

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG

**Synthese und Reaktivität
niedervalenter Borverbindungen**

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES NATURWISSENSCHAFTLICHEN DOKTORGRADES

Annalena Gärtner

Würzburg 2022

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
WÜRZBURG

**Synthese und Reaktivität
niedervalenter Borverbindungen**

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES NATURWISSENSCHAFTLICHEN DOKTORGRADES

vorgelegt von

Annalena Gärtner

aus Celle

Würzburg 2022

Eingereicht am: 28.09.2022

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

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. **Gutachter:** Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. **Gutachter:** Prof. Dr. Qing Ye

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. **Prüfer:** Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. **Prüfer:** Prof. Dr. Qing Ye
3. **Prüfer:** Prof. Dr. Ingo Fischer
4. **Prüfer:** Prof. Dr. Matthias Lehmann
5. **Prüfer:** Prof. Dr. Volker Engel

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: 18.11.2022

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der Zeit von Dezember 2018 bis Mai 2022 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig angefertigt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

**Boron- versus Nitrogen-Centered Nucleophilic Reactivity of (Cyano)hydroboryl Anions:
Synthesis of Cyano(hydro)organoboranes and 2-Aza-1,4-diborabutatrienes**

A. Gärtner, M. Marek, M. Arrowsmith, D. Auerhammer, K. Radacki, D. Prieschl, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 9694–9699.

A Highly Strained Arene-Fused 1,2-Diborete Biradicaloid

A. Gärtner, L. Meier, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, M. Dietz, I. Krummenacher, R. Bertermann, F. Fantuzzi, H. Braunschweig, **2022**, doi: 10.1021/jacs.2c09971.

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

Weitere Beiträge zu Publikationen während der Promotionszeit:

Adducts of the Parent Boraphosphaketene H₂BPCO and their Decarbonylative Insertion Chemistry

S. Hagspiel, F. Fantuzzi, R. D. Dewhurst, A. Gärtner, F. Lindl, A. Lamprecht, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 13666–13670; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 13780–13784.

A Neutral Beryllium(I) Radical

C. Czertnetzki, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Gärtner, T. Tröster, I. Krummenacher, F. Schorr, H. Braunschweig, *Angew. Chem Int. Ed.* **2021**, *60*, 20776–20780; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 20944–20948.

Harnessing the electronic differences between CAAC-stabilised 1,4-diborabenzene and 9,10-diboraanthracene for synthesis

M. Dietz, M. Arrowsmith, A. Gärtner, K. Radacki, R. Bertermann, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 13526–13529.

Modulation of the Naked-eye and Fluorescence Color of a Protonated Boron-doped Thiazolothiazole by Anion-dependent Hydrogen Bonding

S. Hagspiel, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, A. Gärtner, M. Fest, J. Weiser, B. Engels, H. Helten, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2022**, e202201398.

Spontaneous N₂-diboranylation of [W(N₂)₂(dppe)₂] with B₂Br₄(SMe₂)₂

L. C. Haufe, M. Arrowsmith, M. Dietz, A. Gärtner, R. Bertermann, H. Braunschweig, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 12786–12790.

Vorbemerkungen

In der eigens am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig angefertigten Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades *Master of Science* mit dem Titel „Synthese und Reaktivität niedervalenter Borverbindungen“ wurde bereits anfänglich über die Reaktivität von $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BH}(\text{CN})][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**31^{Me}**) gegenüber Aryl(dihalogen)- und Diaryl(halogen)boranen sowie die Synthese der Butatrienderivate **34^{Me}-Mes** und **34^{Me}-NiPr₂** berichtet.^[1] Aufgrund unvollständiger Charakterisierungen wurde dieses Themengebiet im Rahmen der vorliegenden Arbeit erneut aufgegriffen und findet hier ebenfalls Erwähnung.

In der von B.Sc. Matthäus Marek am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Anleitung von M.Sc. Annalena Gärtner und Aufsicht von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig angefertigten Arbeit zur Erlangung des akademischen Titels *Bachelor of Science* mit dem Titel „Reaktivität des cAAC-stabilisierten Cyano(hydro)borylanions“ wurde bereits über die Synthese der Derivate **33^{Me/Cy}-R** berichtet, die Verbindungen jedoch nur teilweise charakterisiert. Da diese Arbeit im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit erarbeitet wurde, werden die erlangten Ergebnisse unter Kapitel 2.1.3 diskutiert.

In Kooperation mit M.Sc. Maximilian Dietz erfolgte die Darstellung von 2,3-Bis(dibromboryl)naphthalin (**49**), welche durch Maximilian Dietz charakterisiert wurde, und Bestandteil beider Dissertationen ist.

Zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Hauptgruppenelementverbindungen werden generell eine kovalente, zwitterionische (D^+-A^-) oder eine dative ($\text{D}\rightarrow\text{A}$) Schreibweise zwischen einem Donor (D) und einem Akzeptor (A) herangezogen. In der folgenden Arbeit wurde für Boranaddukte mit Bor in der Oxidationsstufe +3 die dative Schreibweise bevorzugt. Da die tatsächliche Bindungssituation in niedervalenten Borverbindungen häufig unzureichend durch die „Pfeil-Schreibweise“ beschrieben wird und die Übersichtlichkeit erschwert, wurde für alle weiteren Strukturen die kovalente Schreibweise gewählt.

Entgegen der deutschsprachigen Konvention wird bei Angabe von Dezimalzahlen als Trennzeichen statt eines Kommas ein Punkt gesetzt.

Abkürzungsverzeichnis

<i>A</i>	Hyperfeinkopplungskonstante (ESR)
Å	Ångström (10^{-10} m)
Äq.	Äquivalente
BAr^{F_4}	Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
BO	Bindungsordnung
br	breit (NMR)
°C	Grad Celsius
CAAC	cyclisches Alkyl(amino)carben
CAAC^{Cy}	2-(2,6-diisopropylphenyl)-3,5-dimethyl-2-azaspiro[4.5]decan-1-yliden
CAAC^{Et}	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3-diethyl-5,5-dimethylpyrrolidin-2-yliden
CAAC^{Me}	1-(2,6-diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-2-yliden
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Center</i>
COSY	<i>Correlated Spectroscopy</i>
CV	Cyclische Voltammetrie
CW	<i>Continuous Wave</i> (ESR)
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett (NMR); Tag(e)
DCD	Dewar-Chatt-Duncanson
dd	Dublett von Dubletts (NMR)
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl (Duryl)
<i>E</i>	Energie
eV	Elektronenvolt
EPR	<i>Electron Paramagnetic Resonance</i>
equiv.	<i>equivalents</i>
ESR	Elektronenspinresonanz
<i>et al.</i>	und andere
EXSY	<i>Exchange Spectroscopy</i> (NMR)
Fc/ Fc^+	Ferrocen/Ferrocenium
FLP	frustriertes Lewis-Paar
g	Gramm

g_{iso}	isotroper gyromagnetischer Faktor
G	Gauß
G	Gibbs-Energie
GHz	Gigahertz
h	Stunde(n)
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i> (NMR)
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
HSAB	<i>Hard and Soft Acids and Bases</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i> (NMR)
Hz	Hertz
i	<i>ipso</i>
IDipp	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
liPr	1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden
IMe	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
J	Joule
K	Kelvin
KC ₈	Kaliumgraphit
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
L	Ligand
LIFDI	<i>Liquid Injection Field Desorption/Ionisation</i>
LM	Lösungsmittel
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
m	<i>meta</i>
m	Multiplett (NMR)
M	Metall
M	Multiplett (NMR)
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i>
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl (Mesityl)

min	Minute(n)
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
mmol	Millimol
μ mol	Mikromol
MO	Molekülorbital
NHC	<i>N</i> heterocyclische Carbene
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i> (NMR)
NRT	<i>Natural Resonance Theory</i>
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OTf	Trifluormethansulfonat
<i>p</i>	<i>para</i>
Pf	2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl
Ph	Phenyl
q	quartär (NMR)
R	Organischer R; im Text definiert
RSHE	<i>Rotor Synchronised Hahn-Echo</i> (NMR)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
sept.	Septett (NMR)
SIDep	1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)imidazolidin-2-yliden
SIDipp	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-yliden
SOMO	<i>Singly Occupied Molecular Orbital</i>
t	Triplett (NMR)
<i>t</i>	<i>tertiär</i>
TEP	<i>Tolman Electronic Parameter</i>
Tipp	2,4,6-Trisopropyl
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl
Tp	2,6-Di(2,4,6-trisopropylphenyl)phenyl
TS	<i>Transition State</i>
UV/Vis	Ultraviolettes und sichtbares Licht
V	Volt

$W_{1/2}$	Halbwertsbreite (NMR)
X	Halogen; im Text definiert
δ	Chemische Verschiebung (NMR) [ppm]
Δ	Differenz
ΔE_{ST}	Singulett-Triplett-Separierung
ΔG^\ddagger	Aktivierungsenergie
λ	Wellenlänge [nm]
λ_{\max}	Lokales Absorptionsmaximum [nm]
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm^{-1}]
z. B.	zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

I	EINLEITUNG	1
1.1	Monoborane als einfachste Vertreter der Borverbindungen	5
1.2	Neutrale Borylradikale und Mehrfachbindungssysteme des Bors	7
1.3	Borylene und Borylanionen	14
1.3.1	Borylene	14
1.3.2	Borylanionen	19
II	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	25
2.1	Synthese und Reaktivität von Borylanionen	25
2.1.1	Versuchte Darstellung des (CAAC ^{Cy})Isothiocyanat(hydro)borylanions 32	25
2.1.2	Darstellung des (CAAC ^{Cy})Cyano(hydro)borylanions 31^{Cy}	27
2.1.3	Reaktivität der CAAC-stabilisierten Cyano(hydro)borylanionen 31^{Me} und 31^{Cy}	31
2.1.2.1	<i>Reaktivität von 31^{Me} und 31^{Cy} gegenüber Kohlenstoffelektrophilen.....</i>	<i>32</i>
2.1.2.2	<i>Reaktivität von 31^{Me} und 31^{Cy} gegenüber Monohalogenboranen</i>	<i>42</i>
2.1.2.3	<i>Weitere Reaktivitäten von 31^{Me}</i>	<i>51</i>
2.2	Borylen-vermittelte Aktivierung von Distickstoff	57
2.2.1	Experimenteller und quantenchemischer Einblick in die Fixierung und Verkettung von Distickstoff durch Borylene	57
2.2.2	Reaktivitätsstudien zu den Stickstoffaktivierungsprodukten 39-Dur^H und 39-Dur^{Li}	70
2.2.2.1	<i>Schrittweise Oxidation des Diborylhydrazindiradikals 39-Dur^H</i>	<i>70</i>
2.2.2.2	<i>Reaktivität von 39-Dur^{Li} gegenüber Methyltriflat und Boranen.....</i>	<i>82</i>
2.2.3	Weitere Versuche zur Aktivierung von Distickstoff.....	84
2.3	Synthese eines gespannten 1,2-Diboret-diradikals.....	91
2.3.1	Darstellung von Lewis-Basen-stabilisierten 2,3-Bis(dibromboryl)naphthalin.....	92
2.3.2	Schrittweise Reduktion des 2,3-[(CAAC ^{Me})BBr ₂] ₂ Naphthalins 50	95
2.3.2.1	<i>Synthese des Monoborylradikals 51 und des Bisborylradikals 52.....</i>	<i>97</i>
2.3.2.2	<i>Synthese des 2,3-[(CAAC^{Me})B]₂ Naphthalin-Diboret-diradikals 53.....</i>	<i>102</i>
2.3.2.3	<i>Synthese der 2,3-[(CAAC^{Me})B]₂ Naphthalin-Dianionen 54^M.....</i>	<i>108</i>
2.3.3	Reaktivität des 1,2-Diboret-diradikals 53	110
2.3.3.1	<i>Reaktivität von 53 gegenüber Kohlenstoffmonoxid.....</i>	<i>110</i>
2.3.3.2	<i>Reaktivität von 53 gegenüber Phenylazid</i>	<i>114</i>
III	ZUSAMMENFASSUNG	117
IV	SUMMARY	125

V	EXPERIMENTELLER TEIL	133
5.1	Allgemeines	133
5.1.1	Analytische Methoden.....	133
5.1.2	Ausgangsverbindungen	135
5.1.3	Übersicht nummerierter Verbindungen.....	136
5.2	Synthesen und Charakterisierungen.....	140
5.2.1	Darstellung von CAAC-stabilisierten Borylanionen.....	140
5.2.2	Reaktivität von 31^{Me} und 31^{Cy} gegenüber Kohlenstoffelektrophilen	143
5.2.3	Reaktivität von 31^{Me} und 31^{Cy} gegenüber Monohalogenboranen	155
5.2.4	Weitere Reaktivitäten von 31^{Me}	161
5.2.5	Borylen-vermittelte Aktivierung und Verkettung von Distickstoff	162
5.2.6	Reaktivität der Stickstoffaktivierungsprodukte 39-Dur^H und 39-Dur^{Li}	164
5.2.7	Synthese und Reduktion von 1,4-[(CAAC ^{Me})BBr ₂] ₂ -Durol 45	168
5.2.8	Synthese des zweifach CAAC ^{Me} -stabilisierten 2,3-Bis(dibromboryl)naphthalins 50 ..	170
5.2.9	Schrittweise Reduktion von 50	171
5.2.10	Reaktivität des 1,2-Diboret-diradikals 53	175
VI	ANHANG	178
6.1	Abbildungen weiterer Kristallstrukturen.....	178
6.2	Abbildungen weiterer UV/Vis-Absorptionsspektren.....	180
6.3	Abbildungen von FT/IR-Absorptionsspektren.....	181
6.4	Anhang zur Kristallstrukturanalyse.....	184
VII	LITERATURVERZEICHNIS.....	199
VIII	DANKSAGUNG.....	209

I Einleitung

Aufgrund der weltweit steigenden Bevölkerungsdichte^[2] und der daraus resultierenden zunehmenden Ressourcenknappheit,^[3] insbesondere mit Blick auf die Problematik des Welthungers,^[4-6] gewinnt auch die Notwendigkeit der effizienten und zugleich nachhaltigen landwirtschaftlichen Flächennutzung immer mehr an Bedeutung.^[7] Nicht jeder Boden enthält genügend Nährstoffe und ist für den landwirtschaftlichen Anbau geeignet.^[8] Somit ist der zusätzliche Anbau von Nutzpflanzen in Gewächshäusern notwendig und erfordert gleichzeitig einen erhöhten Einsatz von Düngern.^[9] Seit der Erkenntnis Justus von Liebig's, dass Stickstoff-, Kalium- und Phosphor-haltige Verbindungen eine wachstumsfördernde Wirkung auf Pflanzen haben,^[10] finden organische und anorganische Dünger breite Anwendung in der Landwirtschaft. Hierbei stellte insbesondere die Herstellung stickstoffhaltiger Düngemittel Forscher vor eine große Herausforderung, da die N–N-Dreifachbindung mit einer Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von $226 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[11] eine sehr hohe thermodynamische Stabilität aufweist und somit atmosphärisches N_2 lange nicht für die industrielle Synthese zugänglich war. Eine Möglichkeit, eine starke Bindung zu schwächen und damit die Aktivierungsenergie weiterführender chemischer Reaktionen herabzusetzen, ist der Einsatz von Metallkatalysatoren.^[11] Die Grundlage für die Ammoniaksynthese aus atmosphärischem Stickstoff und Wasserstoff legten Haber und Bosch mit dem sogenannten Haber-Bosch-Verfahren, für welches die deutschen Chemiker einen Nobelpreis erhielten.^[12,13] Die Verwendung des mit diesem Verfahren hergestellten Ammoniaks in Düngern ermöglichte den steigenden Bedarf an Nahrungsmitteln im 20. Jahrhundert infolge des Bevölkerungswachstums durch die Industrialisierung zu decken.^[14] Während im ursprünglichen Haber-Bosch-Verfahren ein Osmiumkatalysator genutzt wurde,^[15] dieses Element jedoch sehr selten und teuer ist, sowie zumeist in der Erdkruste vergesellschaftet vorkommt,^[16] wird heutzutage ein Katalysator auf Basis des günstigen, leicht zugänglichen Elements Eisen verwendet.^[17,18]

Übergangsmetalle sind ubiquitär und unerlässlich sowohl in der Natur in Form von Metalloenzymen^[19] als auch in industriell großtechnischen Prozessen.^[12] Dazu zählen beispielsweise das Wacker-Hoechst-Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd als Ausgangsstoff für die Essigsäuresynthese^[20,21] oder auch das Niederdruckverfahren nach Karl Ziegler, welches der Darstellung von Polyolefinen dient.^[22,23] Die Koordination und damit die Aktivierung von Molekülen an Übergangsmetallen, kann anhand des Dewar-Chat-Duncanson-Modells (DCD-Modell) erklärt werden.^[12] Dieses beschreibt die σ - und π -Wechselwirkungen zwischen einem Metallzentrum und einem Liganden. Entwickelt wurde es am Beispiel der

Koordination von Ethen an ein Übergangsmetall,^[24] es kann jedoch auf diverse Reaktionen wie beispielsweise die Aktivierung von Diwasserstoff in einer *side-on*-Koordination am Metallzentrum übertragen werden (Abbildung 1, links).^[25] Durch die Wechselwirkung des bindenden HOMOs (1σ) (*Highest Occupied Molecular Orbital*) von H_2 mit einem vakanten d-Orbital des Übergangsmetalls gleicher Symmetrie wird eine σ -Hinbindung ausgebildet. Gleichzeitig kommt es zu einer π -Rückbindung durch den Überlapp eines besetzten d-Orbitals des Metalls mit dem antibindenden LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) des Diwasserstoffs. Diese Orbitalinteraktionen sind auch bei Molekülen, welche *end-on* an Übergangsmetalle koordinieren, möglich. Kohlenstoffmonoxid zählt hier zu den bekanntesten Beispielen. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Sauerstoff sind sowohl das 5σ -HOMO als auch das $2\pi^*$ -LUMO von CO am Kohlenstoffatom lokalisiert, sodass eine *end-on*-Koordination über das Kohlenstoffatom erfolgt.^[26]

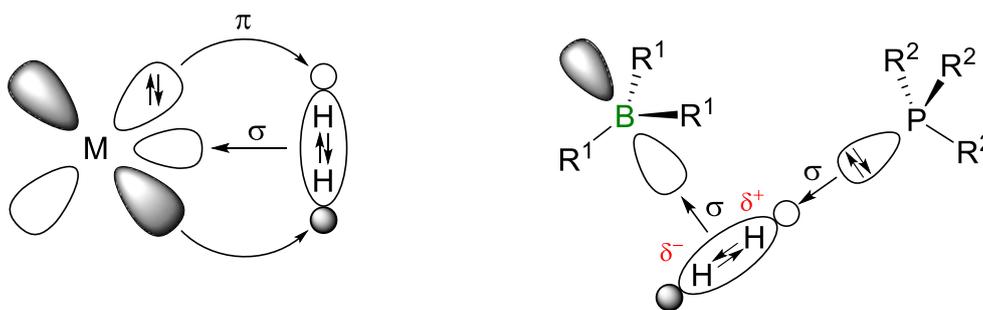


Abbildung 1. Links: σ -/ π -Wechselwirkungen zwischen einem Metallzentrum M und Diwasserstoff nach dem DCD-Modell,^[12] rechts: Aktivierung von H_2 durch ein Frustriertes Lewis-Paar (FLP) ($R^1 = C_6F_5$, $R^2 = tBu$ oder Mes (Mesityl, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl)).^[27]

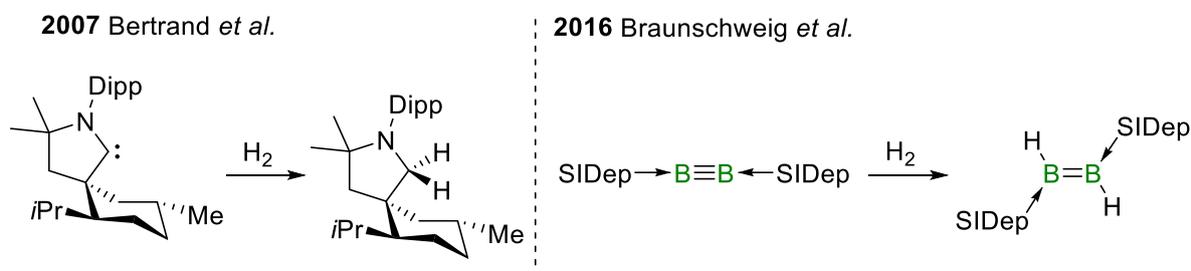
Die Gewinnung, Aufreinigung und Entsorgung von Übergangsmetallen und deren Verbindungen sind jedoch teilweise sehr aufwändig, teuer und umwelt- sowie gesundheitsschädlich.^[28,29] Innerhalb der letzten Jahrzehnte nahm somit das Interesse an Verbindungen der Hauptgruppenelemente, welche eine zu Metallkomplexen äquivalente Reaktivität zeigen können, maßgeblich zu, woraus sich das Forschungsgebiet der Metallomimetik etablierte.^[30,31] Im Gegensatz zu Übergangsmetallen sind jedoch Hauptgruppenelemente in ihren Koordinationszahlen und Oxidationsstufen weniger flexibel, sodass typische Reaktionsschritte katalytischer Zyklen wie oxidative Additionen und reduktive Eliminierungen selten beobachtet werden. Im Jahr 2006 konnten Stephan und Mitarbeiter am Beispiel der reversiblen Diwasserstoffaktivierung zeigen, dass Frustrierte Lewis-Paare vergleichbare Orbitalwechselwirkungen wie Metallzentren ausbilden können, wobei diese von

zwei verschiedenen reaktiven Zentren ausgehen.^[32] Frustrierte Lewis-Paare finden eine breite Anwendung, wie beispielsweise die FLP-katalysierte Hydrierung von Iminen^[33] oder aber in ionischen Flüssigkeiten, welche unter anderem als Energiespeicher und -träger fungieren können.^[34] Frustrierte Lewis-Paare setzen sich typischerweise aus einer Lewis-Base und einer Lewis-Säure zusammen, die jeweils über sterisch anspruchsvolle Substituenten verfügen, welche die Ausbildung eines Lewis-Säure-Base-Paars verhindern.^[35] Aufgrund dieser fehlenden Adduktbildung bleiben die energetischen Lagen der Grenzorbitale der Lewis-Säure und -Base in FLPs gleich, sodass der Energieabstand zwischen dem HOMO der Lewis-Base und dem LUMO der Lewis-Säure geringer ist als in einem Lewis-Säure-Base-Addukt.

Wird erneut die Aktivierung von Diwasserstoff betrachtet, so erfolgt diese im Gegensatz zu der homolytischen Bindungsspaltung durch Übergangsmetallkomplexe im Falle von FLPs heterolytisch (Abbildung 1, rechts).^[36] Wie bei einem Übergangsmetall erfolgt eine *side-on*-Koordination des H₂ an die Lewis-Säure, in diesem Fall ein Triarylboran. So wird eine σ -Hinbindung in das vakante p-Orbital des Borans ausgebildet. Die Koordination von H₂ an die Lewis-Base, in diesem Fall ein Trialkyl- oder Triarylphosphan, erfolgt wiederum *end-on*. Anstelle einer symmetrischen π -Rückbindung wie beim Übergangsmetall, wird eine σ -Hinbindung von der Lewis-Base in das σ^* -MO (Molekülorbital) von H₂ ausgebildet und so die H–H-Bindung polarisiert.^[27] Während die Spaltung von Diwasserstoff das metallomimetische Reaktionsverhalten von FLPs unterstreicht, ist die Bindungsaktivierung von Kohlenstoffmonoxid durch FLPs nicht trivial und es sind nur wenige Beispiele bekannt. Lediglich durch ein intramolekulares vicinales FLP gelang es, CO verbrückend zwischen der Lewis-Säure und -Base zu binden, wobei das entsprechende Produkt nur unter niedrigen Temperaturen stabil ist und das CO oberhalb von –33 °C wieder abgespalten wird.^[37]

Dieses metallomimetische Reaktionsverhalten lässt sich nicht nur bei FLPs, sondern auch bei klassisch kovalenten Verbindungen mancher elektronenreicher Hauptgruppenelemente finden. Ein großer Vorteil speziell der leichten Hauptgruppenelemente ist die geringere Toxizität vieler Verbindungen im Vergleich zu den schweren Homologen, sodass sie besonders attraktiv für Anwendungen sind.^[11,38] Zu den bekanntesten Vertretern zählen Carbene, wobei insbesondere die cyclischen Alkyl(amino)carbene (CAAC), auf welche unter **1.2** genauer eingegangen wird, durch ihre hohe Reaktivität hervorstechen.^[39] 2007 gelang es Bertrand und Mitarbeitern Diwasserstoff an einem Carbenkohlenstoffatom zu aktivieren (Schema 1, links).^[40] Im Gegensatz zu Übergangsmetallkomplexen und ähnlich zu FLPs, erfolgt die Spaltung von H₂ heterolytisch. Das freie Elektronenpaar des Carbens populierte hierbei das σ^* -MO des Diwasserstoffs, sodass die H–H-Bindung aufgeweitet und polarisiert wird, worauf die Addition

an das Carbenkohlenstoffatom als Hydridtransfer erfolgt. Auch die Aktivierung von Kohlenstoffmonoxid konnte für CAACs beobachtet werden.^[41] Im Gegensatz zu FLPs erfolgt dies irreversibel unter Ausbildung des korrespondierende Ketens, welches isoliert werden und bei Raumtemperatur gelagert werden kann.



Schema 1. Aktivierung von H_2 durch Hauptgruppenelementverbindungen am Beispiel eines CAACs (links) (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl) und eines Diborins (rechts) (SIDep = 1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)imidazolidin-2-yliden).

Innerhalb der letzten Jahrzehnte gelang die Synthese verschiedenster borhaltiger Verbindungen mit Bor in den Oxidationsstufen 0, +1 und +2, welche auch als niedervalente Borverbindungen bezeichnet werden.^[42] Die Alkin-analogen, mit *N*-heterocyclischen Carbenen (NHC) stabilisierten Diborine mit einer B–B-Dreifachbindung zählen hierbei zu der jüngsten Verbindungsklasse der niedervalenten Borchemie mit Bor in der Oxidationsstufe 0,^[43] wobei auch diese metallomimetisches Reaktionsverhalten zeigen. Vergleichbar mit FLPs und CAACs addieren Diborine Diwasserstoff asymmetrisch, sodass das zweifach NHC-stabilisierte 1,2-Dihydrodiboren erhalten wird (Schema 1, rechts).^[44] Die Addition von Kohlenstoffmonoxid erfolgt wiederum bei tiefen Temperaturen *end-on* verbrückend über das Kohlenstoffatom an die Dreifachbindung, wobei die B–C_{CO}-Bindungslängen unsymmetrisch sind.^[45] Aufgrund der hohen Reaktivität des Diborins werden bei Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur vier Äquivalente CO aktiviert, aneinander durch zwei C–O- und eine C=C-Bindung gekoppelt, und die B–B-Bindung irreversibel gespalten.

Dass die Metallomimetik insbesondere niedervalenter Borverbindungen ein aufstrebendes Forschungsgebiet ist, zeigen aktuelle Beispiele wie die Kreuzkupplung eines Diborens mit Acetylen unter Bor–Bor-Bindungsspaltung aus dem Jahr 2021^[46] und die Aktivierung von Distickstoff im Jahr 2018 durch die Gruppe um Braunschweig, welche für noch kein weiteres Hauptgruppenelement mit der Ausnahme von Lithium^[11] und einer niedervalente Verbindung des Calciums beobachtet wurde.^[47] Die Stickstoffaktivierung erfolgte mittels eines transienten Borylens,^[48] welche aufgrund nur eines Substituenten und eines freien Elektronenpaares am Boratom als elektronenreiche Carbenoide gehandhabt werden.

1.1 Monoborane als einfachste Vertreter der Borverbindungen

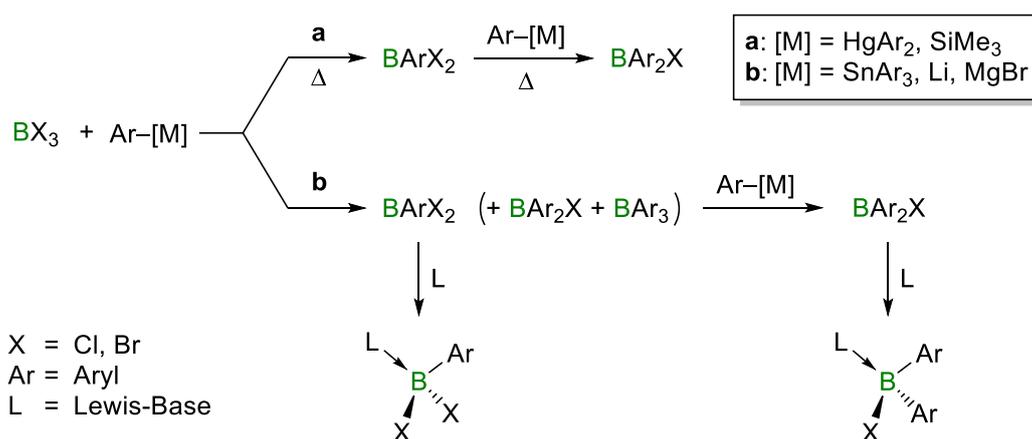
Als Element der dritten Hauptgruppe kommt Bor zumeist in dreifach koordinierten, trigonal planaren Verbindungen vor. Mit einer Elektronegativität von 2.0 nach Pauling^[11] ist Bor mit seiner Eigenschaft als Halbmetall ein vergleichsweise elektropositives Hauptgruppenelement und liegt in Boranen in der Oxidationsstufe +3 vor. Aufgrund des vakanten 2p-Orbitals sind Borane oxidations- und hydrolyseempfindlich, sodass sie sich in Gegenwart von Sauerstoff oder Wasser zu Borsäure, Borsäureestern oder Boronsäureestern zersetzen.

Eine Ausnahme bilden hierbei Verbindungen wie Tris(dimethylamino)boran und Trimesitylboran, welche gegenüber Sauerstoff und Wasser größtenteils stabil vorliegen.^[49,50] Substituenten mit einem positiven mesomeren Effekt, also beispielsweise Amine, populieren das vakante p-Orbital am Borzentrum mit Elektronendichte, sodass formal das Elektronenoktett am Bor erfüllt wird und dieses weniger leicht zugänglich für nucleophile Angriffe ist. Die Stabilität von Aminoboranen schränkt diese gleichzeitig jedoch auch in ihren Reaktivitäten ein. Mittels Komproportionierung mit Trihalogenboranen können Aminoborane in Amino(halogen)borane überführt werden^[51,52] und so weitergehend durch Umsetzen mit beispielsweise sterisch anspruchsvollen Lithiumarylverbindungen substituiert werden.

Sperrige Substituenten wie Mesityl oder Duryl (2,3,5,6-Tetramethylphenyl) schirmen das vakante p-Orbital am Boratom ab. Die größte kinetische Inertheit weisen Triarylborane auf.^[53] Diese können mittels Einelektronenreduktion zu den entsprechenden Monoradikalanionen umgesetzt werden,^[49,54] weitere Funktionalisierungen sind jedoch aufgrund des abgeschirmten Borzentrums lediglich an den Substituenten möglich.^[55,56]

Auch die Ausbildung von Lewis-Säure-Base-Addukten führt zu einer elektronischen Absättigung am Boratom. Besonders attraktiv für die Metallomimetik erweisen sich Lewis-Basen-stabilisierte Aryl(dihalogen)- und Diaryl(halogen)borane, welche durch Reduktion niedrigere Oxidationsstufen des Bors zugänglich machen. Dargestellt werden die Addukte durch die Umsetzung des entsprechenden Borans mit einer Lewis-Base wie beispielsweise einem Phosphan, Amin oder Carben. Eine Möglichkeit zur Synthese solcher Borane stellen Transmetallierungsreaktionen ausgehend von Trihalogenboranen dar, wobei insbesondere Bortrichlorid und Bortribromid Anwendung finden. Beginnend mit Quecksilberorganylen im Jahr 1880, wurde bis heute eine Vielzahl an Metallorganylen zur Salzeliminierung eingesetzt (Schema 2).^[57] Die Synthese einfach substituierter Borane durch die Umsetzung von BX_3 ($X =$ Halogen) mit Quecksilberorganylen erfolgt bei erhöhten Temperaturen. Auch die zweifach substituierten Vertreter sind auf diesem Weg zugänglich, wobei $ArBX_2$ mit einem weiteren

Äquivalent Quecksilberorganyl unter noch höheren Temperaturen umgesetzt wird (Schema 2, a).^[58] Der Vorteil dieser Synthese liegt in deren Selektivität, da die Reaktion sowohl auf der Stufe des Aryl(dihalogenborans) als auch auf der Stufe des Diaryl(halogen)borans gestoppt werden kann und keine unerwünschten Dreifachsubstitution erfolgt.^[59] Aufgrund der hohen Toxizität der eingesetzten Quecksilberorganyle und deren Folgeprodukte, drängte sich die Verwendung der weniger toxischen Siliciumorganyle in den Vordergrund. Sterisch anspruchslose Arylsubstituenten können bereits bei Raumtemperatur eingeführt werden, wohingegen auch die zweifache Substitution am Bor erhöhte Temperaturen erfordert.^[60–62] Deutlich reaktiver sind hingegen entsprechende Zinnorganyle, wobei der Zinn–Bor-Austausch exotherm und weniger selektiv verläuft, sodass tiefe Temperaturen erforderlich sind (Schema 2, b).^[63] Genau wie Quecksilberorganyle weisen Zinnverbindungen eine hohe Toxizität auf, sodass bevorzugt alternative Syntheserouten gewählt werden.^[64]



Schema 2. Verschiedene Möglichkeiten der Synthese von Aryl(dihalogen)- und Diaryl(halogen)boranen über Transmetallierungen und die darauffolgende Adduktbildung mit einer Lewis-Base (z.B. Phosphan, Amin, Carben).

Heutzutage weitaus gängiger ist die Transmetallierung zur Darstellung von Aryl(halogen)boranen durch die Umsetzung von BX_3 mit Lithiumorganylen oder Grignard-Reagenzien, welche zumeist einfacher zu synthetisieren und handzuhaben sind als die entsprechenden Quecksilber- oder Zinnverbindungen.^[65] Der Nachteil der lithiierten Organyle und auch der Grignard-Reagenzien ist jedoch deren hohe Nucleophilie. Sollen sterisch wenig anspruchsvolle Arylreste wie Phenyl oder Tolyll eingeführt werden, muss sowohl auf die Reaktionsbedingungen als auch genau auf die Äquivalente an Reaktanden geachtet werden. Somit eignet sich für sterisch anspruchsvollere Substituenten aufgrund der kurzen Reaktionszeit und milden Reaktionsbedingungen die Verwendung von Lithiumorganylen wohingegen der Silicium-Bor-Austausch für kleinere Substituenten gewählt wird.

1.2 Neutrale Borylradikale und Mehrfachbindungssysteme des Bors

Die ersten Vertreter von Borverbindungen mit Bor in der Oxidationsstufe +2 wurden von Alfred Stock synthetisiert und beschrieben.^[66] Im Jahr 1925 gelang es ihm durch Reduktion flüssigen Bortrichlorids am Zink-Lichtbogen, Tetrachlordiboran(4) darzustellen. Die Isolierung erfolgte zwar nur in Spuren, dennoch legten die Arbeiten den Grundstein der Diboran(4)-Chemie, welche ein immer noch aktuelles Forschungsfeld ist und breite Anwendung findet.^[67–69] Ein weitaus jüngerer Forschungsgebiet stellen Borylradikale dar, welche formal zwei Substituenten und ein ungepaartes Elektron am Borzentrum aufweisen, sodass das zentrale Boratom in der Oxidationsstufe +2 vorliegt. Im Allgemeinen kann die Synthese von Borylradikalen durch die Reduktion von Hydroboranen oder Halogenboranen erfolgen.^[70] Für Hydroborane konnten quantenchemische Berechnungen zeigen, dass die Bindungsdissoziationsenergie einer homolytischen B–H-Bindungsspaltung durch die Ausbildung eines Addukts herabgesetzt wird. Während für unkoordiniertes BH₃ die BDE $\Delta H = 111.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt, ist diese um etwa 30 kcal mol⁻¹ für (IDipp)BH₃ herabgesetzt (IDipp = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden).^[71,72] So gelang es 2008 Fensterbank, Lacôte, Malacria und Curran erste Hinweise auf den einfachsten Vertreter eines Borylradikals, das Dihydroborylradikal **1**, zu erhalten (Abbildung 2). Durch die Umsetzung von (IDipp)BH₃ mit einem Radikalstarter und verschiedenen Xanthogenatestern erfolgte die Deoxygenierung des Esters. Reaktionsansätze ohne die Verwendung des Boran-Addukts zeigten keine derartige Reaktion, sodass auf die Übertragung eines Wasserstoffradikals durch (IDipp)BH₃ geschlossen wurde und somit *in situ* das (IDipp)Dihydroborylradikal **1** gebildet wird. Ein Jahr zuvor isolierten Gabbaï und Mitarbeiter das erste Carben-stabilisierte Diarylborylradikal **2** (Abbildung 2).^[73]

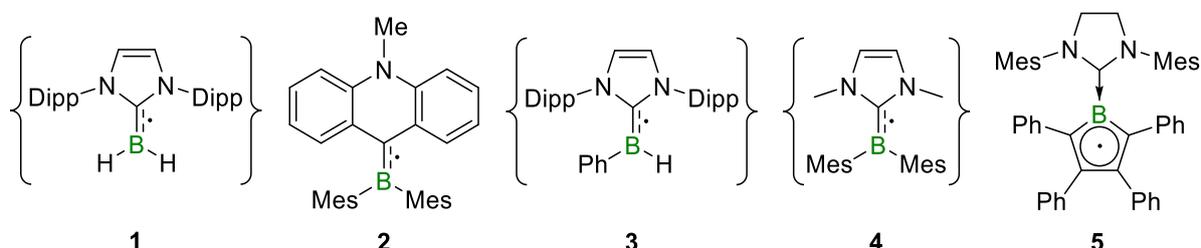


Abbildung 2. Die ersten Beispiele von Borylradikalen: Das *in situ* dargestellte (IDipp)Dihydroborylradikal **1**, das Acridinyliden-Borylradikal **2**, die *in situ* dargestellten (NHC)Arylborylradikale **3** und **4** und das erste NHC-stabilisierte Borylradikal **5** ohne π -Rückbindung auf das NHC.

Dieses wurde durch die Reduktion des 9-(Dimesitylboryl)-*N*-methylacridinium-Kations erhalten. Die kinetische Inertheit des Moleküls ist auf die sterisch abschirmenden Mesitylgruppen am Boratom zurückzuführen. Da das Kohlenstoffatom in 9-Position des Acridinderivats sp^2 -hybridisiert vorliegt, kann der Ligand entsprechend als NHC-Analogon betrachtet werden. ESR-spektroskopische Untersuchungen zu **2** ergaben außerdem, dass das ungepaarte Elektron auf der B–C9-Bindung delokalisiert ist, und auch die B–C9-Bindungslänge von 1.559(5) Å ist im Vergleich zu einer B–C-Einfachbindung (z.B. B–C_{Mes} 1.593(5) Å für **2**) verkürzt, was wiederum für eine π -Rückbindung vom Boratom auf das Kohlenstoffatom spricht.

Wird eines der Wasserstoffatome in **1** durch einen Arylsubstituenten ersetzt, so zeigt sich verglichen mit der Lebenszeit des Dihydroborylradikals **1** eine erhöhte Lebenszeit des Radikals **3** in Lösung (Abbildung 2).^[74] Dies ist auf die zusätzliche Delokalisierung des ungepaarten Elektrons auf den Phenylring zurückzuführen. Werden wiederum beide Wasserstoffatom durch sterisch anspruchsvolle Arylreste substituiert, so kann ein in Lösung stabiles Radikal **4** mittels Reduktion aus dem korrespondierenden NHC-stabilisierten Dimesitylboreniumkation generiert werden (Abbildung 2).^[75] Im Vergleich zu **1** zeigen ESR-spektroskopische Untersuchungen des IMe-stabilisierten Dimesitylborylradikals **4** (IMe = 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden), dass das ungepaarte Elektron zu einem größeren Anteil auf dem Boratoms lokalisiert ist. Schließlich gelang es im Jahr 2010 der Gruppe um Braunschweig durch die Reduktion eines NHC-stabilisierten 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborols zu einem Borylanion^[76] und anschließender Einelektronenoxidation das erste NHC-stabilisierte Borylradikal **5** zu isolieren (Abbildung 2).^[77] Im Gegensatz zu den bereits vorgestellten Borylradikalen **1–4** ist die Elektronendichte hier nicht auf der Bor–Carbenkohlenstoff-Bindung lokalisiert, sondern über den gesamten Borol-Fünfring delokalisiert.

Die Reihe der stabilen Singulett-Carbene konnte 2005 durch Bertrand und Mitarbeiter um die Klasse der cyclischen Alkyl(amino)carbene erweitert werden, welche zuvor unter **1** aufgrund ihres metallomimetischen Reaktionsverhaltens erwähnt wurden.^[78] Während bereits eine energetische Absenkung des HOMOs unter gleichzeitiger energetischer Anhebung des LUMOs für ein gesättigtes NHC im Vergleich zu ungesättigten NHCs beobachtet wird, kann dieser Effekt durch den Austausch eines Stickstoffatoms im Imidazolgerüst durch ein Kohlenstoffatom signifikant verstärkt werden (Abbildung 3).^[79] Dies hat zur Folge, dass CAACs sowohl stärkere σ -Donoren als auch bessere π -Akzeptoren als NHCs darstellen. So gelang es eine Reihe niedervalenter Borverbindungen darzustellen, deren Isolierung aufgrund der thermodynamischen Instabilität bisher nicht möglich war.^[80–82]

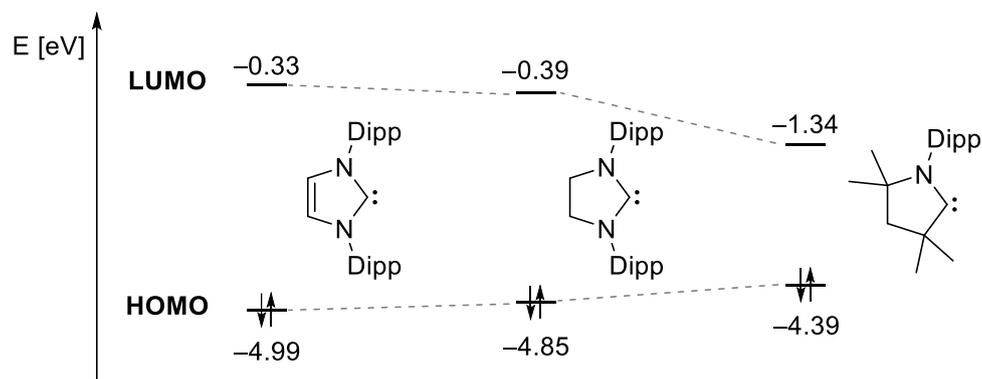
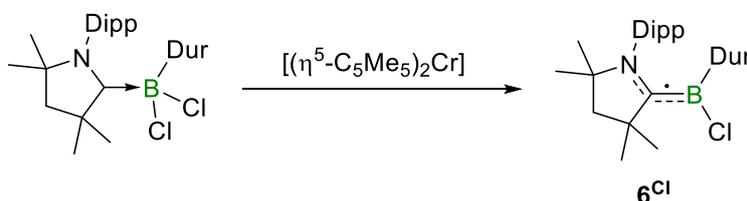


Abbildung 3. Energetische Lagen der HOMOs und LUMOs von ungesättigten und gesättigten NHCs im Vergleich zu CAAC am Beispiel von IDipp, SIDipp und CAAC^{Me} (SIDipp = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-yliden, CAAC^{Me} = 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden).^[79]

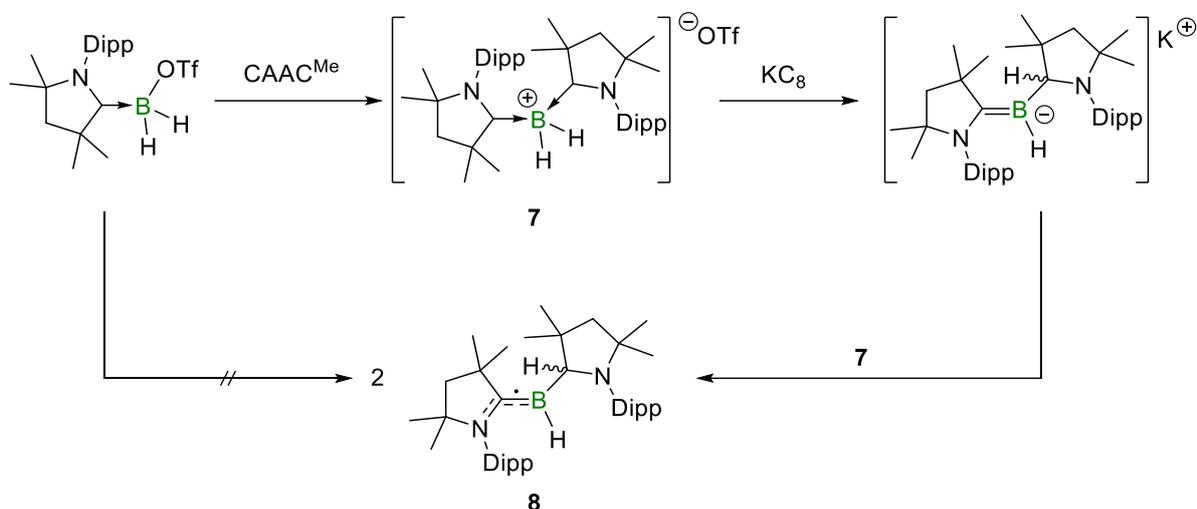
So gelang es zunächst 2014 der Gruppe um Braunschweig, das CAAC^{Me} -stabilisierte Chlor(duryl)borylradikal 6^{Cl} durch eine Einelektronenreduktion von $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{DurBCl}_2$ (Duryl, Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}]$ selektiv darzustellen und zu isolieren (Schema 3).^[83] Im Vergleich zu dem Edukt ist die Carbenkohlenstoff-Bor-Bindungslänge mit 1.508(3) Å um etwa 15 pm verkürzt. Dies zeigt die starken π -Akzeptoreigenschaften des Liganden und lässt auf eine π -Rückbindung vom Boratom auf das Carbenkohlenstoffatom schließen. Auch ESR-spektroskopische Untersuchungen konnten dies bestätigen, da hier eine charakteristische Hyperfeinkopplung zu dem ^{14}N -Kern in Form eines 1:1:1 Triplets zu sehen ist. Somit ist das ungepaarte Elektron entlang der NCB-Einheit delokalisiert. Wird hingegen das IME-Addukt des Monoborans verwendet und mit Lithium reduziert, so kann das entsprechend gekuppelte zweifach IME-stabilisierte Diduryldiboren mit Bor in der Oxidationsstufe +1 erhalten werden.^[84]



Schema 3. Darstellung des ersten CAAC^{Me} -stabilisierten Borylradikals 6^{Cl} mittels Reduktion.

Sechs Jahre später konnte schließlich das Hydroborylradikal **8** durch Braunschweig *et al.* isoliert werden.^[85] Erneut ist dies den besonderen Eigenschaften der CAAC-Liganden zu verdanken. Die Synthese findet ausgehend vom CAAC^{Me} -stabilisierten Dihydro(triflato)boran durch Umsatz mit einem weiteren Äquivalent an CAAC^{Me} statt, wodurch das zweifach Lewis-

Basen-stabilisierte Boroniumkation **7** erhalten werden kann. Wird dieses anschließend mit einem Überschuss an Kaliumgraphit (KC_8) reduziert, so kommt es zu einer 1,2-Hydridmigration eines der Bor-gebundenen Wasserstoffatome auf eines der Carbenkohlenstoffatome, sodass ein Hydroborylanion isoliert werden kann. In einer Komproportionierung dieses Borylanions mit einem weiteren Äquivalent Boroniumkation **7** werden schließlich zwei Moleküle des Borylradikals **8** erhalten (Schema 4). Die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons auf das CAAC^{Me} und der damit geringen Spindichte am Boratom, sowie die kinetische Inertheit des Moleküls durch die flankierenden CAAC^{Me} -Liganden resultieren in einer außergewöhnlich hohen Langlebigkeit von **8** im Festkörper an Luft.



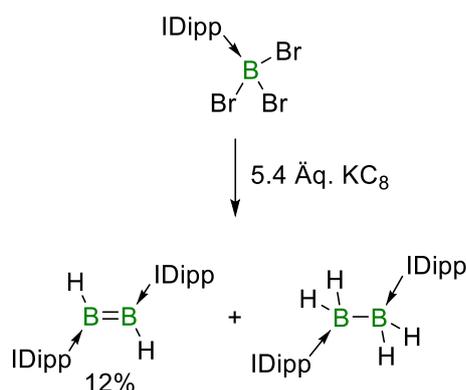
Schema 4. Synthese eines CAAC^{Me} -stabilisierten Hydroborylradikals **8** unter Komproportionierung des Boronium-Kations **7** mit dem korrespondierenden Borylanion (OTf = Trifluormethansulfonyl).

Dieses Beispiel zeigt die flexible und selektive Einstellung der Oxidationsstufe von Bor. Setzt man das Borylanion mit dem Boratom in der Oxidationsstufe +1 mit einer kationischen Bor(+3)-Verbindung um, so können zwei neutrale Moleküle einer Bor(+2)-Verbindung erhalten werden.

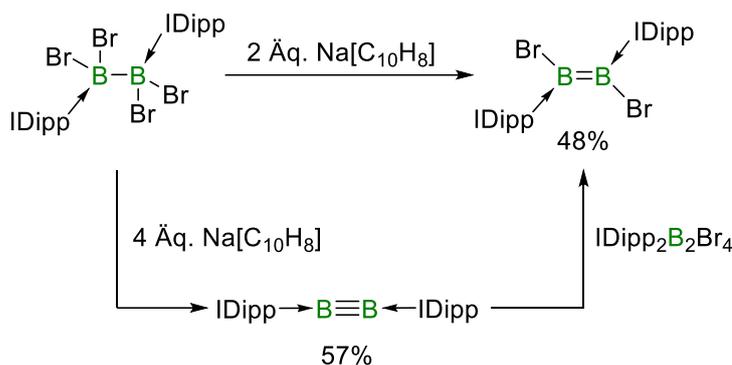
Neben den vorgestellten Monoradikalen konnten auch ungewöhnliche diamagnetische und biradikalische Systeme synthetisiert werden. Wie anhand der Reduktion von NHC- und CAAC-Addukten der Aryl(dihalogen)borane beschrieben, können durch die Wahl der Lewis-Base unterschiedliche niedervalente Verbindungen dargestellt werden. Während die Arbeiten von Stock bereits zeigten, dass aus der Reduktion von Trihalogenboranen Tetrahalogendiborane(4) erhalten werden können, gelang es Robinson 2007 durch die Umsetzung eines NHC-stabilisierten Trihalogenborans mit 5.4 Äquivalenten Kaliumgraphit, das erste Diboren mit

einer B–B-Doppelbindung darzustellen (Schema 5, links). Da es sich hierbei nicht um das erwartete (IDipp)Dibromodiboren, sondern um das (IDipp)Dihydrodiboren handelt, kann darauf geschlossen werden, dass es durch *in situ* generierte Radikale zur Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel kommt.

2007 Robinson *et al.*



2012 Braunschweig *et al.*

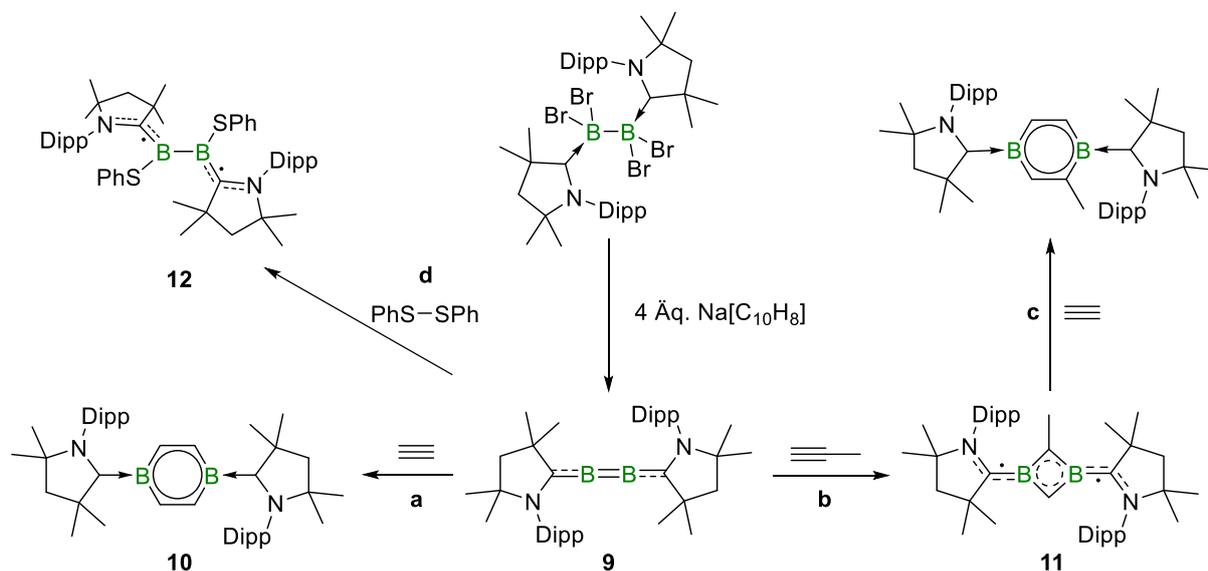


Schema 5. Links: Synthese des ersten (IDipp)Dihydrodiborens durch Robinson *et al.*; **Rechts:** Synthese des (IDipp)Dibromodiborens und des ersten IDipp-stabilisierten Diborins durch Braunschweig *et al.*

Wird hingegen das NHC-stabilisierte Tetrabromdiboran(6) reduziert, welches bereits über eine Bor–Bor-Bindung verfügt, so gelingt nicht nur die Darstellung des entsprechenden Diborens deutlich selektiver, sondern durch die Wahl der Äquivalente an Natriumnaphthalid wird auch eine Bor–Bor-Dreifachbindung zugänglich (Schema 5, rechts).^[43]

Der HOMO-LUMO-Abstand einer Lewis-Base steht in direktem Zusammenhang mit der elektronischen Struktur niedervalenter Borverbindungen. Stärker π -acide Liganden mit einer geringen Singulett-Triplett-Separierung wie gesättigte NHCs oder CAACs führen dazu, dass anstelle von Bor–Bor-Doppel- oder gar Dreifachbindungen Heterocumulene erhalten werden (Schema 6). Während klassische Diborine mit präziser Dreifachbindung keine Reaktion mit Alkinen eingehen, kann dies wiederum für die Umsetzung des Heterocumulens **9** mit Acetylen und Propin beobachtet werden.^[86] Während die Reaktion des Diboracumulens **9** mit Acetylen zu dem diamagnetischen CAAC^{Me} -stabilisierten 1,4-Diborabenzol **10** führt (Schema 6, a), kann bei der Umsetzung von **9** mit Propin das paramagnetische biradikalische CAAC^{Me} -stabilisierte 1,3-Diboret **11** isoliert werden (Schema 6, b). Die Reaktion verläuft hierbei in einer [2+2]-Cycloaddition unter Bildung des kinetischen 1,2-Diborets, welches zu dem thermodynamisch stabileren 1,3-Diboret umlagert (Schema 6, c). Im Falle des Acetylens ist diese Zwischenstufe hochreaktiv und kann nicht als Zwischenprodukt isoliert werden, da ein Teil direkt weiter zu

10 reagiert. Wird **11** mit Acetylen umgesetzt, so entsteht auch in diesem Fall ein funktionalisiertes 1,4-Diborabenzol.



Schema 6. Darstellung des Diboracumulens **9** und Folgereaktivitäten mit Alkinen und Dichalcogeniden.

