.0000630	0.0001100
H	4.5681500	-1.8129790	1.1583560
H	4.5683740	1.8130850	-1.1582030
H	5.8135160	0.0000450	0.0001910

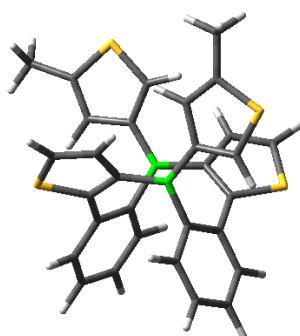
Optimierte Geometrie für Verbindung 18

Symbol	X	Y	Z
C	0.8173620	2.5643960	-0.4181030
C	1.0592310	1.2178150	-0.1813400
C	2.4080970	0.7602050	-0.1151480
C	3.4780270	1.6283810	-0.2676300
C	3.2074470	2.9940040	-0.4969530
C	1.8971130	3.4598510	-0.5742080

H	-0.2045660	2.9310620	-0.4817680
H	4.5045800	1.2753530	-0.2176910
H	4.0350590	3.6875740	-0.6176880
H	1.7070300	4.5139720	-0.7550900
C	2.3764290	-0.6977040	0.1124950
C	1.0924740	-1.2275730	0.1778000
B	0.1002640	-0.0332020	0.0068150
S	3.6010590	-1.8934700	0.3231990
C	1.1119740	-2.6377310	0.4101310
H	0.2257980	-3.2569500	0.5010710
C	2.3832730	-3.1434010	0.5083180
H	2.6933200	-4.1669250	0.6778300
C	-1.4586100	-0.0471100	0.0124100
C	-2.1841510	0.5363190	1.0782300
C	-2.1716920	-0.6513190	-1.0507350
C	-3.5839250	0.5055100	1.0658110
C	-3.5713430	-0.6495360	-1.0394900
C	-4.2978680	-0.0759570	0.0112160
H	-4.1299430	0.9444200	1.8988290
H	-4.1080000	-1.1082090	-1.8680160
C	-1.4554070	1.1535270	2.2534150
H	-0.8330030	0.4121970	2.7702740
H	-0.7875090	1.9611590	1.9344190
H	-2.1552580	1.5664660	2.9862710
C	-5.8079910	-0.0573790	-0.0091420
H	-6.2133650	-0.9287070	-0.5343430
H	-6.2237100	-0.0471020	1.0038330

H	-6.1818750	0.8370040	-0.5248450
C	-1.4280520	-1.2741290	-2.2134860
H	-0.8041260	-0.5351190	-2.7316330
H	-0.7588380	-2.0752270	-1.8792100
H	-2.1181850	-1.6984420	-2.9490580

Optimierte Geometrie für Verbindung 22

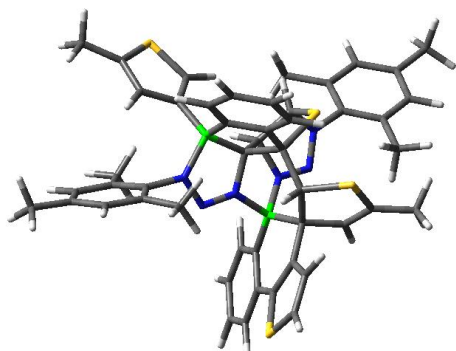


Symbol	X	Y	Z
B	0.2860560	0.4358590	-1.3798390
B	-0.5340230	0.0064000	1.3232530
C	-1.5851260	1.1552820	1.1046250
C	-1.7036640	2.1300660	2.1112100
H	-1.0008040	2.1146460	2.9395580
C	-2.7064310	3.0984830	2.0831470
H	-2.7821940	3.8277430	2.8842290
C	-3.6076210	3.1289880	1.0153650
H	-4.3857800	3.8852260	0.9752520
C	-3.4852670	2.2042720	-0.0187050
H	-4.1478710	2.2628560	-0.8771830
C	-2.4788330	1.2236090	0.0071860
C	-2.3120550	0.3206550	-1.1380650

S	-3.7087080	-0.4546150	-1.8416190
C	-2.7214940	-1.3275970	-2.9727970
H	-3.1788110	-1.9826200	-3.7015900
C	-1.3959900	-1.0512110	-2.7919110
H	-0.6160940	-1.4769670	-3.4117730
C	-1.1287550	-0.0967640	-1.7437840
C	1.5225030	-0.4909450	-1.4825150
C	1.4454680	-1.8697660	-1.5146210
H	0.5524850	-2.4776390	-1.4963410
S	2.9960390	-2.6328480	-1.4697170
C	3.8167700	-1.0781310	-1.4289210
C	5.3111620	-0.9901740	-1.3799420
H	5.7784110	-1.4463600	-2.2600590
H	5.7173400	-1.4884460	-0.4922910
H	5.6118860	0.0603660	-1.3426640
C	2.9018910	-0.0649440	-1.4414630
H	3.1946260	0.9782820	-1.4149200
C	0.4721280	1.9526760	-1.0120760
C	-0.0379470	2.9091730	-1.9078300
H	-0.6267260	2.5699370	-2.7555100
C	0.2066170	4.2724520	-1.7463170
H	-0.1873320	4.9854920	-2.4644090
C	0.9533760	4.7154160	-0.6512210
H	1.1402500	5.7752820	-0.5069710
C	1.4316580	3.7943130	0.2774340
H	1.9614580	4.1419260	1.1594990
C	1.1920430	2.4190990	0.1163300

C	1.6269500	1.4747560	1.1509450
S	3.2267580	1.6122570	1.8377370
C	2.9871890	0.1962200	2.8139560
H	3.7645080	-0.1378290	3.4874870
C	1.7560010	-0.3547620	2.5981850
H	1.4050610	-1.2336660	3.1254600
C	0.9423820	0.3686470	1.6525840
C	-1.0048320	-1.4686420	1.3534350
C	-2.3350540	-1.8333520	1.4306740
H	-3.1909290	-1.1758100	1.4938210
S	-2.5696820	-3.5440750	1.4041600
C	-0.8414660	-3.8315250	1.2801870
C	-0.1667470	-2.6429270	1.2760670
H	0.9114080	-2.5934960	1.1830160
C	-0.2868810	-5.2207410	1.1885460
H	-0.5277010	-5.8170080	2.0759980
H	0.8021440	-5.1725250	1.1000350
H	-0.6738700	-5.7579470	0.3150

Optimierte Geometrie für Verbindung 27a



Symbol	X	Y	Z
B	-0.6481970	1.4537970	-0.9647380
C	-1.0130670	2.2789570	0.4135580
C	-0.5676260	1.4841000	1.7022000
H	0.4137150	1.8560290	2.0008290
C	-2.4644600	2.6436430	0.6139380
H	-3.0542530	3.0340200	-0.2101000
C	-2.9278580	2.5970630	1.8704120
C	-4.2553570	3.0556750	2.3869950
H	-4.8872760	3.3972240	1.5629980
H	-4.1290250	3.8880070	3.0896580
H	-4.7775460	2.2543450	2.9211920
S	-1.7461720	1.9727370	3.0497600
C	-0.3803860	-0.0693780	1.6311170
S	-1.9844060	-1.0422590	1.8558750
C	-2.0556200	-1.7052630	0.1399360
H	-2.1080230	-2.7894540	0.1278320
C	-0.9077870	-1.0699390	-0.5934870