Beide Diborabenzolderivate stellen Beispiele für neutrale diamagnetische Verbindungen mit Boratomen in der Oxidationsstufe +2 dar. Der zu Diborinen unterschiedliche elektronische Charakter von **9** wird zudem deutlich durch die Umsetzung mit Dichalcogeniden wie Diphenyldisulfid. Anstelle eines funktionalisierten Diborens, welches aus der Reaktion eines NHC-stabilisierten Diborins mit Dichalcogeniden hervorgeht, wird das Biradikal **12** erhalten, in welchem die p-Orbitale der Boratome um 90° gegeneinander verdreht sind (Schema 6, **d**).^[87] Das IDipp-Diborin reagiert zwar ebenfalls in einer E–E-Bindungsspaltung unter 1,2-Addition mit Dichalcogeniden, hierbei wird jedoch ein diamagnetisches planares Diboren erhalten. Aufgrund der orthogonal zueinanderstehenden p-Orbitale der Boratome in **12** kommt es jedoch nicht zu der Ausbildung einer Doppelbindung.

Liegen beide Borzentren separiert voneinander vor, wie das in einem zweifach CAAC^{Me} -stabilisierten Bis(dichloroboryl)alken der Fall ist, und reduziert man dieses wiederum, so kann ebenfalls ein Biradikal wie Verbindung **13** erhalten werden (Abbildung 4, links).^[88] Zwar stehen im Vergleich zu **12** die Borzentren in **13** coplanar zueinander, jedoch verdrehen diese sich um etwa 95° zu der Ethylen-Ebene, sodass die ungepaarten Elektronen jeweils über das Boratom und den CAAC^{Me} -Liganden delokalisiert vorliegen.

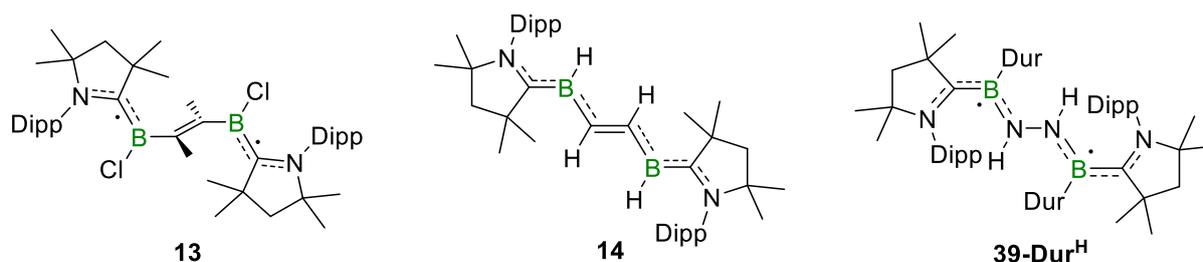


Abbildung 4. Verschiedene CAAC-stabilisierte Bor-zentrierte Biradikale **13–15** von Braunschweig *et al.*

Genau wie andere literaturbekannte CAAC-stabilisierte Bor-zentrierte Biradikale,^[86,89] liegt **13** in einem offenschaligen Singulett-Grundzustand und einem thermisch angeregten Triplettzustand vor (Abbildung 4, links).^[88] Quantenchemische Berechnungen sagten voraus, dass, wenn das C₂R₂-Fragment von **13** mit beiden CAAC–B-Einheit in einer Ebene stünde, ein geschlossenschaliges Spinsystem durch Delokalisierung der Elektronendichte über die komplette NCB–C=C–BCN-Einheit erreicht werden könnte.^[90] Die Planarisierung des Systems konnte schließlich 2021 von Braunschweig *et al.* durch die Insertion von Acetylen in das CAAC^{Me}-stabilisierte Dihydrodiboren erreicht werden.^[46] Für **14** kann bei Raumtemperatur eine ¹¹B-NMR-Resonanz bei $\delta = 27.9$ ppm detektiert werden, wobei es sich um einen thermisch angeregten geschlossenschaligen Singulettzustand handelt (Abbildung 4, mittig). Der Grundzustand hingegen ist wie auch in **13** ein offenschaliges Singulett und der Triplettzustand liegt energetisch noch höher als der geschlossenschalige Singulettzustand. Strukturell sehr ähnlich ist das Diborylhydrazinderivat **39-Dur^H** mit einem Singulett-Grundzustand, welches aus der Distickstoffaktivierung durch zwei Äquivalente Borylen und anschließender Protonierung hervorgeht (Abbildung 4, rechts).^[48]

1.3 Borylene und Borylanionen

Zu den jüngsten Forschungsgebieten der niedervalenten Borchemie zählen Verbindungen wie die zu Carbenen isoelektronischen Borylanionen und die carbenoiden Borylene. In beiden Verbindungsklassen liegt das Boratom in der Oxidationsstufe +1 vor, sodass sie im Gegensatz zu Bor(+3)-Spezies als elektronenreich gelten. Während beide Boratome über ein freies Elektronenpaar verfügen, trägt das Boratom eines Borylanions formal zwei anionische Substituenten sowie ein vakantes p-Orbital und das eines Borylens formal lediglich einen anionischen Substituenten sowie zwei vakante p-Orbitale (Abbildung 5).

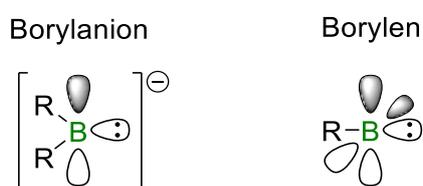
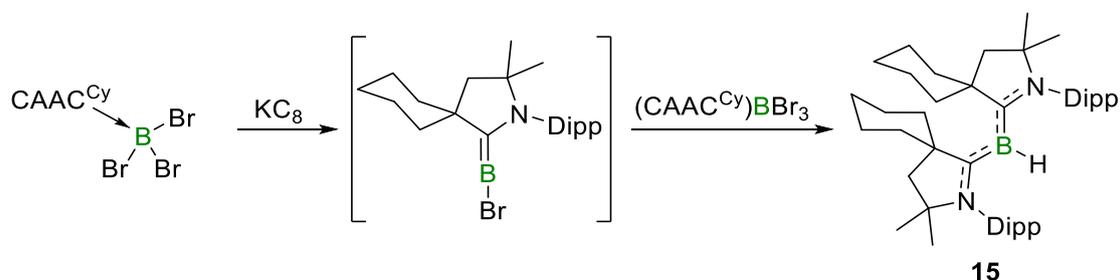


Abbildung 5. Schematische elektronische Struktur eines Borylanions und eines Borylens.

1.3.1 Borylene

Da freie Borylene (RB:) eine sehr ähnliche elektronische Struktur zu Liganden wie Kohlenstoffmonoxid und Distickstoff zeigen,^[91] ist es nicht überraschend, dass das erste stabile Borylen in der Koordinationssphäre eines Metalls isoliert werden konnte. Der erste Nachweis eines freien Borylens hingegen gelang 1966 durch die Gruppe um Timms, indem das unkoordinierte Fluorborylen (FB:) in der Gasphase erzeugt und mit Elektrophilen wie Acetylen abgefangen wurde.^[92,93] Braunschweig *et al.* war es hingegen rund dreißig Jahre später möglich, ein Metall-Borylen durch die Koordination eines niedervalenten Borylens mit zwei Manganfragmenten darzustellen, dessen Bindungssituation anhand des DCD-Modells beschrieben werden kann.^[94] Seither konnten eine große Vielfalt an Metall-stabilisierten Borylenen dargestellt^[91] und diese auch aus der Koordinationssphäre des Metalls freigesetzt werden, beispielsweise durch die Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{BTp})]$ (Tp = 2,6-Di(2,4,6-triisopropylphenyl)phenyl) mit drei Äquivalenten Dipp-Isocyanid.^[95] Unter Abspaltung eines CO-Liganden wird das zweifach Lewis-Basen-stabilisierte Borylen (CO)(Dipp-NC)BTp erhalten. Ein erster Meilenstein in der Entwicklung von Borylenen ohne metallhaltige Vorstufe gelang im Jahr 2011 der Gruppe um Bertrand.^[96] Inspiriert durch Robinsons Arbeiten zu NHC-stabilisierten Diborenen,^[97] wurde das CAAC^{Cy}-stabilisierte Bortribromid (CAAC^{Cy} = 2-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,5-dimethyl-2-azaspiro[4.5]decan-1-yliden) mit einem Überschuss an KC_8 reduziert (Schema 7). Ähnlich zu Robinson konnte hierbei jedoch nicht das Brom-

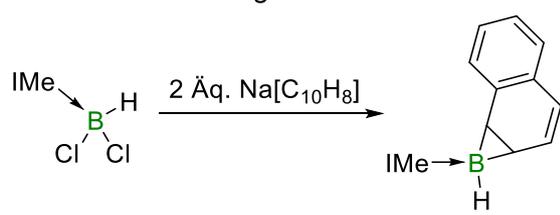
substituierte Produkt, sondern das zweifach CAAC^{Cy}-stabilisierte Hydroborylen **15** isoliert werden. Wahrscheinlich abstrahiert dabei ein transient erzeugtes Borylen nicht nur ein Wasserstoffatom vom Lösungsmittel, sondern auch einen CAAC^{Cy}-Ligand von einem zweiten Äquivalent Addukt, sodass die Ausbeute an **15** lediglich 33% betrug.



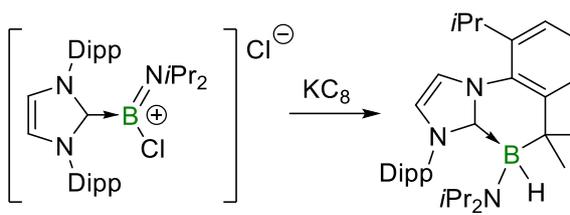
Schema 7. Darstellung des ersten metallfreien Borylens **15** durch Bertrand *et al.*.

In dem gleichen Jahr gelang es der Gruppe um Braunschweig Hinweise auf ein transientes Hydroborylen zu erhalten. Bei der Reduktion des IMe-stabilisierten Dichlor(hydro)borans mit zwei Äquivalenten Natriumnaphthalid kommt es zu einer Abfangreaktion des Borylens durch eine intermolekulare [2+1]-Cycloaddition mit dem Naphthalin des Reduktionsmittels (Schema 8, links).^[98] Kurz darauf beobachteten Robinson *et al.* eine C–H-Bindungsaktivierung bei der Reduktion eines NHC-stabilisierten Amino(chlor)boreniumkations, wobei intramolekular die Methantriygruppe des IDipp-Liganden aktiviert wurde (Schema 8, rechts).^[99]

2011 Braunschweig



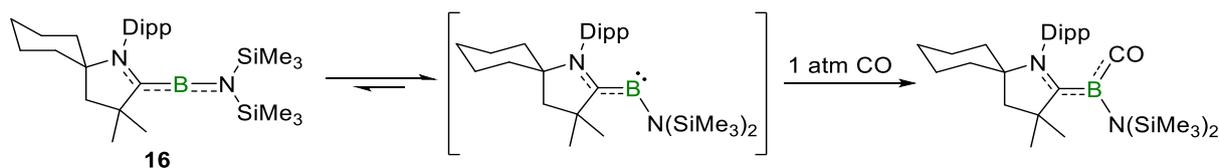
2011 Robinson



Schema 8. Nachweise über transiente Borylene mittels inter- und intramolekularer Abfangreaktionen durch Braunschweig *et al.* (**links**) und Robinson *et al.* (**rechts**).

Diese experimentellen Befunde zeigen im Kontrast zu den Befunden durch Bertrand erneut die elektronischen Unterschiede zwischen *N*-heterocyclischen Carbenen und cyclischen Alkyl(amino)carbenen auf, sodass zur erfolgreichen Isolierung von Borylenen offenbar mindestens ein stark π -acider Ligand notwendig ist. Schließlich konnte gezielt eine Reihe an CAAC-stabilisierten Borylenen durch Bertrand, Stephan und Mitarbeiter synthetisiert werden, die Robinsons Synthese optimierten und den NHC-Liganden durch CAAC ersetzen.^[100] Die

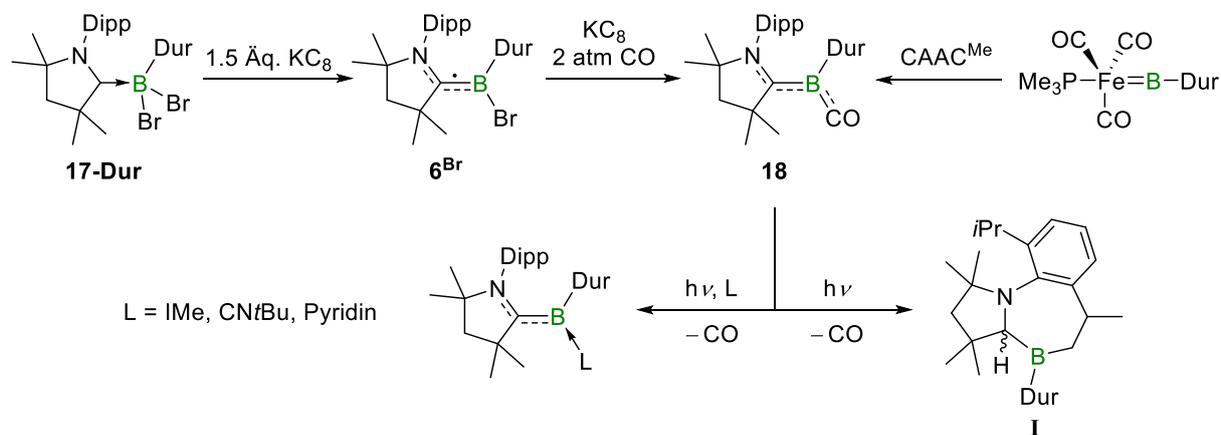
Reduktion des $(\text{CAAC}^{\text{Cy}})\text{B}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)\text{Cl}_2$ -Addukts führte zur Isolierung des ersten zweifach koordinierten Borylens **16** (Schema 9). Die Stabilität der Verbindung ist auf den elektronenschiebenden Aminosubstituenten zurückzuführen, welcher neben dem CAAC^{Cy} die vakanten p-Orbitale am Boratom stabilisieren kann. Denkbar ist entweder eine lineare Struktur mit einem sp -hybridisierten Boratom oder aber eine gewinkelte Struktur mit einem sp^2 -hybridisierten Boratom. Die Festkörperstruktur von **16** zeigt eine annähernd lineare Koordination des Boratoms, wobei quantenchemische Berechnungen voraussagen, dass die Abwinklung des Aminosubstituenten und die damit einhergehende Umhybridisierung mit nur wenig Energieaufwand einhergehen sollte ($\Delta G = 5.7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Gleichzeitig wird durch das Abwinkeln das LUMO energetisch abgesenkt und somit das Boratom deutlich elektrophiler. Dies konnte durch die Umsetzung des Borylens **16** mit Kohlenstoffmonoxid nachgewiesen werden. Bis heute beinhaltet die Klasse der zweifach koordinierten Borylene lediglich Verbindung **16** und ein weiteres Beispiel von Hudnall *et al.* aus dem Jahr 2016.^[101]



Schema 9. Mesomere Grenzstrukturen des linearen, zweifach koordinierten Borylens **16** und dessen Umsetzung mit Kohlenstoffmonoxid.

Eine Syntheseroute, die sich für die selektive Darstellung von dreifach koordinierten Borylenen eignet und bereits für Borylradikale unter **1.2** beschrieben wurde, ist die Reduktion von CAAC-stabilisierten Dihalogenboranen. Darunter fällt die Synthese des sich selbst stabilisierenden $(\text{CAAC}^{\text{Me}})$ Cyanoborylens durch Braunschweig und Mitarbeiter, dessen tetramere Struktur durch die Addition einer weiteren Lewis-Base aufgebrochen werden kann.^[102] Zu den jüngsten Erfolgen zählen die erfolgreiche Isolierung eines Silylen-stabilisierten Bromborylens^[103] und zweier CAAC-stabilsierter Chlor- und Fluorborylene.^[104,105] Im Jahr 2017 gelang es außerdem, das Durylborylen aus dem Komplex $[(\text{PMe}_3)(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{BDur})]$ durch die Umsetzung mit CAAC^{Me} als $(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{CO})\text{BDur}$ (**18**) freizusetzen (Schema 10, oben rechts).^[106] Das Borylen **18** konnte bereits im Jahr darauf ohne die Notwendigkeit eines Metallkomplexes dargestellt werden, indem zunächst das CAAC^{Me} -stabilisierte Brom(duryl)borylradikal **6^{Br}** isoliert wurde und dieses im Anschluss in einer Einelektronenreduktion unter CO-Atmosphäre zu **18** umgesetzt wurde (Schema 10, oben links). Das Borylradikal **6^{Br}** kann als oranger Feststoff isoliert und mehrere Wochen bei -30 °C gelagert werden. Ein Vorteil der schrittweisen

Reduktion ist, dass die zweite Reduktion unter kontrollierten Bedingungen erfolgen kann, anstatt das Edukt mit einem Überschuss an Reduktionsmittel umzusetzen, was erneut die Abstraktion von Wasserstoffatomen des Lösungsmittels ermöglicht. Weitergehend gelang es, den Kohlenstoffmonoxidliganden durch Photolyse abzuspalten. Geschieht dies in der Anwesenheit einer weiteren Lewis-Base, so können Borylene der allgemeinen Form $(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{L})\text{BDur}$ ($\text{L} = \text{Ime}, \text{CNtBu}, \text{Pyridin}$) erhalten werden (Schema 10, unten links). Erfolgt die Abspaltung des CO in Abwesenheit einer weiteren Lewis-Base, so kommt es zur intramolekularen C–H-Aktivierung der *Isopropyl*gruppe zu **I** (Schema 10, unten rechts). Die 1,2-Hydridmigration von dem Boratom auf das Carbenkohlenstoffatom ist auf den stark π -aciden Charakters des CAACs zurückzuführen.

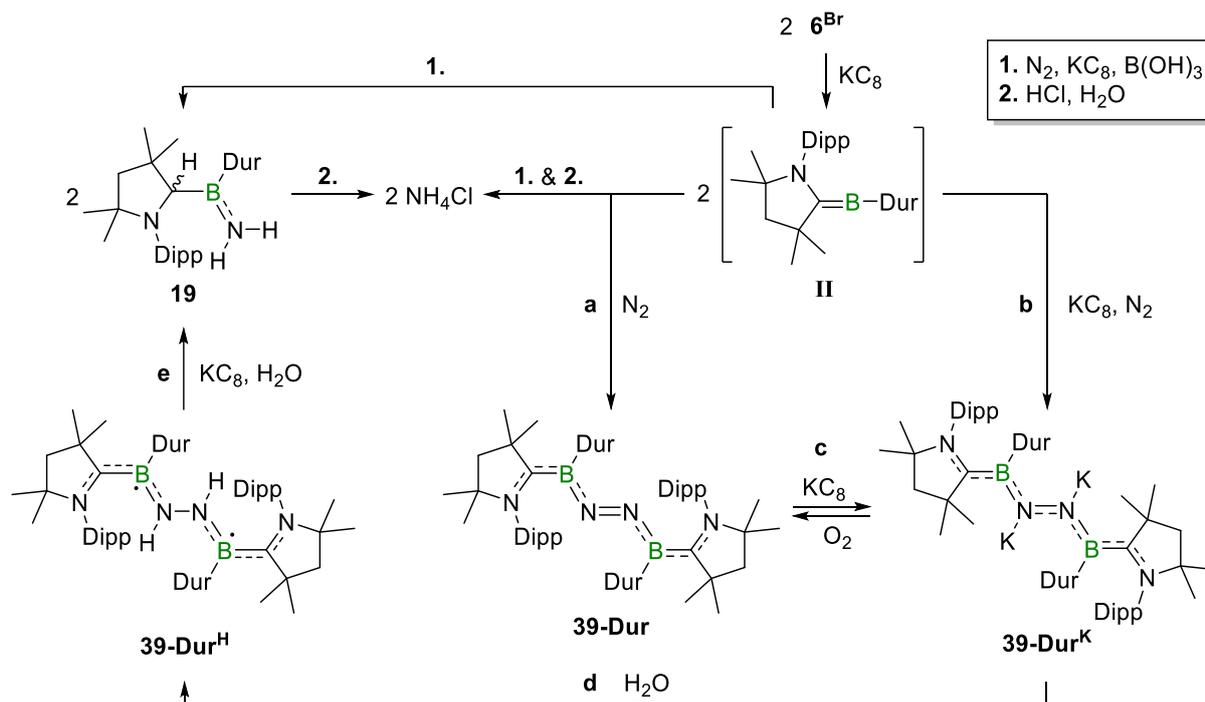


Schema 10. Darstellung des Borylens $(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{CO})\text{BDur}$ (**18**) über die stufenweise Reduktion von $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{DurBBr}_2$ (**17-Dur**) (**oben links**) oder mittels Freisetzung aus einem Metall-Borylen-Komplex (**oben rechts**) und die darauffolgende Freisetzung oder der Austausch des CO-Liganden (**unten**).

Neben dieser Syntheseroute gelang es, zweifach Lewis-Basen-stabilisierte Borylene durch die Reduktion von Boroniumkationen darzustellen.^[107] Auf diesem Weg konnte auch das Hydroborylen **15** kontrolliert und selektiv synthetisiert werden, wobei anstelle des CAAC^{Cy} das CAAC^{Et} (1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3-diethyl-5,5-dimethylpyrrolidin-2-yliden) verwendet wurde.^[108]

Aufgrund der isoelektronischen Struktur von Distickstoff und Kohlenstoffmonoxid stellten Bettinger *et al.* 2017 ESR-spektroskopische Untersuchung zu der Reaktivität des in einer Matrix erzeugten Phenylborylens gegenüber CO bzw. N_2 an, wobei sie die Bildung des BPhN_2 -Radikals nachwiesen.^[109] Inspiriert durch die spektroskopischen Befunde von Bettinger *et al.* wurde auch das zweifach CAAC^{Me} -stabilisierte Durylborylen **II** auf die Fähigkeit der Distickstoffaktivierung untersucht. Im Vergleich zu dem Phenylborylen ist dieses zwar weniger

reaktiv, jedoch sollte das transient erzeugte Borylen **II** eine längere Lebensdauer aufweisen. Aufgrund der selektiven Synthese des Borylens **18** wurde sich an dessen Syntheseroute orientiert und das Borylradikal 6^{Br} mit einem Überschuss an KC_8 unter einer Stickstoff- anstelle einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre reduziert (Schema 11).^[48] Auf diesem Weg wurden Spuren des neutralen $\mu_2\text{-N}_2$ -Bisborylens **39-Dur** isoliert (Schema 11, **a**), da ein Großteil des *in situ* erzeugten Borylens **II** in einer intramolekularen C–H-Aktivierung zu **I** reagiert.



Schema 11. Aktivierung von Distickstoff durch das *in situ* generierte (CAAC^{Me})Durylborylen (**II**) zu dem zweifach Lewis-Basen-stabilisierten Borylen **39-Dur**, dessen Überreduktion zu dem Dianion **39-Dur^K** (**c**) sowie die Protonierung zum Diborylhydrazindiradikal **39-Dur^H** (**d**) und die vollständige Spaltung der N–N-Bindung zu **19** (**e**).

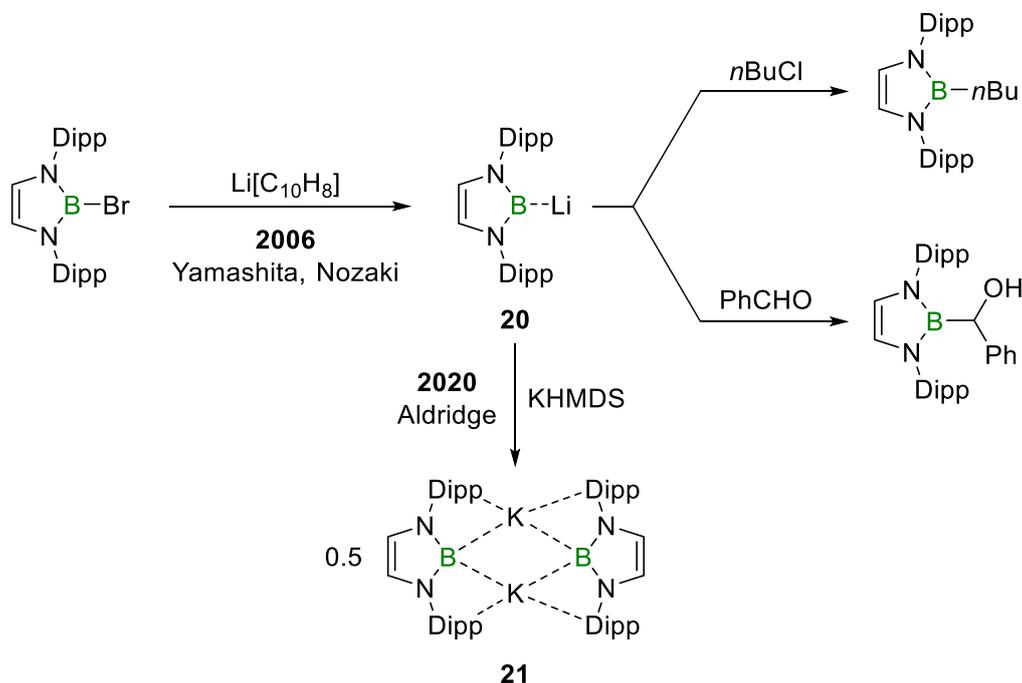
Durch Erhöhung der Konzentration an 6^{Br} und KC_8 sowie dem Stickstoffdruck konnte die Selektivität der Reaktion deutlich erhöht werden. Anstelle der neutralen Verbindung **39-Dur** konnte so in guten Ausbeuten das Dianion **39-Dur^K** erhalten werden, bei welchem es sich um die überreduzierte Spezies handelt (Schema 11, **b**). Diese kann ebenfalls durch die Reduktion von **39-Dur** mit zwei Äquivalenten an Reduktionsmittel erhalten werden, wobei die Reaktion reversibel ist und mittels Oxidation mit Luftsauerstoff umgekehrt werden kann (Schema 11, **c**). Die Aktivierung von Distickstoff durch ein Hauptgruppenelement stellt nicht nur in der Borchemie einen Durchbruch dar, sondern generell in der Hauptgruppenchemie, da die sehr stabile Dreifachbindung ($\text{BDE} = 226 \text{ kcal mol}^{-1}$) vor 2018 nur durch den Einsatz von

Übergangsmetallen oder durch elementares Lithium aktiviert und gespalten werden konnte.^[11] Erst 2021 konnte diese Reihe durch die Gruppe um Harder mit der Komplexbildung und Reduktion von N₂ durch eine niedervalente Calciumverbindung ergänzt werden.^[47] Weitergehend gelang es durch die Zugabe von entgastem Wasser zu **39-Dur^K**, beide Stickstoffatome zu protonieren und das Biradikal **39-Dur^H** zu isolieren (Schema 11, **d**), dessen N–N-Bindung durch Überreduktion und Spuren von Wasser vollständig gespalten wird und zwei Äquivalente der monomeren Verbindung **19** erhalten werden.^[110] Arbeitet man dieses in wässriger Säure auf, so wird Ammoniumchlorid abgespalten (Schema 11, **e**), welches ein wichtiger Bestandteil stickstoffhaltiger Dünger ist. Ammoniumsalze werden großtechnisch beispielsweise durch die Neutralisation einer Lewis-Säure wie Salzsäure oder Schwefelsäure mit Ammoniak synthetisiert, wobei das Ammoniak aus dem Haber-Bosch-Verfahren hervorgeht und dieses im Gegensatz zu der Darstellung von **39-Dur** einen sehr hohen Druck und hohe Temperaturen erfordert.^[11]

1.3.2 Borylanionen

Während stabile Borylene bereits in den 90er Jahren durch die Koordination an Metallzentren bekannt waren, wurden erst im Jahr 2001 durch Weber *et al.* erste Hinweise auf ein *in situ* generiertes Borylanion durch Abfangreaktionen mit dem Lösungsmittel erhalten.^[111] Borylanionen sind isoelektronisch zu Carbenen. Während Carbene durch Deprotonierung dargestellt werden, gelingt dies für die Synthese von Borylanionen nicht. Dies ist zurückzuführen auf die höhere Elektronegativität von Wasserstoff im Vergleich zu Bor (H: 2.1, B: 2.0 nach Pauling)^[11], sodass Bor-gebundene Wasserstoffatome hydridischer Natur sind. Somit kommt es bei der Umsetzung von Boranen mit Basen zu einem nucleophilen Angriff am Boratom. Fünf Jahre später konnte schließlich erfolgreich eine Boryllithiumverbindung durch Yamashita und Nozaki isoliert und charakterisiert werden.^[112] Die strukturelle und damit elektronische Ähnlichkeit eines Bromdiazaborols (NHB-Br, NHB = *N*-heterocyclisches Borol) zu Imidazoliumsalzen ermöglichte dessen Reduktion zu dem stabilen Boryllithium **20** (Schema 12). Die negative Ladung am Boratom kann, genau wie das freie Elektronenpaar eines NHCs, durch die elektronenziehenden Stickstoffatome stabilisiert werden. Zugleich wird das vakante p-Orbital am Borzentrum durch den positiven mesomeren Effekt der Stickstoffatome mit Elektronendichte teilweise populiert und somit elektronisch stabilisiert.^[113] Neutrale Borane stellen aufgrund ihres vakanten p-Orbitals und der geringen Elektronegativität Lewis-Säuren dar. Aufgrund dessen erfolgt die Darstellung industriell bedeutsamer Moleküle wie beispielsweise Boronsäuren^[114–116] mittels Übergangsmetall-Katalyse^[117] oder mit Hilfe

nucleophiler Organyle.^[118] Für die Forschung sind Borylanionen dementsprechend von großem Interesse, da sie mit einem anionischen Borzentrum als potenzielle Nucleophile fungieren.



Schema 12. Darstellung des ersten Borylanions **20** durch Yamashita und Nozaki; **Rechts:** Reaktivität als Bor-zentriertes Nucleophil; **Unten:** Umsalzen zu dem Kaliumderivat durch Aldridge zu **21**.

Yamashita und Nozaki zeigten, dass das Boryllithium **20** als Bor-zentriertes Nucleophil gegenüber ausgewählten organischen Elektrophilen reagiert, wie beispielsweise mit 1-Chlorbutan oder mit Benzaldehyd, wobei nach saurer Aufarbeitung der borylierte Alkohol erhalten wird (Schema 12, rechts). Innerhalb der darauffolgenden Jahre konnte eine Vielfalt an gesättigten und ungesättigten *N*-heterocyclischen Borylanionen dargestellt werden, welche in den Arylresten am Stickstoff variieren.^[119] Aldridge *et al.* gelang es durch die Umsetzung von **20** mit Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDS) das Lithiumkation gegen ein Kaliumkation auszutauschen, wobei das Ziel die Synthese eines unkoordinierten Boratoms war (Schema 12, unten).^[120] Im Unterschied zu dem Boryllithium **20** liegt der Metall-Bor-Abstand in **21** mit 3.105(2) und 3.244(2) Å deutlich über der Summe der entsprechenden kovalenten Radien ($\Sigma r = 2.87$ Å). Da die Kalium-Bor-Bindungslängen jedoch im Bereich der van-der-Waals-Radien liegen ($\Sigma r = 4.67$ Å), kommt es dennoch zu Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar des Boratoms und dem Kaliumkation. 2010 gelang es der Gruppe um Braunschweig, das NHC-stabilisierte Tetraphenylborol- π -Anion **22** darzustellen, wobei hier die negative Ladung über den nun aromatischen Ring verteilt ist (Abbildung 6).^[76] Das Borylanion **22** reagiert mit ausgewählten Substraten wie Methyljodid in einer nucleophilen Substitution am Boratom.

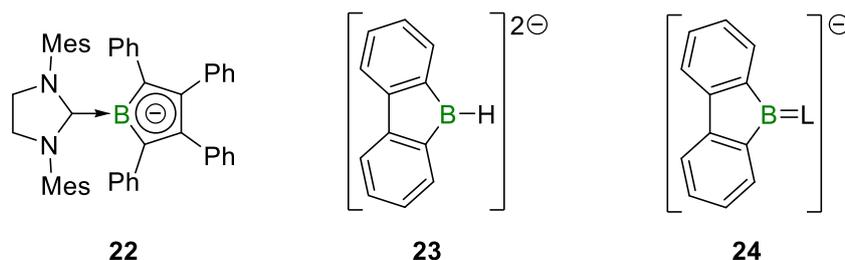


Abbildung 6. Beispiele für weitere endocyclische Borylanionen **22–24** (L = CAAC^{Et} oder IDipp).

Weitere endocyclische Borylanionen wurden durch die Gruppen Wagner mit **23**^[121] und Gilliard mit **24** realisiert (Abbildung 6).^[122] Das Borylanion **23** stellt hierbei aufgrund der drei anstelle von zwei kovalent gebundenen Substituenten kein klassisches Borylanion, wie es unter **1.3** beschrieben wurde, dar. Dennoch gliedert es sich in die Reihe der nucleophilen Borverbindungen mit ein, da **23** Substitutionsreaktionen mit elektrophilen Reagenzien wie Methylchlorid, Chlor(triethyl)silan oder Trimethylzinnchlorid eingeht. Curran, Fensterbank, Malacria und Lacôte gelang es, das NHC-stabilisierte Stamm-Borylanion **25** *in situ* mittels Reduktion von (IDipp)BH₂I darzustellen und dieses mit Elektrophilen abzufangen (Abbildung 7).^[123] Aufgrund der hohen Elektronendichte am Boratom und den nur schwachen π -Akzeptorfähigkeiten des NHCs gelang es jedoch nicht, die Verbindung zu isolieren. Das Dihydroborylanion **26** konnte schließlich 2018 durch Braunschweig *et al.* isoliert werden, indem anstelle eines NHCs das π -acidere CAAC verwendet wurde.^[124] Reaktivitätsstudien von Crimmin *et al.* zu dem Borylanion **26** zeigten, dass die Verwendung von [(CAAC^{Me})BH₂⁻] in defluorierenden Alkylierungen die Selektivität der Reaktion steuern kann, welche normalerweise auf Metallkatalysatoren angewiesen sind.^[125] Das Borylanion **26** reagiert in einer S_N2'-Reaktion an der γ -Position von allylierten CF₃-Gruppen und die darauffolgende Alkylierung erfolgt mit Aldehyden und Ketonen an der α -Position.

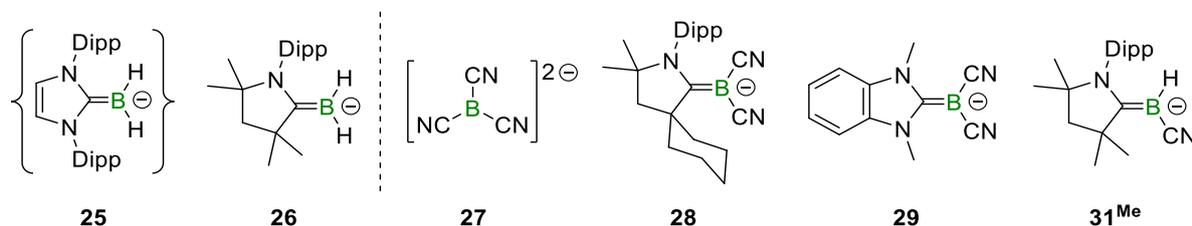
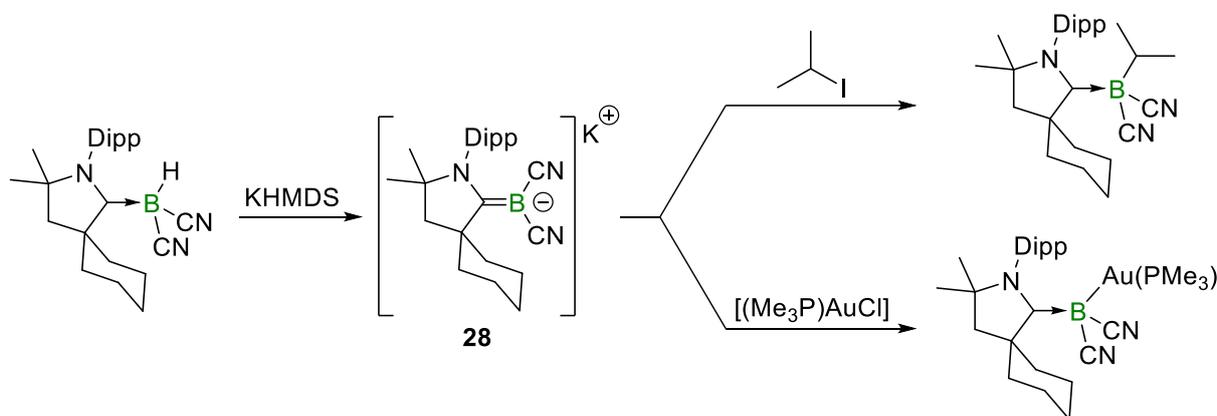


Abbildung 7. Ausgewählte Beispiele von Borylanionen; **links:** Dihydroborylanionen **25** und **26**, **rechts:** Cyanoborylanionen **27–31^{Me}**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der entsprechenden Gegenionen verzichtet.

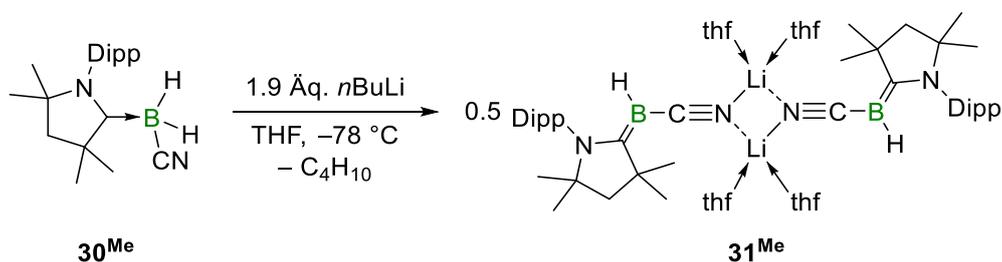
Einen ersten Vertreter aus der Reihe der Cyanoborylanionen darzustellen gelang der Gruppe um Willner durch die Synthese des Dianions **27**.^[126] Die hohe Stabilität der Verbindung ist hierbei zurückzuführen auf die hohe Lewis-Acidität des korrespondierenden neutralen Tricyanoborans und äußert sich in einer thermischen Beständigkeit, wobei sich das Lithiumderivat bei 120 °C und die Natrium- und Kaliumderivate erst bei 230 °C zersetzen. Die gleiche Verbindung wurde einige Jahre später durch Finze *et al.* mittels Deprotonierung eines Tricyano(hydro)borats dargestellt.^[127] Dies gelang auf Grundlage der Umpolung von Bor–Wasserstoff-Bindungen, welche erstmals 2013 durch Bertrand *et al.* mit der Darstellung des CAAC^{Cy}-stabilisierten Dicyanoborylanions (**28**) über die Deprotonierung des (CAAC^{Cy})BH(CN)₂ beobachtet wurde (Schema 13).^[128] Die Umpolung erfolgt hierbei einerseits durch die stark elektronenziehenden Cyanogruppen und andererseits durch den π -aciden CAAC-Liganden, welcher agostische Wechselwirkungen zu dem Bor-gebundenen Hydrid ausbildet.^[106,129,130] Die B–H-Bindung wird somit stark polarisiert und es kommt zu einer Umpolung, sodass das Wasserstoffatom nun eine partiell positive Ladung trägt und durch eine geeignete Base deprotoniert werden kann. Das Borylanion **28** erwies sich ebenfalls als Bor-zentriertes Nucleophil gegenüber [(Me₃P)AuCl] und einem Kohlenstoffelektrophil (Schema 13).^[131]



Schema 13. Darstellung des Dicyanoborylanions **28** über die Deprotonierung des CAAC^{Cy}- Dicyano(hydro)boran-Addukts mit KHMDS und dessen Reaktivität als Bor-zentriertes Nucleophil.

Verwendet man ein NHC als stabilisierende Lewis-Base, so kann das Dicyanoborylanion **29** nur durch Reduktion der entsprechend iodierten Vorstufe erhalten werden, jedoch nicht durch Deprotonierung.^[132] Dies führen Frank *et al.* auf den weniger π -aciden Charakter des NHCs zurück, welcher das entsprechende Borylanion nicht ausreichend stabilisiert. Braunschweig *et al.* konnten zeigen, dass die B–H-Umpolung bereits durch nur eine Cyanogruppe am Boratom

erfolgt.^[131] So gelang es, das (CAAC^{Me})Cyano(hydro)borylanion (**31^{Me}**) mittels Umsetzung des Addukts **30^{Me}** mit *n*-Butyllithium darzustellen (Schema 14).



Schema 14. Deprotonierung von (CAAC^{Me})BH₂(CN) (**30^{Me}**) zu dem (CAAC^{Me})Cyano(hydro)borylanion **31^{Me}**.

Noch immer stellen Borylanionen ein recht junges Forschungsgebiet dar. Ausgehend von dem Boryllithium **20** konnten bereits Grignard- und Cupratanaloge dargestellt werden, welche ein nucleophiles Boratom aufweisen.^[133–135] Ihr anfängliches Potential konnten solche Boryl-Metall-Verbindungen bereits bei Borylierungen in der organischen Chemie zeigen.^[119] Der nucleophile Charakter des CAAC^{Me}-stabilisierten Borylanions **31^{Me}** konnte bereits gegenüber ausgewählten Elektrophilen aufgezeigt werden, welche sich bislang jedoch noch auf einen Teil der vierten Hauptgruppe beschränkt und genauer unter **2.1.2** beschrieben wird.

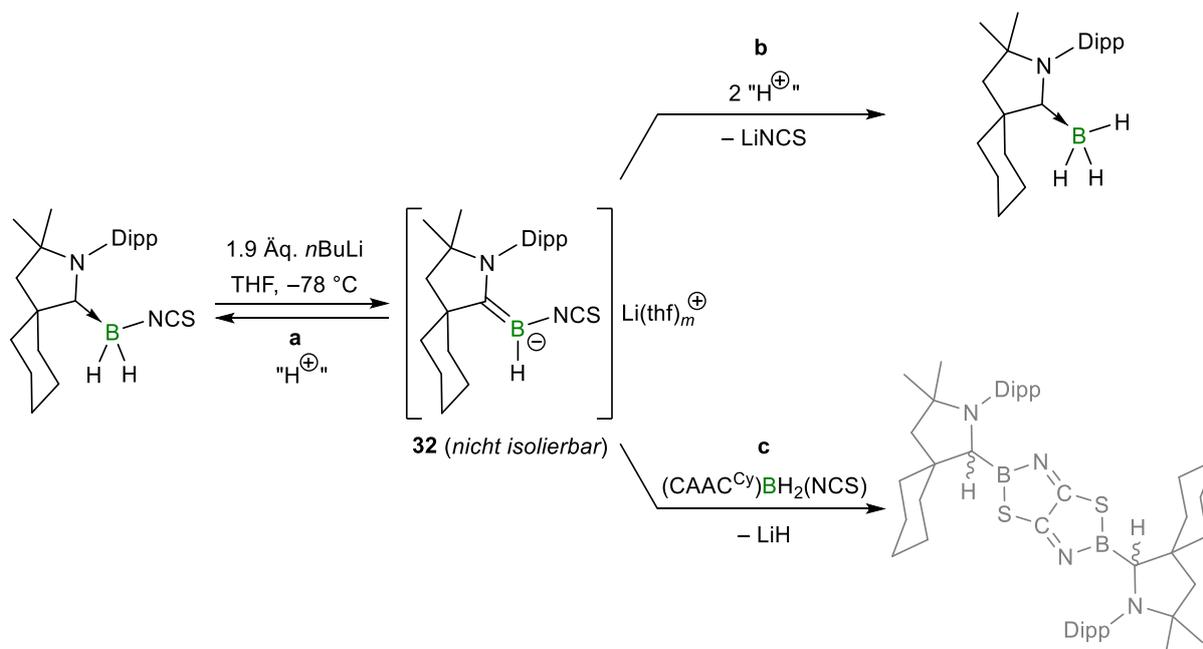
Borylanionen wie **31^{Me}** als Carbenanaloge bieten eine Vielzahl möglicher Reaktionen und könnten nicht nur in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen die Eigenschaften von Komplexen beeinflussen, sondern auch die Knüpfung neuartiger Bor-Element-Bindungen und Borylierungen organischer Substrate unter milden Reaktionsbedingungen ermöglichen.

II Ergebnisse und Diskussion

2.1 Synthese und Reaktivität von Borylanionen

2.1.1 Versuchte Darstellung des (CAAC^{Cy})Isothiocyanat(hydro)borylanions **32**

Basierend auf den Vorarbeiten von Dr. Dominic Auerhammer zu der Synthese und Reaktivität des CAAC^{Me}-stabilisierten Cyano(hydro)borylanions **31^{Me}**,^[136] sollte die Cyanogruppe gegen Isothiocyanat als ein weiteres Pseudohalogenid ausgetauscht werden, um so den Einfluss des nach dem HSAB-Konzept (*Hard and Soft Acids and Bases*, auch Pearson-Konzept)^[137] weicheren Schwefelatoms auf die Reaktivität des Borylanions **32** zu untersuchen. Das HSAB-Konzept unterteilt Moleküle nach hoher und niedriger Ladungsdichte und besagt, dass harte Teilchen mit harten, und weiche Teilchen mit weichen reagieren. Die Darstellung von (CAAC^{Cy})BH₂(NCS) erfolgte hierbei nach Literaturvorschrift durch die Umsetzung von (CAAC^{Cy})BH₂(OTf) mit Natriumisothiocyanat.^[138] Bei der Deprotonierung des Addukts wurde sich an der Vorschrift für die Synthese von **31^{Me}** orientiert^[131] und das Addukt mit 1.9 Äquivalenten *n*-BuLi in Tetrahydrofuran bei -78 °C umgesetzt (Schema 15). Hierbei konnte bei Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur ein Farbumschlag von Farblos zu Orange und eine Gasentwicklung beobachtet werden.



Schema 15. Umsetzung des CAAC^{Cy}-stabilisierten Isothiocyanat(dihydro)borans mit *n*-BuLi zu dem Borylanion **32** und dessen mögliche Zersetzungswege: **a** Protonierung zurück zu (CAAC^{Cy})BH₂(NCS), **b** Protonierung zu (CAAC^{Cy})BH₃, **c** Dimerisierung mit (CAAC^{Cy})BH₂(NCS).

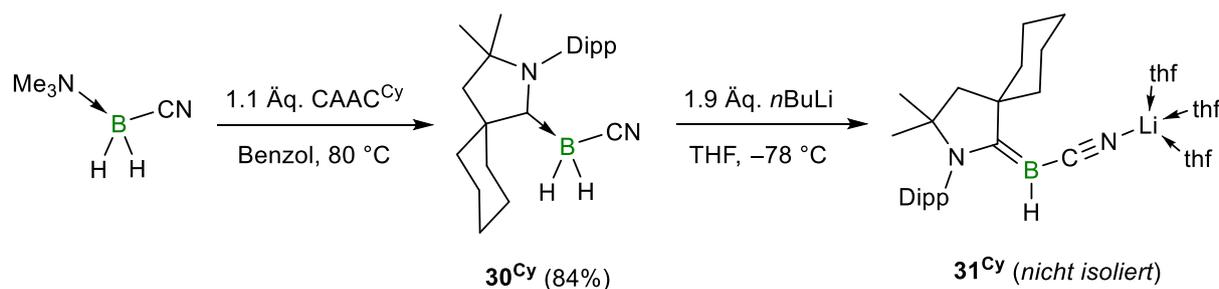
Das Entfernen der flüchtigen Bestandteile *in vacuo* führte jedoch zu einem weiteren Farbumschlag von Orange zu Violett. Während des Trocknens des Rohprodukts *in vacuo* konnte zudem teilweise eine Entfärbung des Feststoffs beobachtet werden. Da Borylanionen wie auch **31^{Me}** als niedervalente Spezies sowohl farbige im Festkörper als auch in Lösung sind,^[131] wird von einer partiellen Protonierung des vermeintlichen Anions unter Bildung von (CAAC^{Cy})BH₂(NCS) ausgegangen. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnten vier Resonanzen bei $\delta = 88.0$ (s br), -16.3 (d, $^1J_{\text{BH}} = 67.0$ Hz), -20.6 (t, $^1J_{\text{BH}} = 69.2$ Hz) und -31.1 (q, $^1J_{\text{BH}} = 76.7$ Hz) ppm detektiert werden. Hierbei können das Triplet dem Edukt^[139] und das Quartett dem Nebenprodukt (CAAC^{Cy})BH₃^[140] (Schema 15, **b**) zugeordnet werden.

Das Dublett wiederum stellt das Hauptprodukt der Reaktion dar und ist in der chemischen Verschiebung und mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{BH}} = 67.0$ Hz vergleichbar zu der ¹¹B-NMR-Resonanz von **31^{Me}** ($\delta = -13.5$ ($^1J_{\text{BH}} = 96.4$ Hz) ppm).^[131] Im ¹H-NMR-Spektrum können zwei breite Multipletts für koordinierendes Tetrahydrofuran bei $\delta = 3.52$ und 1.35 ppm detektiert werden, was für etwa drei Äquivalente an Lithiumkationen koordinierendes Tetrahydrofuran spricht. Somit kann von einer erfolgreichen Synthese von **32** ausgegangen werden. Dieses scheint jedoch nicht thermodynamisch stabil zu sein, da bei Lagerung des Rohprodukts sowohl im Festkörper als auch in Lösung in Hexan oder Toluol unter Inertgasatmosphäre bei Raumtemperatur sowie bei -30 °C ein Farbumschlag von Orange zu Rot und schließlich Farblos beobachtet wurde und der Anteil an **32** im ¹¹B-NMR-Spektrum stetig abnahm. Versuche, das Borylanion **32** durch den Austausch der Lösungsmittelmoleküle durch TMEDA zu stabilisieren blieben erfolglos.

Neben der Zersetzung des Borylanions **32** zu der protonierten Spezies (CAAC^{Cy})BH₂(NCS) (Schema 15, **a**) ist ein weiterer Degradationspfad die Dimerisierung des entstandenen Borylanions mit einem weiteren Äquivalent (CAAC^{Cy})BH₂(NCS), wie dies für das *in situ* generierte Borylen [(CAAC^{Cy})(SCN)B:] beobachtet wurde.^[138] Die thermische Belastung des aufgearbeiteten Rohprodukts in Lösung auf 80 °C führte zu der Zersetzung von **32**. Im ¹¹B-NMR-Spektrum wurde eine Vergrößerung des breiten Singulets bei $\delta = 88.0$ ppm beobachtet, wobei die chemische Verschiebung auf ein dreifach koordiniertes Boratom schließen ließ. Aufgrund des nucleophilen Schwefelatoms wäre ein nucleophiler Angriff am Boratom denkbar, welcher zu einer 1,2-Migration des Bor-gebundenen Hydrids auf das Carbenkohlenstoffatom führt (Schema 15, **c**). Dieses CAAC^{Cy}-H lässt sich durch ein im ¹H-NMR-Spektrum detektiertes Singulett bei $\delta = 4.06$ ppm bestätigen, wobei vergleichbare Resonanzen für eine solche Migration literaturbekannt sind.^[85]

2.1.2 Darstellung des (CAAC^{Cy})Cyano(hydro)borylanions **31^{Cy}**

Neben erweiterten Reaktivitätsstudien zu **31^{Me}** wurde zudem das CAAC^{Cy}-Derivat **31^{Cy}** dargestellt, um den Einfluss des sterischen Anspruchs der Lewis-Base auf die Reaktivität des Cyano(hydro)borylanions zu untersuchen. Zunächst wurde analog zur Synthese von **30^{Me}** ein Ligandenaustausch durch die Umsetzung von (Me₃N)BH₂(CN) mit CAAC^{Cy} durchgeführt (Schema 16).



Schema 16. Synthese des CAAC^{Cy}-stabilisierten Cyano(hydro)borylanions **31^{Cy}** ausgehend von (Me₃N)BH₂(CN).

Das Addukt konnte nach Aufreinigung mittels Sublimation als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 84% isoliert werden. Ähnlich dem (CAAC^{Me})BH₂(CN) (**30^{Me}**) kann für **30^{Cy}** ein Triplett im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = -32.3$ ppm (**30^{Me}**: $\delta = -33.6$ ppm)^[131] mit einer Bor–Wasserstoff-Kopplungskonstante von $^1J_{\text{BH}} = 91.3$ Hz (**30^{Me}**: $^1J_{\text{BH}} = 90.5$ Hz) detektiert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum kann das korrespondierende breite Quartett für die ¹¹B–H-Kopplung bei $\delta = 1.86$ ppm ($W_{1/2} = 159$ Hz) mit $^1J_{\text{BH}} = 91.6$ Hz detektiert werden.

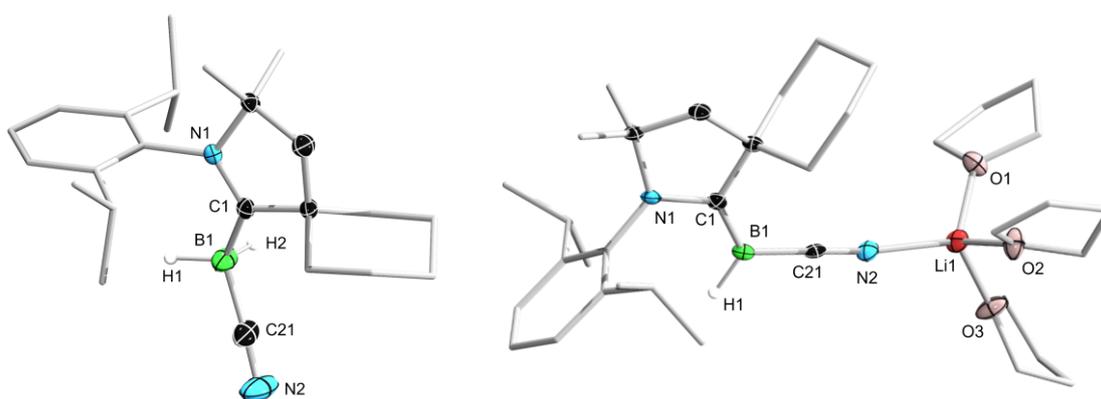


Abbildung 8. Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **30^{Cy}** (links) und **31^{Cy}** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind alle bis auf die Bor-gebundenen Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Tetrahydrofuran-, Dipp-, Methyl-, Cyclohexylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **30^{Cy}**: N1–C1 1.299(2), C1–B1 1.597(2), B1–C21 1.597(11), C21–N2 1.158(11), H1–B1–H2 110.0(1), C1–B1–C21 114.5(8); **31^{Cy}**: N1–C1 1.417(4), C1–B1 1.450(4), B1–C21 1.539(5), C21–N2 1.158(4), $\Sigma(\angle\text{B1}) = 359.9$.

Darüber hinaus gelang die Strukturaufklärung im Festkörper mittels Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 8, links). Mit einer C1–B1-Bindungslänge von 1.597(2) Å handelt es sich um eine klassisch dative Bindung, wie sie auch für **30^{Me}** (1.608(3) Å) zu finden ist,^[131] sodass wiederum die N1–C1-Bindung im Pyrrodinyrings mit 1.299(2) Å einer Doppelbindung entspricht. Die B1–C21-Bindung liegt mit 1.597(11) Å in dem typischen Bereich einer Einfachbindung und somit handelt es sich bei der C21–N2-Bindung der Cyanogruppe mit 1.158(11) Å um eine Dreifachbindung, wobei diese Strukturparameter nahezu identisch mit denen von **30^{Me}** sind.^[131] Mit dem Ziel, das monomere Derivat des CAAC^{Me}-stabilisierten Cyano(hydro)borylanions **31^{Me}** darzustellen, wurde **30^{Cy}** mit 1.9 Äquivalenten an *n*-Butyllithium bei –78 °C in Tetrahydrofuran umgesetzt und erfolgreich das CAAC^{Cy}-stabilisierte Cyano(hydro)borylanion **31^{Cy}** dargestellt. Durch die Deprotonierung von **30^{Cy}** ist eine höhere Elektronendichte auf dem Boratom in **31^{Cy}** lokalisiert und es kommt zu einer stärkeren Abschirmung dessen, sodass im ¹¹B-NMR-Spektrum ein stark verbreitertes Dublett bei $\delta = -13.9$ ppm detektiert wird. Diese Verschiebung ist annähernd identisch zu der des CAAC^{Me}-Derivats **31^{Me}**, welches als verbreitertes Dublett bei $\delta = -13.5$ ppm detektiert wird.

Mittels röntgendiffraktometrischer Untersuchungen der Verbindung **31^{Cy}** konnte die monomere Struktur im Festkörper nachgewiesen werden (Abbildung 8, rechts). Durch die Deprotonierung von **30^{Cy}** zu **31^{Cy}** erfährt das zentrale Boratom eine Planarisierung und weist eine trigonal planare Struktur auf (**31^{Cy}**: $\Sigma(\angle B1) = 359.9^\circ$). Während das CAAC^{Cy} in **30^{Cy}** mit einer C1–B1-Bindungslänge von 1.597(2) Å als reiner σ -Donor fungiert, kann in **31^{Cy}** aufgrund des deutlich verkürzten Abstands um fast 15 pm auf eine starke π -Rückbindung des besetzten sp²-Hybridorbitals am Boratom in das vakante p_z-Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms geschlossen werden.^[131] Außerdem kommt es aufgrund der geringeren Koordinationszahl am Boratom zu einer Verkürzung der B1–C21-Bindung in **31^{Cy}** um ca. 6 pm (**30^{Cy}**: 1.597(11) Å, **31^{Cy}**: 1.539(5) Å). Dies wurde ebenfalls für sowohl **30^{Me}**, als auch für das CAAC^{Cy}-stabilisierte Dicyanoborylanion **28** beobachtet.^[128,131] Im Gegensatz zu dem als Dimer vorliegenden [(CAAC^{Me})BH(CN)Li(thf)₂]₂ (**31^{Me}**) ist das Lithiumkation in **31^{Cy}** terminal an das Stickstoffatom der Cyanogruppe gebunden und die Koordinationssphäre des Kations wird zusätzlich durch drei Tetrahydrofuranmoleküle abgesättigt. Mit einem C21–N2–Li1-Winkel von 173.9(3)° und einem N1–C1–B1–C21-Torsionswinkel von 177.4(3)° ist die CAAC^{Me}–B–CN–Li-Einheit annähernd planar.

Aufgrund der hohen Brønstedt-Basizität und der sehr guten Löslichkeit des Borylanions **31^{Cy}** in polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln war eine weitere Aufreinigung mittels Waschen oder Extraktion nicht erfolgreich.^[141,142] Versuche der Kristallisation aus Hexan bei –

30 °C führten lediglich zu der partiellen Reprotonierung zurück zu **30^{Cy}**, sodass beide Verbindungen in einer Cuban-ähnlichen Struktur cokrystallisieren (Abbildung 9). Das Li_4N_4 -Grundgerüst wird aus vier Borylanionfragmenten in einer C_{2v} -Symmetrie gebildet, wobei zwei sich gegenüberliegende Lithium-Ecken Li1 und $\text{Li1}'$ durch je ein Molekül $(\text{CAAC}^{\text{Cy}})\text{BH}_2(\text{CN})$ als Stickstoff-Donor stabilisiert werden. Eine sehr ähnliche Form der Koordination konnte bereits von Snaith für $[(\text{PhC}=\text{N})\text{Li}(\text{NC}_5\text{H}_5)]_4$ beobachtet werden.^[143]

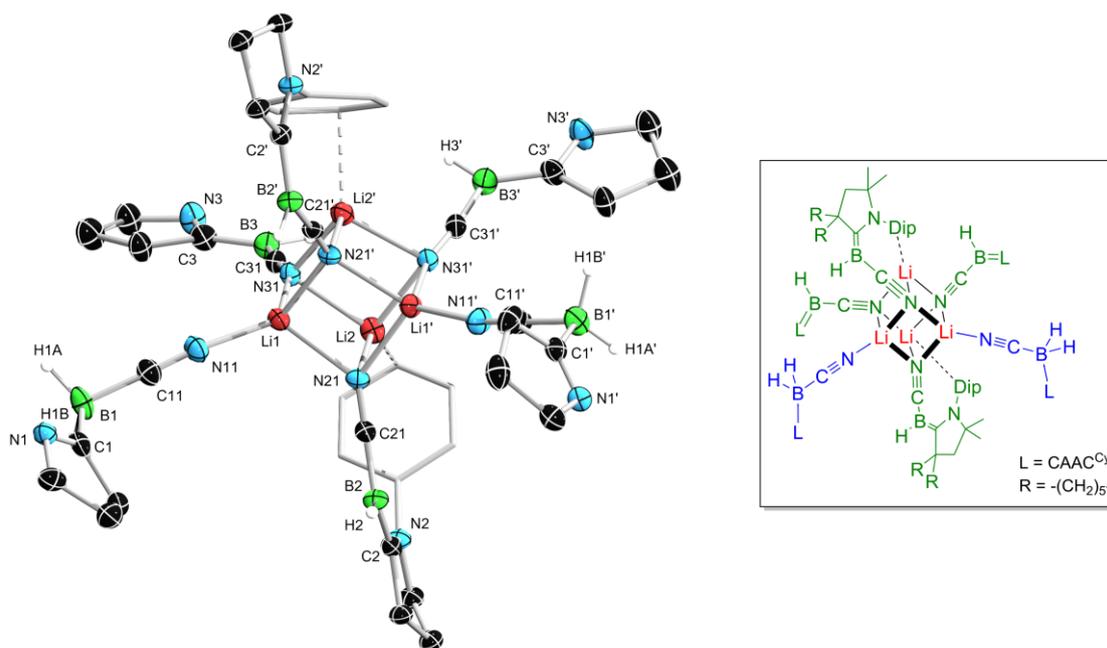
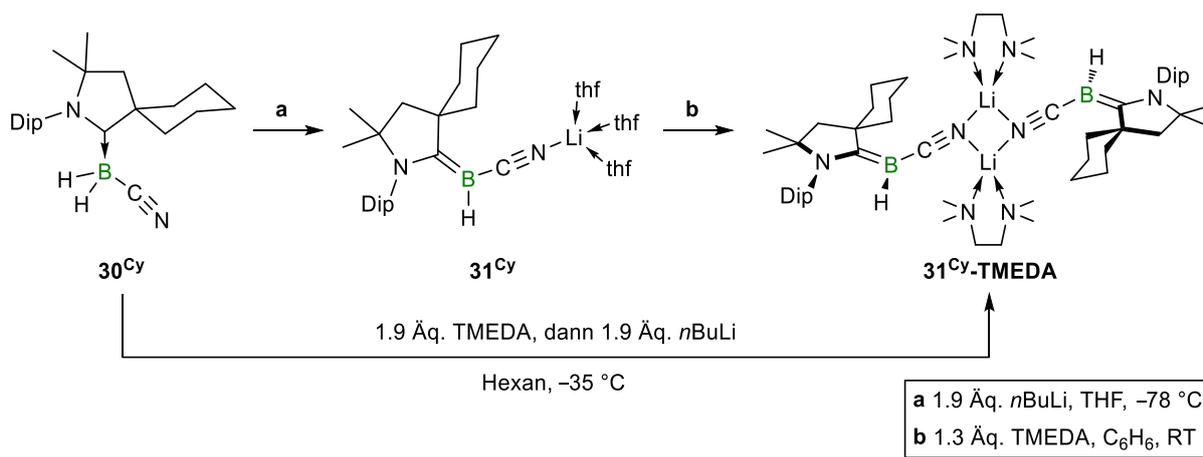


Abbildung 9. Links: Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen des Li_4N_4 -Zersetzungsgemisches. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind alle bis auf die Bor-gebundenen Wasserstoffatome, die Methyl- und Cyclohexylgruppen sowie vier Dipp-Substituenten des CAACs nicht abgebildet. Auch die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Dipp-Substituenten sind ausgeblendet. Da die Bindungsparameter von **30^{Cy}** und **31^{Cy}** bereits separat diskutiert wurden, wird an dieser Stelle darauf verzichtet. **Rechts:** Strukturformel des Li_4N_4 -Zersetzungsgemisches.

Aufgrund der beschriebenen Problematik der Aufreinigung und der partiellen Reprotonierung von **31^{Cy}**, gelang es nicht die Verbindung analysenrein zu erhalten. Eine erfolgreiche Isolierung des CAAC^{Cy} -stabilisierten Cyano(hydro)borylanions gelang schließlich durch die Synthese des TMEDA-Analogons (TMEDA = *N,N*-Tetramethylethylendiamin) **31^{Cy}-TMEDA**. Dieses konnte einerseits direkt durch den Austausch der Tetrahydrofuranliganden in **31^{Cy}** durch Umsetzung mit einem geringen Überschuss an TMEDA in Hexan erfolgen oder aber durch die Deprotonierung von **30^{Cy}** mit 1.9 Äquivalenten *n*-BuLi in Hexan bei -30 °C in Anwesenheit von 1.9 Äquivalenten TMEDA (Schema 17). Durch die Verwendung von Hexan als Lösungsmittel fiel bei der Deprotonierung das Produkt aus, sodass mögliche Verunreinigungen

in Lösung blieben und das Produkt durch Filtration und Waschen mit Pentan als hellgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 75% isoliert werden konnte. Die dimere Struktur von **31^{Cy}-TMEDA** erhöht merklich die thermodynamische Stabilität des Borylanions, da es im Vergleich zu dem Monomer **31^{Cy}** sowohl im Festkörper als auch in Lösung bei Raumtemperatur sowie – 30 °C nur langsam und zu geringen Anteilen zu einer partiellen Reprotonierung zu **31^{Me}** kam.



Schema 17. Synthese von **31^{Cy}-TMEDA** auf direktem Weg ausgehend von **30^{Cy}** (unterer Pfeil) oder über die Isolierung von **31^{Cy}** und anschließendem Ligandenaustausch (obere Pfeile).

In Übereinstimmung mit der gelben Farbe zeigt das UV/Vis-Spektrum des CAAC^{Cy}-stabilisierten Borylanions **31^{Cy}-TMEDA** in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur ein lokales Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 331 \text{ nm}$ (Abbildung A5, Anhang). Ähnlich zu der monomeren Verbindung **31^{Cy}** wird für **31^{Cy}-TMEDA** eine ¹¹B-NMR-Resonanz bei $\delta = -12.9 \text{ ppm}$ als Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{BH}} = 98.3 \text{ Hz}$ detektiert. Durch Umkristallisation von **31^{Cy}-TMEDA** aus Hexan konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten und die Struktur im Festkörper aufgeklärt werden (Abbildung 10). Die Bindungsparameter der Festkörperstruktur von **31^{Cy}-TMEDA** unterscheiden sich nicht signifikant von der Festkörperstruktur von **31^{Cy}**. Die C1–B1-Bindung in **31^{Cy}-TMEDA** ist mit $1.465(2) \text{ \AA}$ verkürzt im Vergleich zu der protonierten Spezies **30^{Cy}** ($1.597(2) \text{ \AA}$) und liegt im Bereich einer Doppelbindung. Dies ist charakteristisch für eine starke π -Rückbindung vom Boratom auf das CAAC^{Cy}, so wie es auch für **31^{Me}** oder das Dihydroborylanion **26** beobachtet wurde.^[131] Im Unterschied zu **31^{Cy}** koordiniert das Lithiumkation in **31^{Cy}-TMEDA** nicht linear an das Stickstoffatom der Cyanogruppe (**31^{Cy}**: C21–N2–Li1 $173.9(3)^\circ$), sondern ist aufgrund der Dimerisierung um etwa 59° abgewinkelt und durch die sterische Repulsion mit den TMEDA-Liganden beträgt der B1–C21–N2–Li1-Torsionswinkel $73(2)^\circ$ (**31^{Cy}**: $96(6)^\circ$), sodass der N₂Li₂-Vierring nicht in einer Ebene mit der B1–C21–N2-Bindungsachse liegt.

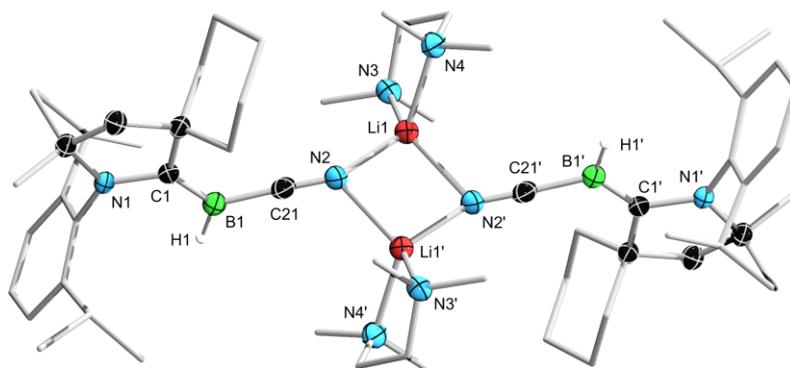


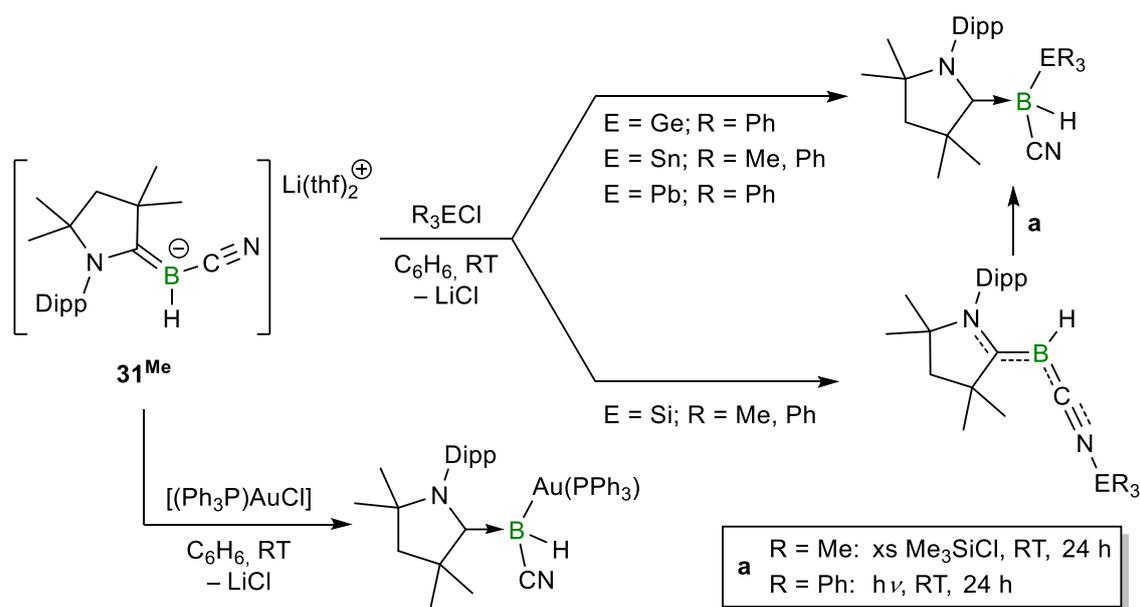
Abbildung 10. Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **31^{Cy}-TMEDA**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind alle bis auf die Bor-gebundenen Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der TMEDA-, Dipp-, Methyl- und Cyclohexylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.397(2), C1–B1 1.465(2), B1–C21 1.518(2), C21–N2 1.145(2), C1–B1–H1 124.5(10), H1–B1–C21 113.7(10), C21–B1–C1 121.58(13), $\Sigma(\angle B1) = 359.6$.

2.1.3 Reaktivität der CAAC-stabilisierten Cyano(hydro)borylanionen **31^{Me}** und **31^{Cy}**

Bor–Element-Bindungen werden zumeist durch den Einsatz von Katalysatoren,^[144] durch Hydroborierungen^[145] oder Salzeliminierungen^[146] geknüpft. Während viele Synthesen harsche Reaktionsbedingungen erfordern und oft unselektiv verlaufen, werden wiederum andere Reaktionen durch die Anzahl an geeigneten Substraten eingeschränkt, da das Boratom stets als Elektrophil fungiert. Beispielsweise erfolgen Borylierungen in der Organischen Chemie zunächst über die Umpolung eines Kohlenstoffelektrophils in Form von Grignard-Reagenzien, Organolithiumverbindungen oder Cupraten.^[60–62] Für die Darstellung der Kohlenstoffnucleophile stehen somit nur ausgewählte Edukte zur Verfügung, da beispielsweise Ketone und Aldehyde nur NHC-katalysiert^[147] oder mittels der Corey-Seebach-Reaktion^[148] umgepolt werden können und die Reaktionsbedingungen nicht für die Substitution an Boranen geeignet sind. So sind Borylierungen von Aldehyden zumeist auf Metallkatalysatoren angewiesen^[149] oder erfolgen unter Deoxygenierung.^[150] Auch die Knüpfung von Bor–Bor-Bindungen stellt Chemiker immer wieder vor Herausforderungen, da diese oft durch Reduktionen erfolgen, welche zu Nebenprodukten und somit lediglich moderaten Ausbeuten führen.^[151] Eine nucleophile Borverbindung ermöglicht so das Verwenden milderer Reaktionsbedingungen, sodass eine selektivere Reaktionsführung mit weniger Nebenprodukten erfolgen könnte.

2.1.2.1 *Reaktivität von 31^{Me} und 31^{Cy} gegenüber Kohlenstoffelektrophilen*

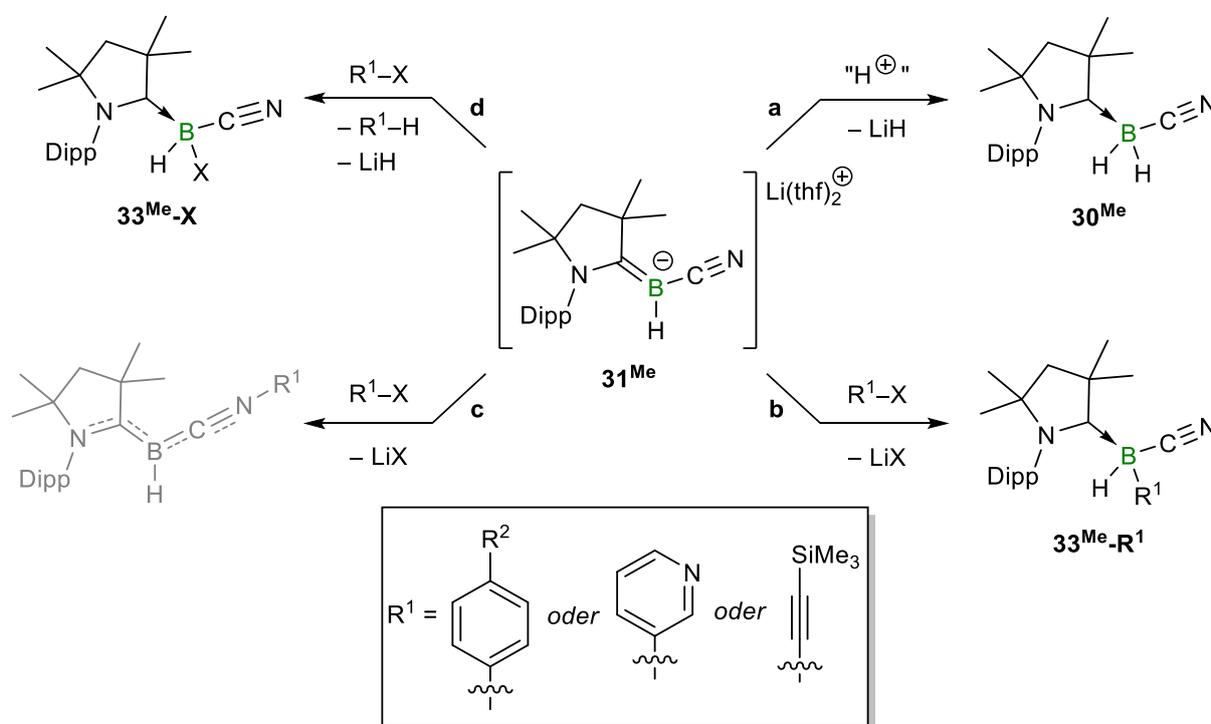
Reaktivitätsstudien des Borylanions 31^{Me} gegenüber einer Reihe Triorganotetrelchloride wurden bereits durch Dr. Dominic Auerhammer für Silicium, Germanium, Zinn und Blei begonnen (Schema 18, rechts). Hierbei zeigte sich das unterschiedliche Reaktionsverhalten von 31^{Me} gegenüber nach HSAB weichen und harten Elektrophilen. Demnach reagierte das weiche Boratom als Nucleophil mit weichen Elektrophilen wie dem Goldkomplex $[(Ph_3P)AuCl]$ (Schema 18, unten) und auch den späten Tetrelen wie Germanium, Zinn und Blei. Da jedoch auch die Cyanogruppe mit dem freien Elektronenpaar am harten Stickstoffatom ebenfalls eine nucleophile Stelle im Molekül darstellt, reagierte wiederum diese mit dem harten Reagenz Me_3SiCl , sodass ein Silylisonitril- und $CAAC^{Me}$ -stabilisiertes Hydroborylen $(CAAC^{Me})(R_3Si-CN)BH$ entstand. Dieses Produkt ist jedoch nicht thermodynamisch stabil, sodass es in Lösung bei Raumtemperatur zu einer Migration des Silylrests auf das Boratom kam und so, wie bei den schwereren Analoga auch, ein $CAAC^{Me}$ -stabilisiertes Cyano(hydro)silylboran entstand (Schema 18, a).^[131]



Schema 18. Literaturbekannte Umsetzung des Borylanions 31^{Me} mit (Triphenylphosphan)goldchlorid (**unten**) und Triorganotetrelchloriden (**rechts**).

Zur Vervollständigung der Reaktivitätsstudie des Borylanions 31^{Me} gegenüber elektrophilen Verbindungen der Tetrele wurden beide Borylanionen $[(CAAC^{Me})BH(CN)Li(thf)_2]_2$ (31^{Me}) und $(CAAC^{Cy})BH(CN)Li(thf)_3$ (31^{Cy}) mit Halogenkohlenwasserstoffen umgesetzt. Zunächst wurden hierfür Aryl- und Alkynylhalogenide gewählt, wobei der sterische Anspruch und die elektronischen Eigenschaften des Arylrests variiert wurden (Schema 19). Die einfachsten

Vertreter der Arylhalogenide stellen Fluor-, Chlor- und Brombenzol dar, wobei alle Substrate lediglich unter erhöhten Temperaturen mit 31^{Me} reagierten (Tabelle 1) und kein Farbumschlag des orangen Reaktionsgemischs stattfand. In allen drei Fällen kam es hauptsächlich zu der Protonierung des Borylanions zurück zu 30^{Me} , was auf die erhöhten Reaktionstemperaturen zurückgeführt werden kann (Schema 19, a). Die Protonierung zu 30^{Me} kann anhand des Triplets im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = -33.3$ ppm eindeutig identifiziert werden.^[131] Die Umsetzung von 31^{Me} mit Brombenzol erfolgte bereits bei Raumtemperatur, konnte jedoch durch Erhöhung der Temperatur auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ beschleunigt und vervollständigt werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wurde neben der Reprotonierung eine Resonanz bei $\delta = -17.1$ ppm detektiert.



Schema 19. Umsetzung des Borylanions 31^{Me} mit Arylhalogeniden und 2-Brom-1-trimethylsilylacetylen; **a:** Zersetzung von 31^{Me} zu 30^{Me} ; **b:** Substitution am Boratom zu einem CAAC^{Me} -stabilisiertem Boran $33^{\text{Me-R}^1}$; **c:** Mögliche Substitution über das Stickstoffatom; **d:** Halogenabstraktion durch das Borylanion; die Definitionen von R^2 und X finden sich in Tabelle 1.

Für die Reaktion von 31^{Me} mit einem großen Überschuss von ca. zehn Äquivalenten Chlorbenzol bzw. Fluorbenzol konnte selbst nach Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ für mehrere Tage kein vollständiger Umsatz des Borylanions erzielt werden. Genau wie für die Reaktion von 31^{Me} mit Brombenzol konnte im ^{11}B -NMR-Spektrum eine breite Resonanz bei $\delta = -17.3$ ppm detektiert werden, wobei bereits nach einem Tag bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ Zersetzung zu einem unbekanntem Produkt beobachtet wurde.

Werden die elektronischen Eigenschaften des Aromaten durch Einführen von elektronenziehenden oder -schiebenden Gruppen in *para*-Position verändert und wurde das Borylanion **31**^{Me} mit 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin oder 1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol umgesetzt, erfolgte die Reaktion bei Erhöhung der Temperatur auf 60 °C über vier Stunden. Hierbei entstand die protonierte Spezies **30**^{Me} und im ¹¹B-NMR-Spektrum konnte ebenfalls eine breite Resonanz bei $\delta = -17.3$ ppm detektiert werden. Zum Vergleich wurde das literaturbekannte IMe-stabilisierte Cyano(hydro)phenylboran herangezogen, welches ein Dublett im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = -26.4$ ppm aufweist.^[152] Die elektronischen Parameter von Liganden werden durch den *Tolman Electronic Parameter* (TEP) beschrieben, welcher durch Schwingungsspektroskopie eines Carbonylkomplexes bestimmt wird, an den der Ligand gebunden ist.^[153,154] Da sich IMe (TEP = 2054 cm⁻¹)^[155] und CAAC^{Me} (TEP = 2046 cm⁻¹)^[156] nur geringfügig in ihrer Gesamtdonorstärke unterscheiden, ist auch für das **33**^{Me}-Ph eine vergleichbare chemische Verschiebung zu (IMe)BH(CN)(Ph) zu erwarten. Somit ergibt die Reaktion von **31**^{Me} mit diesen Arylhalogeniden nicht das erwartete Produkt der oxidativen Addition am Bor zu **33**^{Me}-Ph (Schema 19, b).

Tabelle 1. Übersicht über die verwendeten Elektrophile R¹-X, die Reaktionstemperatur, sowie -dauer und die ¹¹B-NMR-Resonanzen der entsprechenden Reaktionsgemische (RT = Raumtemperatur). Die ¹¹B-NMR-Resonanz des Hauptprodukts ist unterstrichen, ansonsten ist das Verhältnis in etwa gleich.

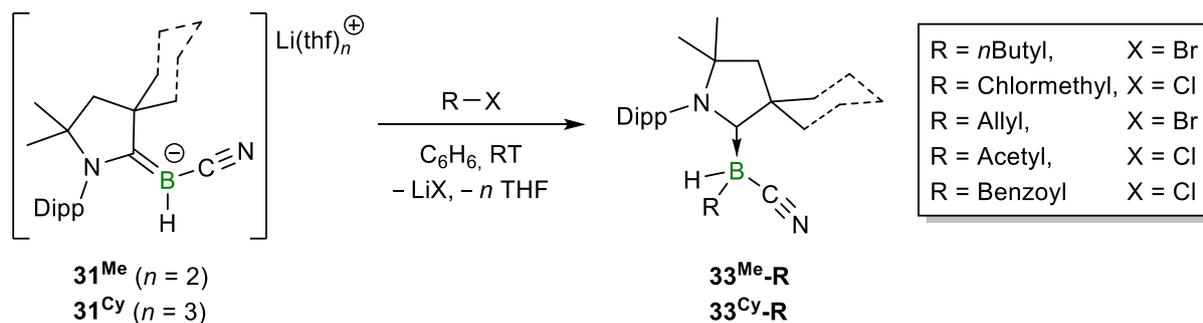
R ¹	R ²	X	Temperatur	Dauer	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]
4-R ² -C ₆ H ₄	H	F, Cl	80 °C	> 2 Tage	<u>-17.1 (br)</u> , -33.3 (br)
		Br	RT → 60 °C	1 Tag	-17.1 (br), <u>-33.3 (br)</u>
	NMe ₂	Br	RT → 60 °C	12 Stunden	-17.0 (br), <u>-33.3 (br)</u>
		CF ₃	Br	RT → 60 °C	4 Stunden
3-C ₅ H ₄ N	-	Br	RT	5 Minuten	-25.4 (d), -33.1 (t)
Me ₃ SiCC	-	Br	RT	5 Minuten	-22.5 (br), -28.3 (br), <u>-33.1 (br)</u>

Denkbar ist eine Substitution an dem Stickstoffatom der Cyanogruppe, sodass die chemische Umgebung des Boratoms nicht signifikant verändert wird und es nur zu einer geringen Verschiebung der ¹¹B-NMR-Resonanz kommt (Schema 19, c). Eine vergleichbare Resonanz konnte auch für das Silylisonitril- und CAAC^{Me}-stabilisierte Hydroborylen detektiert werden (SiR₃ = SiMe₃, $\delta = -16.6$ ppm).

Außerdem wurde **31^{Me}** mit dem im Vergleich zu halogeniertem Benzol elektronenärmeren Aromaten 3-Brompyridin umgesetzt. Innerhalb einer Minute konnte ein Farbumschlag von Orange zu Braun beobachtet werden. Im ¹¹B-NMR-Spektrum wurde ein Dublett bei $\delta = -25.4$ ppm mit einer B–H-Kopplungskonstante von $^1J_{\text{BH}} = 110.0$ Hz detektiert, sodass vermutlich eine Reaktion am Boratom erfolgt ist. Neben einer erfolgreichen Substitution von **31^{Me}** mit Pyridin ist jedoch auch eine Halogenierung des Boratoms zu **33^{Me}-Br** denkbar (Schema 19, **d**), welche im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = -24.7$ ppm detektiert wird, wobei die selektive Darstellung auf Seite 38 diskutiert wird. Multipletts im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 6.72$, 6.95 und 8.57 ppm könnten für die Bildung von Pyridin sprechen und die Halogenabstraktion durch **31^{Me}** bestätigen. Eine Aufarbeitung der Reaktion war aufgrund der vergleichbaren Löslichkeit des unbekanntes Produkts und **30^{Me}** nicht möglich und auch Kristallisationsversuche blieben erfolglos, sodass die Reaktion nicht aufgeklärt werden konnte. Zuletzt wurde die Reaktivität von **31^{Me}** gegenüber einem sp-hybridisierten Kohlenstoffatom 2-Brom-1-trimethylsilylacetylen untersucht, wobei bei Zugabe zu **31^{Me}** ein Farbumschlag von Orange zu Braun beobachtet wurde. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnten mehrere stark verbreiterte Resonanzen bei $\delta = -22.5$, -28.3 und -33.1 ppm detektiert werden. Aufgrund der Verbreiterung der Resonanzen konnten keine Multiplizitäten der Signale identifiziert werden, sodass es sich bei der Resonanz bei $\delta = -33.1$ ppm zugehörigen Verbindung sowohl um **30^{Me}** als auch um (CAAC^{Me})BH(CN)(SiMe₃)^[131] handeln könnte. Die Resonanzen bei $\delta = -22.5$ und -28.3 ppm liegen im Bereich eines Lewis-Basen-stabilisierten Borans.^[112] Es könnten sich demnach einerseits um das gewünschte Alkynylboranaddukt handeln, als auch um eine Halogenabstraktion vom Alkin durch das Borylanion. Eine Auftrennung der Produkte oder die Isolierung dieser gelang indes nicht.

Weiterhin wurden **31^{Me/Cy}** mit sp³-hybridisierten Halogenkohlenwasserstoffen wie beispielsweise Dichlormethan, *n*-Brombutan und Allylchlorid, sowie mit sp²-hybridisierten Säurechloriden wie Acetylchlorid und Benzoylchlorid umgesetzt. Unter Zugabe des reinen Halogenkohlenwasserstoffs zu einer Lösung des Borylanions **31^{Me}** oder **31^{Cy}** in Benzol bei Raumtemperatur konnte in allen Fällen eine Entfärbung der orangenen Reaktionslösung sowie das Ausfallen eines farblosen Feststoffs beobachtet werden (Schema 20). Die Reaktionen erfolgten innerhalb weniger Sekunden bis Minuten und verliefen annähernd quantitativ, wobei der Reaktionsfortschritt mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie verfolgt wurde. Lediglich die Reaktion des CAAC^{Cy}-Derivats **31^{Cy}** mit *n*-Brombutan war laut ¹¹B-NMR-spektroskopischer Untersuchungen erst nach 20 Minuten vollständig. Zudem war die Umsetzung unabhängig von

der Anzahl an Äquivalenten des Halogenalkans oder Säurechlorids, sodass käuflich erworbene Halogenkohlenwasserstoffe ohne vorheriges Trocknen und ohne Maßlösungen bestimmter Konzentration herzustellen im Überschuss verwendet werden konnten. Für alle Umsetzungen konnte im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösungen ein scharfes Dublett um $\delta = -24.1 \pm 1.5$ ppm detektiert werden, wobei als Nebenprodukt auch das partiell reprotonierte (CAAC) $\text{BH}_2(\text{CN})$ ($\mathbf{30}^{\text{Me}}$ oder $\mathbf{30}^{\text{Cy}}$) als Triplett bei ca. $\delta = -33.0$ ppm detektiert wurde.



Schema 20. Synthese vollständig unsymmetrisch substituierter Lewis-Basen-stabilsierter Borane $\mathbf{33}^{\text{Me/Cy-R}}$.

Aufgrund der Hochfeldverschiebung der Signale im Vergleich zu denen der Borylanionen $\mathbf{31}^{\text{Me}}$ und $\mathbf{31}^{\text{Cy}}$ kann darauf geschlossen werden, dass es zu einer Reaktion am Boratom kam und der Organylsubstituent nicht an das Stickstoffatom gebunden hat, wodurch die Verbindungen $\mathbf{33}^{\text{Me/Cy-R}}$ erhalten wurden. Die unsymmetrischen Lewis-Basen stabilisierten Borane ($\mathbf{33}^{\text{Me-C}_4\text{H}_9}$ bis $\mathbf{33}^{\text{Cy-COPh}}$) konnten durch Umkristallisation aus Diethylether und waschen mit Hexan als farblose Feststoffe in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden (Tabelle 2).

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von $\mathbf{33}^{\text{Me-R}}$ und $\mathbf{33}^{\text{Cy-R}}$ zu $\mathbf{30}^{\text{Me}}$ und $\mathbf{30}^{\text{Cy}}$, weisen sowohl die Produkte als auch (CAAC $^{\text{R}}$) $\text{BH}_2(\text{CN})$ (R = Me oder Cy) eine sehr ähnliche Löslichkeit auf, sodass die reprotonierte Spezies $\mathbf{30}^{\text{Me/Cy}}$ als Verunreinigung mit maximal 5% in den NMR-Spektren detektiert wurde. Bezüglich der Löslichkeit bildet erneut $\mathbf{33}^{\text{Cy-C}_4\text{H}_9}$ eine Ausnahme, da dieses aufgrund des CAAC $^{\text{Cy}}$ - und Butylsubstituenten sehr gut in Hexan löslich ist. Somit konnte die Verbindung $\mathbf{33}^{\text{Cy-C}_4\text{H}_9}$ nicht mittels Extraktion oder Waschens aufgereinigt werden und auch Kristallisationsversuche aus Hexan bei -30 °C blieben erfolglos. Mit Ausnahme von $\mathbf{33}^{\text{Cy-C}_4\text{H}_9}$ konnten alle Verbindungen mittels IR- und multinuklearer NMR-Spektroskopie sowie durch eine hochauflösende Masse charakterisiert werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird für die Produkte $\mathbf{33}^{\text{Me/Cy-R}}$ jeweils ein Dublett bei ca. $\delta = -24$ ppm mit einer Bor-Wasserstoff-Kopplungskonstante von ca. $^1J_{\text{BH}} = 91$ Hz detektiert (Tabelle 2).

Tabelle 2. Übersicht über die verwendeten Halogenalkane und Säurechloride, sowie über die Charakterisierung der Verbindungen $33^{\text{Me/Cy-R}}$ im ^{11}B -NMR-Spektrum, IR-Spektrum und die entsprechenden Ausbeuten.

R	X	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]		$\tilde{\nu}(\text{B-H})$ [cm^{-1}]		Ausbeuten	
		33^{Me}	33^{Cy}	33^{Me}	33^{Cy}	33^{Me}	33^{Cy}
C_4H_9	Br	-24.6	-24.4	2372	-	61%	nicht isoliert
CH_2Cl	Cl	-23.9	-23.8	2412	2424	72%	71%
C_3H_6	Br	-24.7	-24.7	2396	2384	74%	87%
COCH_3	Cl	-23.8	-23.6	2383	2386	83%	79%
COPh	Cl	-24.5	-24.3	2385	2376	79%	73%

Das Bor-gebundene Hydrid kann auch im ^1H -NMR-Spektrum detektiert werden, wobei dieses häufig aufgrund der quadrupolaren Verbreiterung durch das Boratom und der Überlagerung mit anderen aliphatischen Resonanzen nur mittels $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektroskopie zugeordnet werden kann. Während für $33^{\text{Me/Cy-COMe}}$ und $33^{\text{Me-COPh}}$ jeweils ein Quartett für das Hydrid detektiert wird, zeigen die *n*-Butyl-, Chlormethyl- und Allyl-substituierten Derivate komplexere Aufspaltungsmuster. Dies ist auf die 3J -Kopplung des Hydrids mit den Protonen des Alkylrests zurückzuführen. Im Gegensatz zu dem ^1H -NMR-Spektrum von $30^{\text{Me/Cy}}$ oder $31^{\text{Me/Cy}}$ wird für $33^{\text{Me/Cy-R}}$ jeweils eine Aufspaltung der Resonanzen für den CAAC-Substituenten beobachtet, da das Borzentrum chiral und die Rotation des Liganden durch den erhöhten sterischen Anspruch der organischen Substituenten eingeschränkt ist. Die charakteristische Valenzschwingung terminaler B-H-Bindungen im Bereich von ca. $\tilde{\nu} = 2390 \text{ cm}^{-1}$ wurde mittels IR-Spektroskopie für alle Verbindungen $33^{\text{Me/Cy-R}}$ detektiert (Tabelle 2). Die Verbindungen $33^{\text{Me/Cy-COMe}}$ und $33^{\text{Me/Cy-COPh}}$ zeigen außerdem charakteristischen Banden für die CO-Streckschwingung im IR-Spektrum im Festkörper. Mit ca. $\tilde{\nu} = 1645 \text{ cm}^{-1}$ für $33^{\text{Me/Cy-COMe}}$ und $\tilde{\nu} = 1618 \text{ cm}^{-1}$ für $33^{\text{Me/Cy-COPh}}$ sind die Absorptionsbanden im Vergleich zu den Edukten ($\tilde{\nu}(\text{ClCOMe}) = 1806 \text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}(\text{ClCOPh}) = 1645 \text{ cm}^{-1}$; als Flüssigkeiten vermessen)^[157] zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Da die Wellenzahl proportional zu der Kraftkonstante und somit der Bindungsstärke ist,^[158] ist die C=O-Bindung in $33^{\text{Me/Cy-COMe}}$ und $33^{\text{Me/Cy-COPh}}$ schwächer als in dem korrespondierenden Edukt. Dies ist auf den starken -I-Effekt des Halogenatoms der Carbonsäurechloride zurückzuführen, welcher zu einer Stärkung der CO-Bindung führt. Auch gelang Yamashita und Nozaki das Boryllithium **20** mit Benzoylchlorid in einer Salzeliminierung umzusetzen.^[119] Die Wellenzahl der CO-Streckschwingung des borylierten Ketons ($\tilde{\nu} = 1618 \text{ cm}^{-1}$) ist hierbei sehr gut

vergleichbar mit der von **33^{Me/Cy}-COMe** und **33^{Me/Cy}-COPh**. Die charakteristische C=C-Streckschwingung der Verbindungen **33^{Me/Cy}-C₃H₅** liegt mit ca. $\tilde{\nu} = 1635 \text{ cm}^{-1}$ ebenfalls im Bereich vergleichbarer Verbindungen, wie beispielsweise das IDipp-stabilisierte Allyl(dihydro)boran ($\tilde{\nu} = 1624 \text{ cm}^{-1}$).^[123] Wie zu erwarten, zeigen die CAAC-stabilisierten Borane **33^{Me/Cy}-R** keinerlei Zersetzung sowohl im Festkörper als auch in Lösung.

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **33^{Me/Cy}-R** konnten durch Abdampfen der jeweiligen gesättigten Hexan-Waschlösung oder Tetrahydrofuran-Lösungen bei Raumtemperatur erhalten werden (Abbildung 11). Hierbei ist für jeden organischen Substituenten lediglich ein Derivat beispielhaft abgebildet (für das jeweilige korrespondierende Derivat siehe Abbildungen A1–A2, Anhang). Die Festkörperstrukturen der neun CAAC-stabilisierten Organoborane **33^{Me/Cy}-R** (für **33^{Cy}-C₄H₉** konnte kein Einkristall erhalten werden) zeigen ähnliche Bindungsparameter wie bereits **30^{Cy}**. Im Vergleich zu **31^{Me}** und **31^{Cy}** kommt es zu einer Aufweitung der B1–C1-Bindung aufgrund der nun fehlenden π -Rückbindung, sodass die jeweiligen Bindungen mit einer Länge von 1.636(4) Å für **33^{Me/Cy}-CH₂Cl** bis 1.610(2) Å für **33^{Me/Cy}-COPh** im Bereich einer Einfachbindung liegen, wie es typisch für Boran-Addukte ist.^[124] Alle weiteren B–C-Bindungslängen befinden sich in den zu erwartenden Bereichen für CAAC-stabilisierte Borane.^[124] Vergleicht man alle Festkörperstrukturen der CAAC-Boran-Addukte **33^{Me/Cy}-R** miteinander, so gibt es nur minimale Unterschiede in den jeweiligen Bindungslängen. Lediglich der N1–C1–B1–H1-Torsionswinkel einer jeden Struktur unterscheidet sich auffällig voneinander. Dieser reicht von ca. 0.9° für das *n*-Butylderivat **33^{Me/Cy}-C₄H₉** bis hin zu ca. 20.7° für das Benzoylderivat **33^{Me/Cy}-COPh** und ist auf die sterische Abstoßung des Dipp- und Cyanosubstituenten sowie des organischen Rests zurückzuführen.

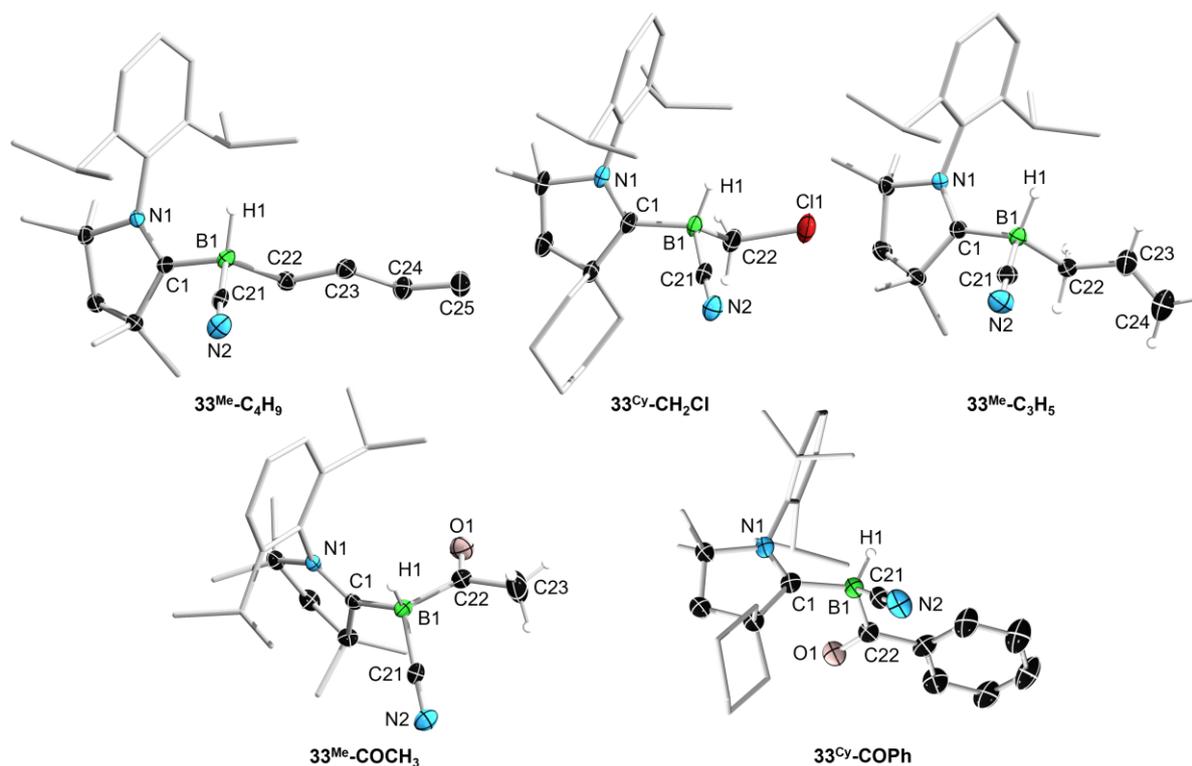


Abbildung 11. Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von $33^{\text{Me}}\text{-C}_4\text{H}_9$, $33^{\text{Cy}}\text{-CH}_2\text{Cl}$, $33^{\text{Me}}\text{-C}_3\text{H}_5$, $33^{\text{Me}}\text{-COCH}_3$ und $33^{\text{Cy}}\text{-COPh}$ (oben links nach unten rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Bor-gebundenen Wasserstoffatome und ausgewählte Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome des Substituenten **R** von $33^{\text{Me/Cy}}\text{-R}$ abgebildet. Außerdem sind die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methyl- bzw. Cyclohexylgruppen des Pyrrolidinyls und die des Dipp-Liganden nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: $33^{\text{Me}}\text{-C}_4\text{H}_9$ C1–N1: 1.308(3), C1–B1: 1.619(4), B1–C21: 1.604(4) B1–C22 1.648(4); $33^{\text{Cy}}\text{-CH}_2\text{Cl}$ C1–N1: 1.304(3), C1–B1: 1.636(4), B1–C21: 1.602(2) B1–C22 1.602(2); $33^{\text{Me}}\text{-C}_3\text{H}_5$ C1–N1: 1.301(1), C1–B1: 1.622(2), B1–C21: 1.597(2) B1–C22 1.664(2); $33^{\text{Me}}\text{-COCH}_3$ C1–N1: 1.300(2), C1–B1: 1.612(3), B1–C21: 1.590(2) B1–C22 1.636(3); $33^{\text{Cy}}\text{-COPh}$ C1–N1: 1.279 (6), C1–B1: 1.617(7), B1–C21: 1.604(7) B1–C22 1.639(6).

Wie bereits durch Marder und Lin beschrieben, kommen zwei Konkurrenzreaktionen bei der Umsetzung von Borylanionen mit Halogenkohlenwasserstoffen in Frage.^[159] Neben der nucleophilen Substitution am Kohlenstoffatom kann das Boratom auch das Halogenatom angreifen. Letzteres wird besonders bei den schwereren Halogenatomen beobachtet und kann durch die Stabilität des intermediär gebildeten Carbanions beeinflusst werden. Je besser das Carbanion im Übergangszustand stabilisiert wird, desto wahrscheinlicher wird die Abstraktion des Halogens durch das Boratom. Während Yamashita und Nozaki bei der Umsetzung des endocyclischen Borylanions **20** mit *n*-Brombutan das korrespondierende Bromboran erhielten, resultierte die Umsetzung von $31^{\text{Me/Cy}}$ mit *n*-Brombutan in der Ausbildung des Organobor-Addukts $33^{\text{Me/Cy}}\text{-C}_4\text{H}_9$. Setzte man $31^{\text{Me/Cy}}$ mit einem vicinal dihalogenierten Substraten wie

1,2-Dibrompropan in Benzol bei Raumtemperatur um, wurde direkt bei Zugabe des Halogenalkans eine Gasentwicklung beobachtet. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wurde eine Resonanz bei $\delta = -25.1$ ppm mit einer B–H-Kopplungskonstante von $^1J_{\text{BH}} = 109.8$ Hz detektiert. Während die chemische Verschiebung auf eine zweifache Borylierung am Propan hinwies, konnten im ^1H -NMR-Spektrum charakteristische Resonanzen bei $\delta = 5.71$, 4.99 und 4.93 ppm für olefinische Protonen detektiert werden. Gestützt auf die beobachtete Gasentwicklung und das ^1H -NMR-Spektrums lässt sich eine Eliminierung von Propen und die Ausbildung von (CAAC)BH(CN)Br **33**^{Me/Cy}-Br vermuten (Abbildung 12).

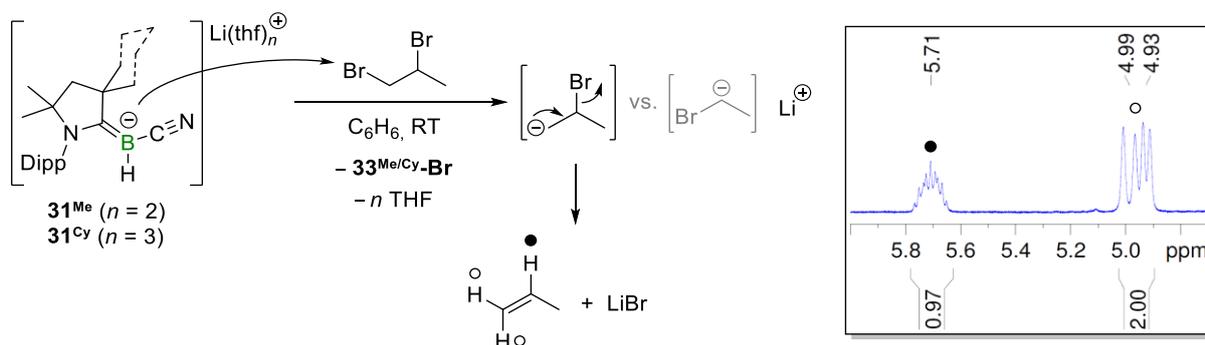


Abbildung 12. Links: Vorgeschlagerener Reaktionsmechanismus für die Umsetzung von **31**^{Me} bzw. **31**^{Cy} mit 1,2-Dibrompropan. Rechts: Ausschnitt des ^1H -NMR-Reaktionsspektrums von **31**^{Me} mit $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$ in C_6D_6 .

Somit kann in diesem Fall die Beobachtung von Marder und Lin bestätigt werden. Bei dem nucleophilen Angriff von **31**^{Me/Cy} an 1,2-Dibrompropan können intermediär zwei verschiedene Carbanionen ausgebildet werden. Aufgrund der höheren Stabilität terminaler Carbanionen im Vergleich zu sekundären Carbanionen ist davon auszugehen, dass das terminale Bromatom substituiert wird. Durch Abstraktion des Bromatoms erfolgt die Ausbildung einer C–C-Doppelbindung, sodass das Bromatom in 2-Position eliminiert wird und Propen sowie Lithiumbromid entstehen (Abbildung 12, links). Die Reaktion verläuft nahezu quantitativ, sodass die Halogenboran-Addukte in sehr guten Ausbeuten von 92% für **33**^{Me}-Br bzw. 86% für **33**^{Cy}-Br isoliert werden konnten. Die Halogenabstraktion konnte auch bei der Umsetzung von **31**^{Me} mit 1,2-Dibromethan beobachtet werden, wobei hier im ^1H -NMR-Spektrum die Freisetzung von Ethen anhand einer Resonanz bei $\delta = 5.25$ ppm beobachtet wurde. **33**^{Me}-Br und **33**^{Cy}-Br konnten zudem mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Abbildung 13). Die Bindungsparameter sind hierbei sehr gut vergleichbar mit den Parametern der anderen Derivate **33**^{Me/Cy}-R.

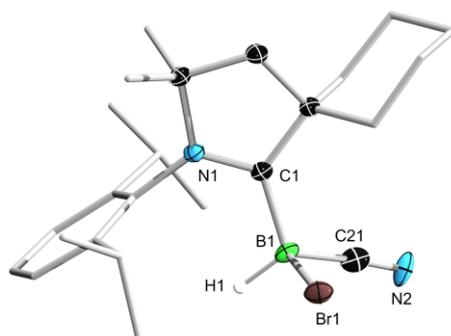


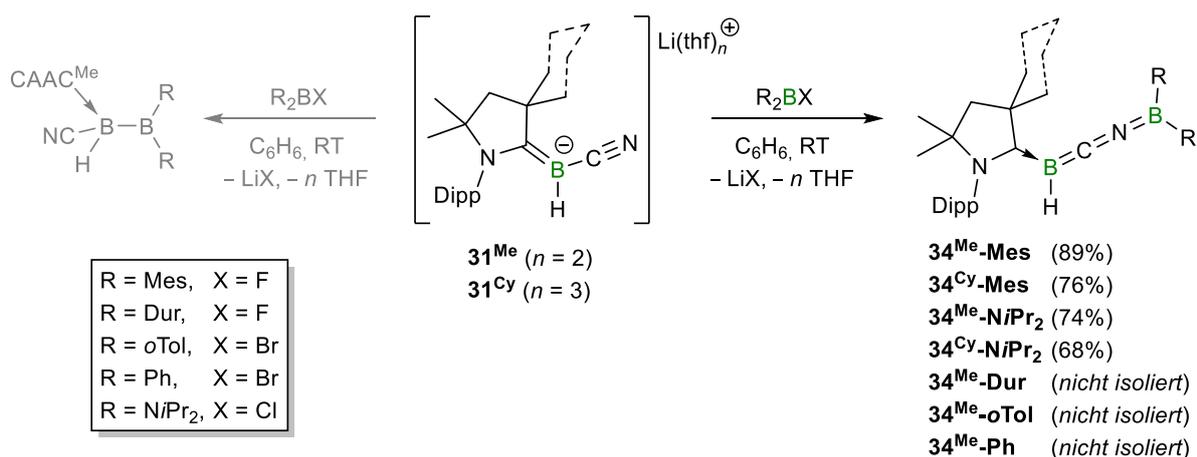
Abbildung 13. Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **33^{Cy}-Br**. Das Molekül zeigt eine Fehlordnung der Br- und CN-Liganden durch eine Spiegelung entlang der H1–B1–C1-Ebene. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur das Bor-gebundenen Wasserstoffatome dargestellt. Zudem sind die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Cyclohexylgruppe des Pyrrolidinyls und die des Dipp-Liganden nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1–N1: 1.296(3), C1–B1: 1.621(4).

Es konnte gezeigt werden, dass beide Borylanionen **31^{Me}** und **31^{Cy}** sowohl mit sp^3 - als auch nicht-aromatischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen in einer nucleophilen Substitution zu vollständig unsymmetrisch substituierten Organoboranaddukten **33^{Me/Cy}-R** reagieren. Mit Halogenarenen hingegen scheint **31^{Me/Cy}** keine Reaktion einzugehen. Dies könnte auf den sterischen Anspruch des Borylanions zurückzuführen sein, da die nucleophile Substitution an elektronenarmen Aromaten dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus folgen. In diesem wären das Bromid und Borylanion gleichzeitig am Aromaten gebunden. Somit könnte außerdem die Halogenabstraktion vom Aromaten bevorzugt erfolgen, sodass **33^{Me/Cy}-Br** entsteht und der Aromat ein Proton vom Lösungsmittel abstrahiert. In Folgereaktionen der erhaltenen Boran-Addukte **33^{Me/Cy}-R** könnte anschließend das Hydrid durch beispielsweise ein Halogenatom ausgetauscht werden, sodass weitere Substitutionen ermöglicht werden.

Nicht möglich war die zweifache Borylierung an vicinal substituierten Dihalogenalkanen. Hierbei kommt es zu einer Halogenabstraktion durch das Boryllithium **31^{Me/Cy}**, sodass selektiv die einfach bromierten CAAC-stabilisierten Brom(cyano)(hydro)borane **33^{Me/Cy}-Br** erhalten wurden. Die Triebkraft der Reaktion ist die Erhöhung der Entropie durch die Eliminierung von **33^{Me/Cy}-Br**, Propen und Lithiumbromid.