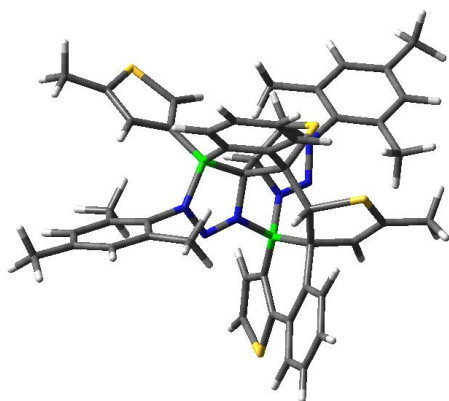
H	-0.5595480	-1.6311800	-1.4681800
C	0.2293520	-0.5398360	0.2538930
N	0.6069320	0.6317470	-0.5624090
N	1.8603490	0.7900610	-0.7837460
N	2.5597890	-0.1449890	-0.2217460
B	1.6783950	-1.2742960	0.5440730
N	-1.5843260	0.1738680	-1.0860910
N	-2.8516180	0.0489970	-1.1413890
N	-3.1877320	-1.1241470	-0.6332740
C	0.6172670	-0.5351920	2.6823990
C	0.4604670	-0.3784050	4.0644530
H	-0.4318620	0.0828040	4.4755860
C	1.4556910	-0.8452760	4.9244080
H	1.3388110	-0.7275310	5.9976890
C	2.5917470	-1.4792830	4.4069160
H	3.3584710	-1.8512630	5.0808350
C	2.7321160	-1.6420660	3.0278260
H	3.6096000	-2.1482370	2.6353190
C	1.7552780	-1.1612440	2.1460440
C	2.0057430	-2.7425680	-0.0045680
C	3.3278450	-3.3234430	0.0247080
H	4.2069660	-2.7818710	0.3558720
C	3.4118950	-4.6124430	-0.4285220
C	4.6309090	-5.4769580	-0.5433470
H	5.5068690	-4.9180640	-0.2019500
H	4.8127790	-5.7903930	-1.5777670
H	4.5485160	-6.3834500	0.0671100

S	1.8326050	-5.1905000	-0.9067160
C	1.1047400	-3.6597680	-0.4858100
H	0.0349550	-3.5624280	-0.5971430
C	3.9759040	-0.0954410	-0.4435350
C	4.7927200	0.5394690	0.5052290
C	6.1779060	0.4954670	0.3108890
H	6.8235820	0.9814390	1.0382150
C	6.7478960	-0.1365480	-0.7991800
C	5.8953020	-0.7009390	-1.7543660
H	6.3196930	-1.1598830	-2.6440120
C	4.5052790	-0.6834000	-1.6040570
C	3.6047070	-1.2358880	-2.6801380
H	4.1943870	-1.7231200	-3.4605770
H	3.0231950	-0.4316300	-3.1448810
H	2.8965680	-1.9645730	-2.2786250
C	4.1983440	1.3172050	1.6530110
H	4.9870490	1.7093210	2.2999340
H	3.5277860	0.7060440	2.2592890
H	3.6147580	2.1658100	1.2777150
C	8.2468540	-0.2101740	-0.9622040
H	8.5334010	-0.2141940	-2.0182440
H	8.6455550	-1.1272950	-0.5107380
H	8.7426780	0.6358280	-0.4769350
C	-4.5240690	-1.6305590	-0.6733530
C	-5.5693460	-0.9368090	-0.0396470
C	-6.8482930	-1.4984130	-0.0975850
H	-7.6672250	-0.9735710	0.3873290

C	-7.1016250	-2.7098940	-0.7488460
C	-6.0356000	-3.3631910	-1.3755260
H	-6.2173660	-4.2945390	-1.9055500
C	-4.7393830	-2.8415790	-1.3564730
C	-3.6224590	-3.5644720	-2.0697470
H	-4.0275670	-4.2348400	-2.8312200
H	-3.0301890	-4.1804390	-1.3820480
H	-2.9377570	-2.8673310	-2.5611540
C	-5.3366540	0.3687340	0.6682920
H	-6.1850700	0.6081120	1.3130220
H	-5.2089300	1.1866310	-0.0475600
H	-4.4291700	0.3377360	1.2743760
C	-8.4863780	-3.3083720	-0.7561910
H	-8.6514540	-3.9206440	-1.6474200
H	-9.2562460	-2.5320530	-0.7259610
H	-8.6350350	-3.9533740	0.1184700
C	-0.5430980	2.3097080	-2.2929280
C	-0.8063320	1.7821840	-3.5608360
H	-1.1441400	0.7522150	-3.6472600
C	-0.6443990	2.5452960	-4.7207910
H	-0.8537070	2.1129190	-5.6948050
C	-0.2123450	3.8695860	-4.6157380
H	-0.0845400	4.4757540	-5.5077460
C	0.0486490	4.4209480	-3.3620360
H	0.3677590	5.4566740	-3.2886030
C	-0.1113330	3.6515980	-2.1984790
C	0.1457320	4.1813780	-0.8606570

S	0.9746240	5.7010840	-0.5966420
C	0.8039560	5.5455260	1.1230740
H	1.1978880	6.3105380	1.7775110
C	0.1509410	4.3941240	1.4668520
H	-0.0711400	4.1259580	2.4920890
C	-0.2236140	3.5928650	0.3357470

Optimierte Geometrie für Verbindung 27b



Symbol	X	Y	Z
B	-0.6589540	1.4212560	-0.9735130
C	-0.9877000	2.2677910	0.3997200
C	-0.5670890	1.4514170	1.6847350
H	0.4028830	1.8254600	2.0136270
C	-2.4397320	2.6429180	0.5856020
H	-3.0088820	3.0619930	-0.2388070
C	-2.9294510	2.5662000	1.8303510
C	-4.2591130	3.0354730	2.3320800
H	-4.8749910	3.3915260	1.5020500
H	-4.1314440	3.8609980	3.0426260
H	-4.7992490	2.2375690	2.8529270
S	-1.7821270	1.8949280	3.0165170

C	-0.3515330	-0.1015510	1.5999470
S	-1.9302410	-1.1139000	1.8434480
C	-2.0158620	-1.7660450	0.1253500
H	-2.0537040	-2.8506660	0.1038410
C	-0.8875400	-1.1067870	-0.6157950
H	-0.5468570	-1.6499090	-1.5047610
C	0.2543210	-0.5673230	0.2184710
N	0.6110090	0.6060060	-0.6053500
N	1.8614510	0.7852100	-0.8274460
N	2.5760710	-0.1409640	-0.2692210
B	1.7140560	-1.2833620	0.4995820
N	-1.5879140	0.1362320	-1.0749250
N	-2.8536380	-0.0049010	-1.1188480
N	-3.1662250	-1.1919850	-0.6276680
C	0.6629020	-0.5485950	2.6435330
C	0.5188010	-0.3808640	4.0256550
H	-0.3731970	0.0760700	4.4426790
C	1.5273740	-0.8300450	4.8794030
H	1.4205560	-0.7036840	5.9527380
C	2.6644870	-1.4568610	4.3554910
H	3.4421670	-1.8145880	5.0245330
C	2.7929300	-1.6292200	2.9763830
H	3.6728520	-2.1274450	2.5794720
C	1.8021830	-1.1661260	2.1006160
C	2.0572910	-2.7465910	-0.0522300
C	3.3844370	-3.3154670	-0.0176270
H	4.2564650	-2.7672270	0.3213120

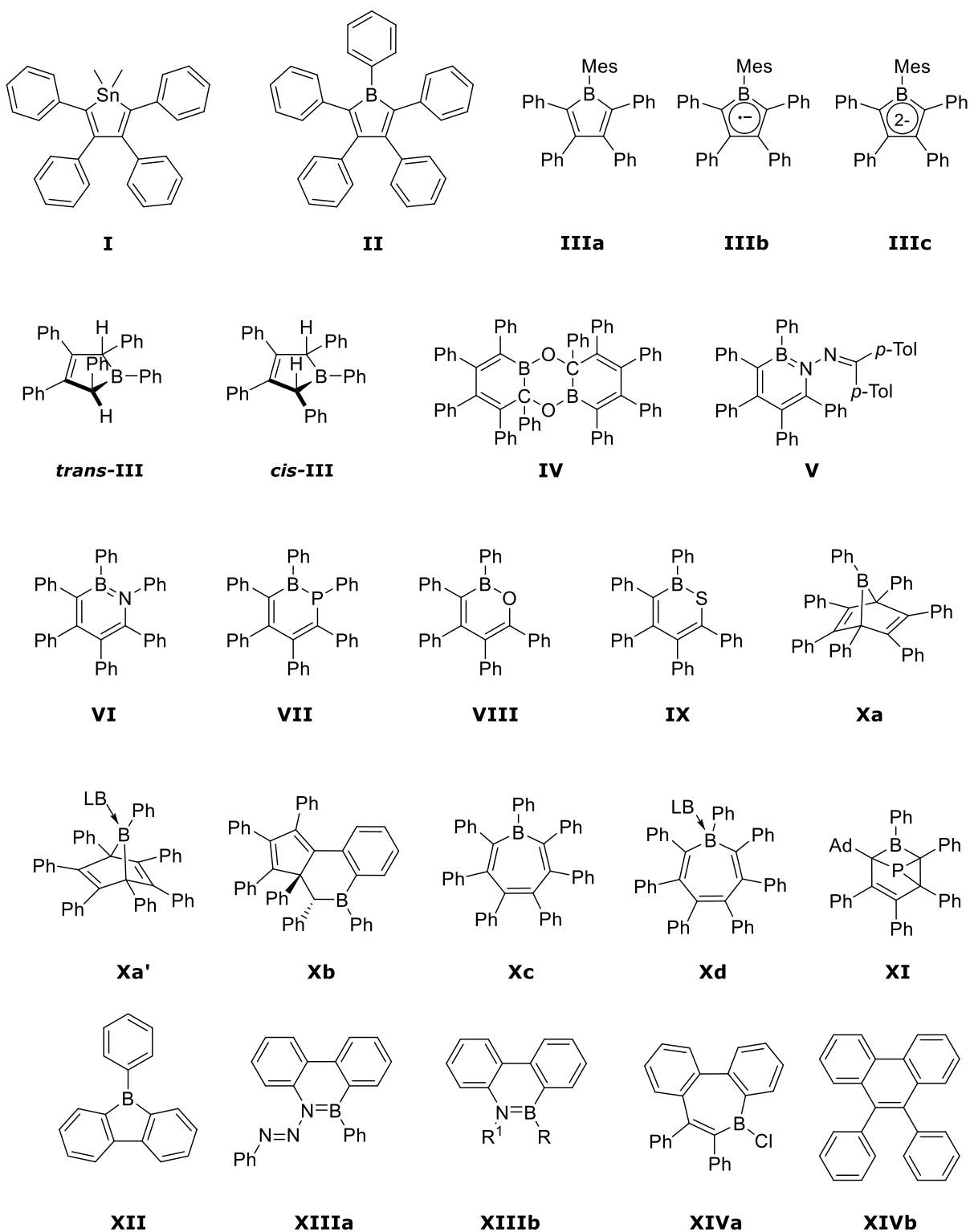
C	3.4833140	-4.6010440	-0.4774480
C	4.7107030	-5.4541230	-0.5886080
H	5.5795880	-4.8889970	-0.2394620
H	4.9016000	-5.7615230	-1.6232090
H	4.6327210	-6.3639150	0.0175100
S	1.9124910	-5.1907500	-0.9692880
C	1.1679060	-3.6690540	-0.5447550
H	0.0983670	-3.5798720	-0.6648500
C	3.9924960	-0.0622210	-0.4794400
C	4.7855060	0.6024420	0.4696260
C	6.1730710	0.5879840	0.2888800
H	6.8003910	1.0969370	1.0165510
C	6.7682280	-0.0440400	-0.8079760
C	5.9381160	-0.6382610	-1.7647530
H	6.3814850	-1.0968370	-2.6452950
C	4.5464800	-0.6501500	-1.6283110
C	3.6696740	-1.2290490	-2.7101550
H	4.2770860	-1.7225080	-3.4729110
H	3.0892730	-0.4371780	-3.1973530
H	2.9610840	-1.9577570	-2.3101460
C	4.1625630	1.3787230	1.6033040
H	4.9362630	1.8030600	2.2479770
H	3.5080280	0.7560020	2.2153950
H	3.5556700	2.2042540	1.2139690
C	8.2700310	-0.0857520	-0.9553200
H	8.5671330	-0.1028820	-2.0082950
H	8.6852560	-0.9846920	-0.4826710

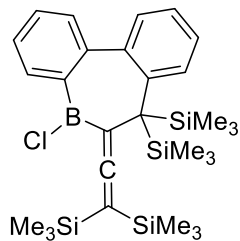
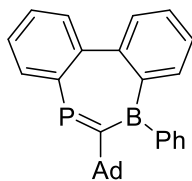
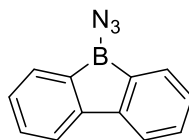
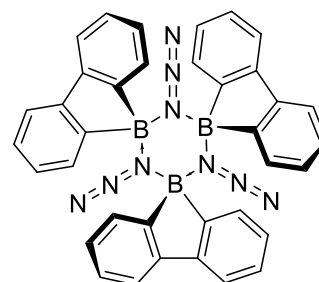
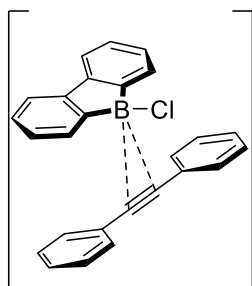
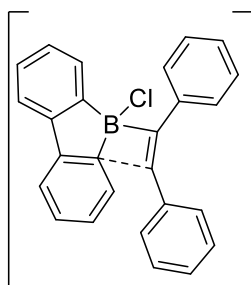
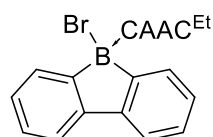
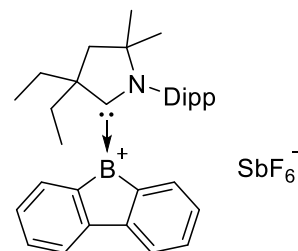
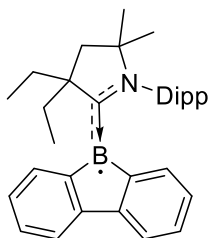
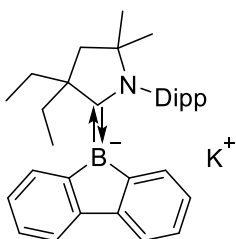
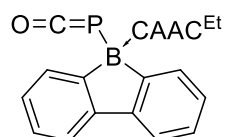
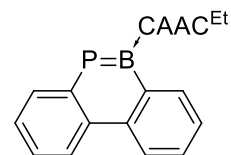
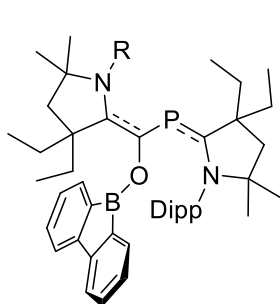
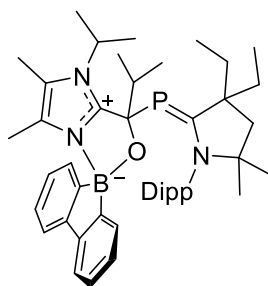
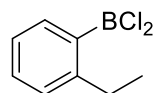
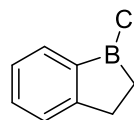
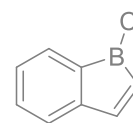
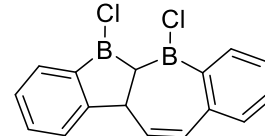
H	8.7413590	0.7804780	-0.4814120
C	-4.4989100	-1.7086730	-0.6436240
C	-5.5364760	-1.0266910	0.0154450
C	-6.8117260	-1.5982800	-0.0197070
H	-7.6247330	-1.0827700	0.4848010
C	-7.0686870	-2.8085020	-0.6721000
C	-6.0105190	-3.4501230	-1.3234580
H	-6.1955010	-4.3804360	-1.8541740
C	-4.7183280	-2.9180520	-1.3280340
C	-3.6101780	-3.6287400	-2.0667610
H	-4.0249650	-4.2979090	-2.8240960
H	-3.0003800	-4.2440870	-1.3939510
H	-2.9401240	-2.9236850	-2.5670100
C	-5.2995300	0.2757390	0.7276710
H	-6.1414070	0.5082210	1.3833520
H	-5.1815390	1.0984610	0.0159780
H	-4.3853520	0.2431770	1.3240020
C	-8.4487400	-3.4175510	-0.6542890
H	-8.6219680	-4.0387840	-1.5376930
H	-9.2240580	-2.6467920	-0.6196010
H	-8.5799340	-4.0557650	0.2281100
C	-0.2073550	3.6122500	0.3390550
C	0.1721930	4.2696180	1.5185920
H	-0.0508100	3.8207110	2.4783550
C	0.8059640	5.5129780	1.5074080
H	1.0862560	5.9802040	2.4466290
C	1.0714340	6.1454280	0.2932070