2.1.2.2 *Reaktivität von 31^{Me} und 31^{Cy} gegenüber Monohalogenboranen*

Ähnlich zu den unter 1.2.1 vorgestellten Synthesen von unsymmetrischen Lewis-Basen-stabilisierten Boranen, sollten die CAAC-stabilisierten Borylanionen **31^{Me/Cy}** in einer Salzeliminierung mit Monohalogenboranen umgesetzt werden um wiederum unsymmetrisch substituierte einfach CAAC-stabilisierte Diborane(5) zu erhalten (Schema 21, links). Da es sich bei diesen um neutrale Verbindungen mit einem vierfach koordinierten Boratom handelt, würde man ähnliche Beobachtungen wie auch bei der Ausbildung von **33^{Me/Cy}-R** erwarten. Gab man ein Monohalogenboran zu **31^{Me}**, wobei die Diskussion im Folgenden beispielhaft anhand von Fluor(dimesityl)boran erfolgt, kam es innerhalb weniger Sekunden zu einem Farbumschlag von Orange zu einem intensiven Dunkelrot. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnten ein verbreitertes Singulett bei $\delta = 36.2$ und ein verbreitertes Dublett bei $\delta = -9.4$ ppm detektiert werden. Da sich die chemische Verschiebung im Vergleich zum Edukt (**31^{Me}**: $\delta = -10.8$ ppm) nicht signifikant verändert, kann davon ausgegangen werden, dass keine Reaktion am Borzentrum stattgefunden hat, sondern die nucleophile Cyanogruppe mit dem Boran reagiert (Schema 21, rechts). Für das Dimesitylboranfragment kann wiederum eine Hochfeldverschiebung im ¹¹B-NMR-Spektrum beobachtet werden (Mes₂BF: $\delta = 53.2$ ppm). Dies spricht für eine höhere Elektronendichte am Boratom in dem Produkt im Vergleich zu Mes₂BF und eine erfolgreiche Substitution am Boran. Zudem fällt bei der Reaktion ein farbloser Feststoff aus, welcher auf eine Salzeliminierung von LiF schließen lässt.



Schema 21: Umsetzungen von **31^{Me/Cy}** mit verschiedenen Monohalogenboranen; **Links:** nucleophile Substitution über Angriff des nucleophilen Boratoms am Boran zu einem Diboran(5); **Rechts:** nucleophile Substitution über das Stickstoffatom der Cyanogruppe am Boran zu den Butatrienderivaten **34^{Me/Cy}-R**.

Aufgrund der sehr guten Löslichkeit des Produkts in polaren sowie unpolaren Lösungsmitteln stellte die Kristallisation bei Raumtemperatur aus Hexan die beste Methode dar, einen

analysenreinen kristallinen Feststoff mit einer Ausbeute von 89% zu erhalten. Röntgenkristallographische Untersuchungen konnten die Annahme bestätigen, dass beide Borylanionen $\mathbf{31}^{\text{Me}}$ und $\mathbf{31}^{\text{Cy}}$ in einer nucleophilen Substitution über das Stickstoffatom der Cyanogruppe mit Mes_2BF reagieren, wobei die Strukturparameter nur beispielhaft anhand von $\mathbf{34}^{\text{Me}}\text{-Mes}$ diskutiert werden (Abbildung 14), da sich die Parameter von $\mathbf{34}^{\text{Cy}}\text{-Mes}$ nicht signifikant unterscheiden (Abbildung A2, Anhang). Die $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BH}(\text{CN})$ -Einheit ist in $\mathbf{34}^{\text{Me}}\text{-Mes}$ noch immer intakt und das Boratom B1 bleibt weiterhin trigonal planar koordiniert. Die C1–B1-Bindungslänge in $\mathbf{34}^{\text{Me}}\text{-Mes}$ ist im Vergleich zu der C1–B1-Bindungslänge in $\mathbf{31}^{\text{Me}}$ aufgeweitet ($\mathbf{31}^{\text{Me}}$: 1.450(5) Å). Mit 1.5117(17) Å liegt diese im Bereich einer Einfachbindung,^[131] sodass kaum Elektronendichte vom Boratom auf das Carbenkohlenstoffatom delokalisiert wird. Im Gegensatz dazu kommt es zu einer Verkürzung der B1–C21-Bindung mit 1.4574(14) Å um ca. 8 pm ($\mathbf{31}^{\text{Me}}$: 1.529(3) Å). Somit ist anzunehmen, dass die π -Rückbindung vom Boratom zu einem großen Teil in den Cyano-Liganden erfolgt.

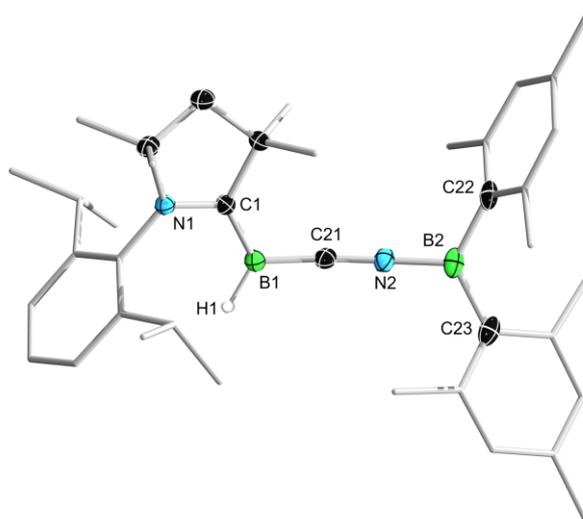


Abbildung 14. Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von $\mathbf{34}^{\text{Me}}\text{-Mes}$. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur das B1-gebundene Wasserstoffatoms und die Ellipsoide der B2-gebundenen Kohlenstoffatome C22 und C23 der Mesitylsubstituenten dargestellt. Ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind zudem nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.3382(13), C1–B1 1.5117(17), B1–C21 1.4574(15), C21–N2 1.158(3), N2–B2 1.4107(15), B2–C22 1.575(2), B2–C23 1.582(2), B1–C21–N2–B2 169.7(1), N1–C1–B1–C21 – 167.65(9), $\Sigma(\angle\text{B1}) = 359.3(5)$, $\Sigma(\angle\text{B2}) = 359.97(10)$.

Bei der C21–N2-Bindungslänge von $\mathbf{34}^{\text{Me}}\text{-Mes}$ kommt es wiederum zu keiner nennenswerten Änderung verglichen mit dem Edukt $\mathbf{31}^{\text{Me}}$. Die bei der Reaktion ausgebildete N2–B2-Bindung liegt mit 1.4107(15) Å im Bereich einer partiellen Doppelbindung.^[160] Beide Boratome weisen

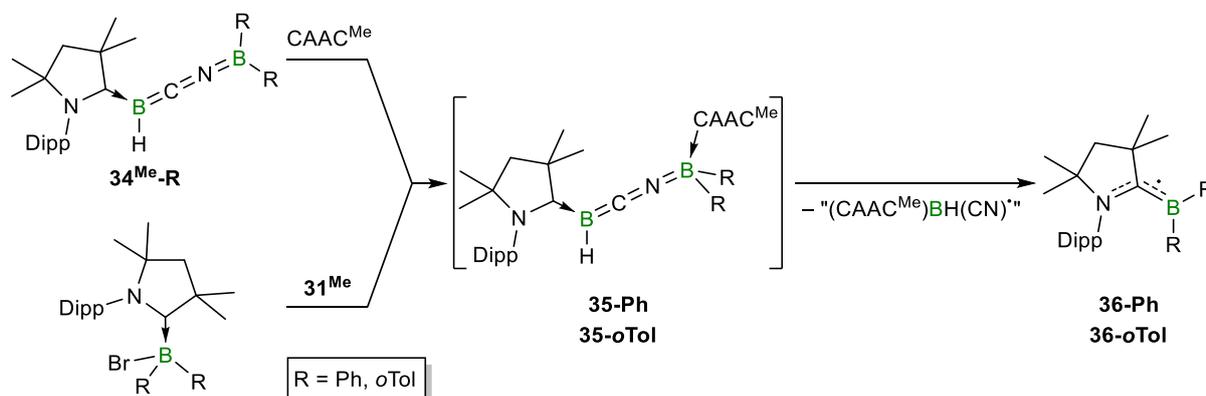
eine trigonal planare Geometrie auf, sodass die Winkelsumme von B1 und B2 nahezu 360° betragen. Somit ist die zentrale B1–C21–N2–B2-Einheit annähernd planar, lediglich das BMes₂-Fragment ist um ca. 10° abgekippt, sodass die hohe Elektronendichte entlang der B1–C21–N2–B2-Einheit delokalisiert wird. Dieses Strukturmotiv kann als Butatrienderivat betrachtet werden und ist als 2-Aza-1,4-Diborabutatrien der erste Vertreter seiner Art. Literaturbekannt sind ein 1-Aza-2-Borabutatrien, welches durch die Koordination an einen Rhodiumkomplex stabilisiert wird,^[161] sowie Aminoborylacetylene, deren Resonanzstruktur das 1-Aza-4-Borabutatrien darstellt.^[162,163]

Um den Einfluss der Substituenten am Monohalogenboran zu untersuchen, wurde der sterische Anspruch der Arylreste variiert. Die Reaktionen von **31^{Me}** mit Brom(diphenyl)-, Brom(diorthotolyl)- und Diduryl(fluor)boran verliefen annähernd gleich zu der Reaktion von **31^{Me}** mit Fluor(dimesityl)boran. Im Falle des Phenyl- und auch *ortho*Tolyl-substituierten Bromborans kam es zu einem Farbumschlag von Orange zu Dunkelviolet, während das Duryl-substituierte Fluorboran zu einem dunkelorange Reaktionsgemisch führte. In allen Fällen konnten ähnliche ¹¹B-NMR-Resonanzen detektiert werden, welche für eine erfolgreiche Reaktion sprechen. Das BR₂-Fragment zeigt ein breites Singulett im Bereich von $\delta = 30$ bis 40 ppm und für das (CAAC^{Me})BH(CN)-Fragment kann in allen Reaktionen ein Dublett bei ca. $\delta = -10$ ppm detektiert werden. Die Arylreste mit dem geringsten sterischen Anspruch Phenyl und *ortho*Tolyl zeigten jedoch die am wenigsten selektiven Reaktionen mit unbekannt Nebenprodukten im ¹¹B-NMR-Spektrum. Während das entsprechende (CAAC^{Me})BH(CN-BDur₂) (**34^{Me}-Dur**) nicht zu Zersetzung in Lösung neigt, jedoch aufgrund der sehr hohen Löslichkeit in unpolaren und polaren Lösungsmitteln weder durch Kristallisation, Extraktion oder mittels Waschen isoliert werden konnte, kam es bei den anderen Reaktionen zu Zersetzung in Lösung innerhalb von sechs (R = Ph) bis zwölf (R = *o*Tol) Stunden. Da die Produkte nicht isoliert werden konnten, wurde versucht die Löslichkeit von **34^{Me}-Ph** und **34^{Me}-*o*Tol** durch eine Quarternisierung des Boratoms (–BPh₂ bzw. –BoTol₂) durch die Zugabe einer geeigneten Lewis-Basen zu verringern. Hierfür wurden Phosphane (PMe₃, PCy₃), Stickstoffbasen (DMAP, Pyridin, 4,4'-Bipyridin) und auch Carbene (IMe, CAAC^{Me}) gewählt (DMAP = 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin). Aufgrund des sterischen Anspruchs oder der geringen σ -Donorstärke einiger Lewis-Basen fand entweder keine Reaktion statt oder aber es kam zu Zersetzung zu unbekannt Zersetzungsprodukten.

Wurden **34^{Me}-Ph** und **34^{Me}-*o*Tol** mit CAAC^{Me} umgesetzt, fand direkt nach Zugabe des Carbens ein Farbumschlag von Dunkelviolet zu Grün statt. Hierbei kommt es allerdings nicht zur Zersetzung, wie es für die anderen Derivate beobachtet wurde. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnten

neben mehreren Nebenprodukten ein breites Singulett bei $\delta = -5.4$ ppm und ein breites Dublett bei $\delta = -12.9$ ppm in einem Verhältnis von 1:1 detektiert werden, welche für die erfolgreiche Bildung eines Addukts an B2 zu der Verbindung **35-R** (R = Ph, *o*Tol) sprechen (Schema 22). Somit kann dem (CAAC^{Me})BH(CN)-Fragment das Dublett und das verbreiterte Singulett dem nun quarternisierten Boratom zugeordnet werden.

Die gleiche Reaktion lief auch ab, wenn zunächst aus dem Monohalogenboran BR₂X (R = Ph, *o*Tol) das entsprechende CAAC^{Me}-Addukt synthetisiert und anschließend das Borylanion **31**^{Me} zur Reaktionslösung gegeben wurde. Die Synthese von (CAAC^{Me})BPh₂Br erfolgte vor der Zugabe von **31**^{Me} *in situ*, wohingegen (CAAC^{Me})B(*o*Tol)₂Br nach gängiger Literaturvorschrift^[102] dargestellt, in einer Ausbeute von 94% isoliert und anschließend mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde. Aufgrund der *ortho*-Methylgruppen der Tolyreste und der damit eingeschränkten Rotation des CAAC^{Me}-Substituenten können im ¹¹B- und ¹H-NMR-Spektrum von (CAAC^{Me})B(*o*Tol)₂Br zwei Rotationsisomere voneinander unterschieden werden. Das Verhältnis beider Isomere zueinander kann im ¹H-NMR-Spektrum auf 1:1.2 bestimmt werden und bleibt bei Erhöhung der Temperatur auf 70 °C in etwa gleich. Für jedes Isomer kann bei Raumtemperatur eine Aufspaltung der CAAC^{Me}-Resonanzen beobachtet werden, welche bei 70 °C jeweils zu einem Signalsatz zusammenfallen. Im ¹¹B-NMR-Spektrum werden zwei Singulets bei $\delta = 0.1$ und -2.3 ppm detektiert.



Schema 22: Umsetzungen von **34**^{Me}-R bzw. (CAAC^{Me})BR₂Br (R = Ph, *o*Tol) mit CAAC^{Me} bzw. **31**^{Me}.

Bei der Umsetzung von **31**^{Me} mit dem *in situ* dargestellten (CAAC^{Me})BPh₂Br konnte kein Unterschied zu der Umsetzung des isolierten (CAAC^{Me})B(*o*Tol)₂Br mit **31**^{Me} beobachtet werden. Im Gegensatz zu der Zugabe von freiem Carben zu **34**^{Me}-R (R = Ph, *o*Tol) wurde ein deutlich selektiveres ¹¹B-NMR-Spektrum erhalten, wenn die Reaktion ausgehend von (CAAC^{Me})BR₂Br mit **31**^{Me} durchgeführt wurde. Neben dem Edukt (CAAC^{Me})BR₂Br (R = Ph:

$\delta = -1.1$ ppm, R = *o*Tol: $\delta = -0.9$ ppm) wurden lediglich die erwarteten Resonanzen für **35-R** detektiert. Im Falle von **35-Ph** gelang es mittels Kristallisation aus der Hexanwaschlösung ausreichend Kristalle für eine Charakterisierung mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie zu erhalten. Bereits während der NMR-spektroskopischen Messungen über 10 Stunden hinweg konnte die Zersetzung von **35-Ph** in Lösung festgestellt werden. Im Verlauf mehrerer Tage nimmt die Reaktionslösung eine braune Farbe an und mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie kann die Zersetzung von **35-Ph** detektiert werden, wobei das gleiche auch für **35-*o*Tol** beobachtet wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* konnte das Zersetzungsprodukt durch Extraktion mit Hexan erhalten werden. Die Festkörperstrukturen der Zersetzungsprodukte konnten anhand der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 15), welche eine Aussage über den Reaktionsverlauf erlaubt.

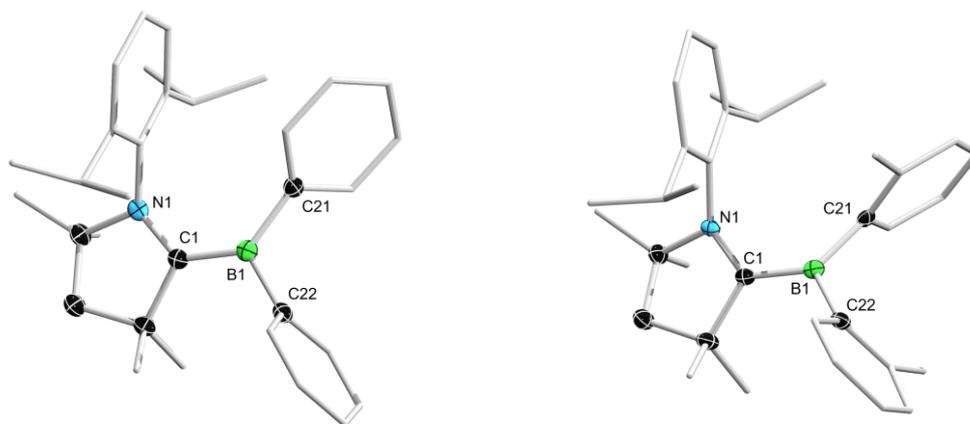


Abbildung 15. Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **36-Ph** und **36-*o*Tol**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur das B1-gebundenen Wasserstoffatom und die Ellipsoide der B2-gebundenen Kohlenstoffatome C22 und C23 der Mesitylsubstituenten dargestellt. Ein Teil der Ellipsoide der Kohlenstoffatome sind zudem nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **36-Ph** N1–C1: 1.374(2), C1–B1: 1.517(3), $\Sigma(\angle\text{B1}) = 359.5(2)$; **36-*o*Tol** N1–C1: 1.371(2), C1–B1: 1.525(2), $\Sigma(\angle\text{B1}) = 359.2(1)$.

Das $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BR}_2$ -Fragment spaltet sich als Monoradikal $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BPh}_2$ **36-Ph** und $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{B}(\textit{o}\text{Tol})_2$ **36-*o*Tol** von der $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BH}(\text{CN})$ -Einheit ab (Schema 22), wobei letzteres zusätzlich mittels hochauflösender Massenspektrometrie nachgewiesen wurde. Zudem entsteht vermutlich auch das $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BH}(\text{CN})$ -Radikal, welches instabil zu sein scheint und sich laut ^{11}B -NMR-Spektroskopie teilweise zu **30^{Me}** zersetzt. Denkbar wäre außerdem ähnlich zu dem CAAC^{Me} -stabilisierten Cyanoborylen^[102] eine Oligomerisierung des entstehenden $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BH}(\text{CN})$ -Radikals durch eine Koordination des Stickstoffatoms der

Cyanogruppe an ein weiteres Borylradikal, sodass eine 1,2-Migration des Hydrids auf das Carbenkohlenstoffatom erfolgt. Die C1–B1-Bindungslänge ist mit 1.525(2) Å für **36-*o*Tol** verkürzt im Vergleich zu vierfach koordinierten Boranen und liegt im Bereich einer partiellen Doppelbindung, was für die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons auf den CAAC^{Me}-Liganden in einer π -Rückbindung spricht.^[70] Dies spiegelt sich in der N1–C1-Bindung wider, welche wiederum leicht aufgeweitet ist (**36-*o*Tol**: 1.371(2) Å) und somit nimmt der Doppelbindungscharakter ab.^[70] Das Boratom ist in beiden Verbindungen trigonal planar koordiniert.

Der paramagnetische Charakter der Verbindung **36-*o*Tol** konnte mittels ESR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigt werden (Abbildung 16). Mittels Simulation konnten die Hyperfeinkopplungskonstanten ermittelt werden, welche die Delokalisierung von Spindichte über die N1–C1–B1-Einheit bestätigen. Zudem kann eine Beteiligung der Arylringe an der Stabilisierung des ungepaarten Elektrons ausgeschlossen werden. Vergleicht man die Verbindung mit dem IMe-stabilisierten Dimesitylborylradikal,^[75] so wird die stärkere π -Acidität des CAAC^{Me} im Vergleich zu dem NHC deutlich.

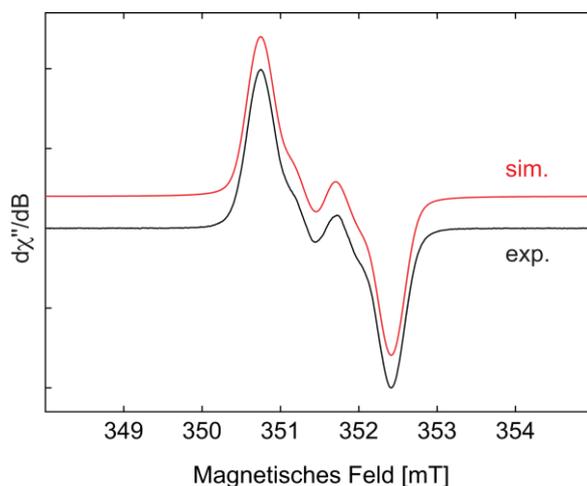


Abbildung 16. X-Band ESR-Spektrum von **36-*o*Tol** in Benzol bei Raumtemperatur (schwarz: experimentell ermittelt, rot: simuliert); Simulationsparameter: $g_{\text{iso}} = 2.0028$, $A(^{11}\text{B}) = 4.52$ MHz (1.6 G), $A(^{14}\text{N}) = 15.27$ MHz (5.4 G).

Die Hyperfeinkopplungskonstante des entsprechenden Boratoms in **36-*o*Tol** ist deutlich kleiner (**36-*o*Tol**: $A(^{11}\text{B}) = 1.6$ G, (IMe)BMes₂: $A(^{11}\text{B}) = 7.90$ G), wohingegen die des Stickstoffatoms (**36-*o*Tol**: $A(^{14}\text{N}) = 5.4$ G, (IMe)BMes₂: $A(^{14}\text{N}) = 3.00$ G) größer ausfällt. Somit ist die Spindichte in **36-*o*Tol** stark auf den CAAC^{Me}-Liganden lokalisiert, während dies in (IMe)BMes₂ nicht der Fall ist. Zwar stellen diese CAAC^{Me}-stabilisierten Diarylborylradikale

die ersten Vertreter ihrer Art dar, da sie jedoch nicht im Fokus dieser Forschungsarbeit stehen, wurden **36-Ph** und **36-*o*Tol** nicht weitergehend untersucht.

Neben dem sterischen Anspruch der Arylreste der Monohalogenborane wurde auch der elektronische Einfluss der Substituenten variiert. Bei der Umsetzung von **31^{Me/Cy}** mit Chlorbis(diisopropylamino)boran findet bei Raumtemperatur keine Reaktion statt. Dies ist vermutlich auf den elektronenschiebenden Charakter der Amingruppen zurückzuführen, welche das freie p-Orbital am Boratom stabilisieren und so einen nucleophilen Angriff erschweren. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C (für **31^{Me}**) bzw. 80 °C (für **31^{Cy}**) über Nacht konnte ein Farbumschlag von Gelborange zu einem leuchtenden Dunkelorange beobachtet werden. Neben den nun zu erwartenden Resonanzen im ¹¹B-NMR-Spektrum bei ca. $\delta = 22.4$ und -14.3 ppm für **34^{Me/Cy}-NiPr₂** wurde jedoch auch die Bildung zweier Nebenprodukte mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 30.6$ und 26.4 ppm beobachtet. Aufgrund der Flüchtigkeit dieser *in vacuo* bei 80 °C lässt sich vermuten, dass es sich hierbei um Tris(diisopropylamino)boran^[164] und Dichlor(diisopropylamino)boran^[165] handelt, welche aus einer Disproportionierung von zwei Äquivalenten B(NiPr)₂Cl bei erhöhten Temperaturen entstehen. Mittels Röntgenstrukturanalyse konnten die Festkörperstrukturen von **34^{Me}-NiPr₂** und **34^{Cy}-NiPr₂** aufgeklärt werden, welche ebenfalls das bereits beschriebene Butatrien-Strukturmotiv aufzeigen. Im Folgenden werden lediglich die Strukturparameter von **34^{Me}-NiPr₂** diskutiert (Abbildung 17), wobei sich diese nicht merklich von den Parametern von **34^{Cy}-NiPr₂** unterscheiden (Abbildung A2, Anhang).

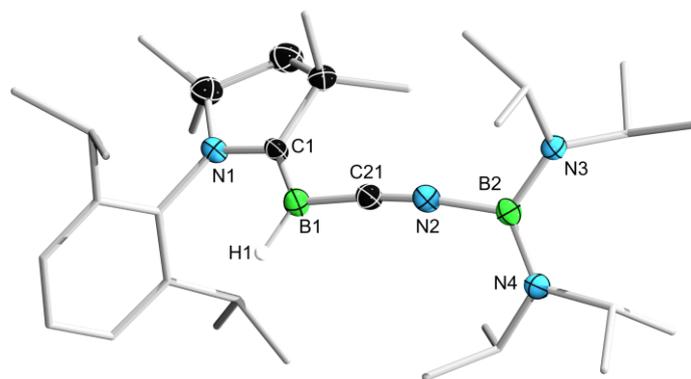


Abbildung 17. Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **34^{Me}-NiPr₂**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur das B1-gebundene Wasserstoffatom. Die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der *Isopropyl*-, *Dipp*- und *Methyl*substituenten sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.346(7), C1–B1 1.448(5), B1–C21 1.480(1), C21–N2 1.185(1), N2–B2 1.476(1), B2–N3 1.434(1), B2–N4 1.416(1), C21–N2–B2 156.3(1), N1–C1–B1–C21 176.7(4), $\Sigma(\angle B1) = 359.71(8)$, $\Sigma(\angle B2) = 360.01(9)$.

Im Vergleich zu der Festkörperstruktur von $34^{\text{Me}}\text{-Mes}$ ist die C1–B1-Bindung in $34^{\text{Me}}\text{-NiPr}_2$ mit 1.448(5) Å kürzer ($34^{\text{Me}}\text{-Mes}$: 1.5117(17) Å) und kaum verändert zu dem Borylanion 31^{Me} , sodass weiterhin von einer starken π -Rückbindung vom Boratom auf den CAAC^{Me}-Liganden ausgegangen werden kann. Während die Aminsubstituenten das Boratom B2 bereits stabilisieren, was in den B2–N3- und B2–N4-Bindungslängen von 1.434(1) Å und 1.416(1) Å deutlich wird, ist auch die ausgebildete N2–B2-Bindungslänge mit 1.476(1) Å minimal verkürzt im Vergleich zu einer Einfachbindung. Beide Boratome weisen eine trigonal planare Geometrie auf, sodass die jeweilige Winkelsumme annähernd 360° beträgt. Wie auch in $34^{\text{Me}}\text{-Mes}$ ist die zentrale B1–C21–N2–B2-Einheit annähernd planar, wobei das B(NiPr₂)₂-Fragment mit einem C21–N2–B2-Winkel von 156.3(1)° ($34^{\text{Me}}\text{-Mes}$: C21–N2–B2 169.7(1)°) etwas stärker abgewinkelt ist. Dies ist auf die kürzere N2–B2-Bindung in $34^{\text{Me}}\text{-Mes}$ zurückzuführen, welche mit 1.4107(15) Å um etwa 6 pm kürzer ist. Im Gegensatz zu $34^{\text{Me}}\text{-Mes}$ steht der CAAC^{Me}-Ligand coplanar zu der zentralen BCNB-Einheit. Die erhaltenen Bindungsparameter deuten auf eine Delokalisierung der Elektronendichte entlang des gesamten N1–C1–B1–C21–N2–B2-Gerüsts hin.

Sowohl bei $34^{\text{Me/Cy}}\text{-Mes}$, als auch bei $34^{\text{Me/Cy}}\text{-NiPr}_2$ handelt es sich um intensiv farbige Verbindungen. Im normierten UV/Vis-Absorptionsspektrum zeigen die beiden Derivate $34^{\text{Me}}\text{-Mes}$ und $34^{\text{Cy}}\text{-Mes}$ jeweils ein lokales Absorptionsmaximum bei ca. $\lambda_{\text{max}} = 518$ nm, was in Übereinstimmung mit der intensiv dunkelroten Farbe beider Derivate ist (Abbildung 18, rote Linien).

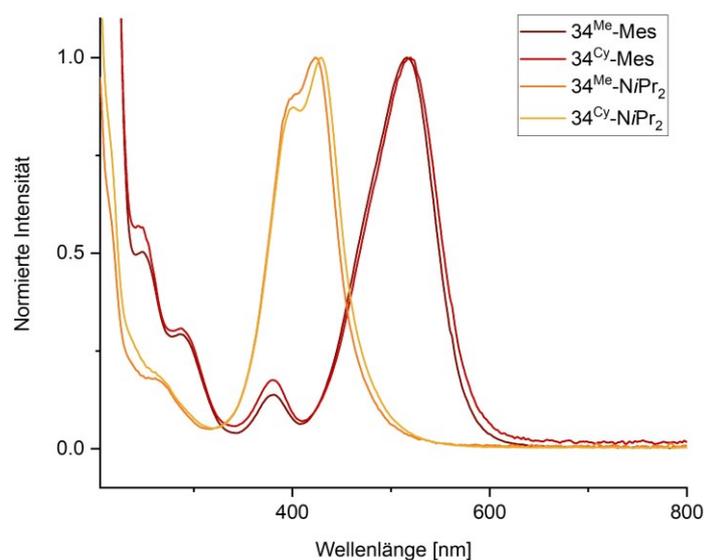


Abbildung 18. Überlagerte UV/Vis-Absorptionsspektren von $34^{\text{Me}}\text{-Mes}$ (dunkelrot), $34^{\text{Cy}}\text{-Mes}$ (rot), $34^{\text{Me}}\text{-NiPr}_2$ (orange) und $34^{\text{Cy}}\text{-NiPr}_2$ (gelb) in Hexan bei 293 K; $34^{\text{Me}}\text{-Mes}$: $\lambda_{\text{max}} = 516, 381$ nm; $34^{\text{Cy}}\text{-Mes}$: $\lambda_{\text{max}} = 520, 380$ nm; $34^{\text{Me}}\text{-NiPr}_2$: $\lambda_{\text{max}} = 423, 403$ nm; $34^{\text{Cy}}\text{-NiPr}_2$: $\lambda_{\text{max}} = 429, 401$ nm.

Die intensiv orange und gelbe Farbe der Verbindungen **34^{Me}-NiPr₂** und **34^{Cy}-NiPr₂** kann ebenfalls anhand der lokalen Absorptionsmaxima bestätigt werden, wobei diese um ca. 100 nm hypsochrom verschoben sind. Zudem überlagert die jeweilige Bande von **34^{Me}-NiPr₂** und **34^{Cy}-NiPr₂** mit einem zweiten Absorptionsmaximum bei ca. $\lambda_{\max} = 400$ nm.

Quantenchemische Berechnungen auf B3LYP/def2-SVP-Niveau bestätigen die elektronische Struktur der Butatrienderivate **34^{Me/Cy}-R** (R = Mes, NiPr₂), welche bereits anhand der Festkörperstruktur angenommen wurde. Aufgrund der Ähnlichkeit der CAAC^{Me}- und CAAC^{Cy}-Derivate, wurde sich bei den quantenchemischen Berechnungen auf **34^{Me}-R** (R = Mes, NiPr₂) beschränkt. Während ein höherer Anteil an π -Rückbindung in **34^{Me}-NiPr₂** im Vergleich zu **34^{Me}-Mes** angenommen wurde, ist das HOMO von **34^{Me}-Mes** ebenfalls über das gesamte N1–C1–B1–C21–N2–B2- π -System ausgedehnt. Hierbei weist die B1–C21-Bindung in **34^{Me}-Mes** und **34^{Me}-NiPr₂** einen höheren π -Charakter auf als die C1–B1-Bindung. Zusätzliche Anteile des HOMOs sind in **34^{Me}-NiPr₂** auf π -Orbitalen von N3 und N4 zu finden. Dahingegen liegt das LUMO von **34^{Me}-Mes** und **34^{Me}-NiPr₂** auf dem CAAC^{Me}-Liganden, in **34^{Me}-Mes** zusätzlich zu großen Anteilen auf B2, während es in **34^{Me}-NiPr₂** über N2–B2–N3/N4 ausgedehnt ist. Die HOMO-LUMO-Separierung ist für **34^{Me}-Mes** mit 0.10 eV geringer als für **34^{Me}-NiPr₂** (0.12 eV)

Zudem bestätigen Berechnungen der NRT-Bindungsordnungen (NRT = *Natural Resonance Theory*, Bindungsordnung = BO) die Annahme, dass die π -Delokalisierung in **34^{Me}-NiPr₂** weiter ausgedehnt ist. In **34^{Me}-NiPr₂** ist besonders die BO der N1–C1-Bindung auffällig, welche mit 1.44 um etwa 0.4 geringer als in **34^{Me}-Mes**. Somit wird nur wenig Elektronendichte des Stickstoffatoms auf das Carbenkohlenstoffatom delokalisiert, was für eine stärkere π -Rückbindung vom Boratom auf das CAAC^{Me} spricht. Dies wiederum spiegelt sich in der BO der C1–B1-Bindung wider, welche mit 1.24 in **34^{Me}-NiPr₂** um 0.08 höher ist als in **34^{Me}-Mes**. Auch die B1–C21-Bindung in **34^{Me}-NiPr₂** liegt mit einer Bindungsordnung von 1.31 zwischen einer Einfach- und Doppelbindung und ist um 0.06 höher als in **34^{Me}-Mes**, sodass wiederum die BO der C21–N2-Bindung des Cyanosubstituenten geschwächt ist (**34^{Me}-NiPr₂** 2.69, **34^{Me}-Mes** 2.74) und zwischen einer Dreifach- und Doppelbindung liegt.

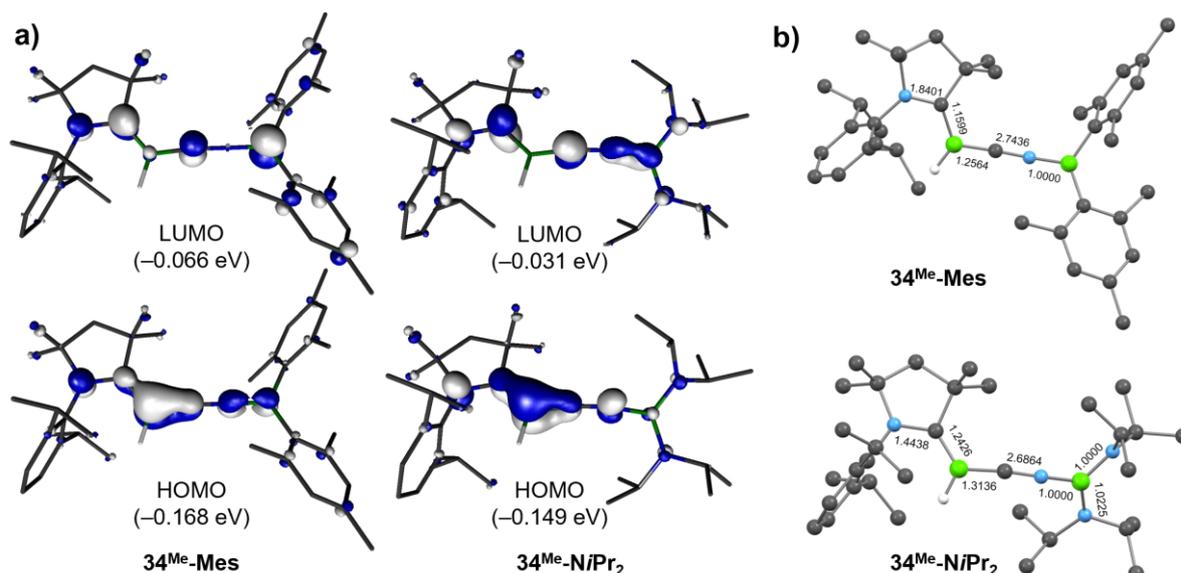


Abbildung 19. a) Kohn-Sham-Grenzorbitale der Verbindungen $34^{\text{Me}}\text{-Mes}$ und $34^{\text{Me}}\text{-NiPr}_2$ auf B3LYP/def2-SVP-Niveau. b) Relevante NRT-Bindungsordnungen in $34^{\text{Me}}\text{-Mes}$ und $34^{\text{Me}}\text{-NiPr}_2$ auf B3LYP/def2-SVP-Niveau.

Durch die Reaktion der Borylanionen 31^{Me} und 31^{Cy} mit Monohalogenboranen kann das ambidente Reaktionsverhalten der Anionen aufgezeigt werden. Während anhand von Reaktionen von $31^{\text{Me/Cy}}$ mit einfach halogenierten Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden die Nucleophilie des Boratoms gezeigt wurde, konnten durch die Umsetzung von $31^{\text{Me/Cy}}$ mit Diaryl(halogen)boranen 2-Aza-1,4-diborabutatrienderivate $34^{\text{Me/Cy}}\text{-R}$ erhalten werden. Hierbei sind entweder sterisch anspruchsvolle Arylreste wie Mesityl und Duryl oder elektronisch stabilisierende Reste wie Diisopropylamin für eine erfolgreiche Synthese notwendig. Verwendet man hingegen sterisch weniger anspruchsvolle Reste wie Phenyl oder *ortho*-Tolyl, so sind die Produkte $34^{\text{Me/Cy}}\text{-R}$ thermodynamisch nicht stabil.

2.1.2.3 Weitere Reaktivitäten von 31^{Me}

Die Reaktivität der CAAC-stabilisierten Cyano(hydro)borylanionen 31^{Me} und 31^{Cy} gegenüber Diaryl(monohalogen)boranen wurde bereits detailliert beschrieben. Auch gegenüber Aryl(dihalogen)boranen gelang es im Rahmen der Masterarbeit anfängliche Aufschlüsse über das Reaktionsverhalten von 31^{Me} gegenüber Halogenboranen zu erhalten.^[1] Neben der Bor- und Stickstoff-zentrierten Nucleophilie weist 31^{Me} ein hohes Reduktionsvermögen auf, welche zu einer unkontrollierten Reaktion mit Substraten wie beispielsweise BDurBr_2 führt.

Wie bereits unter Kapitel 2.1.2.2 gezeigt, wurde für die Umsetzung von 31^{Me} mit $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BPh}_2\text{Br}$ eine geringfügig erhöhte Selektivität der Reaktion zu 35-Ph beobachtet im

Vergleich zu der direkten Umsetzung von 31^{Me} mit BPh_2Br . Aufgrund dessen wurden die Reaktionen von 31^{Me} mit $\text{B}(o\text{Tol})\text{Br}_2$ als ausgewähltes Beispiel für ein Aryl(dihalogen)boran wiederholt, wobei zuvor das entsprechende CAAC^{Me} -Addukt dargestellt wurde. Angelehnt an Literaturvorschriften^[102] wurde CAAC^{Me} mit $\text{B}(o\text{Tol})\text{Br}_2$ zu $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{B}(o\text{Tol})\text{Br}_2$ (**17-*o*Tol**) umgesetzt und das Produkt als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 91% isoliert. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei $\delta = -2.3$ ppm detektiert, wobei dies für CAAC-Boran-Addukte zu erwarten ist.^[83] Aufgrund des erhöhten sterischen Anspruchs des Arylsubstituenten wird die Rotation des CAAC^{Me} eingeschränkt und es kommt zu einer Verbreiterung einiger ^1H -NMR-Resonanzen und die CAAC^{Me} -Resonanzen spalten in zwei Sätze auf. Dies konnte bereits für die unsymmetrisch substituierten Boran-Addukte $33^{\text{Me/Cy-R}}$ beobachtet werden. Die Festkörperstruktur von **17-*o*Tol** konnte mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 20). Die Strukturparameter im Festkörper sind ähnlich zu den unsymmetrisch substituierten CAAC^{Me} -stabilisierten Organoboranen $33^{\text{Me/Cy-R}}$ (vgl. Kapitel 2.1.2.1) welche bereits beschrieben wurden. Die C1–B1-Bindungslänge in **17-*o*Tol** befindet sich hierbei mit 1.644(3) Å im Bereich einer Einfachbindung, sodass der CAAC^{Me} -Ligand als reiner σ -Donor fungiert, wie es für vierfach koordinierte Borane zu erwarten ist.^[83]

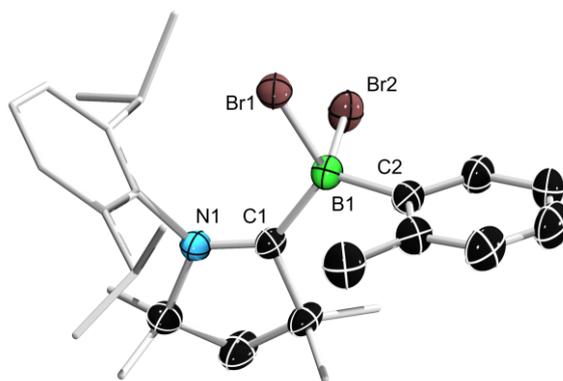
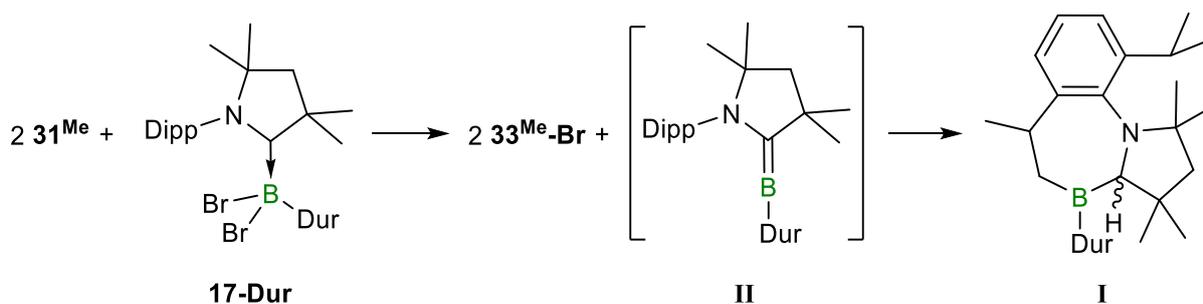


Abbildung 20. Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **17-*o*Tol**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome des Dipp- und der Methylsubstituenten des Pyrrolidinyls nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.309(2), C1–B1 1.644(3), B1–C2 1.616(3).

Bei der Umsetzung von **17-*o*Tol** mit 31^{Me} in Toluol konnte ein sofortiger Farbumschlag von Orange zu Dunkelrot beobachtet werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wurden verbreiterte Resonanzen detektiert. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile *in vacuo* wurde der Rückstand mit Pentan gewaschen und in Tetrahydrofuran aufgenommen. Im ^{11}B -NMR-Spektrum können verbreiterte Resonanzen bei $\delta = -3.1, -11.1, -28.1$ und -33.5 ppm detektiert

werden. Dies spricht für eine sehr unselektive Reaktion, bei welcher zusätzlich paramagnetische Verbindungen entstehen könnten. Wurde das Reaktionsgemisch für weitere sechs Stunden gerührt, kam es erneut zu einem Farbumschlag von Dunkelrot zu Dunkelblau. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemischs konnte aus der gesättigten Hexanwaschlösung lediglich das farblose $[\text{CAAC}^{\text{Me}}\text{H}][\text{Br}]$ -Salz isoliert werden.

Neben **17-*o*Tol** als Vertreter für ein Aryl(dihalogen)boranaddukt wurde auch das sterisch anspruchsvollere $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BDurBr}_2$ (**17-Dur**) als Substrat gewählt, welches eine höhere Stabilität des Produkts gewährleisten könnte. Bei der Umsetzung mit **17-Dur** kann ebenfalls ein sofortiger Farbumschlag von Orange zu Dunkelrot beobachtet werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wurden verbreiterte Resonanzen bei $\delta = 86.8, 70.6, -23.5$ und -33.9 ppm detektiert, wobei letztere 30^{Me} zugeordnet werden kann. Die beiden stark entschirmten Resonanzen bei $\delta = 86.8$ und 70.6 ppm sind charakteristisch für die intramolekulare C–H-Aktivierung am Isopropylrest des BDurBr_2 -gebundenen CAACs zu **I**, wobei durch das chirale Pyrrolidinyl-Kohlenstoffatom zwei Isomere ^{11}B -NMR-spektroskopisch unterschieden werden können.^[106] Somit scheint die Reduktionskraft von 31^{Me} ausreichend zu sein, um beide Bromatome von **17-Dur** zu abstrahieren, sodass dieses *in situ* zu dem zweifach koordinierten $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{Dur}$ -Borylen **II** reduziert wird, welches sich folglich einer intramolekularen C–H-Aktivierung unterzieht (Schema 23). Als weiteres Produkt wäre demzufolge die Bildung von **33-Br** denkbar, wobei auch die ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta = -23.5$ ppm für die Bildung der Verbindung spricht.



Schema 23: Umsetzungen von 31^{Me} mit $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{DurBBR}_2$ (**17-Dur**) unter intramolekularer C–H-Aktivierung.

Um Reaktionen am Stickstoffatom der Cyanogruppe zu unterbinden, wurde 31^{Me} mit BPf_3 ($\text{Pf} = 2,3,4,5,6$ -Pentafluorphenyl) als Lewis-Säure umgesetzt, um so eine Schutzgruppe einzuführen, welche nach einer Folgereaktion wieder abgespalten werden könnte. Während bei der Zugabe der Lewis-Säure konnte keine Farbveränderung beobachtet werden, konnte für das Borylanionfragment im ^{11}B -NMR-Spektrum ein um ca. 2 ppm hochfeldverschobenes Dublett detektiert werden. Zudem wurde ein Singulett bei $\delta = -9.2$ ppm beobachtet, welches für ein

vierfach koordiniertes Boratom spricht. Die Reaktion verläuft nicht quantitativ, dennoch gelang es mittels Abdampfens der gesättigten Hexanwaschlösung orange Einkristalle zu erhalten, welche die Bildung des Addukts **37** bestätigen (Abbildung 21).

Die Festkörperstruktur zeigt zudem, dass das Lithiumkation weiterhin durch zwei Lösungsmittelmoleküle stabilisiert wird, zusätzlich jedoch an eines der *ortho*-Fluoratome des BPf_3 koordiniert. Aufgrund der N2–B2-Koordination kommt es zu einer Aufweitung der C21–N2-Bindung um ca. 5 pm ($\mathbf{31}^{\text{Me}}$: 1.161(3) Å), was wiederum in einer um 6 pm verkürzten B1–C21-Bindungslänge resultiert. Im Anschluss wurde Verbindung **37** *in situ* dargestellt und erneut mit $\text{B}(o\text{Tol})\text{Br}_2$ sowie $\text{B}(o\text{Tol})_2\text{Br}$ umgesetzt. Es konnten jedoch der gleiche Reaktionsverlauf sowie annähernd die gleichen ^{11}B -NMR-Spektren erhalten werden wie ohne BPf_3 , sodass **37** nicht weitergehend charakterisiert wurde.

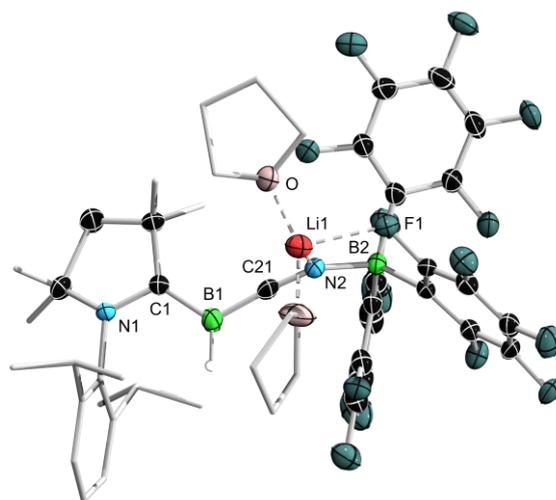


Abbildung 21. Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **37** (links). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Dipp-, Methyl- und Tetrahydrofuran-Substituenten nicht abgebildet. Aufgrund einer Fehlordnung des CAAC^{Me} -Liganden können die zugehörigen Bindungsparameter nicht diskutiert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1–C21 1.461(4), C21–N2 1.208(3), N2–B2 1.575(3).

Aufgrund der bekannten Koordination des zweifach Lewis-Basen-stabilisierten Cyanoborylens an Metallcarbonyle über das Stickstoffatom der Cyanogruppe,^[139] wurde versucht, $\mathbf{31}^{\text{Me}}$ an Übergangmetallzentren zu koordinieren. Hierfür wurde Chromhexacarbonyl zu einer Lösung aus $\mathbf{31}^{\text{Me}}$ in Benzol hinzugegeben. Da bei Raumtemperatur keine Reaktion stattfand, wurde das Reaktionsgemisch auf 60 °C erhitzt. Im ^{11}B -NMR-Spektrum konnte ein Triplett bei $\delta = -33.3$ ppm detektiert werden, wobei dies für die Bildung von $\mathbf{30}^{\text{Me}}$ spricht. Um weitere Zersetzung unter thermischen Bedingungen zu verhindern, wurde das Reaktionsgemisch für

zwei Tage mit Licht einer Quecksilber-Xenon-Dampfampe bestrahlt. Es konnte ein langsamer Farbumschlag von Orange zu Rot beobachtet werden, wobei sich ein Großteil von **31**^{Me} unter Bestrahlung zu **30**^{Me} zersetzt. Nach Aufarbeiten der Reaktion konnten durch Abdampfen einer gesättigten Diethylether-Lösung einige wenige farblose Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 22).

Die Festkörperstruktur zeigt, dass die erwartete Koordination der Cyanogruppe an das Übergangsmetall stattgefunden hat. Unerwartet hingegen ist die Bor–Bor-Bindungsknüpfung zu dem zweifach CAAC^{Me}-stabilisierten Dicyano(dihydro)diboran(6) (**38**). Mit einer B1–B2-Bindungslänge von 1.786(5) Å liegt diese im für Diborane(6) typischen Bereich wie beispielsweise in (IMes)₂B₂Cl₄ (IMes = 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden) mit 1.760(4) Å.^[166] Die N2–Cr1- bzw. N4–Cr2-Bindungslänge mit 2.061(3) Å bzw. 2.066(2) Å sind ebenfalls vergleichbar mit bekannten Isonitrilcarbonylkomplexen.^[139]

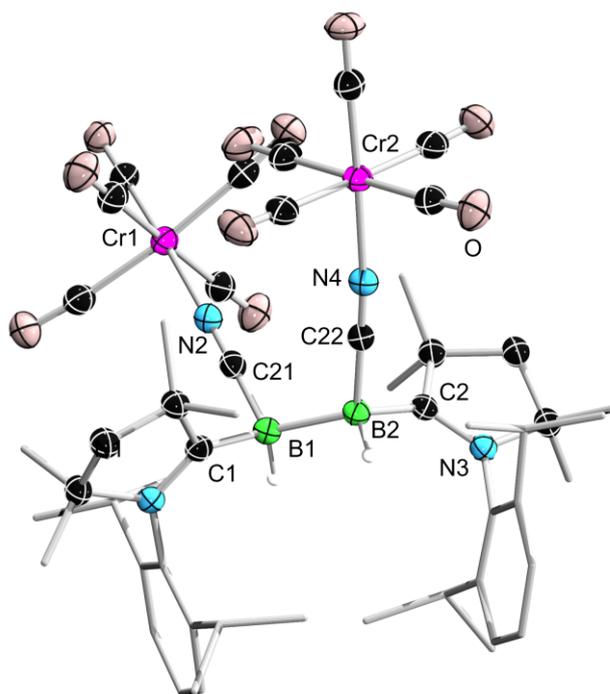


Abbildung 22. Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **38**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Bor-gebundenen Wasserstoffatome abgebildet und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Dipp-, Methyl- und Tetrahydrofuran-Substituenten ausgeblendet. Aufgrund einer Fehlordnung des CAAC^{Me} können die zugehörigen Bindungsparameter nicht diskutiert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: N1–C1 1.305(3), C1–B1 1.620(4), B1–C21 1.582(6), C21–N2 1.156(5), N2–Cr1 2.061(3), B1–B2 1.786(5), B2–C22 1.592(4), C22–N4 1.150(4), N4–Cr2 2.066(2), B2–C2 1.635(4), C2–N3 1.304(4), C21–N2–Cr1 172.4(3), C22–N4–Cr2 174.8(3).

Denkbar wäre eine Reduktion von Chromhexacarbonyl zu $[\text{Cr}(\text{CO})_5][\text{Li}]_2$, wobei die Synthese dieses Komplexes in der Literatur durch die Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ mit Lithiumnaphthalid lediglich *in situ* erfolgt.^[167] Somit ist anzunehmen, dass sich der anionische Komplex über längere Zeit in Lösung zersetzt. Für eine selektivere Reaktionsführung wurde zunächst $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Tetrahydrofuran für zwei Stunden mit Licht einer Quecksilber-Xenon-Dampfampe bestrahlt, um so einen der Carbonylliganden durch Tetrahydrofuran als schwächer koordinierenden Liganden zu substituieren. Nach Zugabe von $\mathbf{31}^{\text{Me}}$ zu dem Komplex konnten nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wenige Procente eines zweiten Dubletts im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert werden, welches um ca. 2 ppm tieffeldverschoben zu $\mathbf{31}^{\text{Me}}$ ist. Hierbei könnte es sich um die Bildung des gewünschten $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BH}(\text{CN}-\text{Cr}(\text{CO})_5)$ -Komplexes handeln. Da jedoch auch nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur kein Fortschreiten der Reaktion beobachtet werden konnte, wurde das Reaktionsgemisch erneut bestrahlt. Es konnte der gleiche Reaktionsverlauf wie bei der Umsetzung von $\mathbf{31}^{\text{Me}}$ mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Benzol und mehrere Resonanzen im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet werden. Gegenüber Wolfram- und Molybdänhexacarbonyl reagierte $\mathbf{31}^{\text{Me}}$ nur unselektiv, sodass trotz der Verwendung nur eines Äquivalents an Metallkomplex lediglich die Edukte aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden konnten. Da nur wenige Einkristalle des Diborans(6) $\mathbf{38}$ erhalten wurden, könnte es sich hierbei lediglich um ein Nebenprodukt der Reaktion handeln weshalb die Reaktivität von $\mathbf{31}^{\text{Me}}$ gegenüber Übergangsmetallkomplexen nicht weiter verfolgt wurde.

Es zeigt sich, dass das Borylanion $\mathbf{31}^{\text{Me/Cy}}$ neben der Bor- und Stickstoff-zentrierten Nucleophilie auch als Reduktionsmittel gegenüber vielen Substraten reagiert. Aufgrund der bekannten Halogenabstraktion durch Boryllithiumverbindungen^[159] kommt es häufig zu der unerwünschten Bildung von $\mathbf{33}^{\text{Me-Br}}$ oder aber zur Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel oder der Glaswand des Kolbens zurück zu $\mathbf{30}^{\text{Me}}$, wobei dieser Prozess eine Oxidation des Boratoms mit sich führt. Dementsprechend finden unselektive Reduktionen des eingesetzten Reaktanden statt. Findet wiederum eine Reaktion des Substrats mit $\mathbf{31}^{\text{Me/Cy}}$ statt, so werden lediglich wenige Einkristalle erhalten, welche mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden können, oder die Produkte weisen eine geringe Stabilität auf und zersetzen sich innerhalb weniger Stunden.