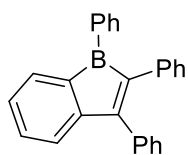
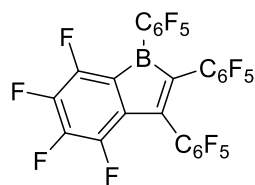
H	1.5693700	7.1098090	0.2664580
C	0.6972060	5.5206140	-0.8912670
H	0.9186470	5.9991170	-1.8406320
C	0.0594870	4.2677590	-0.8930100
C	-0.3068550	3.6254320	-2.1528640
S	-0.3256450	4.4433150	-3.7026320
C	-0.7851410	2.9751440	-4.5115420
H	-0.9394980	2.9764800	-5.5817730
C	-0.9129060	1.9316750	-3.6321580
H	-1.1986500	0.9321420	-3.9421710
C	-0.6423440	2.2967120	-2.2758720

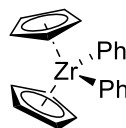
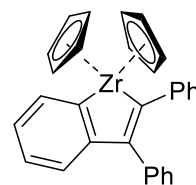
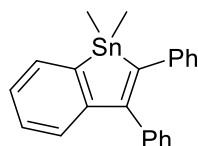
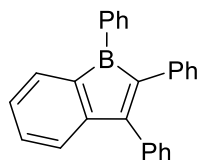
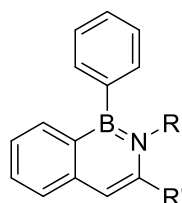
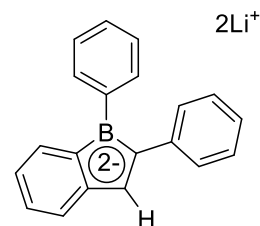
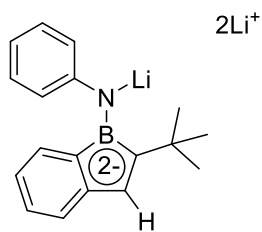
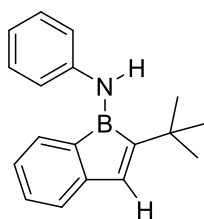
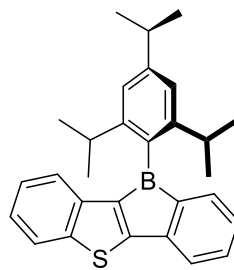
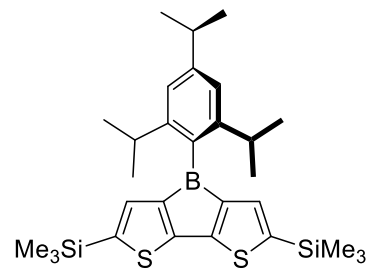
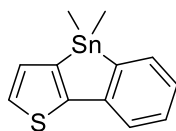
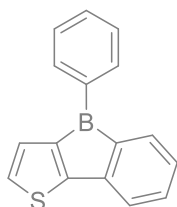
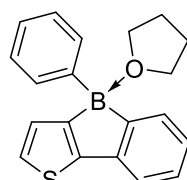
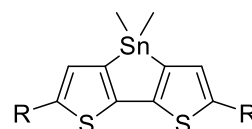
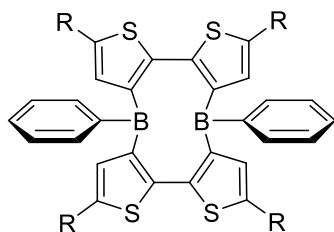
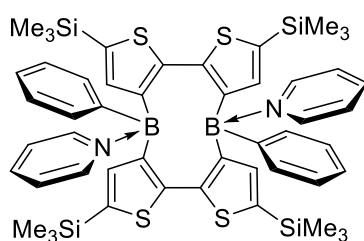
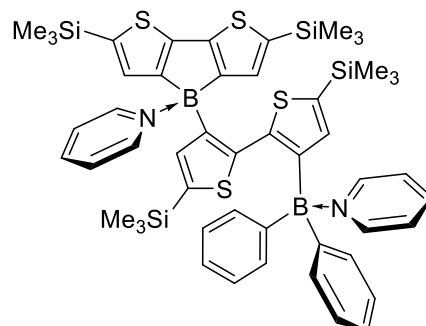
6.5 ALLE NUMMERIERTEN VERBINDUNGEN

6.5.1 Alle Nummerierten Verbindungen der Einleitung

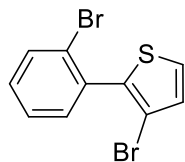



XV

XVI

XVII

(XVII)₃

[XIV-1]

[XIV-2]

XVIII

XIXa

XIXb

XIXc

XX

XXI

XXIIa

XXIIb

XXIII

XXIV

XXV

XXVI

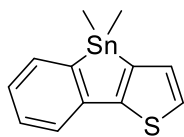

XXVII

XXVIII

XXIX

XXX

XXXI

XXXII

XXXIII

XXXIV

XXXV

XXXVI

XXXVII

XXXVIII

XXXIX

XL

XLIV

XLV

XLIII

XLI

XLIIa

XLIIb

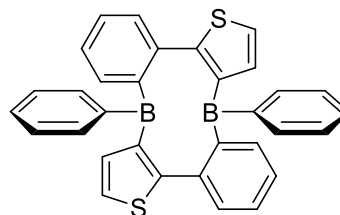
6.5.2 Alle Nummerierten Verbindungen der Diskussion



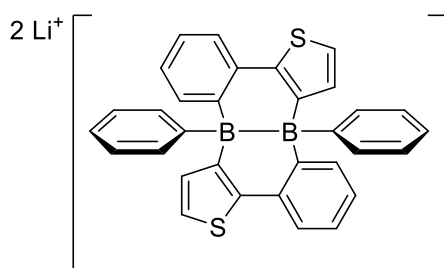
1



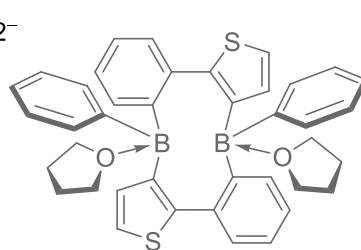
2



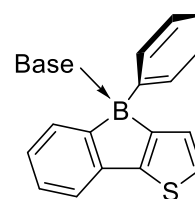
3



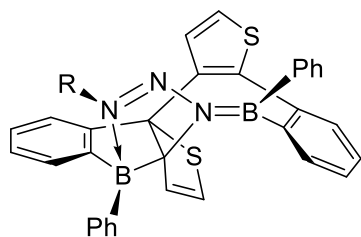
4



3·THF

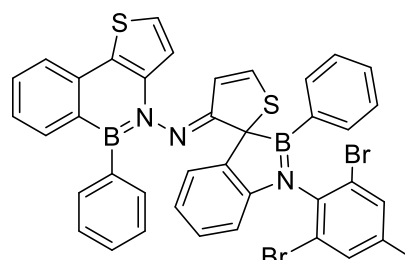


5a (Base = Pyridin)

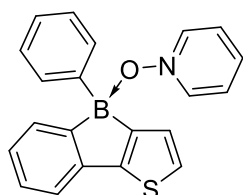
 5b (Base = PTol₃)


6a-f

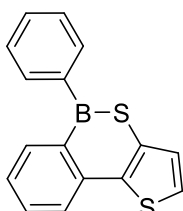
R = Ph (6a, 67%)
 SiMe₃ (6b, 33%)
 p-F-Ph (6c, 67%)
 p-OMe-Ph (6d, 54%)
 p-NO₂-Ph (6e, 71%)
 p-F-o-CF₃-Ph (6f, 64%)
 Mes (6g)



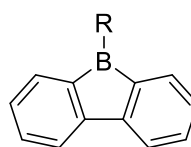
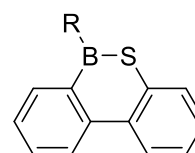
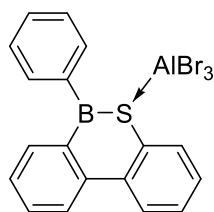
7



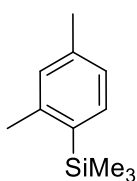
8



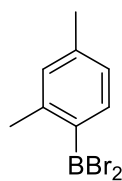
9


 10: R=Br
 11: R=Ph

 12: R=Br
 13: R=Ph


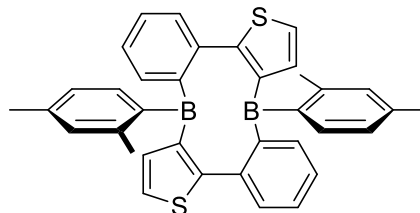
14



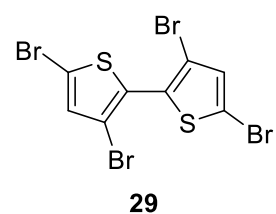
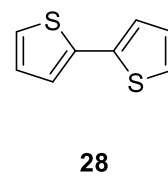
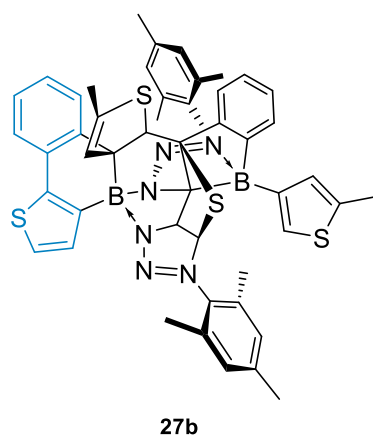
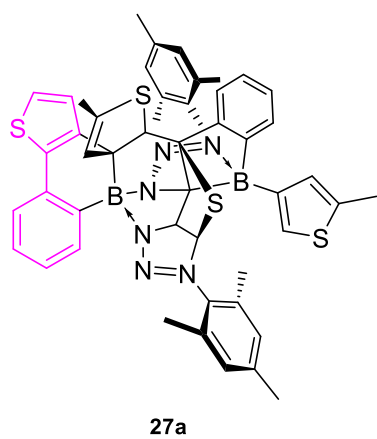
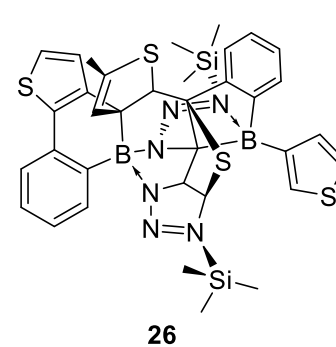
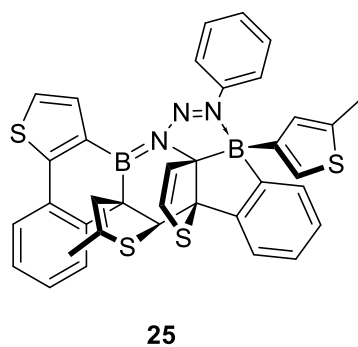
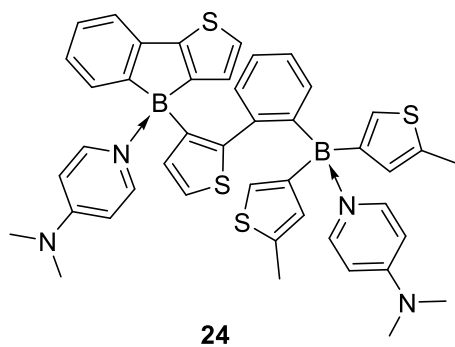
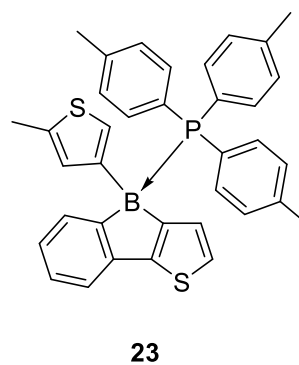
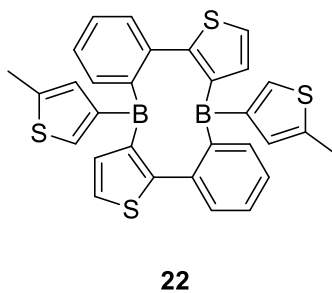
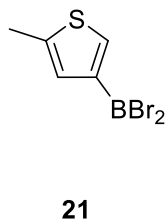
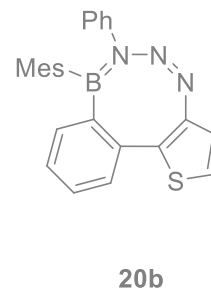
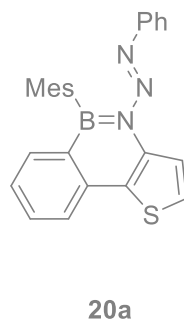
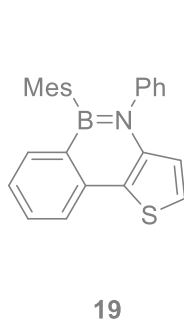
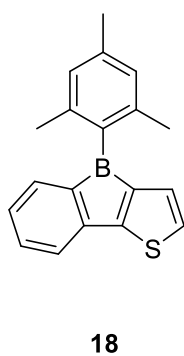
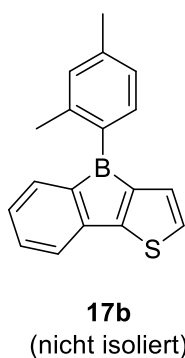
15