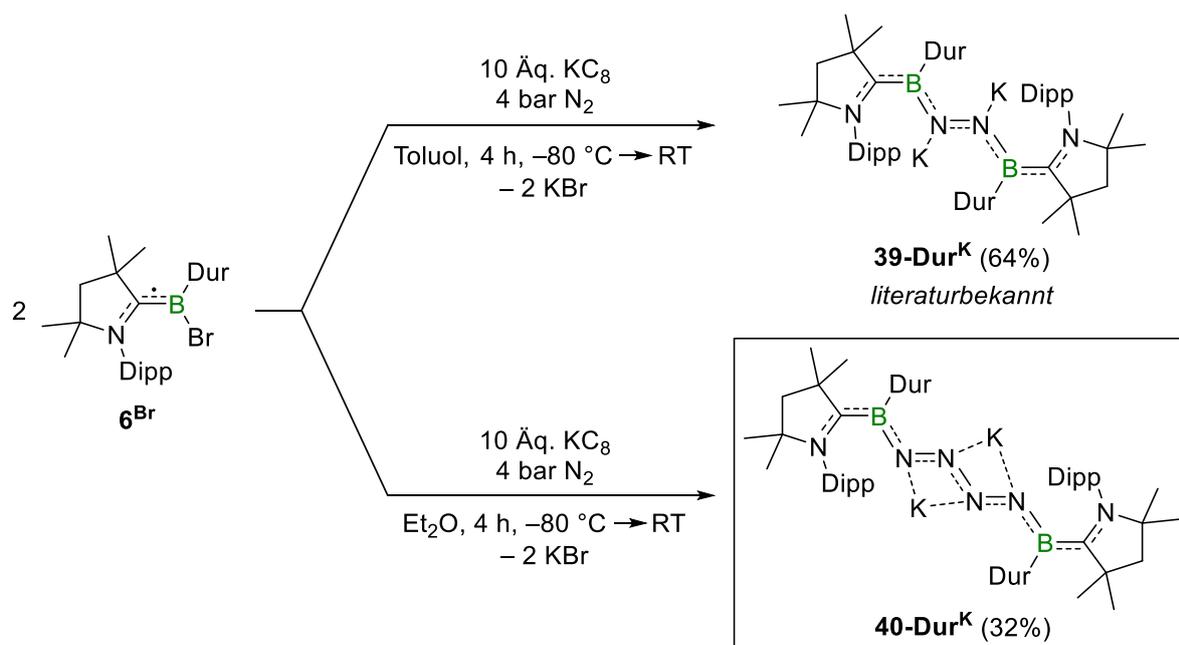
2.2 Borylen-vermittelte Aktivierung von Distickstoff

2.2.1 Experimenteller und quantenchemischer Einblick in die Fixierung und Verkettung von Distickstoff durch Borylene

Stickstoff ist essenziell für das Leben auf der Erde und spielt in diversen biologischen Kreisläufen eine wichtige Rolle.^[168–170] Durch das Haber-Bosch-Verfahren^[13] gelang es erstmals, das inerte Stickstoffmolekül mittels eines Übergangsmetallkatalysators unter harschen Reaktionsbedingungen zu spalten und in einer Reaktion mit Wasserstoff in Ammoniak umzuwandeln. In der Natur gelingt dies mikrobiell durch die sogenannten Rhizobien, welche den Stickstoff aus der Luft fixieren und in Symbiose mit Pflanzenwurzeln leben.^[171] Aufgrund der stabilen Dreifachbindung im Distickstoff ($BDE = 226 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[11] gelang es erst 2018 der Gruppe um Braunschweig das Molekül durch ein Hauptgruppenelement zu aktivieren und zu fixieren (Schema 24, oben).^[48] Zuvor war es lediglich möglich, durch elementares Lithium N_2 zu Lithiumnitrid zu spalten, welches anschließend mit Wasser zu Lithiumhydroxid und Ammoniak umgesetzt werden kann.^[11] Weiterhin gelang es Braunschweig *et al.* nicht nur Distickstoff zu **39-Dur^K** zu fixieren,^[48] sondern auch zwei terminale BN_2 -Einheiten zu einem BN_2-N_2B -Fragment zu dimerisieren indem sterisch anspruchsvolle Tipp-Reste (Tipp = 2,4,6-Triisopropyl) am Boratom verwendet wurden (Schema 24, unten).^[172] Außerdem gelang eine Spaltung der N–N-Bindung in **39-Dur^K** durch eine nasschemische Umsetzung unter Freisetzung von Ammoniak.^[110]

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurden im Rahmen dieser Arbeit sowohl experimentelle als auch quantenchemische Untersuchungen zu der Aktivierung von Distickstoff und der Dimerisierung von $(CAAC^{Me})(Dur)BN_2$ -Fragmenten durchgeführt. Zunächst wurde hierfür die Synthese des N_2K_2 -Komplexes **39-Dur^K** optimiert. Die Konzentration an Reaktanden spielt eine wichtige Rolle, sodass ein hoher Druck an Distickstoff und möglichst geringe Lösungsmittelvolumina entscheidend für die Selektivität der Synthese sind, da ansonsten bei einer geringen Konzentration die intramolekulare C–H-Aktivierung zu **I** (Schema 10 unter Kapitel 1.3.1) bevorzugt erfolgt. Durch einen Wechsel des Lösungsmittels von Toluol (Schema 24, oben) zu Diethylether (Schema 24, unten) sollte nicht nur die Reaktionszeit durch die bessere Solvation des Reduktionsmittels in einem polaren Lösungsmittel verkürzt, sondern auch die Aufarbeitung erleichtert werden. Somit wurden die weiteren Reaktionsparameter der literaturbekannten Synthesvorschrift^[48] gewählt und nur das Lösungsmittel gewechselt. Genau wie bei der Originalvorschrift kam es zunächst bei Zugabe des Lösungsmittels zu dem $CAAC^{Me}$ -stabilisierten Borylradikal **6^{Br}** bei -80 °C und unter

starkem Rühren innerhalb weniger Minuten zu einem Farbumschlag von Farblos zu intensiv Pink. Bei Erwärmen auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgte erneut ein Farbumschlag von Pink zu Dunkelgrün. Dies konnte für die Synthese von **39-Dur^K** in Toluol nicht beobachtet werden, da in diesem Fall ein Farbumschlag von Pink zu Dunkelblau beobachtet wurde. Im ^{11}B -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches konnten wiederum zwei Resonanzen bei $\delta = 30.5$ und 24.5 ppm detektiert werden, wobei letztere für die Bildung des Distickstoff-Aktivierungsprodukts **39-Dur^K** spricht.^[48] Um auszuschließen, dass der unterschiedliche Farbverlauf auf das stärker polare Lösungsmittel und auch die zweite ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta = 30.5$ ppm auf koordinierendes Diethylether zurückzuführen sein könnten, wurden die gleiche Reaktionszeit und Aufarbeitung wie in der Literaturvorschrift gewählt.^[48] Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile *in vacuo* und anschließendem Waschen des Rückstands mit Hexan wurde bereits eine noch geringere Löslichkeit des Rohprodukts als bei der Aufarbeitung der literaturbekannten Synthese^[48] beobachtet. Aufgrund dessen wurde der Rückstand mit Diethylether extrahiert und die Lösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation gelagert. Aus der Diethyletherlösung konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Anstelle der erwarteten Konnektivität wie in **39-Dur^K** wurde das dimerisierte $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{Dur})\text{BN}_2\text{K}]_2$ **40-Dur^K** erhalten (Abbildung 23). Das verkettete $\text{BN}_2\text{-N}_2\text{B}$ -Fragment in **40-Dur^K** war zuvor nicht für die Reduktion des Duryl-substituierten Borylradikals **6^{Br}** zugänglich, sondern ausschließlich unter Verwendung des sterisch anspruchsvolleren Tipp-Substituenten am Boratom.



Schema 24. Darstellung des dianionischen $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{Dur})\text{BNK}]_2$ (**39-Dur^K**) nach Literaturvorschrift (**oben**)^[48] und die Synthese des korrespondierenden Dimers $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{Dur})\text{BN}_2\text{K}]_2$ (**40-Dur^K**) (**unten**).

Die Reduktion von **6^{Br}** mit Kaliumgraphit in Diethylether gab somit ein Gemisch aus **39-Dur^K** und **40-Dur^K**, sodass der N_4K_2 -Komplex **40-Dur^K** mittels Kristallisation von **39-Dur^K** getrennt und mit einer Ausbeute von 32% als dunkelblaue Kristalle isoliert wurde. **40-Dur^K** zeigt eine ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta = 30.5$ ppm und liegt somit in einem ähnlichen Bereich wie $[(CAAC^{Me})(Tipp)BN_2K]_2$ mit $\delta = 27.9$ ppm.^[172] Die Struktur von **40-Dur^K** im Festkörper zeigt einen annähernd planaren Komplex, welcher durch die Koordination von Kalium an die zentralen Stickstoffatome und die Arylsubstituenten stabilisiert wird (Abbildung 23). Im Vergleich zu $[(CAAC^{Me})(Tipp)BN_2K]_2$ (**40-Tipp^K**) (1.442(2) Å) sind die B1–N3 und B2–N6-Bindungslängen mit 1.425(3) Å bzw. 1.426(3) Å in **40-Dur^K** kürzer und liegen im Bereich der B–N-Bindung in **39-Dur^K**. Dies könnte vor allem auf die sterisch anspruchsvolleren Tipp-Gruppen in **40-Tipp^K** zurückzuführen sein. Dies spiegelt sich auch in den C1–B1- (1.509(3) Å) bzw. B2–C2-Bindungslängen (1.512(3) Å) wider, welche in **40-Dur^K** ebenfalls geringfügig kürzer sind als in dem Tipp-Derivat **40-Tipp^K** (1.526(3) Å).^[172] Somit liegen die betrachteten C–N- und B–N-Bindungslängen im Bereich von Doppelbindungen. Da außerdem das zentrale $CAAC^{Me}-BN_2-N_2B-CAAC^{Me}$ -Fragment annähernd planar ist ($N1-C1-B1-N3 -7.0(4)^\circ$, $N6-B2-C2-N2 -9.1(4)^\circ$) wird die Elektronendichte entlang dieses Fragments delokalisiert.

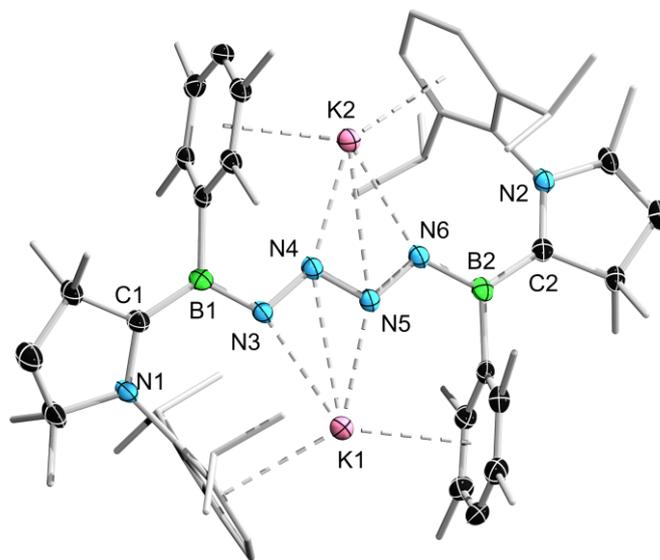
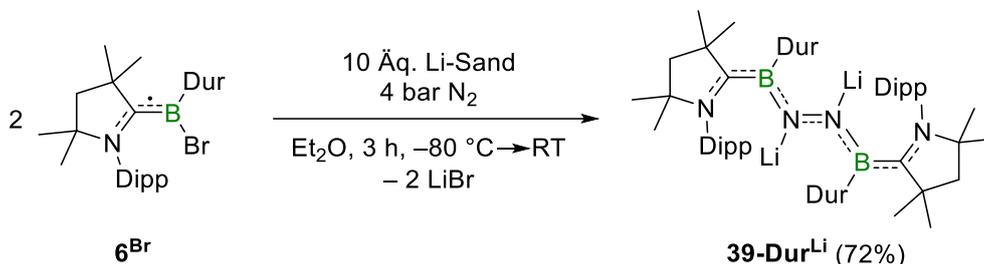


Abbildung 23. Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **40-Dur^K**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methyl- und Tipp-Substituenten nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.404(3), C1–B1 1.509(3), B1–N3 1.425(3), N3–N4 1.338(3), N4–N5 1.331(3), N5–N6 1.344(3), N6–B2 1.426(3), B2–C2 1.512(3), C2–N2 1.409(3), N1–C1–B1–N3 9.1(4), B1–N3–N4–N5 $-177.0(2)$, N4–N5–N6–B2 $-177.0(2)$, N6–B2–C2–N2 7.0(4), $\Sigma(\angle B1) = 359.9(2)$, $\Sigma(\angle B2) = 359.9(2)$.

Da die Polarität des Lösungsmittels entscheidend für den Reaktionsverlauf ist, wurde zudem untersucht, ob auch das eingesetzte Reduktionsmittel diesen beeinflusst. So wurde nach der gleichen Vorschrift das Borylradikal **6^{Br}** mit zehn Äquivalenten Lithiumsand unter 4 bar Stickstoff umgesetzt. Im Gegensatz zu der Reduktion mit KC_8 ,^[48] fand bei -80 °C noch kein direkter Farbumschlag bei Zugabe des Lösungsmittels statt. Erst bei Erwärmen auf ca. -40 °C wurde ein Farbumschlag von Farblos zu Rot beobachtet und bei ca. -20 °C der erwartete Farbumschlag zu Pink. Innerhalb von zwei Stunden fand schließlich ein Farbumschlag über Violett zu Dunkelblau statt, sodass die Reaktion insgesamt schneller ablief als die Aktivierung von Distickstoff mit KC_8 . Die Aufarbeitung erfolgte gemäß der Literaturvorschrift,^[48] sodass ein dunkelblauer, fast schwarzer Feststoff in 72% Ausbeute isoliert wurde. Während der Farbverlauf der Reaktion die Ausbildung des $\text{B}_2\text{N}_2\text{M}_2$ -Strukturmotivs in Aussicht stellte, könnte die Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = 28.1\text{ ppm}$ sowohl für ein $\text{B}_2\text{N}_2\text{M}_2$ - als auch ein $\text{B}_2\text{N}_4\text{M}_2$ -Strukturmotiv sprechen. Die Struktur im Festkörper wurde schließlich mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt und die Bildung von $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{DurBNLi}]_2$ **39-Dur^{Li}** bestätigt (Schema 25). Somit konnten die Reaktions- und auch Aufarbeitungszeit im Gegensatz zu der Synthese von **39-Dur^K** deutlich verkürzt, sowie die Ausbeute gesteigert werden.



Schema 25. Reduktion des Borylradikals **6^{Br}** mit Li-Sand unter N_2 zu dem $\text{B}_2\text{N}_2\text{Li}_2$ -Komplex **39-Dur^{Li}**.

Die Festkörperstruktur von **39-Dur^{Li}** unterscheidet sich merklich von der von **39-Dur^K** (Abbildung 24). Die $\text{N}_3\text{--N}_4$ -Bindungslänge ist mit $1.382(2)\text{ Å}$ um ca. 8 pm länger (**39-Dur^K**: $1.304(3)\text{ Å}$), was für einen hohen Grad an Aktivierung des N_2 durch die Reduktion mit Lithium spricht. Im Gegenzug sind die $\text{B}_1\text{--N}_3$ - bzw. $\text{N}_4\text{--B}_2$ -Bindungen mit $1.452(2)\text{ Å}$ bzw. $1.458(2)\text{ Å}$ um ca. 2 pm verkürzt (**39-Dur^K**: $1.470(4)\text{ Å}$) und somit auch beide $\text{CAAC}^{\text{Me}}\text{--B}$ -Abstände leicht aufgeweitet sind ($\text{C}_1\text{--B}_1$ $1.526(2)\text{ Å}$, $\text{B}_2\text{--C}_2$ $1.523(2)\text{ Å}$). Aufgrund des kleineren Radius des Alkalimetalls liegen die Lithiumionen annähernd in einer Ebene mit der $\text{B}_1\text{--N}_3\text{--N}_4\text{--B}_2$ -Einheit ($\text{Li}_1\text{--N}_3\text{--N}_4\text{--B}_2$ $8.1(2)^\circ$, $\text{Li}_2\text{--N}_4\text{--N}_3\text{--B}_1$ $3.6(2)^\circ$). Zur Stabilisierung des Kations wird eine η^6 -Interaktion zu dem räumlich näheren Dipp-Substituenten ausgebildet, sodass sich der B_1 - bzw. B_2 -gebundene Durylrest *trans* zu dem NDipp -Substituenten des B_1 -

bzw. B2-gebundenen CAAC^{Me}-Liganden ausgerichtet. Es ergeben sich Torsionswinkel von 18.2(2)° für N1–C1–B1–N3 und 9.0(2)° für N4–B2–C2–N2 in dem B₂N₂Li₂-Komplex **39-Dur^{Li}**, wodurch sich auch die Boratome und die zentralen Stickstoffatome um etwa 12.7° gegeneinander verdrehen. Diese Verdrehung ist in **39-Dur^K** mit etwa 5.9° deutlich weniger stark ausgeprägt. Dies ist zurückzuführen auf die Kaliumkationen in **39-Dur^K**, welche außerhalb der BNNB-Ebene liegen und in einer η⁶-Koordination mit der entsprechenden entgegengesetzten Durylgruppe wechselwirken, sodass beide NDipp-Fragmente *cis* zu dem korrespondierenden Bor-gebundenen Durylrest stehen.

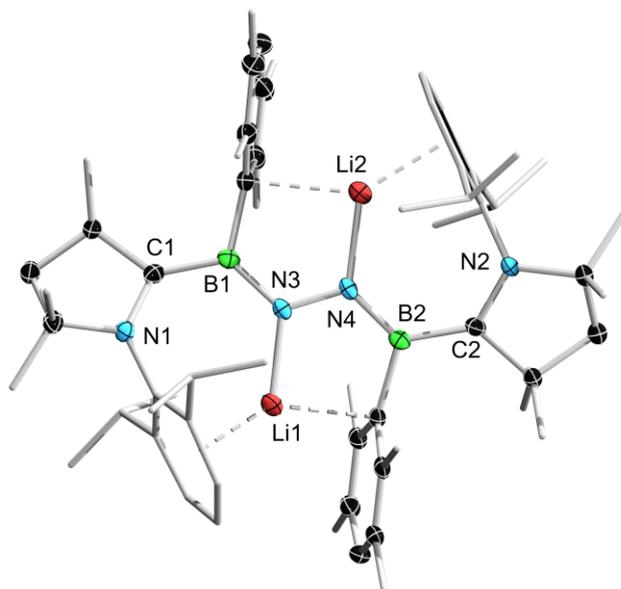


Abbildung 24. Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **39-Dur^{Li}**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methyl- und Dipp-Substituenten nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.421(2), C1–B1 1.526(2), B1–N3 1.452(2), N3–N4 1.382(2), N4–B2 1.458(2), B2–C2 1.523(2), C2–N2 1.430(2), N1–C1–B1–N3 18.2(2), N4–B2–C2–N2 9.0(2), Li1–N3–N4–B2 8.1(2), Li2–N4–N3–B1 3.6(2), $\Sigma(\angle B1) = 360.0(1)$, $\Sigma(\angle B2) = 360.0(1)$;

Die zuvor diskutierten C–B-, B–N- und N–N-Bindungslängen liegen im Bereich von partiellen Doppelbindungen, sodass dementsprechend auch bei **39-Dur^{Li}** die Elektronendichte entlang des CAAC^{Me}–BNNB–CAAC^{Me}-Fragments delocalisiert ist. Da sowohl **40-Dur^K** als auch **39-Dur^{Li}** in Lösung und im Festkörper eine intensiv dunkelblaue Farbe aufzeigen, wurden sie mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie untersucht (Abbildung 25). Beide Verbindungen zeigen sehr breite Absorptionsbanden, die von etwa $\lambda = 550$ nm bis in den nahen Infrarotbereich reichen, wobei die lokalen Absorptionsmaxima um ca. 30 nm gegeneinander verschoben sind (**39-Dur^{Li}**: $\lambda_{\max} = 743$ nm; **40-Dur^K**: $\lambda_{\max} = 775$ nm).

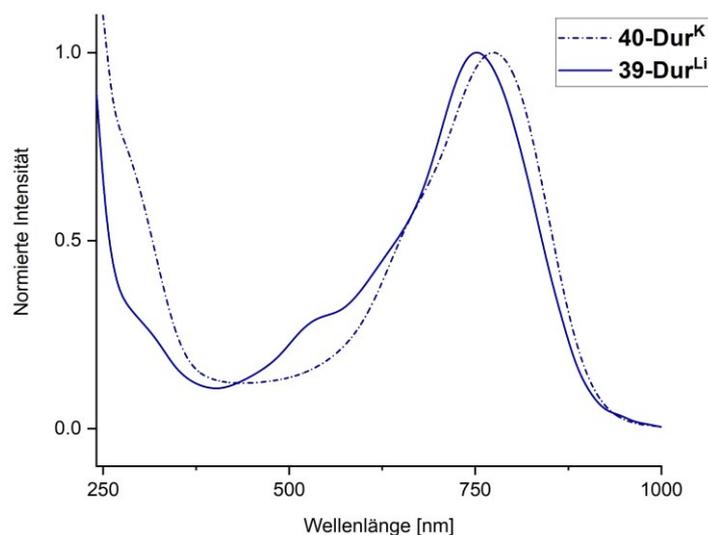


Abbildung 25. UV/Vis-Absorptionsspektren von **40-Dur^K** ($\lambda_{\text{max}} = 775$ nm, blaue Strichpunktlinie) und **39-Dur^{Li}** ($\lambda_{\text{max}} = 743$ nm, blaue Linie) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur.

Aufgrund der experimentellen Befunde, dass die Dimerisierung eines BN_2 -Fragments sowohl von dem Lösungsmittel als auch dem Reduktionsmittel abhängig ist, wurden quantenchemische Berechnung zu dem Mechanismus der Aktivierung, Fixierung und schließlich der Verkettung von Distickstoff durch Borylene von der Gruppe um Holthausen durchgeführt. Die Geometrieoptimierung erfolgte unter Verwendung des Meta-Hybrid-Dichtefunktional M062X mit dem 6-31+G(d,p)-Doppel-Zeta-Split-Valenz-Basissatz und dem Dispersionsmodell D3 von Grimme. Lösungsmitteldefekte wurden berücksichtigt durch Anwendung des impliziten Lösungsmittelmodells SMD (Lösungsmittel = Diethylether). Die quantenchemischen Untersuchungen gehen aus von dem zweifach koordinierten Borylen **II**, welches *in situ* durch die Reduktion des Borylradikals **6^{Br}** erzeugt wird und anschließend mit Distickstoff reagiert.

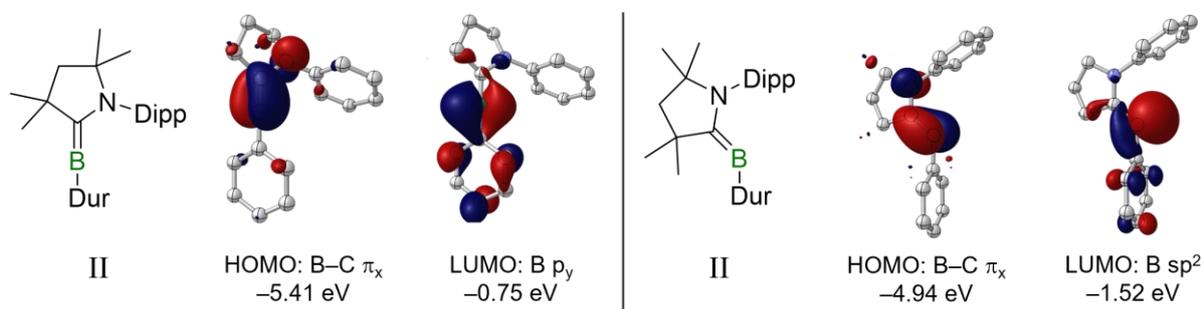


Abbildung 26. Grenzorbitale des transienten linearen Borylens (**II**) und seiner gewinkelten Form mit den zugehörigen Orbitalenergien ϵ ; die *Isopropyl* und *Methylgruppen* des Pyrrolidinyls und *Arylreste* sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet, berechnet auf SMD(Et_2O)-M06-2X-D3/6-311++G(2d,2p)//M06-2X-D3/6-31+G(d,p)-Niveau.

Betrachtet man **II** als lineares Borylen, so sind sowohl das HOMO als auch das LUMO auf dem Boratom lokalisiert (Abbildung 26). Während das HOMO auch auf dem benachbarten CAAC^{Me} als π -Akzeptor des freien Elektronenpaares liegt, so befindet sich das LUMO zusätzlich auf dem Durylrest. Wird das lineare Borylen abgewinkelt und erfährt somit eine Umhybridisierung von sp zu sp^2 , so kommt es zu einer energetischen Absenkung des LUMOs ($\Delta\varepsilon = -0.77$ eV), welches nun zum Großteil auf dem Boratom lokalisiert ist. Gleichzeitig wird das HOMO energetisch angehoben ($\Delta\varepsilon = 0.47$ eV). Die energetische Lage sowie die Symmetrie des gewinkelten transienten Borylens **II** ermöglichen einen geeigneten Orbitalüberlapp für Donor/Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen dem Borylen und Distickstoff. Genau wie die Aktivierung von Distickstoff am Übergangsmetall, gibt es auch für die Reaktion am Borylen die Möglichkeit der *end-on* oder *side-on* Koordination. Je nach Ausrichtung des Duryl-Substituenten kann die Addition des N₂ zudem *syn* oder *anti* zu dem NDipp-Substituenten des CAAC^{Me}-Liganden stattfinden (Abbildung 27).

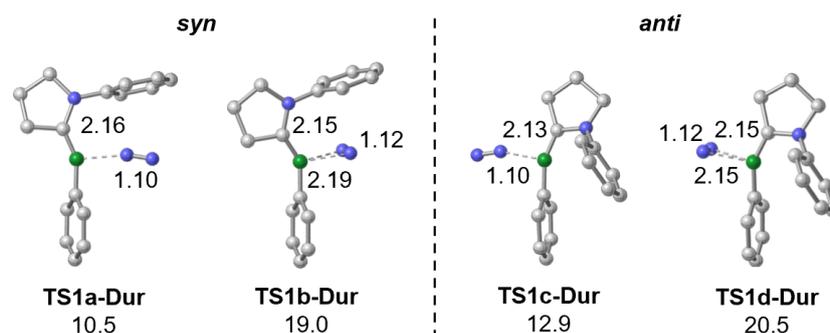


Abbildung 27. Die verschiedenen Bindungsmodi von Distickstoff an das transiente Borylen **I** mit den zugehörigen relativen freien Energien ΔG in [kcal mol⁻¹] und den optimierten B–N- sowie N–N-Bindungsabständen in [Å]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Methyl- und *Isopropyl*gruppen der Pyrrolidinyll- und Arylgruppen sowie die Wasserstoffatome ausgeblendet; berechnet auf SMD(Et₂O)-M06-2X-D3/6-311++G(2d,2p)//M06-2X-D3/6-31+G(d,p)-Niveau.

Bei der Anlagerung eines N₂-Moleküls an das gewinkelte transiente Borylen **II** zeigt sich, dass beide *end-on* Koordinationen **TS1a-Dur** (TS = *transition state*, Übergangszustand) und **TS1c-Dur** von Distickstoff an das Boratom die geringeren Aktivierungsbarrieren aufzeigen. Zudem wird die *syn*-Addition **TS1a-Dur** um 2.4 kcal mol⁻¹ im Vergleich zu der *anti*-Addition **TS1c-Dur** bevorzugt. Dies spiegelt sich auch in der Stabilität der Produkte wider, wobei das korrespondierende Produkt zu **TS1a-Dur** um 6.1 kcal mol⁻¹ stabiler ist als das Produkt der *anti*-Addition ($\Delta G = 1.0$ kcal mol⁻¹). Somit ist die Bildung des terminalen N₂-Aktivierungsproduktes **III** insgesamt mit $\Delta G = -5.1$ kcal mol⁻¹ der einzige exergone Prozess

der vier Möglichkeiten der N₂-Anlagerung an das Borylen **II** (Abbildung 28, **a**). Gleichzeitig ist das terminale N₂-Aktivierungsprodukt **III** instabil und die Reaktion reversibel. Erst durch die Folgereaktion mit einem zweiten Äquivalent **II** wird irreversibel [(CAAC^{Me})DurBN]₂ (**39-Dur**) erhalten, wobei dieser Reaktionsschritt stark exergon ist und nur mit einer geringen Aktivierungsenergie ($\Delta G^\ddagger = 8.6$ kcal mol⁻¹) für **TS2-Dur** verbunden ist.

Die Aktivierung von Distickstoff durch das transiente Borylen **II** steht in direkter Konkurrenz zu der häufig beobachteten intramolekularen C–H-Aktivierung des Borylens **II** zu **I**, wobei die Aktivierung von N₂ kinetisch bevorzugt ist (Abbildung 28, **b**).

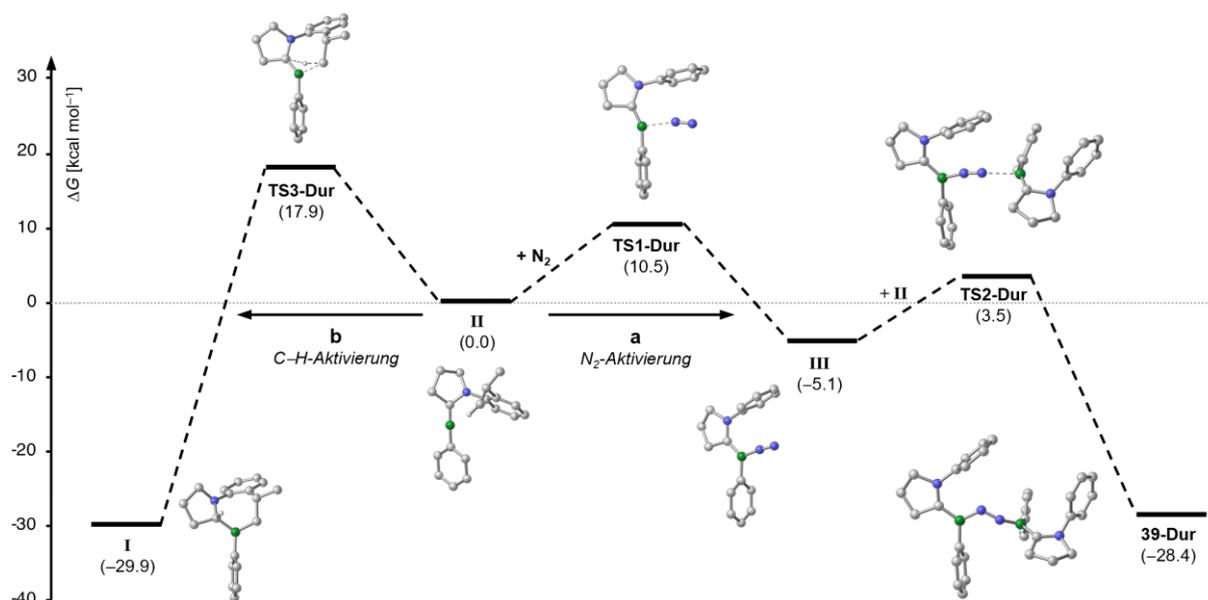
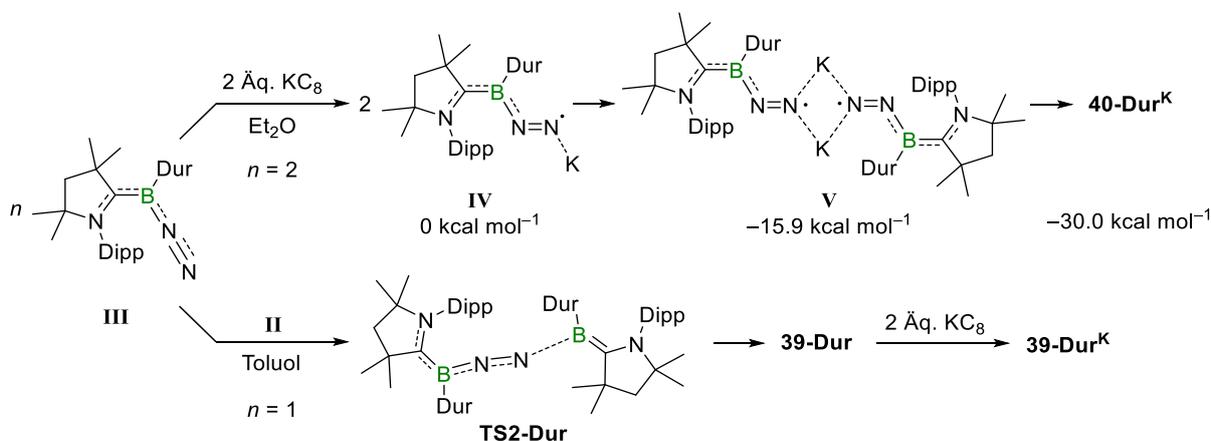


Abbildung 28. Reaktionsmechanismus der C–H-Aktivierung zu **I** gegenüber der Aktivierung von Distickstoff ausgehend von dem transienten Borylen **II** (R = Tipp, Mes, Dur) mit den relativen Energien ΔG in kcal mol⁻¹ angegeben für R = Dur, berechnet auf SMD(Et₂O)-M06-2X-D3/6-311++G(2d,2p)//M06-2X-D3/6-31+G(d,p)-Niveau.

Die Reduktion von **6^{Br}** bei –80 °C unter 1 bar Stickstoff mit fünf Äquivalenten KC₈ lieferte den ersten Beweis für die Ausbildung des Stickstoffkomplexes **39-Dur**.^[48] Die Ausbeute war jedoch sehr schlecht und das Hauptprodukt der Reaktion war trotz der höheren Aktivierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger = 18$ kcal mol⁻¹ die irreversible C–H-Aktivierung zu **I**. Durch Anpassung der Reaktionsbedingungen zu erhöhten Konzentrationen an Distickstoff, Borylradikal **6^{Br}** und Reduktionsmittel sowie konstantem Kühlen auf –80 °C für eine Stunde, gelang die gezielte Darstellung von **39-Dur**.^[48]

Die erfolgreiche Synthese des dimerisierten Komplexes **40-Dur^K** zeigt auch, dass es neben der Anlagerung von **II** an **III** noch einen weiteren Reaktionsweg geben muss. Für das Tipp-Derivat wurden verschiedenen Reaktionswege betrachtet, welche sich wiederum auf das Duryl-Derivat übertragen lassen. Aufgrund der hohen relativen Energien der gebildeten Produkte von beispielsweise der Dimerisierung von zwei Äquivalenten **III** ($\Delta G = 28.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) oder der Reaktion von **III** mit einem weiteren Äquivalente Distickstoff ($\Delta G = 73.9 \text{ kcal mol}^{-1}$), wurden diese Möglichkeiten ausgeschlossen.

Die experimentellen Befunde zu der selektiven Darstellung von **39-Dur^K** oder **40-Dur^K** je nach verwendetem Lösungsmittel lassen vermuten, dass die Verwendung von Kaliumgraphit und Diethylether essentiell ist. Wie durch Hou *et al.* gezeigt, hängt die Reduktionsstärke von Kaliumgraphit direkt mit der Solvataion der Kaliumionen zusammen.^[173] Die Verwendung von Diethylether anstelle von Toluol sorgt aufgrund der höheren Polarität für einen erhöhten Grad an Solvataion von Kalium, sodass auch die Konzentration an Reduktionsmittel erhöht ist. Dies führt zu einer Einelektronenreduktion des (CAAC^{Me})(N₂)Borylens **III** zu dem Monoradikal **IV** (Schema 26, oben), welche schneller abläuft als die Anlagerung eines zweiten Äquivalents von **II** zu **TS2-Dur** (Schema 26, unten).

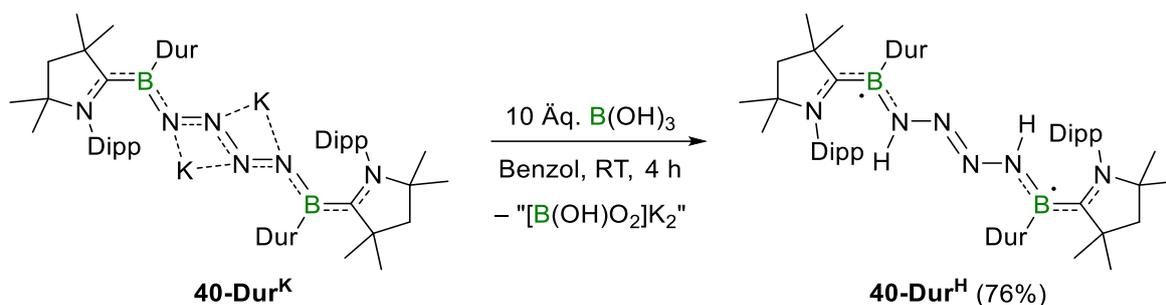


Schema 26. Oben: Mechanismus der Bildung von **40-Dur^K** über die Reduktion der Zwischenstufe **III** und die anschließende Dimerisierung zu dem Kalium-verbrückten Dimer **V** in Et_2O mit den relativen freien Energien ΔG ; **Unten:** Mechanismus der Bildung von **39-Dur^K** in Toluol; berechnet auf SMD(Et_2O)-M062X-D3/def2-TZVP//M062X-D3/6-31+G(d,p)-Niveau.

Während die Dimerisierung von zwei Äquivalenten **III** stark endergonisch ist, ist die Bildung eines Kalium-verbrückten Komplexes zweier Radikalanionen zu **V** mit $\Delta G = -15.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ stark exergonisch (Schema 26, oben). Da das ungepaarte Elektron vor allem auf dem N₂-Fragment lokalisiert ist, kommt es zu einer irreversiblen N–N-Kupplung der terminalen

Stickstoffatome unter Symmetriewechsel der Spindichte zu dem Dianion **40-Dur^K**. Der Symmetriewechsel ist mit einer hohen Barriere verbunden ($\Delta G^\ddagger = 22.8 \text{ kcal mol}^{-1}$), die anschließende Dimerisierung unter Ausbildung der N₄-Kette hingegen jedoch ein irreversibler exergoner Prozess ($\Delta G_{V \rightarrow 40\text{-Dur}^K} = -14.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Bildung von **40-Dur^K** wurde ausschließlich für die Reduktion von **6^{Br}** mit KC₈ in Diethylether beobachtet und es wird keinerlei **40-Dur^{Li}** durch die Reduktion von **6^{Br}** mit Lithiumsand in Diethylether erhalten. Dies könnte einerseits auf ein geringeres Redoxpotential von Lithium zurückzuführen sein und andererseits auf die Größe des Lithiumkations, welches das verbrückende Dimer **V** womöglich nicht durch π -Wechselwirkungen zu den Arylresten stabilisieren kann.

Neben den Reaktionsstudien wurde zudem die Protonierung von **40-Dur^K** angestrebt, welche für das entsprechende Tipp-Analogon bekannt ist.^[172] Hierfür wurde **40-Dur^K** mit einem Überschuss an Borsäure umgesetzt, wobei innerhalb von zwei Stunden ein Farbumschlag von Dunkelblau zu Türkis beobachtet wurde (Schema 27). Da der gleiche Farbverlauf auch für die Synthese des literaturbekannten **39-Dur^H** beobachtet wurde, wurde von einer erfolgreichen Reaktion ausgegangen. Nach der Aufarbeitung wurde die protonierte Spezies **40-Dur^H** als kristalliner blauer Feststoff mit einer Ausbeute von 76% isoliert. Die neu geknüpften N–H-Bindungen wurden mittels IR-Spektroskopie detektiert. Es zeigt sich eine intensive N–H-Streckschwingung in dem zu erwartenden Bereich^[172] bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3327 \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung A8, Anhang).



Schema 27. Umsetzung von **40-Dur^K** mit Borsäure zu dem Diboryltetrazendiradikal **40-Dur^H**.

Genau wie bei den entsprechenden Derivaten,^[48,172] handelt es sich bei **40-Dur^H** um eine paramagnetische biradikalische Spezies, welche mittels ESR-Spektroskopie bei variabler Temperatur charakterisiert wurde (Abbildung 29). Bei Abkühlen der Probe kann eine Verbreiterung der Resonanz, sowie eine Abnahme der Intensität des Signals beobachtet werden. Dies ist typisch für Verbindungen in einem thermisch angeregten Tripletzustand. Durch Anpassung der temperaturabhängigen doppelt integrierten Intensität an die Bleaney-Bowers-

Gleichung konnte eine Singulett-Triplett-Separierung von $\Delta E_{ST} = 0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ermittelt werden, sodass das Diboryltetrazendiradikal **40-Dur^H** in einem Singulett-Grundzustand vorliegt.

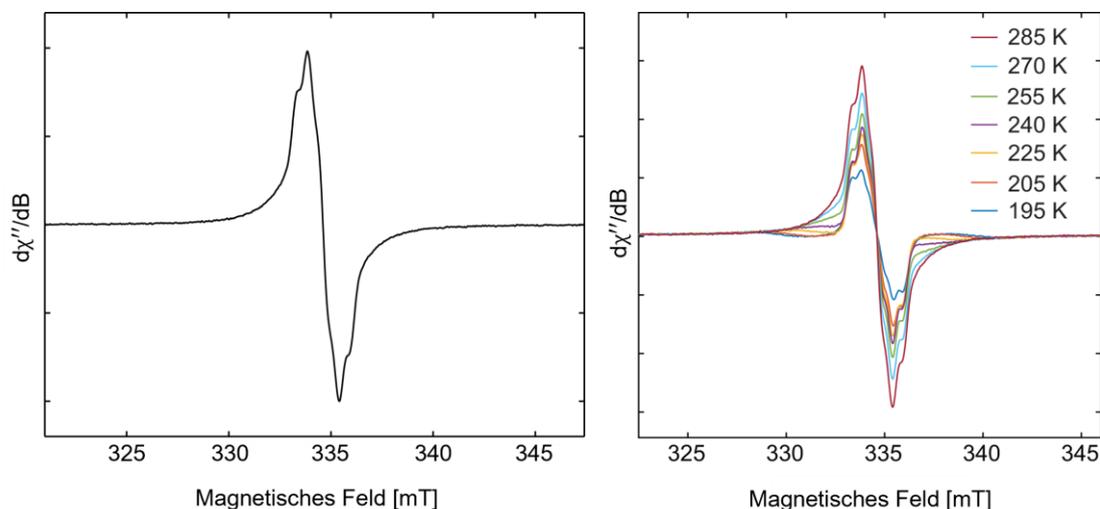


Abbildung 29. X-Band ESR-Spektren von **40-Dur^H** in Toluol bei verschiedenen Temperaturen, Simulationsparameter: $g_{\text{iso}} = 2.0028$; **Links:** bei Raumtemperatur; **Rechts:** bei variablen Temperaturen von 195 K bis 285 K in zunächst 20 K und dann 15 K Schritten.

Zudem konnte die Struktur von **40-Dur^H** im Festkörper mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 30). Im Vergleich zu dem dianionischen Komplex **40-Dur^K** zeigt auch **40-Dur^H** eine annähernd vollständige Planarität der zentralen BN_4B -Einheit, wobei sich diese über N1-C1 fortsetzt was sich in einem Torsionswinkel von $\angle(\text{N1-C1-B1-N2}) = -6.1(3)^\circ$ (**40-Dur^K**: $9.1(4)^\circ$) widerspiegelt. Die größte Abweichung findet sich in dem N3-N3' -Bindungsabstand, welcher mit $1.275(2) \text{ \AA}$ um fast 6 pm kürzer ist als in **40-Dur^K** ($1.331(3) \text{ \AA}$). Dies spricht für eine stärker lokalisierte Doppelbindung, sodass die N2-N3 -Bindung mit $1.367(2) \text{ \AA}$ um ca. 3 pm aufgeweitet ist (**40-Dur^K**: $1.338(3) \text{ \AA}$). Somit liegen beide ungepaarte Elektronen separiert voneinander vor und sind wahrscheinlich jeweils über das N1-C1-B1-N2 -Gerüst delokalisiert. Die Bindungslängen liegen entsprechend im Bereich von partiellen Doppelbindungen (N1-C1 $1.386(2) \text{ \AA}$, C1-B1 $1.509(3) \text{ \AA}$, B1-N2 $1.426(3) \text{ \AA}$).

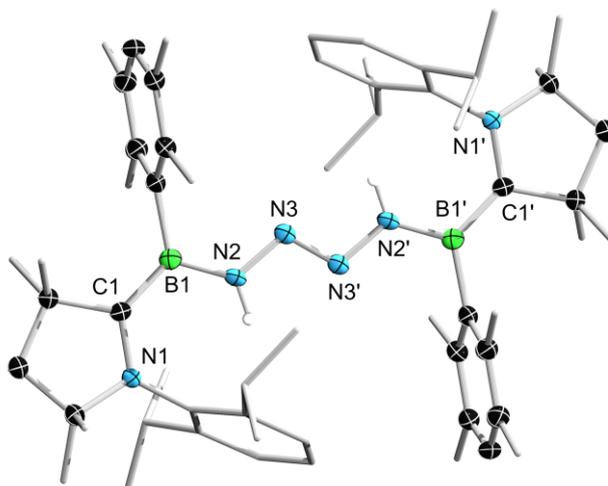


Abbildung 30. Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **40-Dur^H**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methyl- und Dipp-Substituenten des Pyrrolidinyll-Rings nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.386(2), C1–B1 1.532(3), B1–N2 1.426(3), N2–N3 1.367(2), N3–N3' 1.275(2), N1–C1–B1–N2 –6.1(3), $\Sigma(\angle B1) = 360.0(2)$.

Die Separierung der ungepaarten Elektronen, welche entlang des N1–C1–B1–N2-Gerüsts delokalisiert vorliegen, ist zudem anhand der Grenzorbitale zu erkennen. Exemplarisch für das Tipp-substituierte Analogon wurde mittels Fragmentierung ein Korrelationsdiagramm durch die Gruppe um Holthausen aufgestellt, welches auf das Duryl-Derivat **40-Dur^H** übertragen wurde. Durch die Linearkombination der HOMOs zweier gewinkelter Borylene **II** ergeben sich zwei entartete Orbitale, welche jeweils doppelt besetzt sind (HOMO/HOMO+1) (Abbildung 31). Da diese von π -Symmetrie sind, wechselwirken sie mit den unbesetzten π^* -Orbitalen des zentralen N₄H₂-Fragments (LUMO und LUMO+1). Aufgrund der hohen energetischen Unterschiede der Grenzorbitale der Fragmente kommt es lediglich zu einer geringen Aufspaltung der Molekülrenzorbitale und entsprechend zu einer kleinen Singulett-Triplett-Separierung, was sich auch experimentell mittels ESR-Spektroskopie zeigen ließ ($\Delta E_{ST} = 0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Das HOMO ($\Phi^{\pi_{1-}}$) ist hauptsächlich auf den Borylenfragmenten und das HOMO–1 ($\Phi^{\pi_{1+}}$) wiederum vor allem auf dem Tetrazen lokalisiert. Aufgrund der Knotenebene zwischen N2–N3 und N3'–N2' im HOMO–1 werden die terminalen N–N-Bindungen geschwächt und somit die zentrale N3–N3'-Bindung gestärkt. Dies spiegelt sich auch in den ermittelten Bindungsabständen im Festkörper wider. Die Knotenebene zwischen N3–N3' im HOMO ($\Phi^{\pi_{1-}}$) erklärt die Separierung der ungepaarten Elektronen, welche nicht über das Tetrazenfragment kommunizieren können.

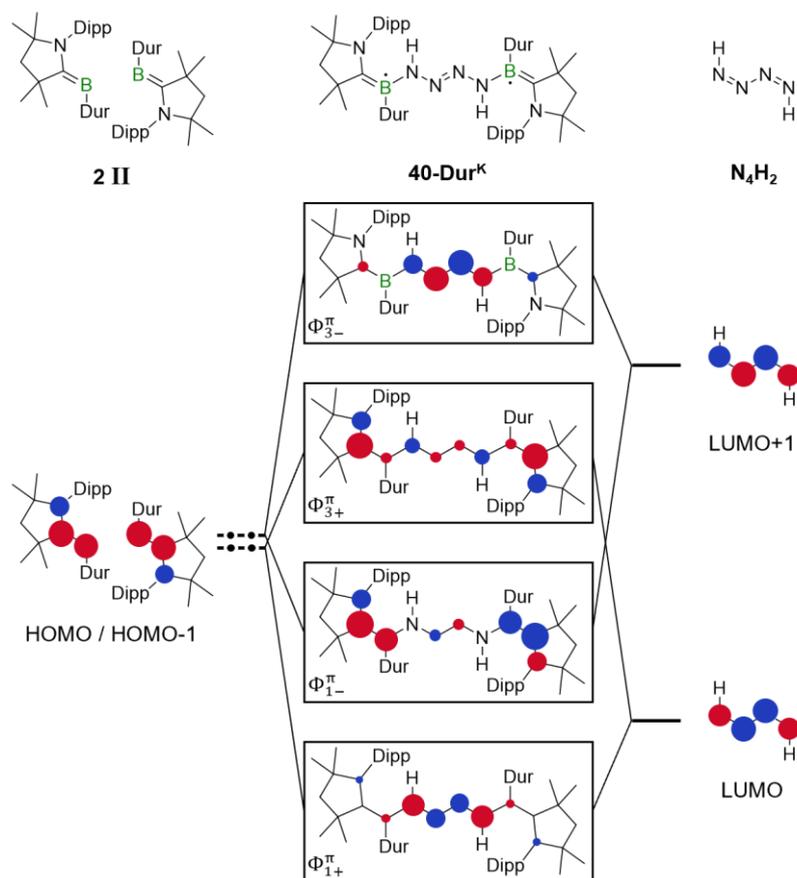


Abbildung 31. Vereinfachtes Korrelationsdiagramm der Grenzorbitale von **40-Dur^H** durch Fragmentierung in zwei Borylenfragmente **II** (links) und ein zentrales Tetrazdienfragment (rechts); berechnet auf SMD(Et₂O)-M06-2X-D3/6-311++G(2d,2p)//M06-2X-D3/6-31+G(d,p)-Niveau.

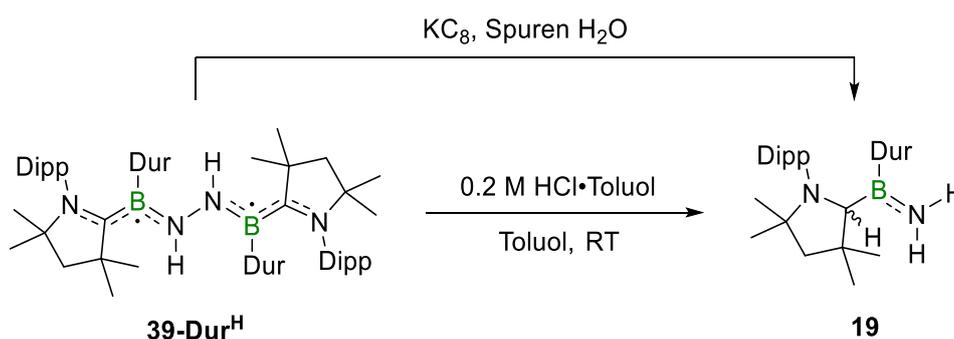
Wie für die meisten niedervalente Borverbindungen üblich, handelt es sich auch bei dem biradikalische Diboryltetrazen **40-Dur^H** um eine intensiv farbige Verbindung, welche mittels UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert wurde (Abbildung A5, Anhang). Ähnlich zu den UV/Vis-Spektren von **39-Dur^{Li}** und **40-Dur^K** zeigt sich eine breite Absorptionsbande ab ungefähr $\lambda = 500$ nm bis in den nahen Infrarotbereich. Ein deutlicher Unterschied ist jedoch das aufgeschärfte lokale Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 598$ nm, welches der türkisen Farbe der Verbindung im Festkörper und in Lösung entspricht.

2.2.2 Reaktivitätsstudien zu den Stickstoffaktivierungsprodukten **39-Dur^H** und **39-Dur^{Li}**

2.2.2.1 Schrittweise Oxidation des Diborylhydrazindiradikals **39-Dur^H**

Quantenchemische Berechnungen zeigten für **39-Dur^H**, dass beide SOMOs (*Singly Occupied Molecular Orbital*) zu einem Großteil jeweils auf der Bor–CAAC-Bindung lokalisiert sind, sodass Reaktionen sowohl mit Elektrophilen als auch mit Nucleophilen über das Boratom erfolgen sollten und so eine Funktionalisierung am Boratom erlauben. Dazu in Konkurrenz steht eine Substitution der Stickstoff-gebundenen Wasserstoffatome zu verschiedensten Hydrazinderivaten, da beide SOMOs zusätzlich zu einem geringeren Anteil auf dem N₂H₂-Fragment lokalisiert sind.

Im Gegensatz zu dem Dianion **39-Dur^{Li}** zeigt **39-Dur^H** in Lösung in dem Temperaturbereich von 20 °C bis 80 °C keine Zersetzung über mehrere Tage, sodass das Diborylhydrazinbiradikal gegenüber Elektrophilen und Nucleophilen selektiver reagieren könnte. Zunächst wurde eine Brønstedt-Säure gewählt, um das Boratom zu protonieren. Wurde **39-Dur^H** mit einem Überschuss an toluolischer Salzsäure umgesetzt, so konnte innerhalb weniger Sekunden ein Farbumschlag von Türkis über Grün zu Gelb beobachtet werden, wobei sich nach 12 Stunden die Reaktionslösung entfärbte. Im ¹¹B-NMR-Spektrum wurde eine Resonanz bei $\delta = 46.4$ ppm detektiert. Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte die Konnektivität eines der Produkte aufgeklärt werden, wobei **39-Dur^H** aufgrund des starken Überschusses an Salzsäure unter anderem zu dem Aminoboran **19** protoniert wurde (Schema 28).

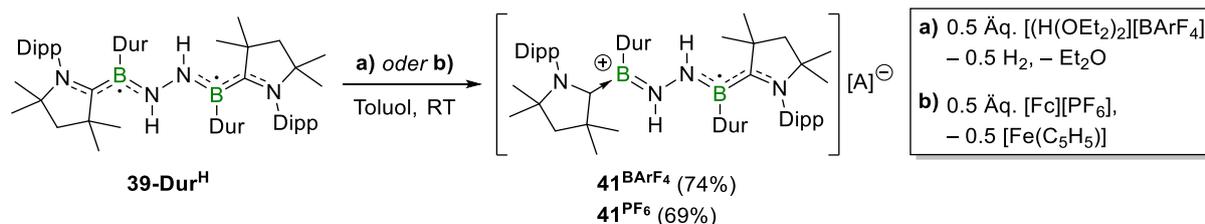


Schema 28. Erschöpfende Protonierung des Diborylhydrazindiradikal **39-Dur^H** zu dem Aminoboran **19**.

Das Aminoboran **19** konnte bereits in der Eintopfsynthese zur Darstellung von Ammoniumchlorid aus **39-Dur** als Zwischenprodukt nachgewiesen werden, weshalb die Verbindung nicht isoliert und aufgrund des unerwünschten Produkts die Reaktion nicht weitergehend untersucht wurde.^[110] Während die Spaltung der N–N-Bindung in der Literatur ausgehend von **39-Dur^H** durch Reduktion in Gegenwart von Spuren an Wasser erfolgt, gelang die Bindungsspaltung in diesem Fall bereits durch den Überschuss an Salzsäure.

Einfache Oxidation von **39-Dur^H** zu den Monoradikalkationen **41^A**

Bei der Protonierung des Diborylhydrazinbiradikals **39-Dur^H** unter Spaltung der N–N-Bindung werden beide Boratome jeweils einfach oxidiert. Um eine Spaltung der N–N-Bindung zu unterbinden, wurde eine schrittweise Oxidation von **39-Dur^H** angestrebt. Hierfür wurde zunächst Brookharts Säure als eine mildere Brønstedt-Säure gewählt. Da nur ein Boratom gezielt oxidiert werden sollte, wurde **39-Dur^H** mit einem halben Äquivalent $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$ ($\text{BAr}^{\text{F}_4} = \text{Tetrakis}[3,5\text{-bis}(\text{trifluoromethyl})\text{phenyl}]\text{borat}$) umgesetzt (Schema 29). Innerhalb von zwei Minuten konnte ein Farbumschlag von Türkis zu Grün beobachtet werden. Mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie konnte der Fortschritt der Reaktion anhand der Resonanz des BAr^{F_4} -Anions verfolgt werden, wobei für Brookharts Säure ein scharfes Singulett bei $\delta = -6.7$ ppm und für das Produkt **41^{BAr^F₄}** ein scharfes Singulett bei $\delta = -5.6$ ppm detektiert wurde. Zudem konnte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie die Freisetzung von Diwasserstoff mit einem Singulett bei $\delta = 4.47$ ppm nachgewiesen werden. Dies spricht für eine Reduktion des Protons der Brookharts Säure zu einem Wasserstoffradikal, welches im Anschluss zu H_2 dimerisiert. Da die weiteren Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum stark verbreitert waren, wurde von einer weiterhin radikalischen Spezies ausgegangen. Nach ca. 20 Minuten wurde erneut ein Farbumschlag beobachtet, wobei das Reaktionsgemisch eine orange Farbe annahm und orange Kristalle aus der Lösung ausfielen. Das Monoradikalkation **41^{BAr^F₄}** konnte als kristalliner oranger Feststoff in einer Ausbeute von 74% erhalten werden.