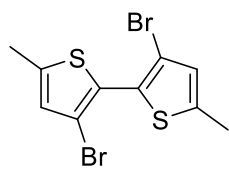


16

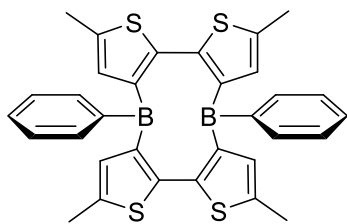


17a

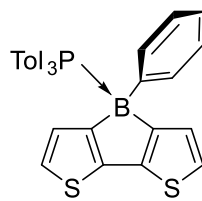




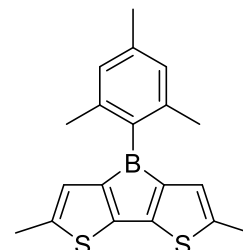
30



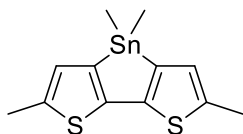
32



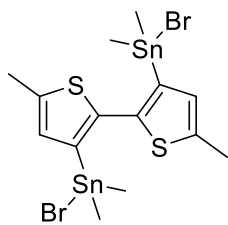
33



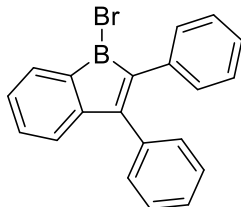
34



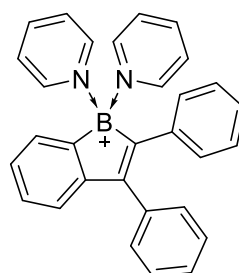
31



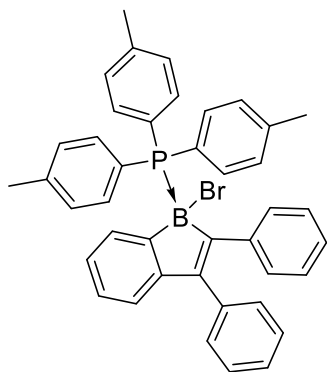
35



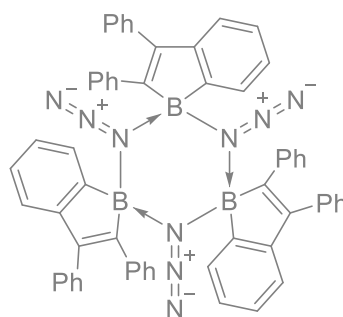
36



37



38



39

7. LITERATUR

- [1] J. Kahlert, C. J. D. Austin, M. Kassiou, L. M. Rendina, *Aust. J. Chem* **2013**, *66*, 1118-1123.
- [2] A. R. Menjoge, R. M. Kannan, D. A. Tomalia, *Drug Discovery Today* **2010**, *15*, 171-185.
- [3] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.
- [4] S. A. Chambers, J. M. DeSousa, E. D. Huseman, S. D. Townsend, *ACS Chem. Neurosci.* **2018**, *9*, 2307-2330.
- [5] X. Liang, Z. L. Tu, Y. X. Zheng, *Chem. Eur. J.* **2019**, *22*, 5623-5642.
- [6] C. Bizzarri, F. Hundemer, J. Busch, S. Brase, *Polyhedron* **2018**, *140*, 51-66.
- [7] Z. Yang, Z. Mao, Z. Xie, Y. Zhang, S. Liu, J. Zhao, J. Xu, Z. Chi, M. P. Aldred, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 915-1016.
- [8] H. Inoue, T. Yamaguchi, S. Seo, H. Seo, K. Suzuki, T. Kawata, N. Ohsawa, *J. Soc. Inf. Disp.* **2015**, *23*, 7-13.
- [9] G. Hughes, M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 94-107.
- [10] A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556-4573.
- [11] G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1184-1201.
- [12] D. M. Gampe, S. Schramm, F. Noller, D. Weiss, H. Gorls, P. Naumov, R. Beckert, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10220-10223.
- [13] D. Frath, J. Massue, G. Ulrich, R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2290-2310.
- [14] G. V. Bulavko, A. A. Ishchenko, *Russ. Chem. Rev.* **2014**, *83*, 575.
- [15] K. R. Justin Thomas, A. Baheti, *Materials Technology* **2013**, *28*, 71-87.
- [16] J. He, F. Rauch, M. Finze, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2020**, *12*, 128-147.
- [17] J. Chen, K. Yang, X. Zhou, X. Guo, *Chem. Asian. J.* **2018**, *13*, 2587-2600.
- [18] A. G. Papadopoulos, N. D. Charistos, A. Muñoz-Castro, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 5090-5098.
- [19] A. Escande, M. J. Ingleson, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6257-6274.
- [20] N. Martín, L. T. Scott, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6397-6400.
- [21] B. Kovačević, Zvonimir B. Maksić, M. Primorac, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 3777-3783.
- [22] S. M. Draper, D. J. Gregg, R. Madathil, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3486-3487.

- [23] R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3379-3383.
- [24] R. D. Chambers, *Fluorine in Organic Chemistry*, Blackwell, Oxford, **2004**.
- [25] P. R. v. Schleyer, H. Jiao, *pure & Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209-218.
- [26] T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385-1420.
- [27] M. K. Cyranski, T. M. Krygowski, A. R. Katritzky, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1333-1338.
- [28] T. M. Krygowski, H. Szatyłowicz, O. A. Stasyuk, J. Dominikowska, M. Palusiak, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 6383-6422.
- [29] T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, Z. Czarnocki, G. Häfelinger, A. R. Katritzky, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1783-1796.
- [30] Z. Yuan, J. C. Collings, N. J. Taylor, T. B. Marder, C. Jardin, J.-F. Halet, *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 5-12.
- [31] E. Hückel, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1937**, *43*, 752-788, 827-749.
- [32] E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204-286.
- [33] E. Hückel, *Z. Phys.* **1930**, *60*, 423-456.
- [34] E. Hückel, *Z. Phys.* **1932**, *76*, 628-648.
- [35] J. Poater, X. Fradera, M. Duran, M. Solà, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 400-406.
- [36] H. J. Dauben, J. D. Wilson, J. L. Laity, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 811-813.
- [37] E. H. Tripp, *Nature* **1925**, *115*, 909-909.
- [38] M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc.* **1825**, *115*, 440-466.
- [39] A. Kekulé, *Bull. Soc. chim. Fr.* **1865**, *3*, 98-111.
- [40] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842-3888.
- [41] P. V. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317-6318.
- [42] Z. F. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. V. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842-3888.
- [43] D. Gratzfeld, *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zu Reaktionen stickstoffhaltiger Spezies*, Logos Verlag Berlin, **2019**.

- [44] J. M. Oliva-Enrich, I. Alkorta, J. Elguero, *Molecules* **2020**, *25*, 5026.
- [45] P. v. R. Angew Chem Int Ed Engl Schleyer, M. Manoharan, Z.-X. Wang, B. Kiran, H. Jiao, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, *Org. Let.* **2001**, *3*, 2465-2468.
- [46] N. S. Mills, K. B. Llagostera, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9163-9169.
- [47] A. Albert, *Chemie der Heterocyclen: eine Einführung*, Verlag Chemie, **1962**.
- [48] J. A. Joule, K. Mills, J. A. Joule, *Heterocyclic Chemistry*, John Wiley & Sons, Incorporated, Hoboken, UNITED KINGDOM, **2010**.
- [49] V. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 2968-2975.
- [50] Y. Adachi, T. Nomura, S. Tazuhara, H. Naito, J. Ohshita, *Chem. Commun.* **2021**, *11*, 1316-1319.
- [51] P. Pingel, M. Arvind, L. Koelln, R. Steyrlleuthner, F. Kraffert, J. Behrends, S. Janietz, D. Neher, *Adv. Electron. Mater.* **2016**, *2*, 1600204.
- [52] A. Köhler, H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction*, Wiley, **2015**.
- [53] P. Sista, H. Nguyen, J. W. Murphy, J. Hao, D. K. Dei, K. Palaniappan, J. Servello, R. S. Kularatne, B. E. Gnade, B. Xue, P. C. Dastoor, M. C. Biewer, M. C. Stefan, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8063-8070.
- [54] A. Heckmann, C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 326-392.
- [55] M. E. Cinar, T. Ozturk, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3036-3140.
- [56] T. H. Eicher, Siegfried; Speicher, Andreas, *The Chemistry of Heterocycles*, 3 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [57] E. von Grothuss, A. John, T. Kaese, M. Wagner, *Asian. J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 37-53.
- [58] Y. Su, R. Kinjo, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *13*, 3613-3659.
- [59] B. Su, R. Kinjo, *Synthesis* **2017**, *49*, 2985-3034.
- [60] B. J. Wang, M. P. Groziak, in *Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 118* (Eds.: E. F. V. Scriven, C. A. Ramsden), Academic Press, **2016**, pp. 47-90.
- [61] H. Braunschweig, C. Hörl, L. Mailänder, K. Radacki, J. Wahler, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9858-9861.
- [62] T. Goya, K. Morii, Y. Arimoto, T. Akatsuka, M. Hasegawa, S. Goda in *Organoboron compound and preparation method thereof*, Nippon Shokubai Co., Ltd., Japan . **2013**, p. 24 pp, JP2013194039A

- [63] H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2977-2980.
- [64] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10903-10914.
- [65] C. Fan, L. G. Mercier, W. E. Piers, H. M. Tuononen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9604-9606.
- [66] H. Braunschweig, C. W. Chiu, K. Radacki, P. Brenner, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 916-918.
- [67] H. Braunschweig, F. Breher, C. W. Chiu, D. Gamon, D. Nied, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8975-8978.
- [68] J. Wahler, Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg **2009**.
- [69] C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2955-2958.
- [70] H. Braunschweig, I. Fernandez, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951-1954.
- [71] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979-2981.
- [72] G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Koelle, W. Oschmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 42-43.
- [73] H. Braunschweig, I. Krummenacher, J. Wahler, *Adv. Organomet. Chem.* **2013**, *61*, 1-53.
- [74] J. J. Eisch, N. K. Hota, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4575-4577.
- [75] P. Costa, I. Trosien, J. Mieres-Perez, W. Sander, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13024-13030.
- [76] M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J. M. Hoffmann, Jr., C. Perchonock, E. Wasserman, R. S. Hutton, V. J. Kuck, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3017-3018.
- [77] R. Breslow, H. W. Chang, R. Hill, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1112-1119.
- [78] N. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4941-4948.
- [79] V. Gogonea, P. v. R. Schleyer, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1945-1948.
- [80] H. J. Wörner, F. Merkt, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 034303.
- [81] M. Rosenberg, C. Dahlstrand, K. Kilså, H. Ottosson, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5379-5425.
- [82] K. J. Iversen, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14132-14138.
- [83] E. Kleinpeter, A. Koch, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 4443-4451.
- [84] Z. Zhang, R. M. Edkins, M. Haehnel, M. Wehner, A. Eichhorn, L. Mailander, M. Meier, J. Brand, F. Brede, K. Muller-Buschbaum, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5922-5927.

- [85] A. Iida, A. Sekioka, S. Yamaguchi, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1461-1466.
- [86] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, A. Damme, K. Ferkinghoff, K. Kraft, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2011**, *30*, 3210-3216.
- [87] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*, Thieme, **2019**.
- [88] E. Riedel, H. J. Meyer, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, De Gruyter, **2018**.
- [89] J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379-385.
- [90] G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253-259.
- [91] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Horl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359-362.
- [92] R. Bertermann, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Horl, T. Kramer, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5453-5457.
- [93] H. Braunschweig, A. Damme, D. Gamon, H. Kelch, I. Krummenacher, T. Kupfer, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8430-8436.
- [94] C.-W. So, D. Watanabe, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2008**, *27*, 3496-3501.
- [95] H. Braunschweig, C. W. Chiu, J. Wahler, K. Radacki, T. Kupfer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12229-12233.
- [96] A. Y. Houghton, V. A. Karttunen, C. Fan, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 941-947.
- [97] A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 38-41.
- [98] 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.
- [99] J. H. Barnard, S. Yruegas, K. Huang, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9985-9991.
- [100] S. A. Couchman, T. K. Thompson, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11724-11726.
- [101] W. Zhang, G. Li, L. Xu, Y. Zhuo, W. Wan, N. Yan, G. He, *Chem. Sci.* **2018**.
- [102] H. Braunschweig, M. A. Celik, F. Hupp, I. Krummenacher, L. Mailänder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6347-6351.
- [103] J. H. Barnard, P. A. Brown, K. L. Shuford, C. D. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12083-12086.
- [104] S. Yruegas, D. C. Patterson, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6658-6661.

- [105] S. Yruegas, C. D. Martin, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18358-18361.
- [106] P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074-6092.
- [107] W. E. Piers, M. J. D. Bosdet, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 8-29.
- [108] J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, C9-C13.
- [109] J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4436-4437.
- [110] F. Lindl, X. Guo, I. Krummenacher, F. Rauch, A. Rempel, V. Paprocki, T. Dellermann, T. E. Stennett, A. Lamprecht, T. Brückner, K. Radacki, G. Bélanger-Chabot, T. B. Marder, Z. Lin, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 11226-11233.
- [111] H. Braunschweig, J. Maier, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2013**, *32*, 6353-6359.
- [112] P. E. Romero, W. E. Piers, S. A. Decker, D. Chau, T. K. Woo, M. Parvez, *Organometallics* **2003**, *22*, 1266-1274.
- [113] P. A. Chase, W. E. Piers, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12911-12912.
- [114] R. Köster, G. Benedikt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 323-324.
- [115] S. Yamaguchi, T. Shirasaka, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8816-8817.
- [116] M. F. Smith, S. J. Cassidy, I. A. Adams, M. Vasiliu, D. L. Gerlach, D. A. Dixon, P. A. Rupar, *Organometallics* **2016**, *35*, 3182-3191.
- [117] A. Wakamiya, K. Mishima, K. Ekawa, S. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2008**, 579-581.
- [118] E. Clar, R. Schoental, *Polycyclic hydrocarbons, Vol. 2*, Springer, **1964**.
- [119] M. Sola, *Front. Chem.* **2013**, *1*, 22.
- [120] S. Yruegas, J. J. Martinez, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6808-6811.
- [121] S. Biswas, I. M. Opper, H. F. Bettinger, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4499-4506.
- [122] Y. Shoji, N. Tanaka, S. Muranaka, N. Shigeno, H. Sugiyama, K. Takenouchi, F. Hajjaj, T. Fukushima, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12704.
- [123] M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900-9930.
- [124] S. Yruegas, J. H. Barnard, K. Al-Furaiji, J. L. Dutton, D. J. D. Wilson, C. D. Martin, *Organometallics* **2018**, *37*, 1515-1518.
- [125] Y. Shoji, N. Shigeno, K. Takenouchi, M. Sugimoto, T. Fukushima, *Chem. Eur. J.* **2018**.