Schema 29. Einfach Oxidation des Diborylhydrazindiradikals **39-Dur^H** durch Umsetzung mit Brookharts Säure und Ferroceniumhexafluorophosphat.

Neben der Oxidation des Diborylhydrazindiradikal **39-Dur^H** mit Brønstedt-Säuren wurden außerdem das Oxidationsmittel $[\text{Fc}][\text{PF}_6]$ ($\text{Fc} = \text{Ferrocenium}$) und die Methylierungsreagenzien Methyltriflat sowie das Meerwein-Salz $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ getestet. Eine Übersicht über die Reagenzien und Reaktionsbedingungen der einzelnen Reaktionen ist in der Tabelle 3 zusammengefasst.

Die Oxidation von **39-Dur^H** mit einem halben Äquivalent [Fc][PF₆] erfolgte selektiv bei Raumtemperatur innerhalb von fünf Minuten, wobei in diesem Fall ein Farbumschlag von Türkis zu Grün erfolgte und Kristalle aus der Reaktionslösung ausfielen (Schema 29). Das erwartete Nebenprodukt Ferrocen wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie mit einem breiten Singulett bei $\delta = 4.01$ ppm nachgewiesen.^[157] Zudem waren auch in diesem Fall alle weiteren Resonanzen stark verbreitert und im ¹¹B-NMR-Spektrum konnte kein Signal detektiert werden. Das Monoradikalkation **41^{PF6}** wurde als grüner kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 69% isoliert.

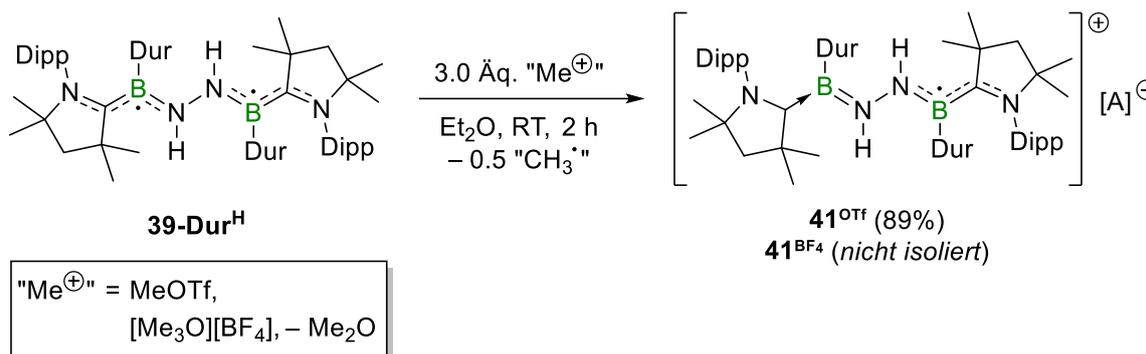
Tabelle 3. Übersicht über die verwendeten Reagenzien zur Oxidation von **39-Dur^H**, die Reaktionsbedingungen sowie die entsprechenden Nebenprodukte und die Farbe der Monoradikalkationen **41^A** (Äq. = Äquivalente, LM = Lösungsmittel, T = Temperatur, min = Minuten, d = Tage).

Reagenz	Äq.	T	LM	Dauer	Farbe im Festkörper	Nebenprodukte
[H(OEt ₂) ₂][BAr ^F ₄]	0.5	RT	Toluol	20 min	Orange	H ₂
[Fc][PF ₆]	0.5	RT	Toluol	5 min	Grün	Ferrocen
[OMe ₃][BF ₄]	10	80 °C	Toluol	3 d	Orange	Me ₂ O
MeOTf	10	80 °C	Toluol	2 d	Grün	MeBr
	5	60 °C	Et ₂ O	2 d		

Während die Oxidation mit [Fc][PF₆] bereits selektiv bei Raumtemperatur erfolgten, waren für die Umsetzungen des biradikalischen Diborylylhydrazins **39-Dur^H** mit MeOTf und [Me₃O][BF₄] (Schema 30) erhöhte Reaktionstemperaturen notwendig (Tabelle 3). In beiden Fällen kam es zu einem Farbumschlag von Türkis zu Grün, wobei trotz der Verwendung von zehn Äquivalenten kein vollständiger Umsatz von **39-Dur^H** erfolgte.

Die Synthese für **41^{OTf}** konnte durch die Verwendung von Diethylether anstelle von Toluol verbessert werden, sodass ein vollständiger Umsatz von **39-Dur^H** erfolgte, **41^{OTf}** aus dem Reaktionsgemisch auskristallisierte und als grüner Feststoff in einer Ausbeute von 89% isoliert wurde. Anzunehmen ist, dass bei der Reaktion eine Reduktion der Methylgruppe von MeOTf zu einem Methylradikal erfolgte. Im ¹H-NMR-Spektrum konnte jedoch weder die Freisetzung von Methan noch von Ethan detektiert werden. Die Bildung von Methan oder Ethan kann dennoch nicht ausgeschlossen werden, da die Gase sehr leicht flüchtig und schlecht löslich sind, sodass sie womöglich nicht im NMR-Spektrum detektiert wurden. Das Reaktionsgemisch wurde mittels gaschromatographischer Massenspektrometrie (GC/MS) untersucht und es

konnte Methylbromid (m/z 94, 96) detektiert werden. Dies könnte für die Entstehung eines Methylradikals sprechen, wobei das Bromid von Lithium- oder Kaliumbromid stammen könnte, welches bei der Synthese von **39-Dur^M** und anschließend **39-Dur^H** nicht vollständig abgetrennt wurde. Weiterhin kann von einer einfachen oder mehrfachen Methylierung des Lösungsmittels ausgegangen werden, da mittels der GC/MS-Messungen bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel zudem Toluol (m/z 91) detektiert wurden.



Schema 30. Einelektronoxidation des Diborylhydrazindiradikals **39-Dur^H** mit den Methylierungsreagenzien MeOTf oder [Me₃O][BF₄] zu den Monoradikalkationen **41^A** (A = OTf, BF₄).

Das Monoradikalanion **41^{BF₄}** konnte wiederum nur in wenigen Milligramm als kristalliner oranger Feststoff bei der Verwendung des Meerwein-Salzes als Oxidationsmittel erhalten werden. In dem ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs der Umsetzung von **39-Dur^H** mit [Me₃O][BF₄] konnte die Freisetzung von Dimethylether als Singulett bei $\delta = -3.04$ ppm detektiert werden. Dies spricht für die Reduktion eines Methylkations zu einem Methylradikal, wobei auch hier keine Freisetzung Methan oder Ethan im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet werden konnte. Mittels GC/MS konnten neben Dimethylether (m/z 45) jedoch keine Resonanzen detektiert werden, welche einen eindeutigen Rückschluss auf das Methylradikal zulassen. Auch hierbei könnte es zu der Methylierung des Lösungsmittels gekommen sein. Um eine vollständige Charakterisierung zu ermöglichen, wurde **39-Dur^H** mit [Fc][BF₄] umgesetzt, wobei im Gegensatz zu [Fc][PF₆] ein anstelle von einem halben Äquivalent an Oxidationsmittel nötig war. Dies könnte für eine geringere Stabilität von **41^{BF₄}** im Gegensatz zu **41^{PF₆}** sprechen. Es zeigt sich, dass **39-Dur^H** auch gegenüber Elektrophilen als Reduktionsmittel fungiert und nicht in nucleophilen Substitutionen reagiert.

Die Festkörperstrukturen der vier Monoradikalkationderivate **41^{BArF₄}**, **41^{PF₆}**, **41^{OTf}** und **41^{BF₄}** konnten mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden, wobei beispielhaft **41^{BArF₄}**

abgebildet ist (Abbildung 32, für $\mathbf{41}^{\text{PF}_6}$, $\mathbf{41}^{\text{OTf}}$ und $\mathbf{41}^{\text{BF}_4}$ siehe Abbildung A3, Anhang). Die relevanten Bindungsparameter aller Derivate sind in der Tabelle 4 aufgeführt. Werden die Bindungsparameter der Festkörperstrukturen der Monoradikalkationen $\mathbf{41}^{\text{A}}$ mit den Parametern von $\mathbf{39}\text{-Dur}^{\text{H}}$ verglichen,^[48] so zeigt sich bei allen Derivaten eine Aufweitung der C1–B1-Bindung um 6 bis 14 pm und eine Verkürzung der B1–N3-Bindung um 2 bis 7 pm (Tabelle 4). Durch die Oxidation eines der Boratome von $\mathbf{39}\text{-Dur}^{\text{H}}$ wird eine B1–N3-Doppelbindung in $\mathbf{41}^{\text{A}}$ ausgebildet. Mit 1.390(2) Å für $\mathbf{41}^{\text{BArF}_4}$ ist diese im Vergleich zu einer B–N-Einfachbindung, wie sie in dem dianionischen Kalium-Komplex $\mathbf{39}\text{-Dur}^{\text{K}}$ (1.492(3) Å) vorliegt, um 9 pm verkürzt.^[48] Dies resultiert in einer Aufweitung der B1–C1-Bindung, welche mit 1.610(2) Å für $\mathbf{41}^{\text{BArF}_4}$ für eine rein dative Bindung des CAAC-Liganden spricht.^[124] B2 kann somit in $\mathbf{41}^{\text{A}}$ als Borenium-Kation der Form LR_2B^+ betrachtet werden, in welchem das Boratom sp^2 -hybridisiert ist und eine Winkelsumme von $\Sigma(\angle\text{B2}) = 360.0$ ($\mathbf{41}^{\text{BArF}_4}$) aufweist. Die zentrale N3–N4-Bindung liegt in den Verbindungen $\mathbf{41}^{\text{A}}$ weiterhin als Einfachbindung vor und auch die N4–B2-Bindung ist annähernd unverändert im Vergleich zu der Bindung in $\mathbf{39}\text{-Dur}^{\text{H}}$.^[48]

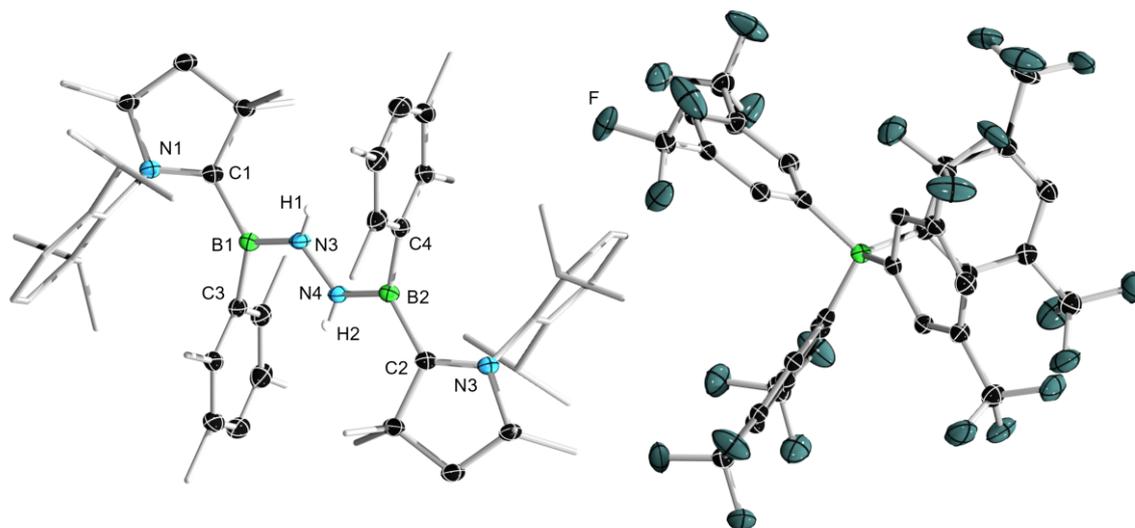


Abbildung 32. Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von $\mathbf{41}^{\text{BArF}_4}$. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methyl- und Dipp-Substituenten der Pyrrolidinyl-Ringe, sowie der Methylgruppen nicht abgebildet. Zudem sind lediglich die Stickstoff-gebundenen Protonen abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.373(2), C1–B1 1.532(3), B1–N3 1.440(2), N3–N4 1.397(2), N4–B2 1.390(2), B2–C2 1.610(2), C2–N2 1.316(2), N1–C1–B1–N3 –13.0(3), N4–B2–C2–N2 153.3(1), $\Sigma(\angle\text{B1}) = 359.6$, $\Sigma(\angle\text{B2}) = 360.0$.

Da keines der Gegenionen in der Festkörperstruktur an das Hauptmolekül koordiniert und diese weiterhin als mittel bis schwach koordinierende Anionen vorliegen, kann bei einem

Vergleich der Bindungsparameter von **41^A** kein eindeutiger Trend der Bindungslängen in Abhängigkeit von dem Gegenion erkannt werden. Die kürzeste B1–N3-Bindungslänge zeigt sich in **41^{OTf}**, welche mit 1.344(3) Å um etwa 5 pm kürzer ist als die der anderen Derivate. Auch die B2–N4-Bindung von **41^{OTf}** ist mit 1.386(4) Å kürzer im Vergleich zu den anderen Verbindungen. Zwar handelt es sich bei dem Triflat-Gegenion um ein mittelschwach koordinierendes Anion, da jedoch auch in diesem Fall keine Wechselwirkung zwischen dem Anion und Kation auftreten, erklärt dies nicht die unterschiedlichen Bindungslängen.

Tabelle 4. Vergleich der wichtigsten Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Monoradikalkationen **41^A** untereinander und mit dem biradikalen Diborylhydrazindiradikal **39-Dur^H**.^[48]

Bindungsparameter	39-Dur^H	41^{OTf}	41^{BArF₄}	41^{PF₆}	41^{BF₄}
	[Å, °]	[Å, °]	[Å, °]	[Å, °]	[Å, °]
C1–B1	1.533(4)	1.677(3)	1.610(2)	1.607(5)	1.597(2)
B1–N3	1.417(4)	1.344(3)	1.390(2)	1.389(5)	1.393(2)
N3–N4	1.402(3)	1.431(2)	1.397(2)	1.394(4)	1.397(2)
N4–B2	1.436(4)	1.386(3)	1.440(2)	1.434(6)	1.424(2)
B2–C2	1.513(4)	1.555(3)	1.532(2)	1.532(5)	1.543(2)
N1–C1–B1–N3	–160.4(2)	–156.9(2)	153.3(1)	–158.3(4)	19.7(2)
N4–B2–C2–N2	11.6(4)	8.3(3)	–13.0(3)	9.4(7)	23.9(2)

Während **41^{BArF₄}** und **41^{BF₄}** im Festkörper und in Lösung orange sind, weisen **41^{PF₆}** und **41^{OTf}** eine grüne Farbe im Festkörper auf. Werden **41^{PF₆}** und **41^{OTf}** in Tetrahydrofuran gelöst, so hat die Lösung ebenfalls eine grüne und bei hoher Verdünnung ($4 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹) eine leuchtend gelbe Farbe. In Dichlormethan hingegen weisen sie genau wie **41^{BArF₄}** und **41^{BF₄}** eine orange Farbe auf. Dies zeigt sich außerdem in den entsprechenden UV/Vis-Spektren, wobei beispielhaft die Spektren von **41^{BArF₄}** und **41^{OTf}** abgebildet sind (Abbildung 33, für **41^{PF₆}** und **41^{BF₄}** siehe Abbildung A6, Anhang). Das Monoradikalkation **41^{BArF₄}** zeigt im UV/Vis-Absorptionsspektrum in Dichlormethan und Tetrahydrofuran eine breite Absorptionsbande im sichtbaren Bereich von $\lambda = 375$ bis etwa 550 nm (Abbildung 33, links). In Tetrahydrofuran liegt das lokale Absorptionsmaximum bei $\lambda^1_{\max} = 472$ nm und in Dichlormethan bei $\lambda^1_{\max} = 478$ nm, was die orange Farbe der Verbindung **41^{BArF₄}** hervorruft. Außerdem kann eine Absorption mit ähnlichem Kurvenverlauf im UV-Bereich detektiert werden, welches ein lokales Absorptionsmaximum bei $\lambda^2_{\max} = 270$ nm mit einer Schulter bei $\lambda = 280$ nm zeigt. Eine ähnliche Absorptionsbande im UV-Bereich konnte auch für **39-Dur^H** in Tetrahydrofuran detektiert werden.^[48]

Für $\mathbf{41}^{\text{OTf}}$ wurde in Dichlormethan ein sehr ähnliches UV/Vis-Absorptionsspektrum im wie für $\mathbf{41}^{\text{BArF}_4}$ erhalten. Das lokale Absorptionsmaximum von $\mathbf{41}^{\text{OTf}}$ bei $\lambda_{\text{max}} = 472 \text{ nm}$ ist nahezu identisch mit $\mathbf{41}^{\text{BArF}_4}$. In Tetrahydrofuran wiederum kommt es zu einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums von $\mathbf{41}^{\text{OTf}}$ um 25 nm zu $\lambda_{\text{max}} = 447 \text{ nm}$, was die leuchtend gelbliche Farbe der stark verdünnten Lösung bewirkt.

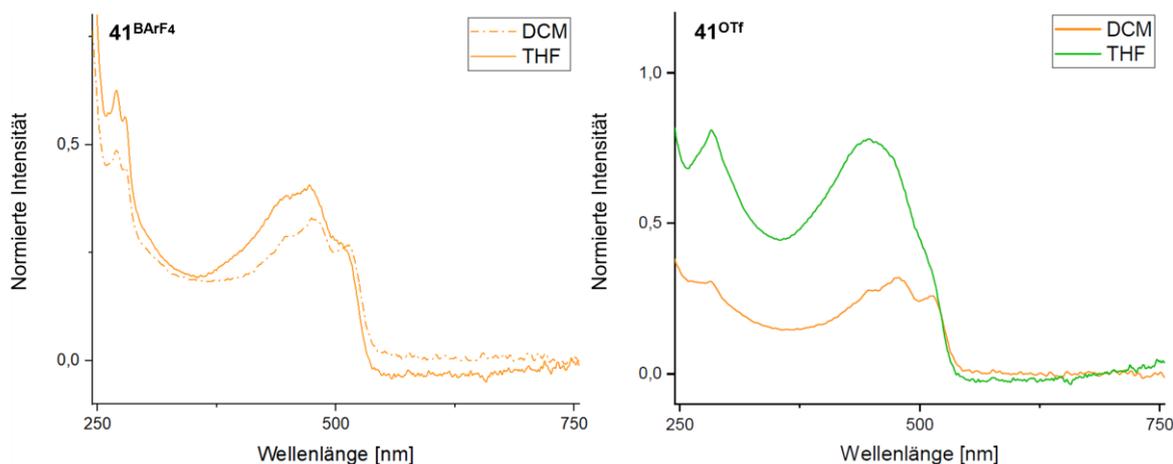


Abbildung 33. UV/Vis-Absorptionsspektren von $\mathbf{41}^{\text{BArF}_4}$ (links) und $\mathbf{41}^{\text{OTf}}$ (rechts) in Dichlormethan und Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur. $\mathbf{41}^{\text{BArF}_4}$: $\lambda_{\text{max}}(\text{DCM}) = 478 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}(\text{THF}) = 472 \text{ nm}$; $\mathbf{41}^{\text{OTf}}$: $\lambda_{\text{max}}(\text{DCM}) = 479 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}(\text{THF}) = 447 \text{ nm}$.

Zudem gelang es mittels IR-Spektroskopie im Festkörper die charakteristischen N–H-Streckschwingungen der Borylradikalkationen $\mathbf{41}^{\text{A}}$ zu detektieren, welche für $\mathbf{41}^{\text{BArF}_4}$ bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3377$ und 3356 cm^{-1} lagen (Abbildungen A9-A12, Anhang). Aufgrund der unsymmetrischen Struktur können auch die N3–H- und N4–H-Bindungen voneinander unterschieden werden, sodass für beide jeweils eine Bande erhalten wurde. Anzunehmen ist, dass die Resonanz bei niedrigeren Wellenzahlen der N3–H-Streckschwingung zugeordnet werden kann, da aufgrund der BN-Doppelbindung die NH-Bindung geschwächt wird. Zudem kann insgesamt im Vergleich zu der NH-Schwingung von $\mathbf{39}\text{-Dur}^{\text{H}}$ ($\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3403 \text{ cm}^{-1}$) eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet werden.

Der paramagnetische Charakter der Monoradikalkationen $\mathbf{41}^{\text{A}}$ wurde zudem mittels ESR-Spektroskopie bei Raumtemperatur in Dichlormethan nachgewiesen (Abbildung 34). Für $\mathbf{41}^{\text{OTf}}$ wurde aufgrund der unterschiedlichen Farben der Verbindung gelöst in Dichlormethan und Tetrahydrofuran zusätzlich eine ESR-spektroskopische Untersuchung in Tetrahydrofuran durchgeführt, welche jedoch das gleiche Spektrum und identische g_{iso} -Wert ergab. Insgesamt zeigte sich ein annähernd identischer Spektrumsverlauf mit einer breiten Linie und einem g_{iso} -Wert von ca. 2.0029 für alle Derivate von $\mathbf{41}^{\text{A}}$. Zudem konnte für alle Verbindungen $\mathbf{41}^{\text{A}}$ das

mittelschwach bis schwach koordinierende Anion mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, wobei diese sich wie zu erwarten nur geringfügig von den eingesetzten Startmaterialien unterscheiden.

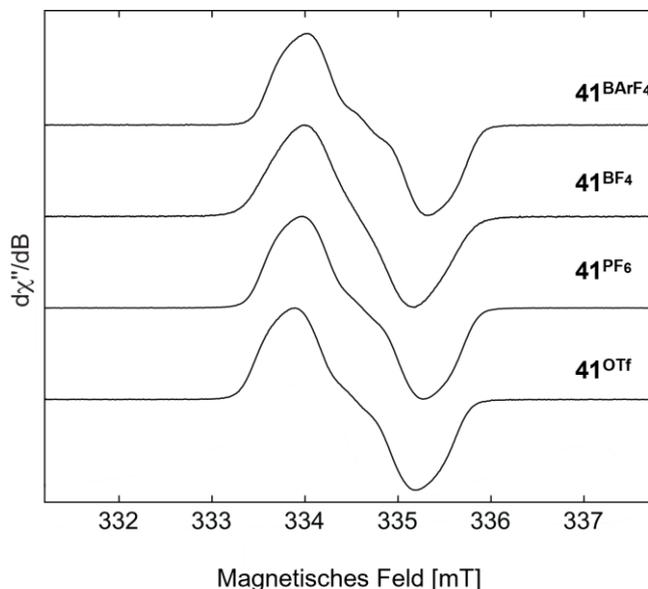


Abbildung 34. X-Band ESR-Spektren von 41^A ($A = \text{OTf}, \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{BArF}_4$) in Dichlormethan bei Raumtemperatur, die Simulationsparameter der einzelnen Derivate sind annähernd identisch, $g_{\text{iso}} = 2.0029$.

Quantenchemische Berechnungen zu den Grenzorbitalen von 41^A auf $\omega\text{B97X-D/6-311+G(d,p)}$ -Niveau zeigen, dass das ungepaarte Elektron der Monoradikalkationen 41^A durch eine Rückbindung vom Boratom B2 auf das Carbenkohlenstoffatom C2 stabilisiert wird (Abbildung 35, links), wie bereits aufgrund der Festkörperstrukturen und ESR-Spektren angenommen wurde. Zudem ist das SOMO auch auf der B1–N3-Doppelbindung lokalisiert, wobei die Elektronendichte größtenteils auf dem Boratom liegt. Das LUMO hingegen ist hauptsächlich auf der B1–C1-Bindung lokalisiert und indiziert somit eine Labilität der Bor–CAAC^{Me}-Bindung (Abbildung 35, rechts). Die SOMO-LUMO-Separierung von $\Delta\varepsilon = 4.581 \text{ eV}$ kann zudem dem Absorptionsmaximum im UV-Bereich der UV/Vis-Spektren, welche für alle Verbindungen 41^A in etwa bei $\lambda_{\text{max}} = 270\text{--}280 \text{ nm}$ liegt. Somit könnten sich die Monoradikalkationen 41^A für weitere Funktionalisierungen am Boratom unter Abspaltung der Lewis-Base eignen. Da die Umsetzungen von **39-Dur^H** mit Methylierungsreagenzien jedoch zur Oxidation des Diborylhydrazindiradikals führen, könnten die Derivate 41^A Funktionalisierungen des Moleküls durch Umsetzung mit geeigneten Nucleophilen und polaren Element–Wasserstoffbindungen ermöglichen.

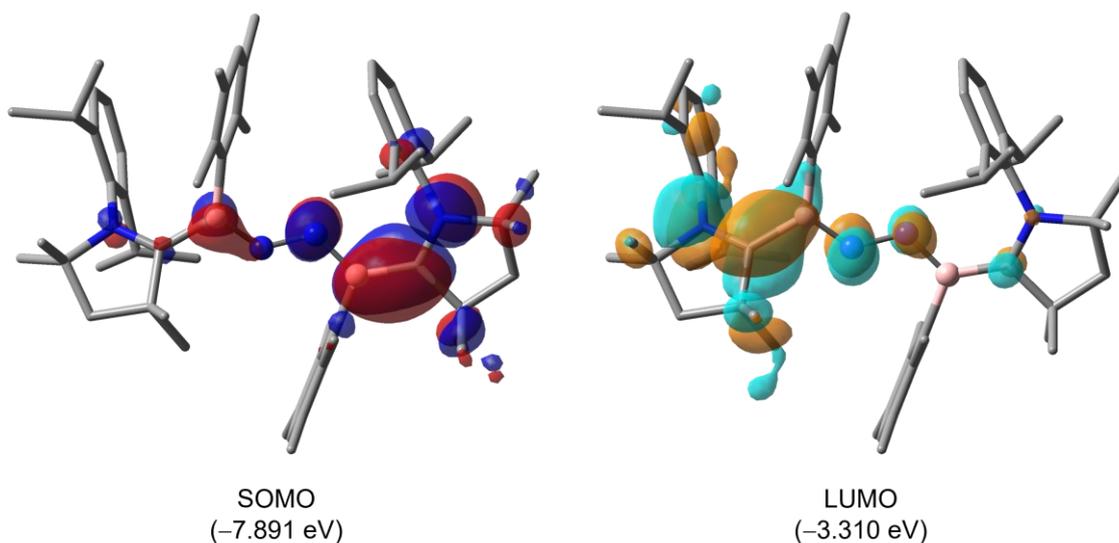


Abbildung 35. Grenzorbitale des Monoradikalkations 41^A und die zugehörigen Orbitalenergien ϵ , berechnet auf ω B97X-D/6-311+G(d,p)-Niveau.

Laut ^{11}B -NMR-Spektroskopie zeigten die Verbindungen 41^A über mehrere Tage keine Zersetzung in Dichlormethan oder Tetrahydrofuran bei variabler Temperatur zu einem diamagnetischen Produkt. Auch konnte keine Farbveränderung der Lösung festgestellt werden. Wurde 41^{OTf} in einem *J. Young*-NMR-Röhrchen geheizt, so konnte unterhalb des Deckels eine Rotfärbung der Lösung beobachtet werden, welche auf Zersetzung der Verbindung durch Kontakt mit geringen Spuren an Luft schließen lassen. Aufgrund dessen wurde 41^{OTf} in Dichlormethan gelöst und das Reaktionsgefäß geöffnet, wobei ein Farbumschlag von Grün zu Rot stattfand. Im ^{11}B -NMR-Spektrum konnten eine breite Resonanz bei $\delta = 31.0$ ppm und ein Singulett bei $\delta = 1.9$ ppm detektiert werden. Dies spricht für eine weitere Oxidation von 41^{OTf} . Die erste Resonanz ist hierbei charakteristisch für Verbindungen mit einer Bor–Sauerstoff-Bindung wie beispielsweise Ethyl(dimethoxy)boran bei $\delta = 31.5$ ppm.^[174] Die Struktur des Hydrolyseprodukts 42^{OTf} im Festkörper konnte durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 36).

Durch den nucleophilen Angriff von Wasser am Boratom, kommt es formal zu der Eliminierung eines CAAC^{Me} -Liganden und eines Wasserstoffradikals. Dies bestätigt die quantenchemischen Berechnungen zu 41^A , welche eine labile Bor– CAAC^{Me} -Bindung vermuten ließen. Bei der Verbindung 42^{OTf} handelt es sich um ein diamagnetisches bisboryliertes Hydrazinderivat mit einer N3–N4-Einfachbindung (1.400(4) Å), wobei B2 ein neutrales Boran und B1 ein Boreniumkation darstellt. Somit liegen beide Boratome mit Winkelsummen von ca. 360° trigonal planar koordiniert vor.

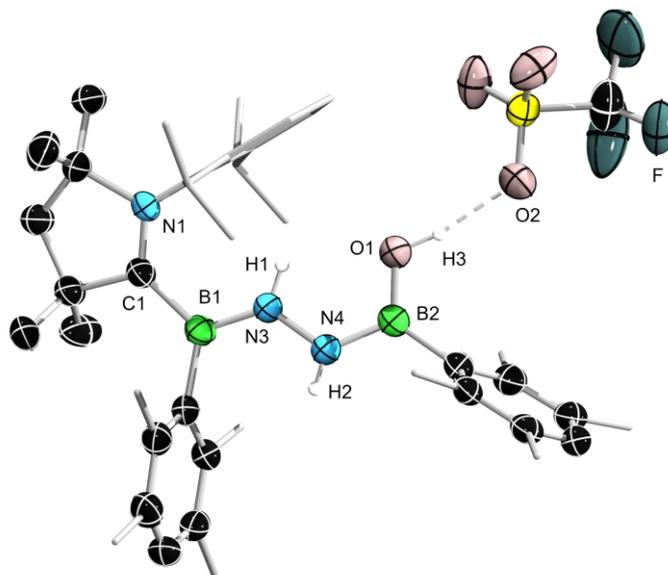
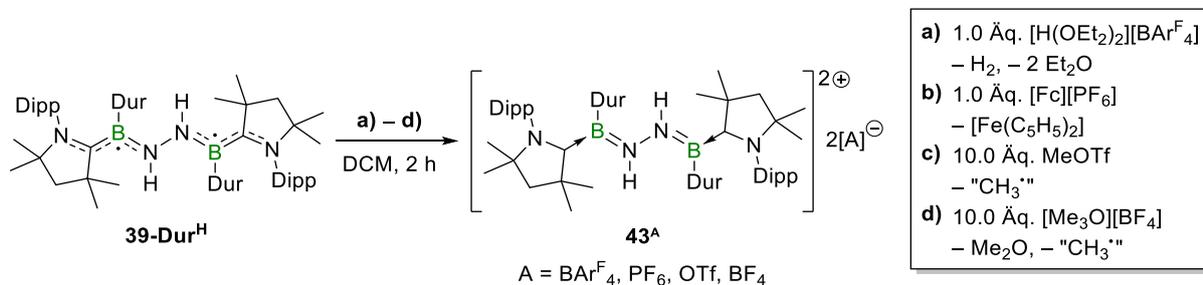


Abbildung 36. Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **42^{OTf}**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methyl- und des Dipp-Substituenten nicht abgebildet. Zudem sind lediglich die Stickstoff- und Sauerstoff-gebundenen Protonen abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.306(3), C1–B1 1.617(3), B1–N3 1.381(4), N3–N4 1.400(3), N4–B2 1.417(5), B2–O1 1.356(4), N1–C1–B1–N3 –15.4(4), $\Sigma(\angle B1) = 359.9$, $\Sigma(\angle B2) = 360.0$.

Zweifache Oxidation von **39-Dur^H** zu den Bisboreniumdikationen **42^A**

Durch die Änderung der Stöchiometrie gelang es nicht nur, die einfache Oxidation von **39-Dur^H** zu den Monoradikalkationen **41^A**, sondern auch die zweifache Oxidation zu den Bisboreniumdikationen **43^A** zu untersuchen (Schema 31). Für die Umsetzung von **39-Dur^H** mit Brookharts Säure und [Fc][PF₆] in Dichlormethan wurde je ein Äquivalent an Oxidationsmittel verwendet (Schema 31, **a**) und **b**). Zunächst konnte in beiden Fällen ein Farbumschlag von Türkis zu einem leuchtenden Orange beobachtet werden, welches charakteristisch für die Bildung von **41^{BArF₄}** und **41^{PF₆}** ist. Nach Rühren des Reaktionsgemisches für zwei Stunden entfärbte sich das Reaktionsgemisch. Der Reaktionsverlauf der Umsetzung von **39-Dur^H** mit Methyltriflat und Meerweinsalz waren ähnlich, jedoch wurde in diesen Fällen ein Überschuss an Methylierungsreagenz verwendet, um eine zweifache Oxidation zu gewährleisten (Schema 31, **c**) und **d**). Die entsprechenden ¹¹B-NMR-Resonanzen der Gegenionen von **43^A** sind identisch zu den Resonanzen der Anionen der Monoradikalkationen **43^A**. Für die Boratome der Bisboreniumdikationen **43^A** gelang es hingegen nicht ¹¹B-NMR-Resonanzen zu detektieren. Dies könnte auf eine starke Verbreiterung des Signals aufgrund der B–N-Doppelbindung und der damit einhergehenden stark eingeschränkten Rotation der Bor-gebundenen Substituenten

zurückzuführen sein. Versuche **43^A** mittels Umkristallisation aufzureinigen führten zu der Zersetzung der Bisboreniumdikationen in Lösung. Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie konnte das protonierte Salz [CAAC^{Me}-H][A] als eines der Zersetzungsprodukt identifiziert werden.



Schema 31. Zweifache Oxidation des Diborylhydrazindiradikals **39-Dur^H** mit einer Brønstedt Säure, einem Oxidationsmittel und den Methylierungsreagenzien MeOTf oder [Me₃O][BF₄] zu den Bisboreniumdikationen **42^A**.

Aufgrund der unzureichenden Qualität der Daten für **43^{BF₄}** kann in diesem Fall keine Diskussion der Bindungsparameter der Festkörperstruktur erfolgen. Die Parameter der Derivate **43^{OTf}**, **43^{BArF₄}** und **43^{PF₆}** sind in der Tabelle 5 gegenübergestellt und stellvertretend ist **43^{PF₆}** abgebildet (Abbildung 37, für **43^{OTf}** und **43^{BArF₄}** siehe Abbildung A4, Anhang).

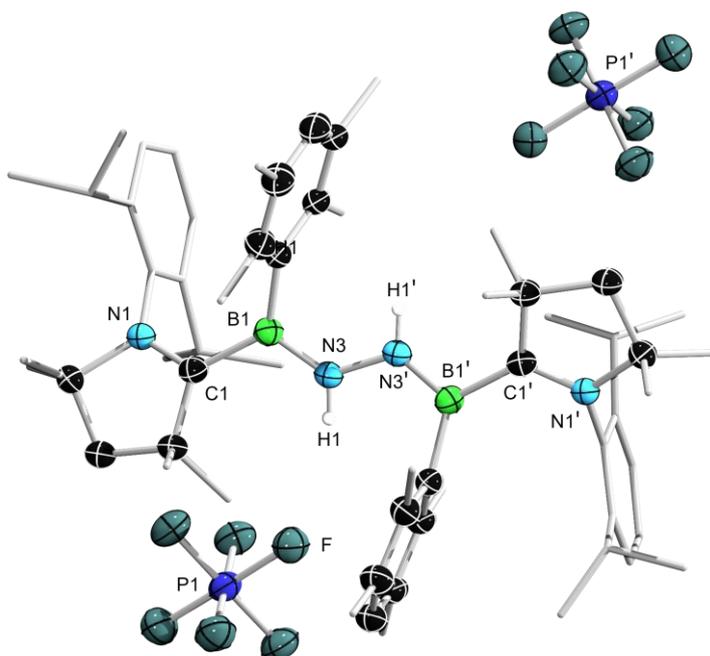


Abbildung 37. Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **43^{PF₆}**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methyl- und des Dipp-Substituenten nicht abgebildet. Zudem sind lediglich die Stickstoff-Protonen abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.306(3), C1–B1 1.617(3), B1–N3 1.381(4), N3–N3' 1.400(3), N1–C1–B1–N3 –15.4(4), Σ(∠B1) = 359.6.

Wie aufgrund der vorangegangenen einfachen Oxidation von **39-Dur^H** zu erwarten, führt die zweifache Oxidation zu der Ausbildung von B–N-Doppelbindungen auf beiden Seiten des Moleküls mit einer B–N-Bindungslängen von 1.390(2) Å für **43^{BArF₄}**. Dies führt zu der Aufweitung der B–C_{CAAC}-Bindungen auf beiden Seiten, sodass sie mit 1.618(2) Å für **43^{BArF₄}** ähnlich zu der C1–B1-Bindung in **41^{BArF₄}** ist (1.610(2) Å). Im Gegensatz zu dem Monoradikalkation und **39-Dur^H** drehen sich in **43^{BArF₄}** und **43^{PF₆}** die CAACs stärker aus der B1–N3–N3'–B1'-Ebene heraus, sodass der N1–C1–B1–N3-Torsionswinkel –140.4(1)° für **43^{BArF₄}** bzw. –148.2(2)° für **43^{PF₆}** beträgt. Dies ist einerseits auf die sterische Abstoßung der CAAC^{Me}- und Duryl-Liganden zurückzuführen und andererseits wird das vakante p-Orbital am Boratom bereits durch das benachbarte Stickstoffatom durch den +M-Effekt stabilisiert. Beide Boratome sind mit einer Winkelsumme von $\Sigma(\angle B1) = 359.6$ für **43^{PF₆}** trigonal planar koordiniert und die Gegenionen liegen in allen Derivaten von **43^A** separiert von den Dikationen.

Tabelle 5. Vergleich der wichtigsten Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Bisborenumdikationen **43^A** (A = OTf, BAr^{F₄}, PF₆).

Bindungsparameter	43^{OTf}	43^{BArF₄}	43^{PF₆}
C1–B1	1.638(3)	1.618(2)	1.623(3)
B1–N3	1.392(3)	1.390(2)	1.381(3)
N3–N4	1.406(2)	-	-
N3–N3'	-	1.402(2)	1.407(2)
N4–B2	1.393(3)	-	-
B2–C2	1.623(2)	-	-
N1–C1–B1–N3	155.9(2)	–140.4(1)	–148.2(2)
N4–B2–C2–N2	5.9(3)	-	-

Quantenchemische Berechnungen zu den Grenzorbitalen der Bisborenumdikationen **43^A** auf ω B97X-D/6-311+G(d,p)-Niveau bestätigen die Annahme, dass die Aufweitung der B–C_{CAAC}-Bindungslängen zu einer höheren Labilität der Verbindung führen könnte. Während das HOMO nahezu ausschließlich auf einem der Durylsubstituenten lokalisiert ist (Abbildung 38, links), liegt das LUMO größtenteils ähnlich zu **41^A** auf in diesem Falle beiden B–C_{CAAC}-Bindungen und zudem auf dem N₂-Fragment, wobei sich zwischen B1–N3 und B2–N4 jeweils Knotenebenen befinden (Abbildung 38, rechts). Die labilen B–C_{CAAC}-Bindungen könnten somit die häufig beobachtete Zersetzung von **43^A** in Lösung zu dem [CAAC^{Me}–H][A]-Salz erklären, welche ebenfalls für eine Hydrolyse analog zu der Hydrolyse von **41^{OTf}** zu **42^{OTf}**

sprechen könnte. Durch die selektive Oxidation von **39-Dur^H** mit einem Äquivalent an $[\text{Fc}][\text{PF}_6]$ könnte somit *in situ* **43^{PF6}** dargestellt und dieses anschließend direkt mit Nucleophilen umgesetzt werden, sodass in diesem Falle beide Boratome funktionalisiert werden.

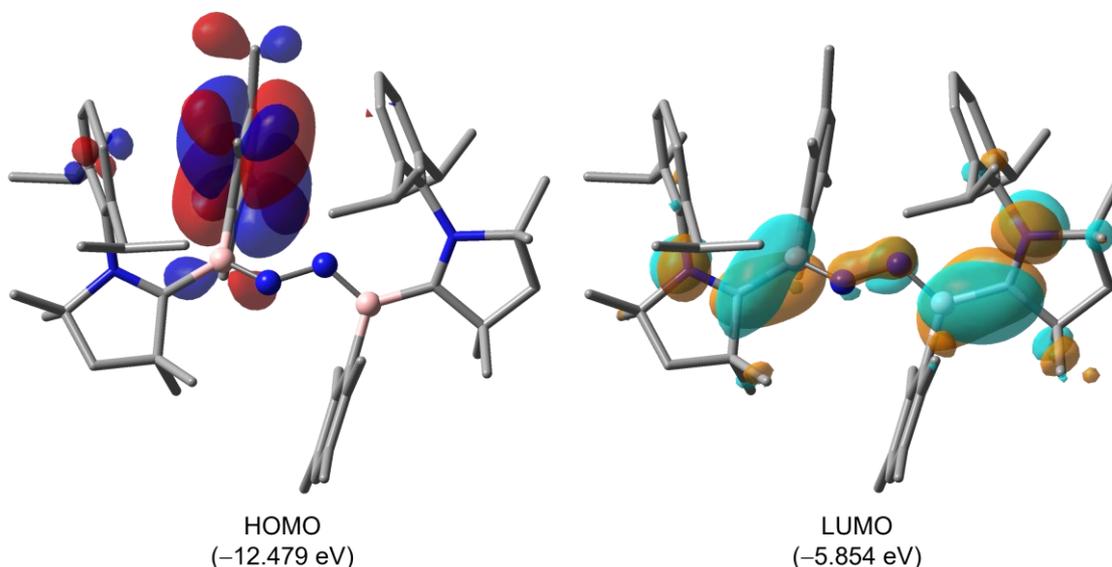


Abbildung 38. Grenzorbitale des Monoradikalkations **42^A** und die zugehörigen Orbitalenergien ϵ , berechnet auf $\omega\text{B97X-D/6-311+G(d,p)}$ -Niveau.

Insgesamt zeigt sich, dass das Diborylhydrazinbiradikal **39-Dur^H** selektiv einfach und auch zweifach oxidiert werden kann, wobei die dabei entstehenden Monoradikalkationen **41^A** im Festkörper und in Lösung sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhten Temperaturen über mehrere Tage keine Zersetzung zeigen. Während es gelang die Derivate **41^A** mit Ausnahme von **41^{BF4}** in guten Ausbeuten zu isolieren, konnte die Bildung der Bisborenumdikationen **43^A** lediglich durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig nachgewiesen werden. Eine geeignete Aufarbeitung der Verbindungen **43^A** ist hierbei nicht gelungen, um die Verbindungen anschließend mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie im Festkörper zu charakterisieren.

2.2.2.2 *Reaktivität von 39-Dur^{Li} gegenüber Methyltriflat und Boranen*

Quantenchemische Berechnungen zu der dianionischen Verbindung **39-Dur^K** konnten zeigen, dass die Elektronendichte des Systems besonders über die Bor–Carbenkohlenstoff-Bindung delokalisiert ist, jedoch auch zu einem geringen Teil auf der N_2 -Einheit liegt.^[48] Umsetzungen von **39-Dur^K** und **39-Dur^{Li}** mit Elektrophilen könnten somit in der Funktionalisierung der Bor- oder Stickstoffatome erfolgen. Von großem Interesse waren hierbei Borylierungen, wobei zunächst die Nucleophilie von **39-Dur^{Li}** anhand der Reaktion mit Methyltriflat untersucht

werden sollte (Tabelle 6). Da bei Raumtemperatur keine Farbveränderung beobachtet werden konnte, wurde das Reaktionsgemisch 12 Stunden auf 60 °C erhitzt, wobei ein Farbumschlag von Dunkelblau zu Lila beobachtet wurde. Im ^{11}B -NMR-Spektrum konnte keine Resonanz für das Edukt **39-Dur^{Li}** ($\delta = 29.2$ ppm) oder für ein Produkt detektiert werden, sodass von einer paramagnetischen Verbindung ausgegangen wurde. Nach Aufarbeitung wurde ein grüner Feststoff erhalten, welcher lediglich in polaren Lösungsmitteln wie 1,2-Difluorbenzol löslich war. Bei Lösen des Feststoffes erfolgte ein Farbumschlag von Grün zu Orange. Die Beobachtungen legen nahe, dass **39-Dur^{Li}** durch Methyltriflat und Spuren von Wasser zu **41^{OTf}** oxidiert wurde.

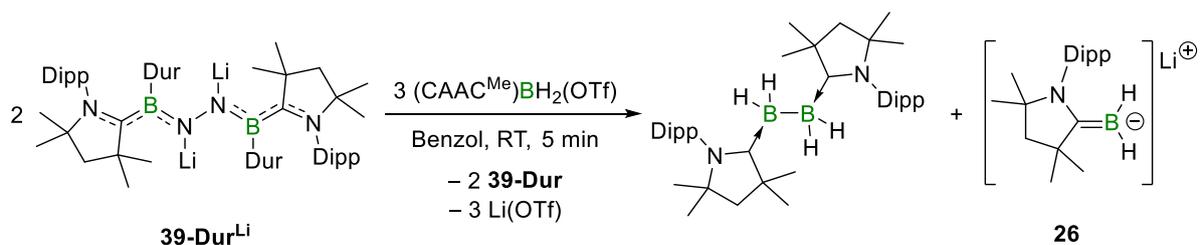
Zudem wurde **39-Dur^{Li}** mit einer Reihe von Boranen umgesetzt, um in einer Salzeliminierung eine Bor–Bor-Bindung zu knüpfen. Zunächst wurde das Dianion **39-Dur^{Li}** mit den gegenüber Redoxreaktionen unempfindlicheren Aminoborane (*i*Pr₂N)₂BCl, NHB-Br (*N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-2-brom-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol) und 1,2-Ditriflato-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) umgesetzt (Tabelle 6). In allen drei Fällen fand keine Reaktion bei Raumtemperatur statt, sodass die Temperatur auf 80 °C erhöht wurde. Nach ca. 12 Stunden erfolgte ein Farbumschlag von Dunkelblau zu Lila, welcher auch bei der Umsetzung von **39-Dur^{Li}** mit MeOTf beobachtet wurde. Somit könnte es zu einer Reduktion der Borane gekommen sein. Da keine ^{11}B -NMR-Resonanz für die Bildung der oxidierten Spezies **39-Dur** detektiert wurde, könnte erneut eine paramagnetische Verbindung entstanden sein.

Tabelle 6. Übersicht über die verwendeten Reagenzien für die Umsetzung von **39-Dur^{Li}** und die entsprechenden Reaktionsbedingungen, sowie die ^{11}B -NMR-Resonanzen der Produkte.

Reagenzien	Äq.	Temperatur	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	Produkte
MeOTf	2	60 °C	-	41^{OTf}
(<i>i</i> Pr ₂ N) ₂ BCl	2	80 °C	27.2, 36.1	-
NHB-Br	2	80 °C	32.9, 36.4	-
B ₂ (NMe ₂) ₂ OTf ₂	1	80 °C	44.2, 40.8	-
(CAAC ^{Me})BH ₂ (OTf)	2	RT	9.1, 19.9	(CAAC ^{Me}) ₂ B ₂ H ₄ [(CAAC ^{Me})BH ₂][Li]

Es gelang nicht, einen Aufschluss über den Verlauf der Reaktionen zu erhalten oder eines der Produkte zu isolieren, sodass anstelle von Aminoboranen das reaktivere Substrat (CAAC^{Me})BH₂(OTf), bei welchem der OTf-Ligand labil ist, mit **39-Dur^{Li}** umgesetzt wurde. Bei der Zugabe des Addukts (CAAC^{Me})BH₂(OTf) zu **39-Dur^{Li}** konnte ein sofortiger

Farbumschlag von Dunkelblau zu Pink beobachtet werden. Dieser ist charakteristisch für die Oxidation des Dianions **39-Dur**^{Li} zu der neutralen Borylenspezies **39-Dur**. Zudem konnte im ¹¹B-NMR-Spektrum die Resonanz für **39-Dur** ($\delta = 9.1$ ppm), ein breites Singulett bei $\delta = 19.9$ ppm ($W_{1/2} = 425$ Hz) und ein breites Triplett bei $\delta = -7.7$ ppm ($W_{1/2} = 240$ Hz) detektiert werden. Anstelle einer nucleophilen Substitution am Boratom kam es zu einer reduktiven Kupplung von zwei Äquivalenten (CAAC^{Me})BH₂(OTf), wobei das CAAC^{Me}-stabilisierte Tetrahydrodiboran entsteht, welches als breites Singulett bei $\delta(^{11}\text{B}) = 19.9$ ppm detektiert wird (Schema 32).^[124] Zudem erfolgte eine Zweielektronenreduktion an (CAAC^{Me})BH₂(OTf), sodass das Borylanion **26** unter Eliminierung von Li(OTf) entstand (Schema 32), welches im ¹¹B-NMR-Spektrum dem Triplett bei $\delta = -7.7$ ppm zugeordnet wurde. Die ausgewählten Borane waren somit ungeeignet für eine nucleophile Substitution von **39-Dur**^{Li}, was einerseits auf das zu erwartende hohe Reduktionsvermögen des Dianions **39-Dur**^{Li}, andererseits auf die sterische Abschirmung des Boratoms durch die Arylsubstituenten zurückzuführen ist.



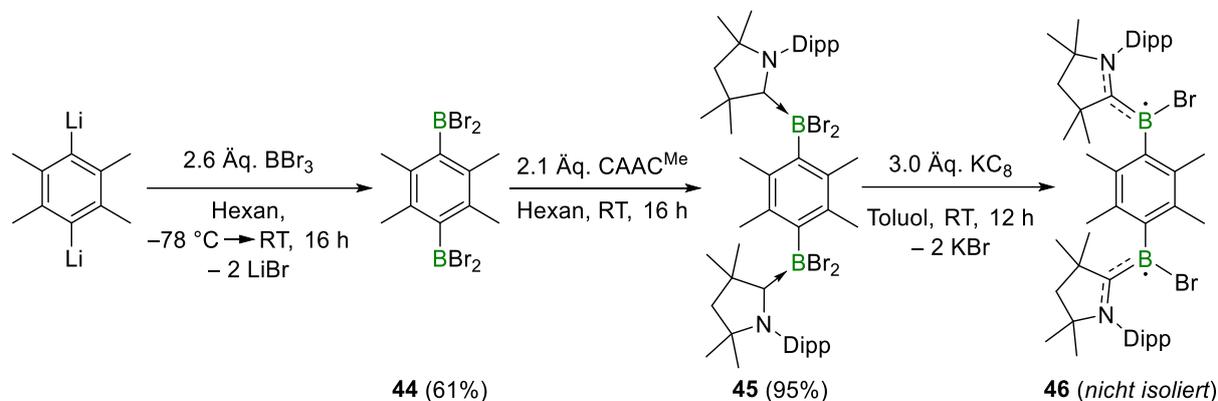
Schema 32. Reduktion von (CAAC^{Me})BH₂(OTf) durch **39-Dur**^{Li} zu dem zweifach CAAC^{Me}-stabilisierten B₂H₄ und dem Borylanion **26**.

2.2.3 Weitere Versuche zur Aktivierung von Distickstoff

Neben der Untersuchung bekannter Borylensysteme auf die Aktivierung von Distickstoff, sollten weitere Vorstufen für Borylene dargestellt werden und diese auf ihre Fähigkeit ebenfalls N₂ zu aktivieren überprüft werden. Elektronisch und photophysikalisch interessante Eigenschaften könnten hierbei beispielsweise oligomere Systeme aufzeigen.

Mit dem Ziel eine Borylen-Vorstufe für ein oligomeres N₂-Aktivierungsprodukt darzustellen, wurde zunächst das bisborylierte Durol **44** mittels doppelter Salzeliminierung synthetisiert. Hierfür wurde Dibromdurol mit 4.5 Äquivalenten *t*BuLi zweifach lithiiert und anschließend mit 2.6 Äquivalenten BBr₃ bisboryliert (Schema 33). 1,4-Bis(dibromboryl)durol (**44**) konnte als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 61% isoliert werden. Im ¹¹B-NMR-Spektrum kann ein Singulett bei $\delta = 62.7$ ppm detektiert werden, welches in dem zu erwartenden Bereich für

Aryl(dihalogen)borane liegt.^[62] Im Anschluss wurde **44** mit 2.1 Äquivalenten CAAC^{Me} umgesetzt, sodass das Bisaddukt **45** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 95% isoliert werden konnte (Schema 33).



Schema 33. Darstellung von zweifach CAAC^{Me}-stabilisierten bisborylierten Durol **45** und die Reduktion von **45** zu dem Bisborylradikal **46**.

Das Bisaddukt **45** ist unlöslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln, zeigt Zersetzung in chlorierten Lösungsmitteln und konnte aufgrund dessen nicht mittels Röntgenstrukturanalyse oder NMR-Spektroskopie in Lösung charakterisiert werden. Das Addukt **45** wurde mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert, wobei im ¹¹B-NMR-Spektrum eine Resonanz bei $\delta = -0.4$ ppm detektiert wurde. Die chemische Verschiebung ist vergleichbar mit literaturbekannten CAAC^{Me}-stabilisierten Aryl(dihalogen)boranen.^[48] Anschließend sollte die Verbindung **45** zu dem entsprechenden Biradikal **46** reduziert werden, um ausgehend von diesem eine kontrollierte Reduktion zu einem Borylen unter Stickstoffatmosphäre zu erzielen. **45** wurde mit 3.0 Äquivalenten KC₈ in Toluol bei Raumtemperatur umgesetzt und über Nacht gerührt, um eine vollständige Reaktion zu gewährleisten (Schema 33). Es konnte ein Farbumschlag von Farblos zu Orange beobachtet werden, wobei dies charakteristisch für CAAC-stabilisierte Aryl(halogen)borylradikale ist.^[48]

Versuche der Umkristallisation aus Hexan resultierten zumeist in einem öligen Rückstand, wobei auch wenige Einkristalle erhalten wurde. Röntgenkristallographische Untersuchungen konnten die Festkörperstruktur des Produkts aufklären, wobei die Bildung des Bisborylradikals **46** bestätigt wurde (Abbildung 39).

Wie für CAAC-stabilisierte Borylradikale zu erwarten,^[48] ist die C1–B1 (1.505(4) Å) bzw. C2–B2-Bindungslänge (1.505(4) Å) aufgrund der π -Rückbindung des Boratoms zu dem Carbenkohlenstoffatom verkürzt und liegt im Bereich einer Doppelbindung. Die N1–C1-

Bindung innerhalb des Pyrrolidinyrings ist mit 1.371(5) Å aufgrund der Rückbindung im Vergleich zu einem reinen Addukt aufgeweitet, sodass das ungepaarte Elektron entlang der N1–C1–B1-Gerüsts stabilisiert wird. Beide Boratome liegen in einer trigonal planaren Geometrie vor. Aufgrund der Abstoßung durch die Methylgruppen des Durols stehen die CAAC^{Me}-Liganden mit einem C1–B1–C21–C22- bzw. C2–B2–C24–C25-Torsionswinkel von 88.9(4)° bzw. –92.6(4)° annähernd orthogonal zu dem Durol, wobei sie in einer *syn*-Konformation zueinander stehen.