- [126] C. J. Berger, G. He, C. Merten, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1475-1486.
- [127] W. Yang, K. E. Krantz, L. A. Freeman, D. A. Dickie, A. Molino, G. Frenking, S. Pan, D. J. D. Wilson, R. J. Gilliard Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3850-3854.
- [128] W. Yang, K. E. Krantz, L. A. Freeman, D. A. Dickie, A. Molino, A. Kaur, D. J. D. Wilson, R. J. Gilliard Jr., *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12512-12516.
- [129] W. Yang, K. E. Krantz, D. A. Dickie, A. Molino, D. J. D. Wilson, R. J. Gilliard Jr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3971-3975.
- [130] S. Yamaguchi, T. Shirasaka, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8816-8817.
- [131] N. Ando, T. Kushida, S. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5213-5216.
- [132] A. Iida, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6952-6955.
- [133] W. Zhang, D. Yu, Z. Wang, B. Zhang, L. Xu, G. Li, N. Yan, E. Rivard, G. He, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 109-113.
- [134] W. Schacht, D. Kaufmann, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 682.
- [135] A. Y. Houghton, V. A. Karttunen, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1295-1298.
- [136] A. Y. Houghton, PhD Thesis, *On the Syntheses and Reactions of Boroles and Boraindenes* **2014**.
- [137] T. Heitkemper, L. Naß, C. P. Sindlinger, *Dalton Trans.* **2020**.
- [138] G. He, B. D. Wiltshire, P. Choi, A. Savin, S. Sun, A. Mohammadpour, M. J. Ferguson, R. McDonald, S. Farsinezhad, A. Brown, K. Shankar, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5444-5447.
- [139] T. Takahashi, N. Suzuki, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*.
- [140] C. Cui, D. Zhu, L. Guo, J. Li, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 9514-9518.
- [141] N. N. Pham, S. Parpart, S. Grigoryan, T. N. Ngo, T. T. Dang, T. V. Ghochikyan, A. S. Saghyan, P. Ehlers, P. Langer, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 538-550.
- [142] W. Haubold, J. Herdtle, W. Gollinger, W. Einholz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 1-8.
- [143] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [144] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806-5812.
- [145] J. K. Badenhoop, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5422-5432.

- [146] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [147] S. Fuchs, A. Jayaraman, I. Krummenacher, L. Haley, M. Baštovanović, M. Fest, K. Radacki, H. Helten, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2022**.
- [148] D. A. Jayaraman, *unpublished results* **2021**.
- [149] 8-TECH-3 Measuring Rates by NMR in *Hans Reich's Collection. NMR Spectroscopy*. <https://organicchemistrydata.org/hansreich/resources/nmr/?page=08-tech-03-dnmr/> Abruf: 22.06.2022
- [150] S. Arnaboldi, S. Cauteruccio, S. Grecchi, T. Benincori, M. Marcaccio, A. O. Biroli, G. Longhi, E. Licandro, P. R. Mussini, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1539-1548.
- [151] A. Kurowska, A. S. Kostyuchenko, P. Zassowski, L. Skorka, V. L. Yurpalov, A. S. Fisyuk, A. Pron, W. Domagala, *J. Chem. Phys. C* **2014**, *118*, 25176-25189.
- [152] M. Kleinwächter, E. Teichmann, L. Grubert, M. Herder, S. Hecht, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 2812-2821.
- [153] F. Rauch, S. Fuchs, A. Friedrich, D. Sieh, I. Krummenacher, H. Braunschweig, M. Finze, T. B. Marder, *Chem. Eur. J* **2020**, *26*, 12794-12808.
- [154] J. He, F. Rauch, I. Krummenacher, H. Braunschweig, M. Finze, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 355-361.
- [155] H. Braunschweig, C. W. Chiu, D. Gamon, K. Gruss, C. Horl, T. Kupfer, K. Radacki, J. Wahler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 1525-1530.
- [156] H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, G. Frenking, K. Hammond, F. Hupp, H. Kelch, I. Krummenacher, F. Lindl, L. Mailänder, J. H. Müssig, A. Ruppert, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8006-8013.
- [157] A. J. Ashe, III, X. Fang, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2089-2091.
- [158] A. J. Ashe, III, X. Fang, X. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **2001**, *20*, 5413-5418.
- [159] Z. X. Giustra, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1184-1194.
- [160] A. W. Baggett, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**.
- [161] X. Su, T. A. Bartholome, J. R. Tidwell, A. Pujol, S. Yruegas, J. J. Martinez, C. D. Martin, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 4147-4192.
- [162] P. J. Grisdale, J. L. R. Williams, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1675-1677.
- [163] T. K. Dougherty, K. S. Y. Lau, F. L. Hedberg, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5273-5280.
- [164] R. Köster, M. A. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *719*, 169-186.

- [165] K. Niedenzu, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 168-175.
- [166] K. Niedenzu, H. Beyer, J. W. Dawson, H. Jenne, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2653-2656.
- [167] S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert, J. B. Pedley, *Dalton Trans.* **1975**, 1214-1216.
- [168] T.-L. Ho, *Chem. Rev.* **1975**, *75*, 1-20.
- [169] P. A. McCusker, G. F. Hennion, E. C. Ashby, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5192-5194.
- [170] J. W. Akitt, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1989**, *21*, 1-149.
- [171] A. Weiss, R. Plass, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *283*, 390-400.
- [172] D.-M. Chen, Q. Qin, Z.-B. Sun, Q. Peng, C.-H. Zhao, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 782-784.
- [173] D.-M. Chen, S. Wang, H.-X. Li, X.-Z. Zhu, C.-H. Zhao, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12532-12539.
- [174] S. J. Cassidy, I. Brettell-Adams, L. E. McNamara, M. F. Smith, M. Bautista, H. D. Cao, M. Vasiliu, D. L. Gerlach, F. R. Qu, N. I. Hammer, D. A. Dixon, P. A. Rupar, *Organometallics* **2018**, *37*, 3732-3741.
- [175] X. Chen, G. Meng, G. Liao, F. Rauch, J. He, A. Friedrich, T. B. Marder, N. Wang, P. Chen, S. Wang, X. Yin, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 6274-6282.
- [176] K. R. Bluer, L. E. Laperriere, A. Pujol, S. Yruegas, V. A. K. Adiraju, C. D. Martin, *Organometallics* **2018**, *37*, 2917-2927.
- [177] E. Khor, S.-C. Ng, H. Chze Li, S. Chai, *Heterocycles* **1991**, *32*, 1805-1812.
- [178] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2008**, 4487-4489.
- [179] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1-19.
- [180] D. Kratzert, J. J. Holstein, I. Krossing, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 933-938.
- [181] G. Hilt, J. Janikowski, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 773-776.
- [182] K.-J. Jung, S. B. Kang, J.-E. Won, S.-E. Park, K. H. Park, J. K. Park, S.-G. Lee, Y.-J. Yoon, *Synlett.* **2009**, *2009*, 490-494.
- [183] M. J. Marsella, G. Piao, F. S. Tham, *Synthesis* **2002**, *2002*, 1133-1135.
- [184] 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**.

[185] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.

[186] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

[187] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1429-1437.