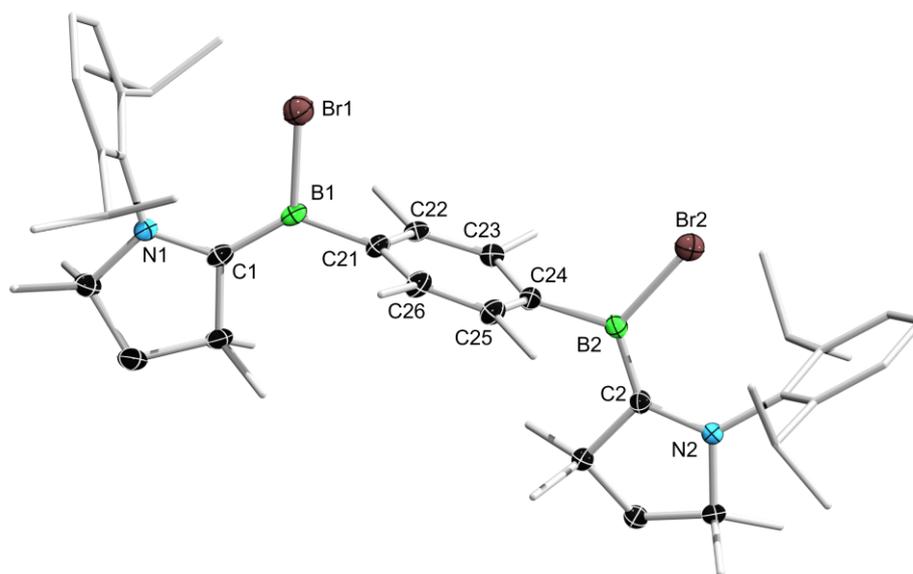


Abbildung 39. Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **46**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Ellipsoide des Pyrrolidin-Ringes sowie die Bor-gebundenen Bromatome und Kohlenstoffatome des Durols abgebildet. Alle Wasserstoffatome sind ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.371(5), C1–B1 1.505(4), B1–C21 1.581(5), N2–C2 1.371(5), C2–B2 1.505(4), B2–C22 1.586(5), C1–B1–C21–C22 88.9(4), C2–B2–C24–C25 –92.6(4), $\Sigma(\angle B1) = 360.0(3)$, $\Sigma(\angle B2) = 360.0(3)$.

Der paramagnetische Charakter von **46** konnte mittels ESR-spektroskopischer Messungen des kristallinen Feststoffs nachgewiesen werden. Bei Raumtemperatur kann für **46** eine intensive Resonanz ohne Hyperfeinstruktur detektiert werden (Abbildung 40, oben). Um den elektronischen Grundzustand des Biradikals zu bestimmen, wurden weitere ESR-spektroskopische Messungen bei variabler Temperatur von 20 K bis 120 K in Schritten von 20 K durchgeführt (Abbildung 40, unten rechts). Hierbei kann zunächst die erwartete graduelle Steigerung der Signalintensität bei Abkühlung der Probe beobachtet werden und somit auf einen Singulett-Grundzustand geschlossen werden. Darüber hinaus konnte der erlaubte

Übergang ($\Delta m_s = 1$) bei halbem Feld detektiert werden, sodass der Abstand beider ungepaarter Elektronen auf ca. $r = 7.80 \text{ \AA}$ bestimmt wird. Dies entspricht in etwa der Distanz beider Carbenkohlenstoffatome, in der oben beschriebenen *syn*-Konformation.

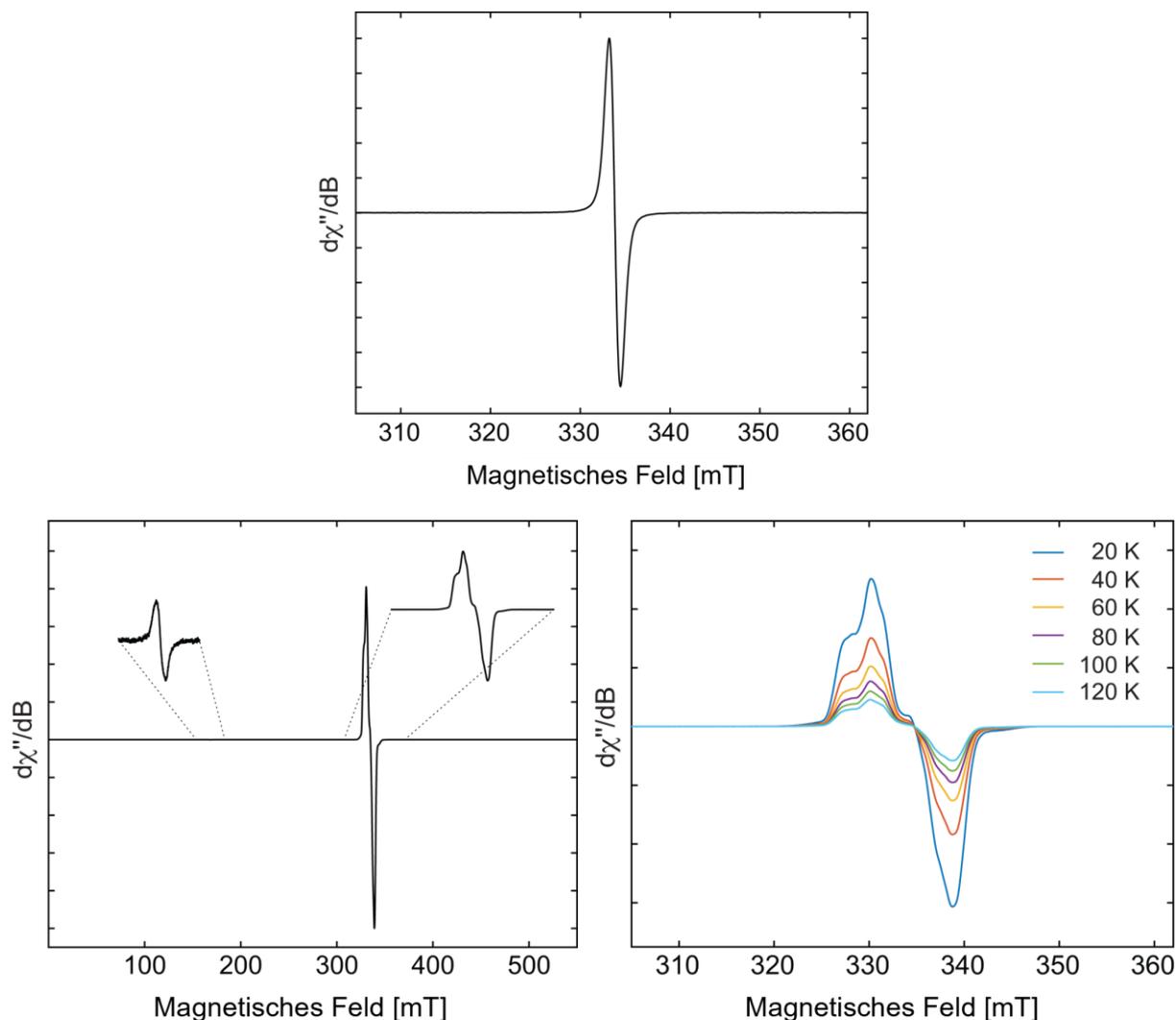
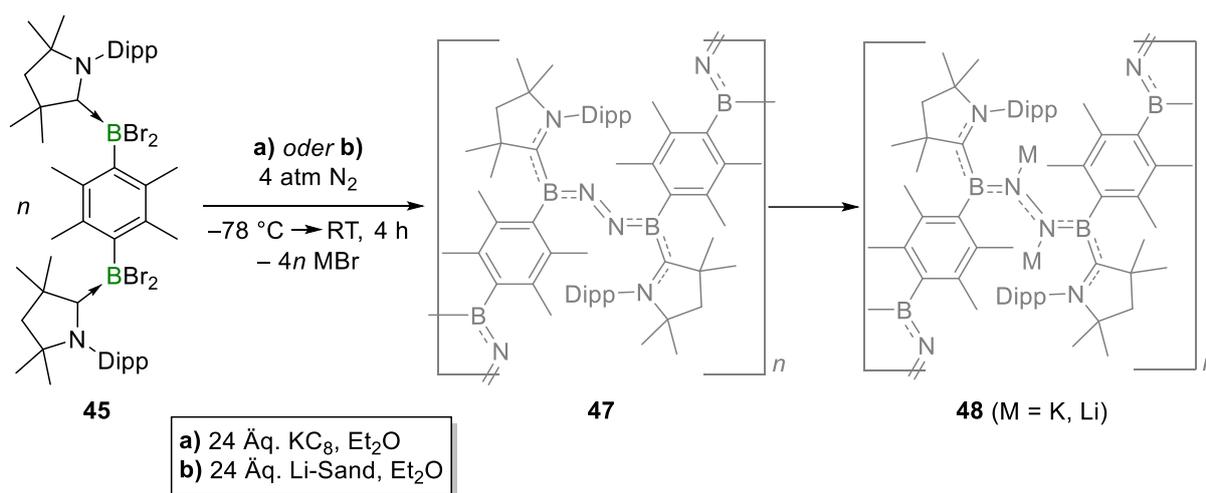


Abbildung 40. X-Band ESR-Spektren von **46** in Toluol bei verschiedenen Temperaturen, Simulationsparameter: $g_{\text{iso}} = 2.0072$; **Oben:** Bei Raumtemperatur; **Unten:** links: bei 40 K mit Ausschnitten des Halbfeldsignals und des Signals bei $g_{\text{iso}} = 2$, rechts: Bei variablen Temperaturen von 20 K bis 120 K in 20 K Schritten.

Anhand der temperaturabhängigen doppelt integrierten ESR-Intensitäten nach der Bleaney-Bowers-Gleichung ergibt sich eine Singulett-Triplett-Separierung von $\Delta E_{\text{ST}} = 0.18 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dies korreliert mit dem Wert, welche durch Analyse der Signalintensität des Halbfeldsignals bestimmt wurde.

In Übereinstimmung mit der orangen Farbe von **46** wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie bei Raumtemperatur in Hexan ein lokales Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 304 \text{ nm}$ bestimmt

(Abbildung A7, Anhang). Versuche, das Biradikal **46** als amorphen oder kristallinen Feststoff zu isolieren, blieben erfolglos. Dies ist auf die gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Hexan und Benzol zurückzuführen, sodass **46** nach Abdampfen des Lösungsmittels lediglich als öliger Rückstand erhalten wurde. Die Einkristalle erlaubten eine vollständige Charakterisierung der Verbindung, die folgenden Reaktivitäten wurden jedoch direkt ausgehend von dem Bisaddukt **45** durchgeführt. Hierfür wurde angelehnt an die literaturbekannte Methode der Distickstoffaktivierung^[48] **45** unter 4 bar N₂ mit 24 Äquivalenten KC₈ in Toluol reduziert. Je 3.5 Äquivalente an Reduktionsmittel dienen der Abstraktion von zwei Bromiden zu einem transienten Bisborylen. Der Überschuss an Reduktionsmittel dient der Reduktion des *in situ* generierten [(CAAC^{Me})(Dur)BN₂]-Komplexes zu dem korrespondierenden Dianion. Die Synthese wurde auch mit Lithiumsand in Diethylether durchgeführt, wobei beide Reduktionsmittel einen identischen Reaktionsverlauf zeigten (Schema 34).



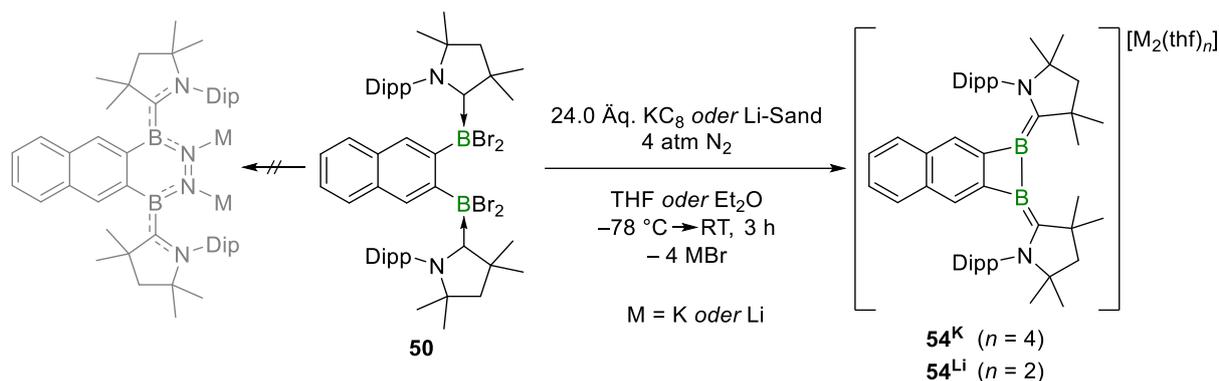
Schema 34. Reduktion des CAAC^{Me}-stabilisierten 1,4-Bis(dibromoboryl)durol **45** unter Stickstoffatmosphäre über die neutrale Bisborylen-Spezies **47** zu dem anionischen Oligomer **48**.

Bei der Bildung eines terminalen (CAAC^{Me})(Dur)BN₂-Fragments (M = K, Li) kann entweder ein transientes Borylen anlagern, um so ein B₂N₂-Strukturmotiv zu erhalten, oder es erfolgt eine Reduktion von (CAAC^{Me})(Dur)BN₂ zu dem Radikalanion, welches zu einem B₂N₄M₂-Dianion dimerisiert. Die Oligomerisierung könnte durch eine Cyclisierung oder durch eine intramolekulare C–H-Aktivierung der terminalen (CAAC^{Me})(Dur)BN₂-[M]-Einheiten unterbrochen werden. Wie auch bei der Synthese von **39-Dur^K** und **39-Dur^{Li}**, findet bei Aufwärmen der Reaktionslösung von –78 °C auf ca. –30 °C ein Farbumschlag von Farblos zu Pink statt, was charakteristisch für die Bildung eines neutralen B₂N₂-Borylens ist.^[48] Die

weitere Reduktion der vermeintlichen neutralen Borylen-Spezies **47** zu dem Dianion **48** erfolgt erst bei Raumtemperatur nach ungefähr 30 Minuten, wobei ein Farbumschlag von Pink zu Dunkelblau beobachtet wurde. Nach erfolgter Aufarbeitung konnte ein nahezu unlöslicher dunkelblauer Feststoff isoliert werden.

Mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie konnte für die türkisfarbene Diethyletherwaschlösung eine Resonanz bei $\delta = 31.2$ ppm detektiert werden, was sowohl in den Bereich eines B_2N_2 -, als auch eines dimerisierten B_2N_4 -Komplexes fällt.^[48,172] Werden der unlösliche Feststoff oder die Waschlösung in Kontakt mit Sauerstoff gebracht, findet einen Farbumschlag von Blau zu Pink statt, was für Oxidation des anionischen Komplexes **48** zurück dem neutralen Borylen-Komplex **47** spricht.^[48] Es gelang nicht, den unlöslichen Feststoff weitergehend zu charakterisieren und die Struktur des Produkts aufzuklären, sodass nicht bekannt ist, ob der *in situ* generierte $(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{Dur})\text{BN}_2$ -Komplex eine Cyclisierung oder Verkettung eingegangen ist. Die Beobachtungen sprechen jedoch für eine erfolgreiche Fixierung von Distickstoff und die schlechte Löslichkeit des Produkts lässt auf eine anionische oligomere Spezies und somit hohe molare Masse schließen.

Neben der Oligomerisierung wurde versucht, ein benzanelliertes 1,2-Diaza-3,6-diborabenzolderivat mittels Borylen-vermittelter Distickstoffaktivierung darzustellen. Aufgrund der beobachteten höheren Selektivität der Reduktionen von dem bromierten Derivat **17-Dur** im Vergleich zu $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{DurBCl}_2$ wurde 2,3-Bis(dibromoboryl)naphthalin (**49**) dargestellt und dieses mit 2.1 Äquivalenten CAAC^{Me} zu dem Bisaddukt **50** umgesetzt. Die entsprechenden Charakterisierungen von **49** und **50** sind unter Kapitel **2.3** aufgeführt. Da das Bisaddukt **50** genau wie **45** unlöslich in den gängigen organischen Lösungsmitteln ist, wurde für die Aktivierung von Distickstoff nicht zunächst versucht das korrespondierende CAAC^{Me} -stabilisierte Bisborylbiradikal zu isolieren. Anstelle dessen wurde **50** direkt mit einem Überschuss an Reduktionsmittel unter vier Bar Distickstoff umgesetzt (Schema 35, links). Hierbei wurden sowohl das Reduktionsmittel als auch das Lösungsmittel variiert.



Schema 35. Versuch der Borylen-vermittelten Distickstoffaktivierung durch Reduktion von **50** unter Stickstoffatmosphäre zu dem entsprechenden Metallkomplex Derivat des 1,2-Diaza-3,6-diboranthracens.

Führt man die Reduktion in hoher Verdünnung durch, so kann kein Farbumschlag beobachtet werden. Bei hoher Konzentration und $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ kann zunächst ebenfalls keine Farbveränderung beobachtet werden. Lässt man das Reaktionsgemisch langsam auftauen, so kann innerhalb weniger Minuten ein Farbumschlag von farblos zu dunkelrot beobachtet werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum kann eine Resonanz bei $\delta = 28.6 \text{ ppm}$ detektiert werden und liegt somit in dem zu erwartenden Bereich eines anionischen B_2N_2 -Komplexes.^[48] Mittels Röntgenstrukturanalyse gelang es die Festkörperstruktur des Produkts aufzuklären, wobei nicht das erwartete Produkt der Stickstoffaktivierung nachgewiesen wurde. Anstelle dessen erfolgte durch die Reduktion eine intramolekulare B–B-Bindungsknüpfung mit Überreduktion zu dem CAAC^{Me} -stabilisierten Dianion **54^M** ($M = \text{K, Li}$) (Schema 35, rechts). Da dieses Diboret das erste seiner Art mit Bor in der Oxidationsstufe +1 repräsentiert, wurde sich mit diesem weitergehend unter Kapitel **2.3** befasst.

Die Aktivierung und Verkettung von Distickstoff durch Borylene konnte experimentell genauer untersucht und der Reaktionsmechanismus mittels quantenchemischer Berechnungen aufgeklärt werden. Es zeigte sich, dass sowohl die dianionische dimere Spezies **39-Dur^{Li}** als auch das biradikalische Bisborylhydrazin **39-Dur^H** starke Reduktionsmittel darstellen, wobei letzteres auch Elektrophile wie Methylierungsreagenzien reduziert und die monoradikalischen Kationen **41^A** erhalten wurden. Durch die Wahl des CAAC^{Me} -stabilisierten bisborylierten Durols als Borylen-Vorstufe gelang ebenfalls die Aktivierung von N_2 unter reduktiven Bedingungen zu einer oligomeren Spezies.

2.3 Synthese eines gespannten 1,2-Diboret-diradikals

Das Konzept der gespannten 1,2- und 1,3-Diborete, welches C_2B_2 -Vierringe mit benachbarten oder gegenüberliegenden Boratomen sind, wurde bereits seit 1985 durch die Arbeitsgruppe um Siebert vorgestellt.^[175] Zunächst wurde 1,2-Di-*tert*-butylacetylen durch die Umsetzung mit Tetrachlordiboran(4) in 1,2-Position bisboryliert und das korrespondierende (*Z*)-Olefin erhalten. In einer Salzeliminierung wurde an beiden Boratomen jeweils ein Chloratom durch eine Dimethylaminogruppe substituiert und durch die anschließende Reduktion mit zwei Äquivalenten Kalium das 1,3-Dihydro-1,3-diboret erhalten. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung von sowohl sterisch anspruchslosen als auch anspruchsvollen organischen Substituenten ausschließlich die thermodynamisch stabileren Derivate des 1,3-Dihydro-1,3-diborets erhalten werden können.^[176] Erst elektronenschiebende und zugleich sterisch anspruchsvolle Substituenten an den Boratomen wie das Diisopropylamin führten zu der erfolgreichen Isolierung des 1,2-Bis(diisopropylamino)-1,2-dihydro-1,2-diborets, welches durch die Reduktion des (*Z*)-1,2-bisborylierten Ethens dargestellt wurde und unter erhöhter Temperatur zu dem 1,3-Isomer umlagert (Abbildung 41, links).

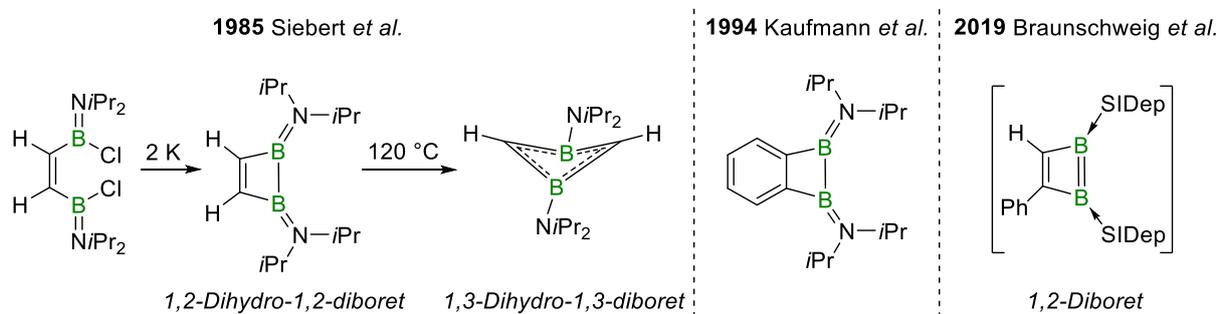


Abbildung 41. Links: Synthese des ersten 1,2-Dihydro-1,2-diborets und dessen Umlagerung zu dem 1,3-Isomer; **Mitte:** Das erste thermodynamisch stabile benzanellierte 1,2-Dihydro-1,2-diboret; **Rechts:** Intermediäres 4π -antiaromatisches 1,2-Diboret.

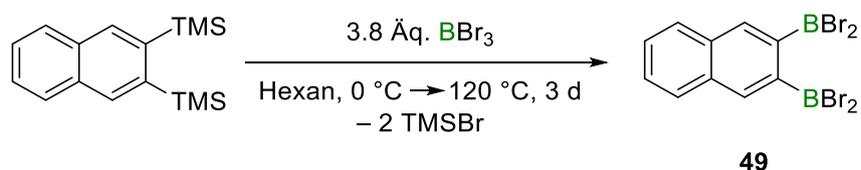
Diese Umlagerung konnte durch Kaufmann und Mitarbeiter unterbunden werden, indem sie das 1,2-benzanellierte Derivat darstellten (Abbildung 41, mittig).^[177] Dieses kann beispielsweise $[2+2]$ -Cycloadditionen mit einem elektronenarmen Alkin unter Palladium-Katalyse eingehen. Zudem gelang es der Gruppe um Braunschweig, ein thermodynamisch stabiles 1,2-Dihydro-1,2-diboret durch die $[2+2]$ -Cycloaddition eines cyclischen Diborens mit Trimethylsilylacetylen darzustellen.^[178] Versuche ein 4π -antiaromatisches 1,2-Diboret durch die $[2+2]$ -Cycloaddition von $(\text{SIDep})_2\text{Diborin}$ mit verschiedenen Aziden zu synthetisieren

(Abbildung 41, rechts), führten hingegen zu der Isomerisierung zu dem 1,3-Diboret, welches im Anschluss in einer intramolekularen C–H- oder C–N-Aktivierung an einem der NHC-Substituenten reagiert.^[179]

Genau wie bei gespannten cyclischen Olefinen,^[180,181] sollten die gespannten C₂B₂-Vierringe eine deutlich erhöhte Reaktivität aufweisen. Während die Boratome in den Verbindungen von Siebert und Kaufmann in der Oxidationsstufe +2 vorliegen, soll in dieser Arbeit die Synthese eines 1,2-Diborets mit Bor in der Oxidationsstufe +1 unter Einsatz der entsprechenden Lewis Basen-stabilisierten Dibromboran-Vorstufen untersucht werden.

2.3.1 Darstellung von Lewis-Basen-stabilisierten 2,3-Bis(dibromboryl)naphthalin

Angelehnt an die Synthese des 2,3-Bis(dichlorboryl)benzols,^[60] wurde zunächst das literaturbekannte 2,3-Bis(trimethylsilyl)naphthalin dargestellt.^[182] In Kooperation mit Maximilian Dietz erfolgte anschließend die Bisborylierung des Naphthalins, sodass die Verbindung **49** Bestandteil beider Dissertation ist. 2,3-Bis(trimethylsilyl)naphthalin wurde bei 0 °C mit einem Überschuss an BBr₃ umgesetzt, wobei zunächst bei Erwärmen auf Raumtemperatur die einfache Borylierung stattfand. Erst durch erhöhte Reaktionstemperaturen und gleichzeitig vermindertem Druck, welcher das Bromtrimethylsilan Nebenprodukt aufgrund des geringen Siedepunkts^[183] aus dem Reaktionsgemisch entfernte, erfolgte über drei Tage hinweg die zweite Borylierung (Schema 36). Durch Arbeiten von der Gruppe um Wagner wurde gezeigt, dass bei der Umsetzung von 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol mit Bortribromid bereits bei Raumtemperatur die Dimerisierung zu 9,10-Dibora-9,10-dihydro-9,10-dibromoanthracen stattfindet.^[184] Diese Dimerisierung trat bei der Synthese von **49** in Form des 6,13-Dibromo-6,13-dihydro-6,13-diborapentacen nur als Nebenprodukt mit einer Ausbeute von 4% auf.



Schema 36. Synthese des 2,3-Bis(dibromboryl)naphthalin (**49**) über einen Silicium-Bor-Austausch.

Somit war es möglich, in 2,3-Position des Naphthalins zweifach mit BBr₃ zu borylieren, was laut Kaufmann im Falle des Benzolderivats nicht in 1,2-Position möglich ist, da die zweite

Borylierung an einer desaktivierten Position des Benzols erfolgen würde.^[60] Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **49** wird ein Singulett bei $\delta = 57.5$ ppm detektiert, welches im typischen Bereich für Aryl(dihalogen)borane liegt.^[48] Das Produkt **49** kann in einer Ausbeute von 77% als farbloser Feststoff isoliert werden. Zudem konnte die Verbindung mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Abbildung 42). Beide B–C-Bindungen liegen mit $1.546(6)$ Å für B1–C2 bzw. $1.526(6)$ Å für B2–C3 im Bereich einer Einfachbindung.^[48] Die Boratome sind mit einer Winkelsumme von $\Sigma(\angle\text{B1}) = 357.9^\circ$ bzw. $\Sigma(\angle\text{B2}) = 360.0^\circ$ trigonal planar koordiniert.

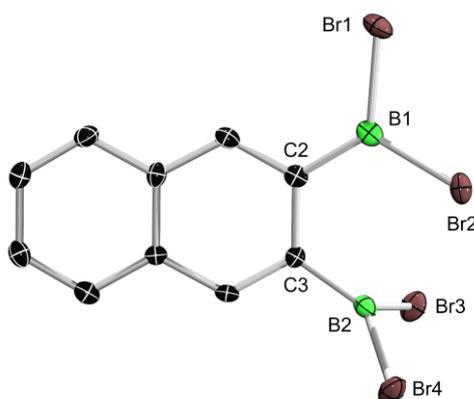
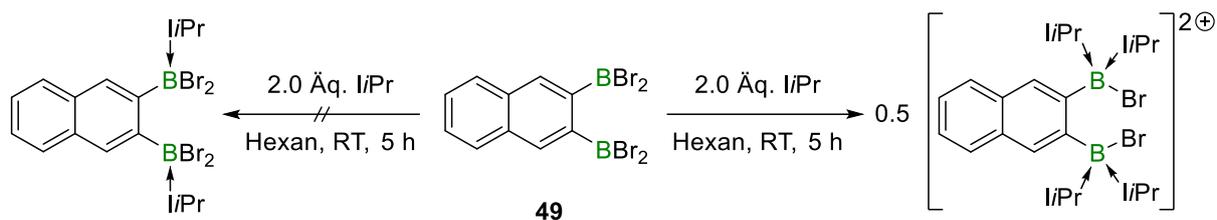


Abbildung 42. Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **20**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind alle Wasserstoffatome ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C2 $1.546(6)$, C2–C3 $1.447(5)$, C3–B2 $1.526(6)$, $\Sigma(\angle\text{B1}) = 357.9$, $\Sigma(\angle\text{B2}) = 360.0$.

Ein Diboret mit beiden Boratomen in der Oxidationsstufe +1 erfordert die Stabilisierung des niedervalenten Boratoms durch eine Lewis-Base, welche das vakante p-Orbital an den Borzentren durch σ -Donation stabilisiert und gleichzeitig eine ausreichend starke π -Akzeptorfähigkeit aufweist, um so die erhöhte Elektronendichte am Bor zu delokalisieren. Es wurde versucht, sowohl *N*-heterocyclische Carbene als auch CAACs mit dem bisborylierten Naphthalin **20** umzusetzen (Schema 37). Als NHC wurde hierbei *i*Pr (1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden) gewählt, welches durch die *Isopropyl*gruppen ausreichend sterische Abschirmung bieten sollte, während die Boratome gleichzeitig weiter für Folgeaktivitäten zugänglich bleiben. Bei der Synthese wurde sich an der gängigen Vorschrift orientiert und das Bisboran **20** bei 0°C mit genau 2.0 Äquivalenten freiem NHC umgesetzt.^[185] Da direkt bei Zutropfen des NHCs ein farbloser Feststoff aus der Reaktionslösung ausfiel, wurde von einer erfolgreichen Synthese des doppelten Addukts ausgegangen (Schema 37, links).



Schema 37. Versuchte Darstellung des zweifach NHC-stabilisierten 2,3-Bis(dibromoboryl)naphthalin (**49**); **Links:** Erwartetes (I*Pr*)Bisaddukt; **Rechts:** Tatsächlich entstandenes Bisboroniumdikation, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind das Bromid und das sp^2 - sp^3 -Boryl(borato)naphthalin nicht dargestellt.

Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte die Festkörperstruktur des Produkts aufgeklärt werden. Diese zeigt jedoch, dass die geplante einfache Adduktbildung je Boratom nicht stattgefunden hat (Abbildung 43). Es zeigt sich, dass trotz der Verwendung von genau zwei Äquivalenten I*Pr* nicht wie gewünscht das Bisaddukt gebildet wurde, sondern an beiden Borzentren je zwei Äquivalente Lewis-Base koordinieren und jeweils ein Bromid verdrängen. Somit wurde ein Bisboroniumdikation erhalten, welches als Gegenion einerseits Bromid und andererseits ein anionisches bromverbrücktes sp^2 - sp^3 -Boryl(borato)naphthalin aufweist (Schema 37, rechts).

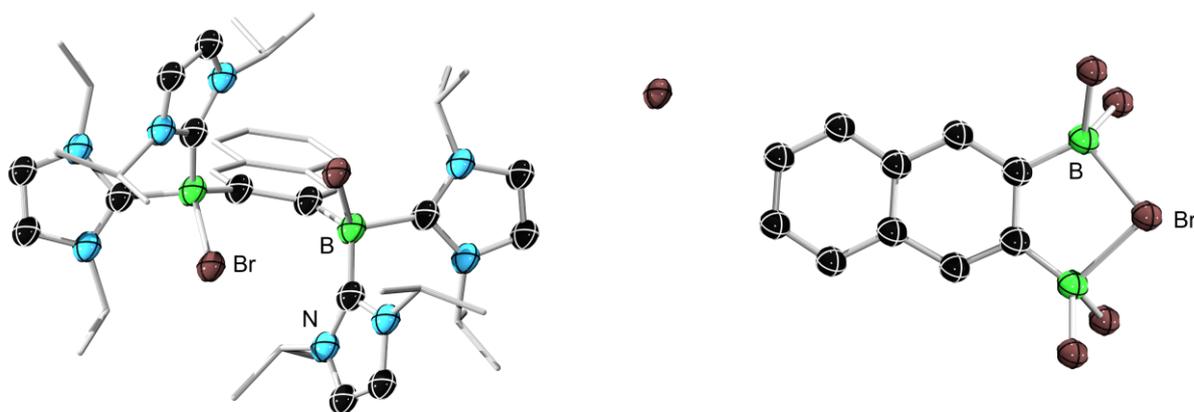


Abbildung 43. Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur des I*Pr*-stabilisierten Bisboroniumdikations. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome und die Ellipsoide ausgewählter Kohlenstoffatome des Dikations nicht abgebildet. Zudem wurde das bromverbrückte sp^2 - sp^3 -Bisborylnaphthalin-Anion (rechts) außerhalb der Einheitszelle dargestellt. Die Qualität der erhaltenen Festkörperstrukturdaten ist für eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel nicht ausreichend.

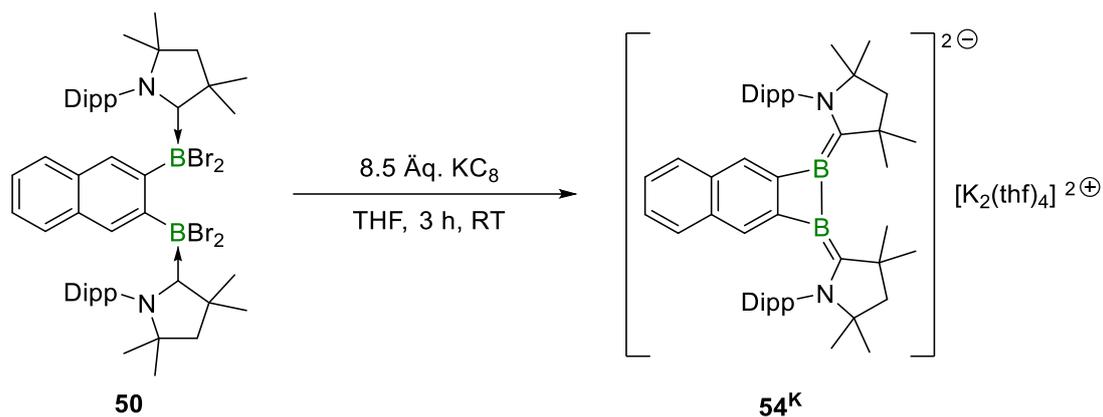
Im Gegensatz dazu gelang die Darstellung des zweifach I*Pr*-stabilisierten 1,2-Bis(dichloroboryl)benzols durch Arbeiten in der Arbeitsgruppe. Auch in diesem Fall wurden genau zwei Äquivalente an NHC verwendet. Anzunehmen ist, dass aufgrund des schlechteren

Orbitalüberlapps zwischen Bor und Brom im Vergleich zu Bor und Chlor die π -Azidität der Boratome erhöht wird, sodass die Anlagerung weiterer Moleküle Lewis-Base bevorzugt stattfindet. Da die darauffolgenden Versuche zur Darstellung des CAAC^{Me}-Bisaddukt erfolgreich waren, wurde die Synthese eines zweifach NHC-stabilisierten bisborylierten Naphthalins nicht weiterverfolgt.

Auch die Synthese von 2,3-[(CAAC^{Me})BBR₂]₂-Naphthalin (**50**) erfolgte nach gängiger Vorschrift.^[102] Nach Aufarbeitung konnte **50** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 86% erhalten werden, welcher in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Diethylether oder Toluol nicht löslich war oder in chlorierten Lösungsmitteln zu Zersetzung neigte. Somit war es nicht möglich, **50** mittels Röntgenstrukturanalyse oder NMR-Spektroskopie in Lösung zu charakterisieren. Mittels hochauflösender Massenspektroskopie konnte ein Signal für Verbindung **50** unter Abstraktion eines Bromids detektiert werden. Dies wurde bereits für das bisborylierte Naphthalin **49** beobachtet, sodass von der erfolgreichen Synthese ausgegangen wurde und der Feststoff mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde. Hierbei konnte eine breite Resonanz im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = -0.9$ ppm detektiert werden, welche mit den Signalen literaturbekannter (CAAC)Aryl(dihalogen)borane übereinstimmt.^[48] Da im ¹⁵N-NMR-Spektrum zwei Resonanzen bei $\delta = -133.1$ und -166.3 ppm detektiert wurden, kann von zwei verschiedenen Isomeren von **50** ausgegangen werden, wobei diese auf die unterschiedliche Ausrichtung der Dipp-Substituenten der CAACs aufgrund der eingeschränkten Rotation um die Bor–Carbenkohlenstoffatom-Bindung zurückzuführen sind. Eine Zuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Resonanzen war aufgrund der starken Verbreiterung der Signale nicht möglich.

2.3.2 Schrittweise Reduktion des 2,3-[(CAAC^{Me})BBR₂]₂ Naphthalins **50**

Wie bereits unter Kapitel 2.2.3 erläutert, gelang es nicht, eine Borylen-vermittelte Aktivierung von Distickstoff durch Reduktion des Bisaddukts **50** unter Stickstoffatmosphäre zu erzielen. Um **50** dennoch auf die Bildung eines transienten Borylens durch Reduktion zu untersuchen, wurde die Verbindung mit einem Überschuss an Reduktionsmittel umgesetzt (Schema 38). Hierbei war es das Ziel, eine intramolekulare C–H-Aktivierung als indirekte Nachweisreaktion für die *in situ* Bildung eines Borylens durchzuführen.

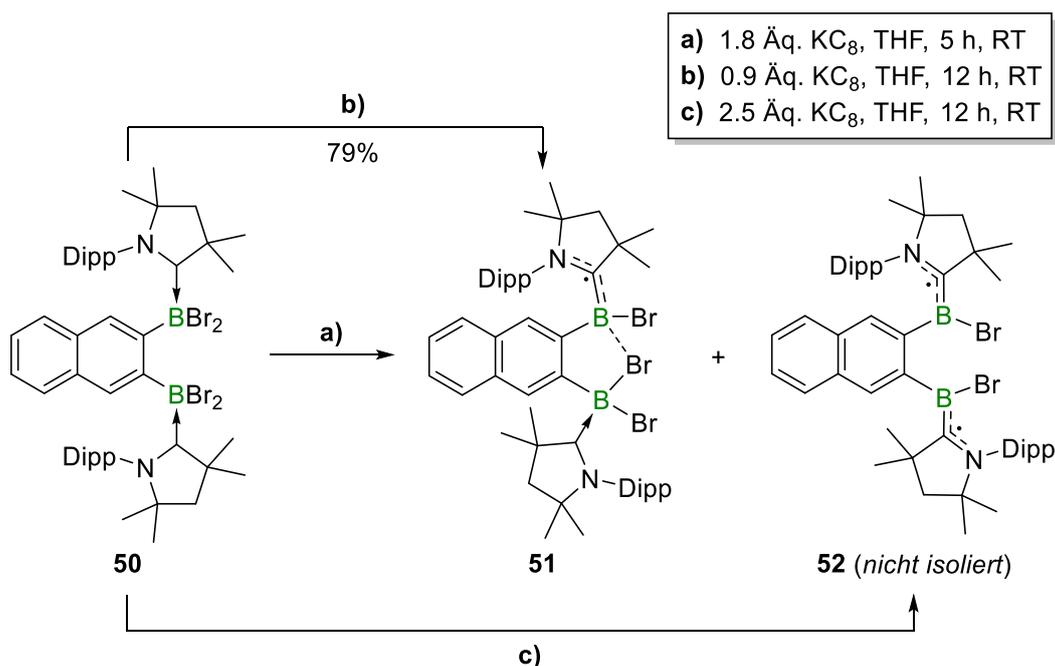


Schema 38. Umsetzung von **50** mit einem Überschuss an Reduktionsmittel zu dem Dianion **54^K**.

Anstelle eines farblosen Reaktionsgemisches, wie es bei einer C–H-Aktivierung der Fall wäre, konnte innerhalb von fünf Minuten ein Farbumschlag von Farblos zu Dunkelrot beobachtet werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wurde eine breite Resonanz bei $\delta = 28.6$ ppm detektiert, welche somit nicht für ein Alkyl-substituiertes Boran aus der C–H-Aktivierung sprach. Mittels Röntgenstrukturanalyse gelang es, die Struktur im Festkörper aufzuklären und die Bildung des Dianions **54^K** unter Ausbildung einer Bor–Bor-Einfachbindung nachzuweisen. Die B–B-Bindungsknüpfung ist in diesem Fall eine unerwartete Reaktion, welche aufgrund der Verwendung von CAAC^{Me} als Lewis-Base ausgeschlossen wurde. Aufgrund des stark π -aciden Charakters des CAACs werden Arylborylradikale und auch *in situ* erzeugte Borylene sehr gut stabilisiert und die Elektronendichte wird entlang der Bor–CAAC-Bindung delokalisiert, sodass es nur in wenigen Ausnahmefällen zu der Knüpfung von B–B-Bindungen kommt.^[124,186] Dies könnte im Falle von **54^M** auf die räumliche Nähe der Boratome zurückzuführen sein. Anzunehmen ist, dass die Boratome einen geringeren räumlichen Abstand aufzeigen als der Abstand zwischen den Boratomen und dem jeweiligen *Isopropyl*-Rest des CAAC^{Me} , sodass keine intramolekulare C–H-Aktivierung erfolgt, welche zusätzlich durch die sterische Abstoßung der CAAC^{Me} -Liganden unterbunden wird. Um den Reaktionsmechanismus der Bildung von **54^K** zu untersuchen, wurde anschließend das Bisaddukt **50** schrittweise reduziert, sodass die Diskussion der Charakterisierung des Dianions **54^K** unter Kapitel 2.3.2.3 erfolgt.

2.3.2.1 Synthese des Monoborylradikals **51** und des Bisborylbiradikals **52**

Die Synthese von $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{B}(\text{Aryl})\text{Br}$ -Borylradikalen erfolgt in der Literatur durch die Reduktion des korrespondierenden zweifach halogenierten Boranaddukt mit einem leichten Überschuss an Reduktionsmittel.^[48] Aufgrund dessen wurde **50** zunächst mit 1.8 Äquivalenten KC_8 umgesetzt, wobei Tetrahydrofuran aufgrund der schlechten Löslichkeit des Bisaddukts **50** als Lösungsmittel gewählt wurde (Schema 39, a). Innerhalb einer Minute erfolgte ein Farbumschlag von Farblos zu Orange, wobei das Reaktionsgemisch für fünf Stunden gerührt wurde, um einen vollständigen Umsatz des Bisaddukts **50** zu gewährleisten. Die orange Farbe ist charakteristisch für CAAC^{Me} -stabilisierte Arylborylradikale^[48] und da im ^{11}B -NMR-Spektrum keine Resonanz für eine diamagnetische Verbindung detektiert wurde, wurde von einer erfolgreichen Synthese ausgegangen. Die Röntgenstrukturanalyse von geeigneten Einkristallen ergab jedoch, dass es sich bei den isolierten Kristallen um ein Gemisch aus dem gewünschten Monoradikal **51** und dem bereits zweifach reduzierten Biradikal **52** handelte.



Schema 39. Reduktion von **50** mit a) einem geringen Überschuss an KC_8 zu dem Gemisch aus Monoradikal **51** und Biradikal **52**, b) einem geringen Unterschuss an KC_8 zu **51** und c) einem Überschuss an KC_8 zu **52**.

Somit zeigt sich, dass es während der Reaktion zunächst zu einer Einelektronenreduktion an beiden Borzentren kommt und nicht direkt an einem Boratom ein transientes Borylen erzeugt wird. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemischs zeigte, dass die monoradikalische Spezies **51** nur geringfügig schlechter löslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan oder Pentan ist als das symmetrische Bisborylbiradikal **52**. Somit konnten wenige Einkristalle von **51**, das

Biradikal **52** hingegen jedoch nicht aus dem Gemisch isoliert werden. Eine eindeutige Unterscheidung der Verbindungen gelang mittels ESR-Spektroskopie, sodass die Äquivalente an Reduktionsmittel variiert wurden um analysenreine Substanzen zu erhalten.

Die Reaktionszeit wurde bei mehreren Reaktionsansätzen variiert, wobei noch vorhandenes Edukt (**50**) aufgrund der Unlöslichkeit nicht im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert werden konnte. Durch eine verlängerte Reaktionszeit wurden keine diamagnetischen Verunreinigungen im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert, sodass die Vollständigkeit der Reduktion somit gewährleistet werden sollte. Aufgrund dessen wurde das Bisaddukt **50** mit einem geringen Unterschuss an Reduktionsmittel umgesetzt und das Gemisch für zwölf Stunden gerührt (Schema 39, **b**), sodass **51** nach Aufarbeitung als bräunlicher Feststoff in einer Ausbeute von 79% isoliert wurde.

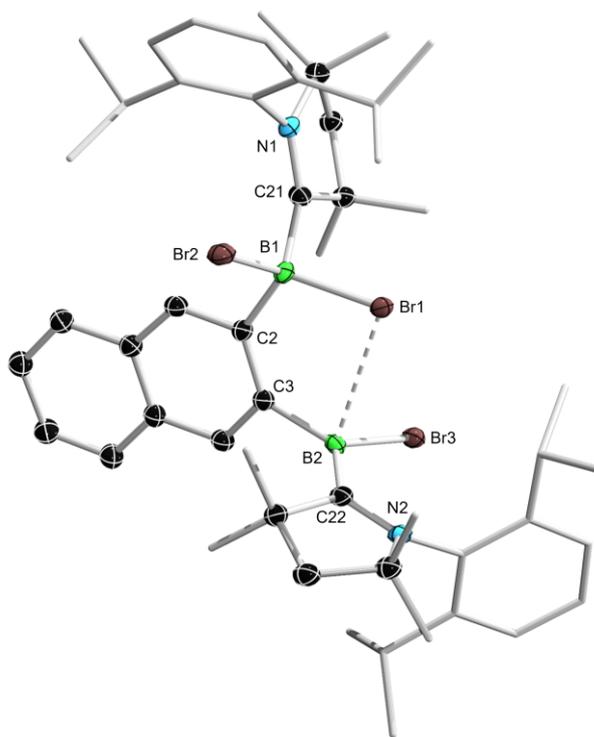


Abbildung 44. Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **51**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der sekundären Methylreste sowie des Dipp-Rests und alle Wasserstoffatome ausgeblendet. Aufgrund einer Fehlordnung des gesamten Moleküls durch eine 180° -Rotation um die C_2 -Längsachse des Naphthalins können die Bindungsparameter nicht diskutiert werden.

Die Festkörperstruktur des Monoradikals **51** weist eine Fehlordnung des ganzen Moleküls durch eine 180° -Rotation um die C_2 -Längsachse des Naphthalins auf (Abbildung 44). Die Bindungsparameter können somit nicht diskutiert werden, jedoch kann die Konnektivität des Moleküls eindeutig bewiesen werden. Aufgrund der räumlichen Nähe vom Br1 des

(CAAC^{Me})BBr₂-Fragments zu B2 kann eine Donation von Br1 zum sp²-hybridisierten Boratom B2 vermutet werden. Das ESR-Spektrum des Borylradikals **51** zeigt in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur ein breites Vierliniensignal mit einem g_{iso} -Wert von 2.0074 (Abbildung 45, links). Aufgrund der großen Hyperfeinkopplungskonstante des Broms von $A(^{79,81}\text{Br}) = 68 \text{ MHz}$ können keine weiteren Parameter für Bor oder Stickstoff ermittelt werden. Somit ist ein Großteil der Spindichte auf den Bromatomen lokalisiert, was auf das verbrückende Bromid zurückzuführen sein könnte. Dies spricht nicht nur für eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons entlang des N2–C22–B2–Br3-Fragments, wie es für (CAAC^{Me})Borylradikale typisch ist,^[48] sondern auch für die Delokalisierung auf Br1.

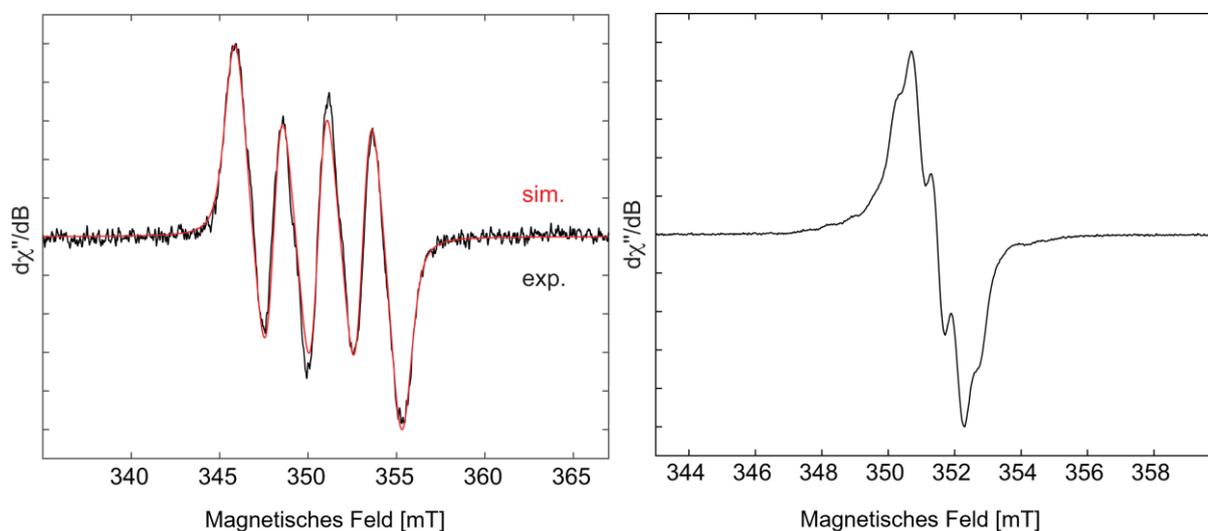


Abbildung 45. X-Band ESR-Spektren von **51** (links) und **52** (rechts) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur; **Links:** Simulationsparameter: $g_{\text{iso}} = 2.0074$, $A(^{79,81}\text{Br}) = 68 \text{ MHz}$; **Rechts:** Simulationsparameter: $g_{\text{iso}} = 2.0031$, mittels Computersimulation können die unaufgelösten Hyperfeinkopplungskonstanten auf $A(\text{B}) = 3 \text{ MHz}$, $A(\text{N}) = 18 \text{ MHz}$ und $A(\text{Br}) = 2 \text{ MHz}$ geschätzt werden.

Zudem wurde Verbindung **51** mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie charakterisiert. Das lokale Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 278 \text{ nm}$ spiegelt hierbei die orange Farbe des Monoradikals **51** wider (Abbildung 46, gelbe Linie). Zudem kann eine breite Absorptionsbande im längerwelligen Bereich bis ca. 500 nm detektiert werden, welche auf das Naphthalingerüst zurückzuführen sein könnte.

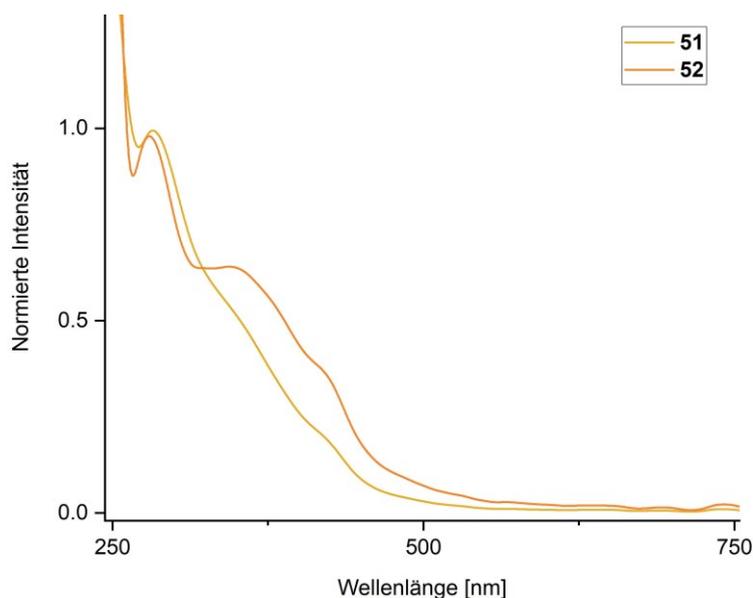


Abbildung 46. Normierte UV/Vis-Absorptionsspektren von **51** (gelb) und **52** (orange) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur, $\lambda_{\max}(\mathbf{51}) = 278 \text{ nm}$, $\lambda_{\max}(\mathbf{52}) = 275 \text{ nm}$.

Für die selektive Synthese von **52** wurden die Äquivalente an Reduktionsmittel variiert, wobei bereits bei drei Äquivalenten eine zweite ESR-aktive Spezies detektiert wurde. Am erfolgversprechendsten erwies sich die Reduktion von **50** mit 2.5 Äquivalenten KC_8 (Schema 39, c), wobei auch hier noch Spuren an paramagnetischen Verunreinigungen im ESR-Spektrum beobachtet werden konnten, welche jedoch auch durch Zersetzung in Lösung auftreten können. Das Biradikal **52** konnte im Gegensatz zu **51** hingegen lediglich durch Kristallisation in geringer Ausbeute erhalten werden, welche allerdings eine vollständige Charakterisierung erlaubte. Das Biradikal **52** wurde mittels X-Band ESR-Spektroskopie in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur analysiert (Abbildung 45, rechts). Das Spektrum zeigt ein sehr breites Signal, welches sich um einen g_{iso} -Wert von 2.0074 zentriert. Aufgrund der starken Verbreiterung kann keine Hyperfeinaufspaltung erkannt werden und somit keine genauen Kopplungskonstanten bestimmt werden. Mittels Computersimulation konnten diese jedoch auf $A(\text{B}) = 3 \text{ MHz}$, $A(\text{N}) = 18 \text{ MHz}$ und $A(\text{Br}) = 2 \text{ MHz}$ geschätzt werden. Somit ist die Spindichte in diesem System nicht zu einem Großteil auf den Bromatomen lokalisiert, wie es für **51** der Fall ist, sondern es kommt zu einer Delokalisierung der Elektronendichte jeweils über das CAAC, das Boratom und auch das Bromatom. Röntgenkristallographische Untersuchungen geeigneter Einkristalle bestätigen die Struktur von **52** im Festkörper (Abbildung 47).

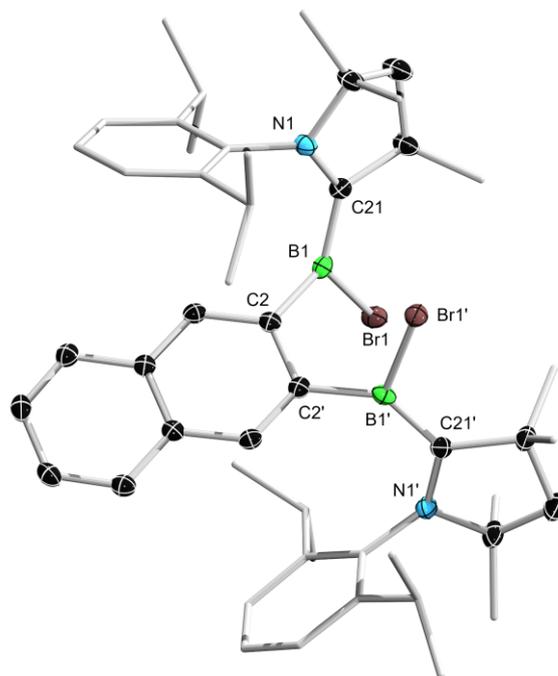


Abbildung 47. Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **52**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der sekundären Methylreste sowie des Dipp-Rests und alle Wasserstoffatome ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C21 1.377(2), C21–B1 1.506(3), B1–C2 1.569(2), C2–C2' 1.457(2), $\Sigma(\angle B1) = 360.0$.

Mit einer B1–C21-Bindungslänge von 1.506(3) Å liegt die Bindung im Bereich zwischen einer Einfach- und Doppelbindung und lässt auf eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in einer π -Rückbindung vom Boratom zu dem Carbenkohlenstoffatom schließen. Beide Boratome weisen eine Winkelsumme von $\Sigma(\angle B) = 360.0^\circ$ auf und sind trigonal planar koordiniert. Auch **52** wurde mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie charakterisiert (Abbildung 46, orange Linie). Neben einem zu dem Monoradikal **51** beinahe identischen lokalen Absorptionsmaximum von $\lambda_{\max} = 275$ nm, das die orange Farbe der Verbindung widerspiegelt, zeigt es außerdem eine vergleichbar breite Absorptionsbande bis ca. 500 nm, welche wiederum auf das Naphthalinrückgrat zurückgeführt werden kann.

Insgesamt zeigt sich, dass durch die Wahl der Äquivalente an Reduktionsmittel die einfach reduzierte Spezies **51** zugänglich ist und in guten Ausbeuten isoliert werden kann. Anstelle jedoch eine Bor–Bor-Bindung durch die Reduktion von **50** mit mindestens zwei Äquivalenten KC_8 zu knüpfen, wird in diesem Fall das Bisborylbiradikal **52** erhalten. Trotz der räumlichen Nähe der Boratome kann auch im ESR-Spektrum keine Wechselwirkung der zwei ungepaarten Elektronen miteinander festgestellt werden. Quantenchemische Berechnungen durch Dr. Felipe Fantuzzi zeigen, dass das Biradikal **52** in einem Triplett-Grundzustand vorliegt mit einem um

0.2 kcal mol⁻¹ darüberliegenden offenschaligen Singulettzustand (OSS = *open-shell singlet*). Die SOMOs sind größtenteils auf dem jeweiligen Bor-, Carbenkohlenstoff- und Stickstoffatom lokalisiert (Abbildung 48), sodass die Elektronendichte auf B1, C21 und N1 (bzw. B1', C21' und N1') liegt. Mit einem Wiberg-Bindungsindex von 1.23 und einer Mayer-Bindungsordnung von 1.21 ergibt sich somit ein partieller Doppelbindungscharakter für die B1–C21-Bindung (bzw. B1'–C21'-Bindung), wie dies experimentell mittels Röntgenstrukturanalyse für **52** bestimmt wurde und in Übereinstimmung mit literaturbekannten CAAC-stabilisierten Borylradikalen ist.^[70]

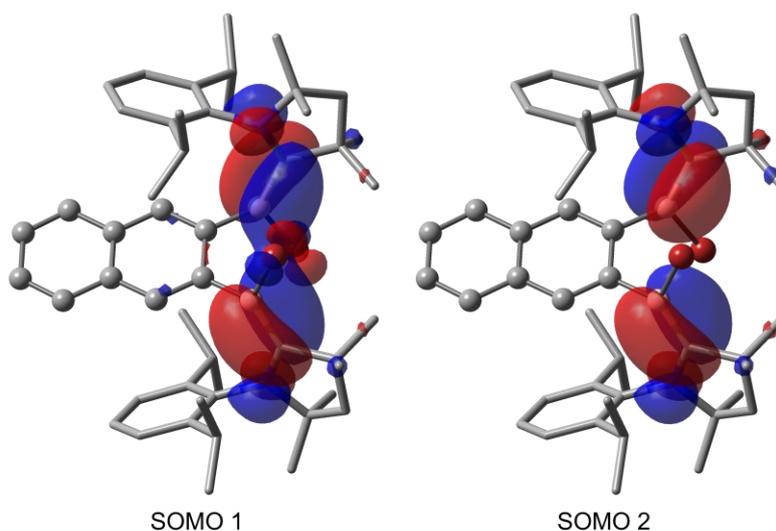
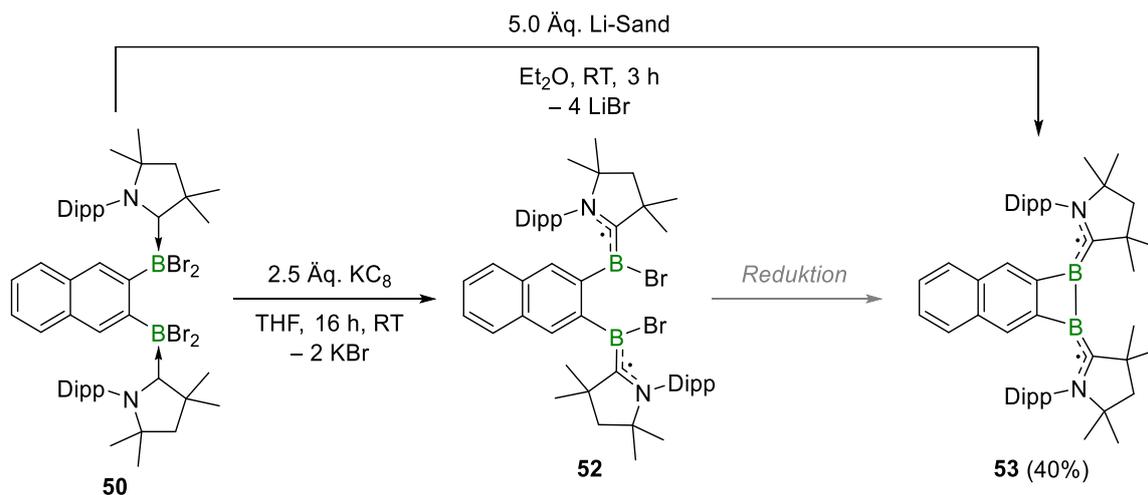


Abbildung 48. Grenzorbitale des Bisborylradikals **52** auf UM06-2X/6-311+G(d,p)//UM06-2X/6-31+G(d,p)-Niveau.

2.3.2.2 Synthese des 2,3-[(CAAC^{Me})B]₂ Naphthalin-Diboret-diradikals **53**

Eine etablierte Syntheseroute von Borylenen ist im ersten Schritt die Synthese und Isolierung von Aryl(halogen)borylradikalen mittels Einelektronenreduktion und in einem weiteren Schritt die zweite Einelektronenreduktion.^[106] Durch die Isolierung der Zwischenstufe kann die entsprechende Zielverbindung selektiver dargestellt werden, da die Reduktion ausgehend von dem Boranaddukt mit einem Überschuss an Reduktionsmittel erfolgt und mehr Nebenprodukte zu erwarten sind. Da das Bisborylradikal **52** jedoch nicht ohne Nebenprodukte und nur in einer geringen Ausbeute durch Kristallisation erhalten wurde, wurde die Darstellung eines 1,2-Diborets auf direktem Weg ausgehend von dem Bisaddukt **50** angestrebt (Schema 40).



Schema 40. Direkte Synthese des CAAC^{Me}-stabilisierten 1,2-Diborets **53** ausgehend von dem Addukt **50**.

Es wurden die Reaktionsparameter wie das Lösungsmittel, das Reduktionsmittel sowie die Äquivalente an Reduktionsmittel variiert (Tabelle 7). Erste Versuche zeigten, dass eine hohe Konzentration an Reaktanden notwendig ist, da bei einer zu hohen Verdünnung keine Reaktion stattfand. Wie bei der Darstellung der Radikale **51** und **52** wurden aufgrund der schlechten Löslichkeit von **50** in Benzol oder Toluol polare Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran und Diethylether gewählt. Wurde Kaliumgraphit als Reduktionsmittel verwendet, so wurden in Diethylether oder Tetrahydrofuran lediglich die Borylradikale **51** und **52** dargestellt, wobei dies an der orangen Farbe in Lösung und der fehlenden Resonanzen im ¹¹B-NMR-Spektrum festgemacht wurde, oder es erfolgte eine Überreduktion zu dem Dianion **54^K**, welches eine rote Farbe in Lösung aufweist und ein breites Singulett im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = 23.8$ ppm zeigt.

Tabelle 7. Überblick über die verschiedenen Reaktionsbedingungen zur Darstellung des neutralen 1,2-Diborets **53** mittels Reduktion des Bisaddukts **50** (h = Stunde(n), min = Minute(n)).

Reduktionsmittel	Äq.	LM	Zeit	Farbe	Produkt
KC ₈	5.0	THF	1 h	Braun/Rot	54^K
	2.6 – 4.9	THF	4 h	Grün, dann Orange	52
		Et ₂ O	4 h	Orange	52
Na/NaCl	5.1	THF	10 min	Grün, dann Braun	Zersetzung
	5.5	THF	10 min	Dunkelrot	54^{Na}
Li-Sand	4.7	THF	15 min	Grün, dann Braun	Zersetzung
	> 5.2	THF	15 min	Dunkelrot	54^{Li}
		5.0	Et ₂ O	2 h	Grün

Wurde hingegen Natrium/Natriumchlorid verwendet, so konnte innerhalb von fünf Minuten ein Farbumschlag von Farblos zu Dunkelgrün beobachtet werden. Während der Aufarbeitung nahm das Reaktionsgemisch eine braune Farbe an, sodass von Zersetzung und einer noch unvollständigen Reduktion ausgegangen wurde. Bei der Verwendung von 5.5 Äquivalenten kam es hingegen wie auch mit KC_8 zu einer Überreduktion von **50**.

Die Reduktion mit Lithiumsand ergab sich hingegen als vielversprechend. Wurde die Reduktion von **50** mit 4.7 Äquivalenten Li-Sand in Tetrahydrofuran durchgeführt, so konnte innerhalb von 15 Minuten ein Farbumschlag von Farblos zu Grün beobachtet werden. Die Verbindung zeigte jedoch eine hohe Empfindlichkeit gegenüber vermindertem Druck und auch Abdampfen des Lösungsmittels unter der *Glovebox*-Schutzgasatmosphäre führte zu Zersetzung, wobei ein dunkelbrauner Rückstand erhalten wurde, welcher keine ^{11}B -NMR-Resonanz zeigte. Die Verwendung von genau 5.0 Äquivalenten Li-Sand in Diethylether und Abdampfen des Lösungsmittels unter der *Glovebox*-Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur ermöglichte die Isolierung grüner Einkristalle von **53** in einer Ausbeute von durchschnittlich 41%. Bei Verwendung von zu viel Lösungsmittel für die Extraktion wurde eine geringere Ausbeute erzielt, da das Produkt sich bereits zersetzte während des Abdampfens des Lösungsmittels. Bei einer unvollständigen Reduktion von **50** zu **53** zeigte sich ebenfalls vermehrt Zersetzung, was auf eine Reaktion von **53** mit dem Mono- oder Bisborylbiradikal **51** bzw. **52** zurückzuführen sein könnte. Der Reaktionsfortschritt konnte hierbei nicht ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt werden, da auch **53** keine Resonanz bei Raumtemperatur aufzeigte.

Die Struktur im Festkörper bestätigt die Darstellung des neutralen 1,2-Diborets **53** mit Bor in der Oxidationsstufe +1 (Abbildung 49). Mit einer Bor–Bor-Bindungslänge von 1.701(4) Å liegt die Bindung etwa im Bereich einer Einfachbindung und ist sehr ähnlich zu dem von Braunschweig *et al.* synthetisierten Biradikal **12** (für $(CAAC^{Me})B_2(SPh)_2$: B1–B2 1.713(2) Å), welches aus der Umsetzung des Diboracumulens **9** mit Dichalcogeniden erhalten wurde.^[87] Im Vergleich zu der biradikalischen Vorstufe **52** kommt es zu einer Aufweitung der B1–C21- bzw. B2–C22-Bindung um jeweils ca. 8 pm, sodass von einer gewissen Delokalisierung von Elektronendichte entlang der B1–B2-Bindung ausgegangen werden kann. Wie zu erwarten, handelt es sich bei dem C_2B_2 -Vierring um ein stark gespanntes System, was anhand der C2–B1–C21–N1- bzw. C3–B2–C22–N2-Torsionswinkel von $-28.0(6)^\circ$ bzw. $-16.8(6)^\circ$ verdeutlicht wird. Dennoch liegen beide Boratome mit Winkelsummen von annähernd 360° trigonal planar koordiniert vor.

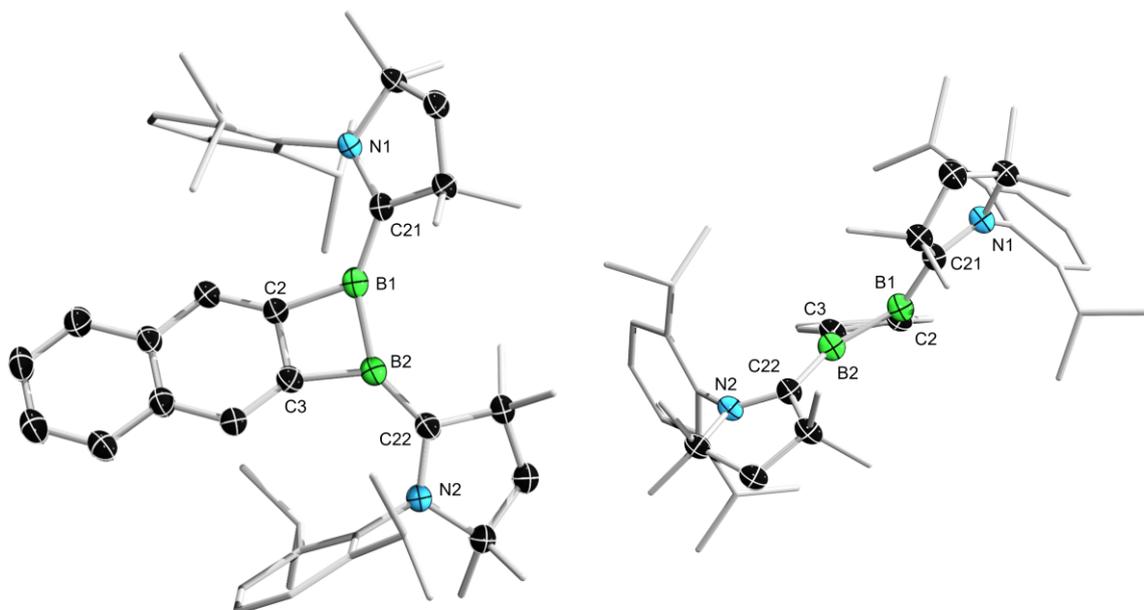


Abbildung 49. Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **53** in der Seiten- (**links**) und Frontansicht (**rechts**). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der sekundären Methylreste sowie des Dipp-Rests und alle Wasserstoffatome ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C21 1.358(4), C21–B1 1.538(5), B1–C2 1.590(7), B1–B2 1.701(4), B2–C3 1.580(7), B2–C22 1.542(5), C22–N2 1.366(4), N1–C1–B1–C21 –28.0(6), C22–B2–C2–N2 –16.8(6), $\Sigma(\angle B1) = 358.12$, $\Sigma(\angle B1) = 353.59$.

Bei Raumtemperatur wurde im ^{11}B -NMR-Spektrum kein Signal für **53** und im ^1H -NMR-Spektrum nur verbreiterte Resonanzen detektiert. Wurde die Probe auf -95 °C gekühlt, konnte im ^1H -NMR-Spektrum eine leichte Aufschärfung der Resonanzen beobachtet werden. Ein sehr breites Signal bei ca. $\delta = 4.53\text{ ppm}$ könnte hierbei den Naphthalinprotonen in 1- und 4-Position zugeordnet werden, da diese durch den Ringstromeffekt der Dipp-Substituenten stark abgeschirmt werden. Aufgrund dessen wurden ESR-spektroskopische Untersuchungen bei variablen Temperaturen in Lösung und auch im Festkörper durchgeführt. Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Abkühlen der Probe in Lösung konnte lediglich ein scharfes Signal detektiert werden, welches für eine monoradikalische Spezies und eine Zersetzung von **53** in Lösung sprechen würde. Bei dem Versuch, UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen mit **53** durchzuführen, bestätigte sich die hohe Empfindlichkeit der Verbindung, da sich die Lösung bei geringer Konzentration innerhalb weniger Sekunden entfärbte. Wurden die ESR-spektroskopischen Messungen im Festkörper durchgeführt, so konnte überlappend mit dem Singulett einer monoradikalischen Verunreinigung ein für ein Biradikal zu erwartendes Signal jedoch sehr geringer Intensität detektiert werden (Abbildung 50). Das zugehörige Halbfeldsignal und die korrespondierende Singulett-Triplett-Separierung konnten nicht

ermittelt werden. Mit Hilfe der Punkt-Dipol-Näherung wurde der Abstand der ungepaarten Spins auf 4.33 Å geschätzt, wobei dies in etwa dem Abstand beider Carbenkohlenstoffatome im Festkörper entspricht (C21–C22 4.265(4) Å).

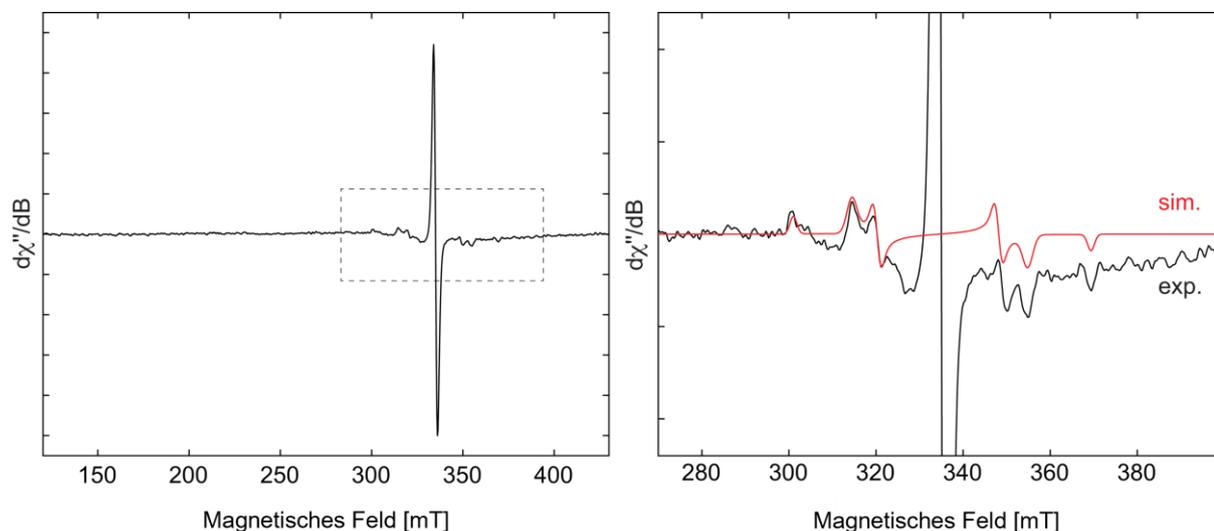


Abbildung 50. X-Band ESR-Spektrum von **53** im Festkörper bei Raumtemperatur, Simulationsparameter: $D = 957$ MHz (0.0319 cm^{-1}), $E = 58$ MHz (0.00195 cm^{-1}); **Links:** Gesamtes Spektrum; **Rechts:** Vergrößerter Ausschnitt von ca. 270 mT bis 400 mT.

Um die elektronische Struktur des Diborets **53** im Detail aufzuklären, wurden quantenchemische Berechnungen von Lukas Meier und Dr. Felipe Fantuzzi auf CASSCF(2,2)/dev2-TZVP-Niveau angestellt. Wird **53** als Diboren in einem geschlossenschaligen Singulett-Grundzustand (CSS = *closed-shell singlet*) betrachtet, so läge eine B–B-Doppelbindung und somit ein 4π antiaromatisches System vor, welches einen diamagnetischen Charakter aufweisen würde. Im Falle eines biradikalischen Diborets mit einer B–B-Einfachbindung und einem jeweils ungepaarten Elektron an den Boratomen, welches in einer π -Rückbindung auf das Carbenkohlenstoffatom delokalisiert wäre, würde es sich um ein 2π -aromatisches System handeln. Die quantenchemischen Berechnungen ergaben einen offenschaligen Singulett-Grundzustand für **53**, wobei der Triplettzustand (TS = *triplet state*) lediglich um $\Delta G_{\text{OSS} \rightarrow \text{TS}} = 0.8$ kcal mol^{-1} höher und darüber der CSS mit $\Delta G_{\text{OSS} \rightarrow \text{CSS}} = 17.0$ kcal mol^{-1} liegt. Die geringe Energiedifferenz zwischen dem OSS und TS erklärt das nur schwache ESR-Signal von **53**, welches zudem ausschließlich bei Messung der Verbindung im Festkörper detektiert wurde.

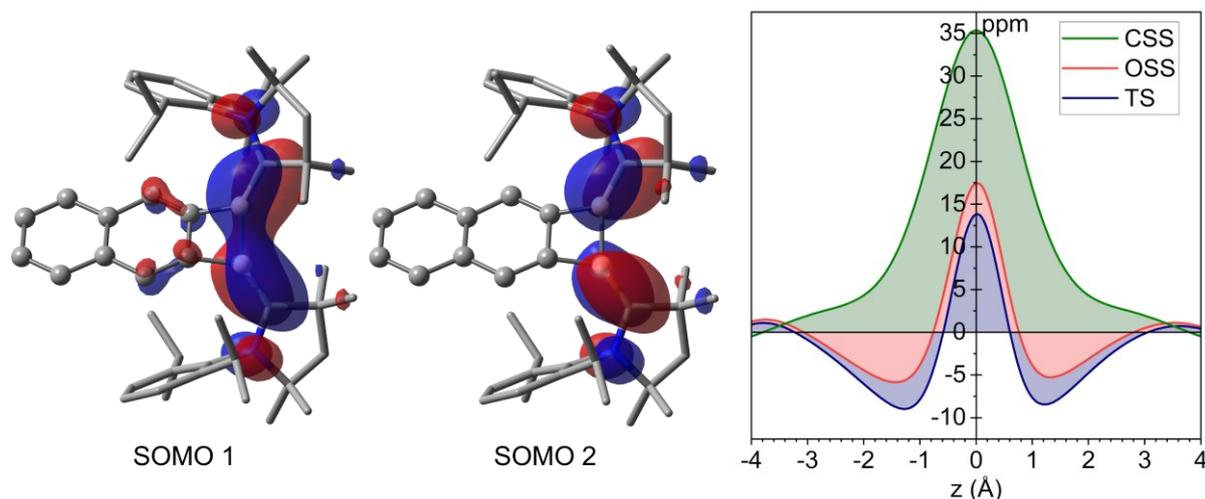
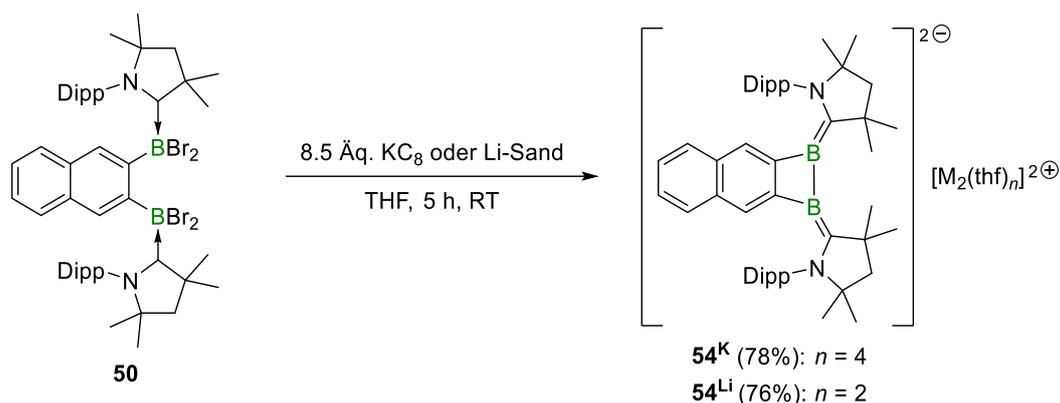


Abbildung 51. Links: Grenzorbitale des Diboretbiradikals **53**, berechnet auf DLPNO-NEVPT2/CASSCF(2,2)/def2-TZVP//UM06-2X/6-31+G(d,p)-Niveau Rechts: NICS_{zz}-Kurven der elektronischen Zustände des 1,2-Diboretbiradikals **53**, berechnet auf UM06-2X/6-311++G(d,p)//UM06-2X/6-31+G(d,p)-Niveau.

Bei Betrachtung der SOMOs zeigt sich im Falle des SOMOs 2 eine Delokalisierung von Elektronendichte entlang der B–C_{CAAC}-Bindungen, wie dies für CAAC-stabilisierte Borylradikale zu erwarten ist,^[70] mit einer Knotenebene zwischen den Boratomen (Abbildung 51, mittig). Das SOMO 1 zeigt zudem, dass Elektronendichte entlang der B–B-Bindung und zudem zu einem geringen Teil entlang des anellierten Systems delokalisiert wird (Abbildung 51, links). Die Berechnungen der *Nucleus Independent Chemical Shifts* (NICS) und die Darstellung der NICS_{zz}-Kurven der drei elektronischen Zustände von **53** zeigen außerdem, dass sowohl dem OSS-Grundzustand als auch dem thermisch angeregte Triplettzustand ein geringer, aber nicht zu vernachlässigender aromatischer Charakter zugewiesen werden kann und bestätigen die Annahme, dass es sich bei dem TS und OSS um 2π-aromatische Systeme handelt (Abbildung 51, rechts). Für **53-OSS** bzw. **53-TS** wurden für den zz-Tensoranteil NICS_{zz}(–1/1), 1 Å unterhalb und oberhalb der Ringebene, die Werte –7.9/–7.6 ppm bzw. –3.8/–3.8 ppm erhalten, welche im Vergleich zu Benzol (NICS_{zz} = –30.4 ppm) deutlich geringer ausfallen. Mit einem offenschaligen Singulett-Grundzustand ergibt sich zudem eine berechnete Bor–Bor-Bindungslänge von 1.711 Å, welche nahezu identisch mit der Bindungslänge im tiefliegenden TS (1.717 Å) ist und im Falle eines CSS um ca. 5 pm kürzer wäre (CSS: B–B 1.663 Å). Auch dies steht im Einklang mit den experimentellen Befunden, die im Festkörper eine B–B-Bindungslänge von 1.701(4) Å ergaben.

2.3.2.3 Synthese der 2,3-[(CAAC^{Me})B]₂Naphthalin-Dianionen **54^M**

Durch die Umsetzung des Bisaddukts **50** mit einem Überschuss an Kaliumgraphit konnte bereits das dianionische Diboret **54^K** nachgewiesen werden. Nach der erfolgreichen Darstellung des neutralen Diborets **53** wurde nun auch die Synthese des Kaliumderivats **54^K** optimiert und zudem das Lithiumderivat **54^{Li}** dargestellt (Schema 41).



Schema 41. Selektive Darstellung der dianionischen Diborete **54^K** und **54^{Li}** durch die Reduktion des Bisaddukts **50** mit einem Überschuss an Reduktionsmittel.

Wie zuvor beschrieben, reichte bereits ein geringer Überschuss an Reduktionsmittel aus, um einen Farbumschlag von Farblos über Braun und Grün zu Dunkelrot zu beobachten. Um eine vollständige Reduktion von **50** zu **54^M** zu gewährleisten, wurde **50** mit 8.5 Äquivalenten an KC_8 oder Lithiumsand in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur umgesetzt. Bereits nach einer Minute konnte ein Farbumschlag von Farblos über Braun zu Dunkelrot beobachtet werden. Die Aufarbeitung erfolgte mittels Kristallisation unter *Glovebox*-Schutzgasatmosphäre, da die Dianionen **54^M** ($M = \text{K, Li}$) eine hohe Empfindlichkeit gegenüber verringertem Druck und geringen Spuren an Feuchtigkeit zeigen. Beide Verbindungen wurden auf diese Weise in guten Ausbeuten isoliert (**54^K** 78%, **54^{Li}** 76%). Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird jeweils ein breites Singulett bei $\delta = 23.8$ ppm für **54^K** bzw. $\delta = 25.5$ ppm für **54^{Li}** detektiert. Auch bei den Dianionen kommt es aufgrund des Ringstromeffekts der zum Naphthalin hingewandten Dipp-Substituenten zu einer charakteristischen Verschiebung der Naphthalin-gebundenen Protonen in 1,4-Position im ^1H -NMR-Spektrum, sodass diese bei $\delta = 4.51$ ppm für **54^K** und bei $\delta = 5.43$ ppm für **54^{Li}** detektiert werden. Für beide Dianionen konnten Einkristalle erhalten werden, welche mittels Röntgenstrukturanalyse die Struktur im Festkörper aufklären (Abbildung 52). Für das Kaliumderivat **54^K** können die Bindungsparameter aufgrund der mangelnden Qualität der Daten nicht diskutiert werden.

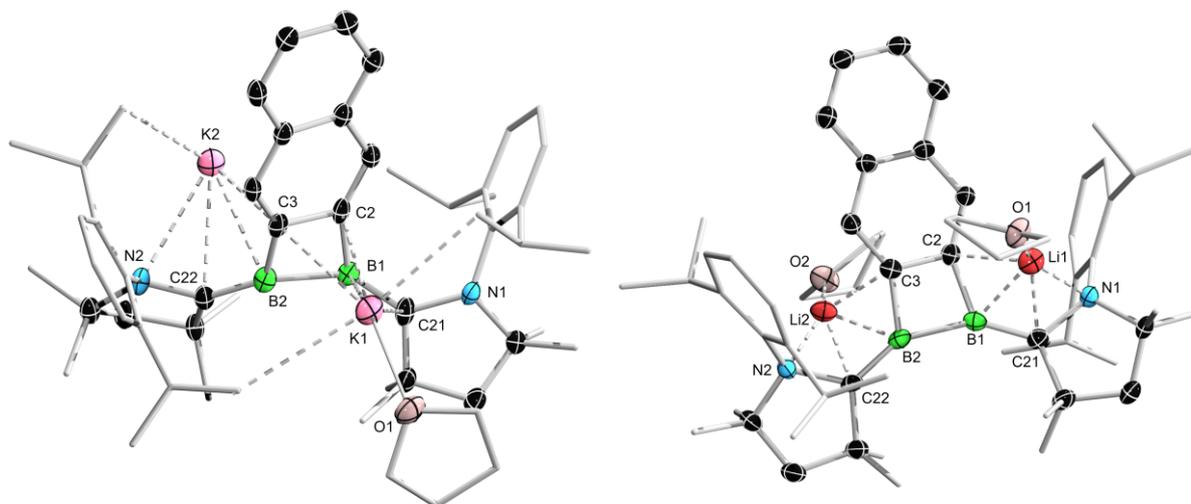
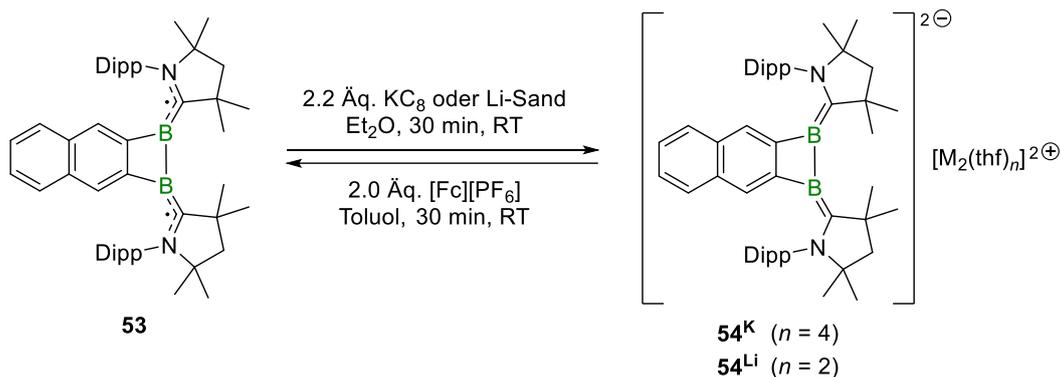


Abbildung 52. Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **54^K** (links) und **54^{Li}** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind alle Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Lösungsmittelmoleküle und der sekundären Methylreste sowie des Dipp-Rests ausgeblendet. Aufgrund mangelnder Qualität der Daten für **54^K** können die Strukturparameter nicht diskutiert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **54^{Li}**: N1–C21 1.503(5), C21–B1 1.473(6), B1–C2 1.611(6), B1–B2 1.772(6), B2–C3 1.609(6), B2–C22 1.468(6), C22–N2 1.501(5), C21–N1–B1–C2 –6.6(6), N2–C22–B2–C3 –4.5(6), $\Sigma(\angle B1) = 358.2$, $\Sigma(\angle B2) = 358.2$.

Durch die zwei zusätzlichen Elektronen im System kommt es zu einer Abstoßung der negativen Ladungen und somit zu einer Aufweitung der Bor–Bor-Bindung um etwa 7 pm im Vergleich zu dem neutralen Diboret **53** (1.701(3) Å). Mit 1.772(6) Å liegt die B1–B2-Bindung nun eindeutig im Bereich einer Einfachbindung. Dahingegen kommt es zu einer Verkürzung des Bor–CAAC-Abstands um 6 pm für C21–B1 (**53**: 1.538(5) Å, **54^{Li}**: 1.473(6) Å) bzw. 7 pm für B2–C22 (**53**: 1.542(5) Å, **54^{Li}**: 1.468(6) Å), sodass die negative Ladung entlang der Bor–Carbenkohlenstoff-Bindung delokalisiert vorliegt. Vergleichbare Strukturparameter wurden auch für das Dianion des CAAC^{Me}-stabilisierten Dihydrodiborens detektiert.^[186] Auch die Ringspannung des Vierrings nimmt in den Systemen merklich ab, sodass sich beide Boratome mit N1–C21–B1–C2- bzw. N2–C22–B2–C3-Torsionswinkeln von –6.6(6)° bzw. –4.5(6)° der Planarität annähern. Die Moleküle werden durch Koordination der beiden Gegenionen stabilisiert, welche wiederum zusätzlich Lösungsmittelmoleküle koordinieren. Genau wie das Diboret **53** zeigte das Dianion bei hohen Verdünnungen Zersetzung in Lösung, sodass kein UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden konnten. Die Dianionen **54^M** sind neben der direkten Reduktion des Bisaddukts **50** auch durch die Reduktion des Diborets **53** mit ca. zwei Äquivalenten Lithiumsand oder Kaliumgraphit zugänglich (Schema 42). Dies konnte mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.



Schema 42. Reversible Reduktion des Diborets **53** zu dem Dianion **54^M**.

Diese Reduktion ist reversibel, sodass durch die Oxidation des Dianions **54^M** mit genau zwei Äquivalenten Ferroceniumhexafluorophosphat selektiv das Diboret **53** zurückgewonnen werden konnte. Dies bietet die Möglichkeit, das Diboret *in situ* annähernd quantitativ durch die Oxidation von **54^M** zu synthetisieren und dieses in Folgereaktionen mit Reagenzien umzusetzen, sodass es nicht erforderlich ist, **53** in eher geringen Ausbeuten zu isolieren. Aufgrund der starken π -Rückbindung des Boratoms auf den CAAC-Substituenten ist zu erwarten, dass die Bor–Bor-Bindung trotz geringerer Ringspannung leicht zu spalten sein könnte.

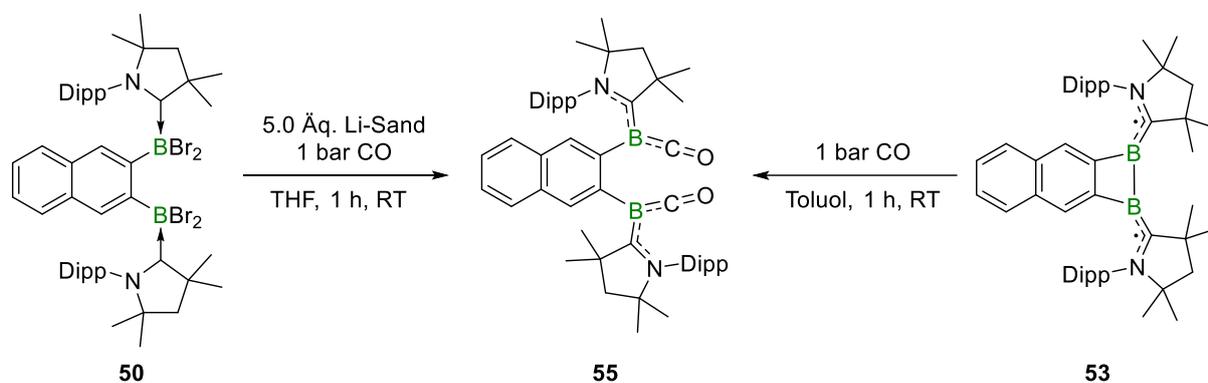
2.3.3 Reaktivität des 1,2-Diboretdiradikals **53**

Der elektronische Grundzustand des Diborets **53** wurde bereits im Kapitel 2.3.2.2 tiefergehend diskutiert und die Ergebnisse mittels quantenchemischer Berechnungen unterstützt. Aufgrund der starken Ringspannung des Systems ist eine hohe Reaktivität zu erwarten, wobei insbesondere die Bor–Bor-Bindung labil gegenüber geeigneten Reagenzien sein sollte. Um zu untersuchen, ob **53** wie ein cyclisches Diboren reagiert oder aber möglicherweise als maskiertes Borylen, wurden initiale Reaktivitätsstudien unternommen und **53** mit Kohlenstoffmonoxid und Phenylazid als Lewis-Basen umgesetzt.

2.3.3.1 Reaktivität von **53** gegenüber Kohlenstoffmonoxid

Während CAAC-stabilisierte Aryl(halogen)borane zumeist keine geeigneten Vorstufen für die B–B-Bindungsknüpfung darstellen, reagieren sie in Gegenwart geeigneter Lewis-Basen oder Übergangsmetalle unter reduktiven Bedingungen zu zweifach Lewis-Basen-stabilisierten Borylenen. Ein hierfür attraktiver und starker Ligand stellt Kohlenstoffmonoxid dar, welcher

möglicherweise unter thermischen oder photolytischen Bedingungen wieder abgespalten werden könnte, um weitere funktionelle Gruppen oder auch andere Lewis-Basen einzuführen. Da die Reduktion des Bisaddukts **50** in Abwesenheit einer Lewis-Base zu der Bildung eines 1,2-Diborets führt, sollte untersucht werden, ob in Anwesenheit von Kohlenstoffmonoxid ein Bisborylen zugänglich ist oder ob die intermolekulare Bor–Bor-Bindungsknüpfung bevorzugt wird. Um diese möglichst zu unterbinden, wurde das Reaktionsgemisch vor dem Austausch der Schutzgasatmosphäre gegen eine Kohlenstoffmonoxidatmosphäre vorgekühlt. Nach erfolgter Zugabe von CO konnte nach etwa zehn Minuten ein Farbumschlag von Farblos über Dunkelbraun zu Dunkelrot beobachtet werden (Schema 43, links). Im ^{11}B -NMR-Spektrum wurde ein Singulett bei $\delta = -9.9$ ppm detektiert. Diese chemische Verschiebung ist ähnlich zu literaturbekannten (CAAC)(CO)-Borylenen.^[106]



Schema 43. Darstellung des Bisborylens **55** ausgehend von dem Bisaddukt **50** (links) oder direkt durch die Umsetzung des 1,2-Diborets **53** mit Kohlenstoffmonoxid (rechts).

Mittels Röntgenstrukturanalyse gelang es die Struktur im Festkörper aufzuklären, wobei die Bildung des (CAAC^{Me})(CO)-Bisborylens **55** bestätigt werden konnte (Abbildung 53). Mit 1.470(3) Å ist die B1–C11-Bindung um ca. 3 pm kürzer als die C21–B1-Bindung (1.500(3) Å). Beide Bindungen liegen im Bereich einer partiellen Doppelbindung und verdeutlichen die Stabilisierung des Borylens durch die π -Rückbindung vom Boratom auf beide Lewis-Basen, wobei die Rückbindung auf das CO somit stärker ist als die Rückbindung der Boratome auf das CAAC^{Me} in dem Dianion **54^M** (C21–B1: 1.473(6) Å). Die starke π -Rückbindung von niedervalentem Bor zum Kohlenstoffmonoxid konnte bereits für das Borylen (CAAC^{Me})(CO)BDur beobachtet werden.^[106] Beide Boratome in **55** weisen mit Winkelsummen von annähernd 360° eine trigonal planare Geometrie auf und sind somit sp²-hybridisiert. Zudem zeigt sich im Festkörper erneut die Orientierung einer der Dipp-Liganden über dem C1-gebundenen aromatischen Proton. Die π -Rückbindung der Boratome zum CO wird außerdem

Spektroskopie eindeutig von 1,4-Naphthalinprotonen, die nicht durch den Dipp-Substituenten beeinflusst werden, unterschieden werden können. Während die aromatischen 1,4-Naphthalinprotonen in *(Z,Z)*-**55** keinerlei Ringstromeffekt erfahren und somit ein Integral von 2 für das Singulett bei $\delta = 7.92$ ppm bestimmt wird, können zwei verschiedene Resonanzen für *(E,Z)*-**55** mit einem Integral von je 1 bei $\delta = 7.69$ und 6.50 ppm detektiert werden. Für *(E,E)*-**55** wiederum wird ein einziges Singulett bei $\delta = 6.19$ ppm mit einem Integral von 2 detektiert, da hierbei beide 1,4-Naphthalinprotonen stark abgeschirmt werden. Somit kann das Isomerenverhältnis in Lösung bestimmt werden, welches 1:2.5:6.5 für *(E,E)*:*(E,Z)*:*(Z,Z)* beträgt. Das Verhältnis konnte nicht durch erhöhte Temperaturen verändert werden.

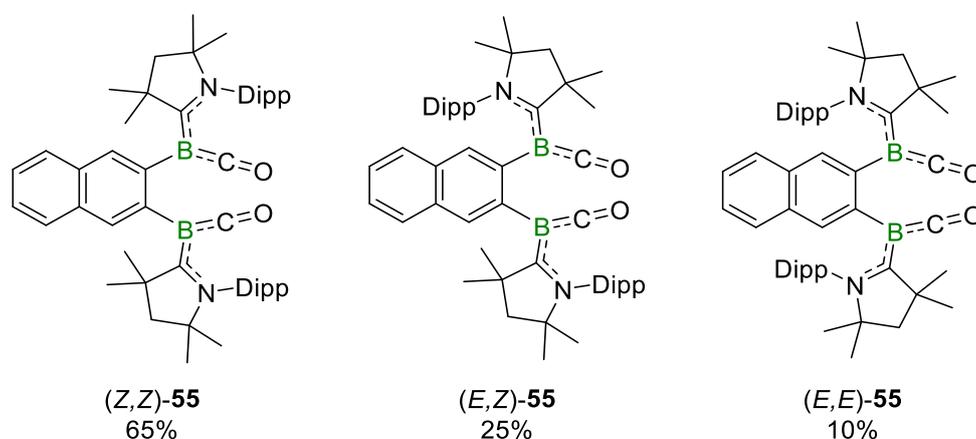


Abbildung 54. Strukturen der drei Rotationsisomere des $(CAAC^{Me})(CO)$ -Bisborylens **55** und deren prozentuales Verhältnis in Lösung, welches mittels 1H -NMR-Spektroskopie bestimmt wurde.

Die Verbindung konnte zudem mittels UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert werden, wobei das lokale Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max} = 386$ nm die rotorange Farbe von **55** widerspiegelt. Um zu überprüfen, ob das Bisborylen nicht nur aus der Reduktion von **50** unter einer CO-Atmosphäre zugänglich ist (Schema 43, links), sondern auch aus dem 1,2-Diboret, wurde zunächst das Diboret-diradikal **53** *in situ* dargestellt und mit Kohlenstoffmonoxid umgesetzt (Schema 43, rechts). Hierbei konnte innerhalb einer Minute ein Farbumschlag von Dunkelgrün zu Rotorange beobachtet werden. Mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie konnte die Bildung des Bisborylens **55** bestätigt werden. Dies belegt die Annahme, dass die hohe Ringspannung des Diborets **53** zu einer hohen Reaktivität führt und die B-B-Bindung bereits durch die Umsetzung mit einer Lewis-Base gespalten werden kann.

Um die Reversibilität der Ringöffnung zu überprüfen, wurde das Bisborylen **55** zudem in Lösung für mehrere Tage bei 80 °C geheizt, wobei keine Farbveränderung beobachtet werden

konnte. Auch im ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektrum konnten keine neuen Resonanzen detektiert werden. Außerdem wurde die Probe mehrere Tage mit einer Quecksilber-Xenon-Dampfampe bestrahlt, wobei auch hier weder eine Veränderung der Resonanzen, noch eine Zersetzung des Bisborylens **55** wahrgenommen wurde. Somit ist die Reaktion unter den untersuchten Bedingungen nicht reversibel und es konnte kein C_2B_2 -Vierring unter Eliminierung von CO ausgebildet werden. Zudem wird auch das Verhältnis der Rotationsisomere weder thermisch noch photolytisch verändert. Somit gelang es, durch die Umsetzungen von **50** mit Kohlenstoffmonoxid zu zeigen, dass das Bisaddukt eine geeignete Vorstufe für die Darstellung von Bisborylenen ist. Zudem gelang es, die Bor–Bor-Bindung des Diborets **53** durch Umsetzung mit CO bei Raumtemperatur zu spalten, sodass auch hierbei das Bisborylen **55** isoliert werden konnte.

2.3.3.2 *Reaktivität von 53 gegenüber Phenylazid*

Aufgrund der vollständigen Spaltung der Bor–Bor-Bindung des Diborets **53** durch die Umsetzung mit Kohlenstoffmonoxid, sollte außerdem untersucht werden, ob es bei Zugabe einer anderen Lewis-Base ebenfalls zu dieser Reaktivität kommt. Diborane(4) mit einer B–B-Einfachbindung reagieren mit einem Azid (RN_3) unterschiedlich in Abhängigkeit der elektronischen und sterischen Eigenschaften des organischen Substituenten R. Unter Freisetzung von Distickstoff fungiert das Azid entweder als Nitren und reagiert über das α -Stickstoffatom indem es in die Bor–Bor-Bindung insertiert oder die Azid-Funktionalität bleibt intakt und die Insertion erfolgt über das γ -Stickstoffatom.^[188,189] Außerdem sind auch Cycloadditionen von Aziden mit Diboranen(4) bekannt, in welchen demzufolge sowohl das α - als auch das γ -Stickstoffatom beteiligt sind.^[190] Die erste anorganische Huisgen-Cycloaddition einer B–B-Mehrfachbindung mit einem Azid gelang der Gruppe um Kinjo im Jahr 2022.^[191] Die regioselektive [2+3]-Cycloaddition des sterisch anspruchsvollen Dipp-substituierten Azids an das 1,2-Diboraallen führt zu der Ausbildung eines thermodynamisch instabilen Diboratriazols, welches zudem bei niedrigen Temperaturen in Lösung zu dem korrespondierenden Azadiboriren umlagert, wobei die Azid-Funktionalität intakt bleibt. Bei der Reaktion des $(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{CO})$ -Borylens **18** mit einem Azid kommt es zu der Freisetzung von Kohlenstoffmonoxid unter Ausbildung eines $(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{RN}_3)$ -Borylens ($\text{R} = \text{Dip}$), wobei auch hier die Azid-Funktion zunächst intakt blieb. Das Produkt stellt jedoch eine Zwischenstufe dar. In Lösung bei Raumtemperatur wird Distickstoff eliminiert und unter Migration des Dipp-Substituenten auf das α -Stickstoffatom wurde ein Aminoboran ausgebildet.^[192]

Das Diboret **53** wurde zunächst *in situ* durch Reduktion des Bisaddukts **50** dargestellt und nach Abtrennen des Reduktionsmittels durch Filtration wurden 2.2 Äquivalente Phenylazid zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben. Innerhalb einer Minute kommt es zu einem Farbumschlag von Dunkelgrün über Braun zu Gelb. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wurde ein Singulett bei $\delta = 0.2$ ppm detektiert. Da die chemische Verschiebung des Produkts ähnlich der des Edukts **50** ist und nur ein scharfes Singulett für beide Boratome erhalten wird, spricht dies für die Bildung einer symmetrischen Verbindung, in welcher beide Boratome vierfach koordiniert vorliegen. Die Festkörperstruktur konnte mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden, wobei die Qualität der Daten nicht ausreichend für eine Diskussion der Bindungsparameter ist (Abbildung 55).

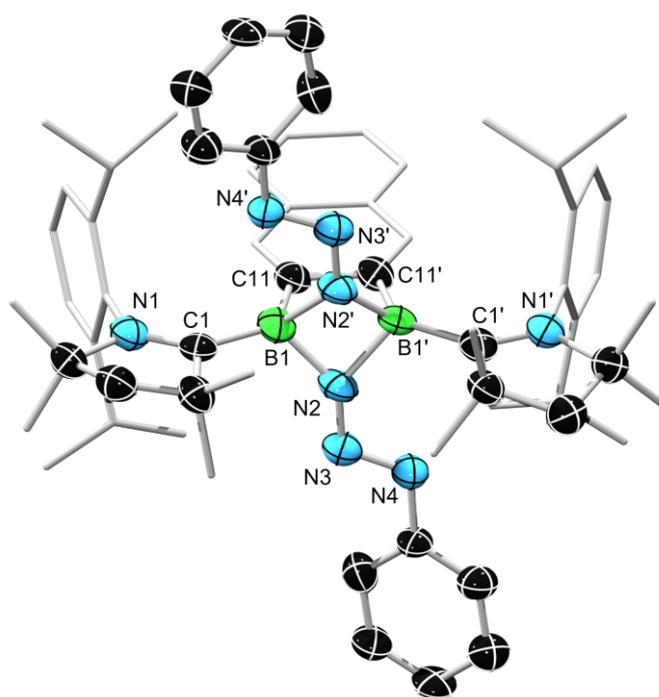


Abbildung 55. Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **56**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome des Naphthalingerüsts (außer die Bor-gebundenen Atome) sowie der Dipp- und Methylgruppen nicht abgebildet. Die Qualität der erhaltenen Festkörperstrukturdaten reicht nicht aus, um Bindungslängen und -winkel zu diskutieren.

Die Festkörperstruktur zeigt, dass die Umsetzung des Diboret-diradikals **53** mit einem Überschuss an Phenylazid zu der Spaltung der B–B-Bindung führt, sodass zwei Äquivalente Azid in die Bindung insertieren. Die Insertion erfolgt jedoch nicht über das α -, sondern über das γ -Stickstoffatom, sodass die Azid-Funktionalität intakt bleibt. Dies könnte auf die sterische Abschirmung der Boratome durch beide CAACs zurückzuführen sein. Ähnlich zu den bereits

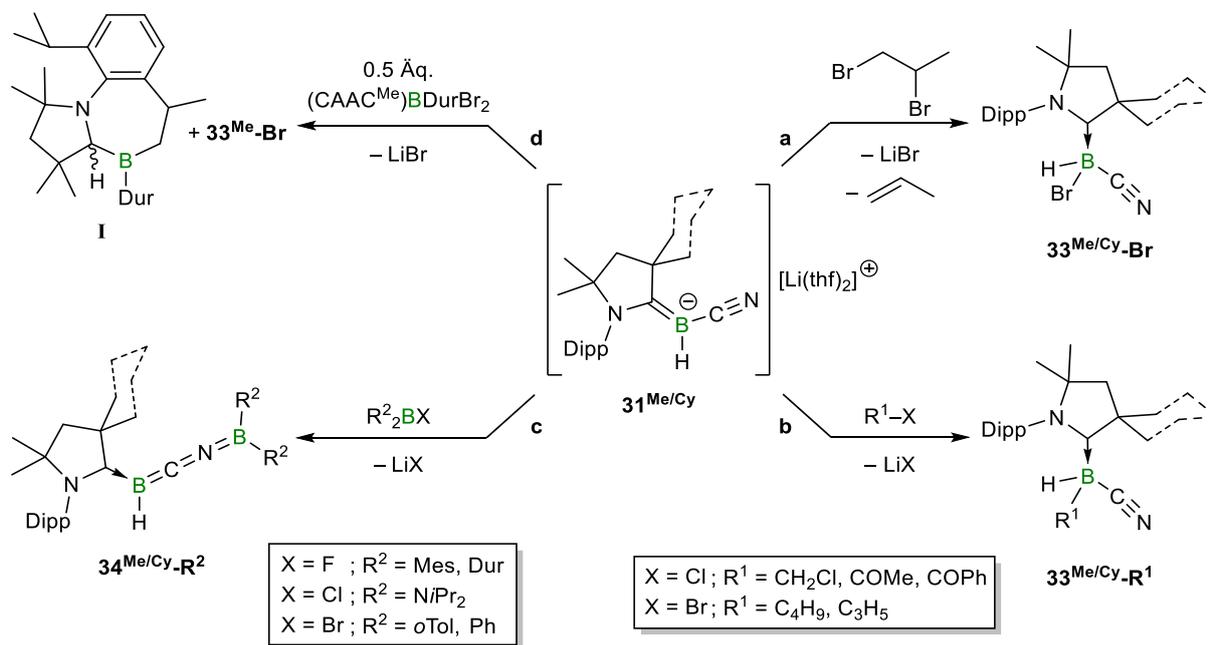
unter **2.3.2** diskutierten Festkörperstrukturen und der Struktur des Bisborylens **55**, drehen sich beide CAACs so, dass die Dipp-Substituenten auf das Naphthalingerüst zeigen und die Protonen in 1,4-Position am Naphthalin einen Ringstromeffekt erfahren. Dies kann auch im ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs beobachtet werden, wobei die 1,4-Naphthalin-Protonen als Singulett bei $\delta = 4.78$ ppm detektiert werden. Aufgrund der Unlöslichkeit von **56** in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Hexan, Benzol und Diethylether und der Zersetzung von **56** in chlorierten Lösungsmitteln, gelang es nicht die Verbindung mittels NMR-Spektroskopie in Lösung zu charakterisieren. Aufgrund dessen wurde **56** mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert, wobei für die Boratome im ^{11}B -NMR-Spektrum eine Resonanz bei $\delta_{iso} = 0.3$ ppm detektiert wird.

Das zweifach CAAC^{Me}-stabilisierte Diazadiboretidin **56** stellt den ersten Vertreter seiner Art dar. Da Diazadiboretidine zumeist durch die Dimerisierung zweier Äquivalente Iminoboran entstehen, bilden sich in den B₂N₂-Vierringen B–N-Doppelbindungen aus, welche die Verbindungen elektronisch stabilisieren.^[193,194] Anzunehmen ist, dass das Diboretidiradikal **53** mit nur einem Äquivalent Phenylazid zu einem Azadiboriridin reagiert, wie es die Gruppe um Kinjo für die Reaktion eines Diboraallens mit Dipp-Azid zeigte.^[191] Denkbar wäre außerdem, dass durch die Umsetzung des (CAAC^{Me})(CO)-Borylens **55** mit Aziden Aminoborane ausgebildet werden, wie es für **18** beschrieben wurde.

Insgesamt zeigt sich, dass die Bor–Bor-Bindung des Diboretidiradikals **53** zu dem CO-Borylen **55** durch die Umsetzung mit Kohlenstoffmonoxid gespalten wurde. Dies könnte einerseits durch eine homolytische Bindungsspaltung erfolgen oder durch eine Polarisierung der B–B-Bindung durch die einseitige Anlagerung von CO, sodass **53** aus einem Singulettzustand heraus reagiert. Dies ist auch für die Reaktion mit Phenylazid denkbar, sodass **53** als Vorstufe für Borylen-Reaktivitäten dienen könnte.

III Zusammenfassung

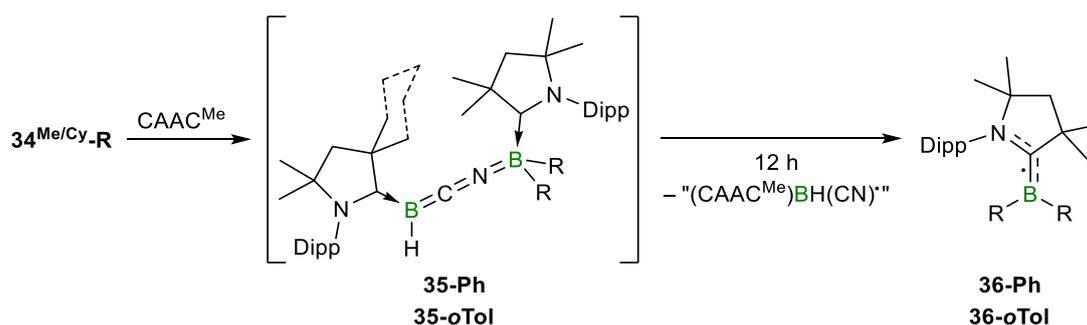
Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese des CAAC^{Cy} -stabilisierten Cyano(hydro)borylanions $\mathbf{31}^{\text{Cy}}$ (CAAC = cyclisches Alkyl(amino)carben; CAAC^{Cy} = 1-(2,6-diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-2-yliden) und der Reaktivität der Methyl- und Cyclohexylderivate $\mathbf{31}^{\text{Me/Cy}}$ gegenüber ausgewählten Elektrophilen. Das Borylanion $\mathbf{31}^{\text{Me/Cy}}$ zeigt sich gegenüber Substraten wie Halogenalkanen mit sp^3 -hybridisiertem und Säurechloriden mit sp^2 -hybridisiertem elektrophilen Kohlenstoffatom als Bor-zentriertes Nucleophil, sodass vollständig unsymmetrisch substituierte ($\text{CAAC}^{\text{Me/Cy}}$)Organoboran-Addukte $\mathbf{33}^{\text{Me/Cy-R}}$ ($\text{CAAC}^{\text{Me}} = 2$ -(2,6-diisopropylphenyl)-3,5-dimethyl-2-azaspiro[4.5]decan-1-yliden) erhalten werden (Schema 44, **b**). Es konnte zudem die von Marder und Lin vorgestellte Halogenabstraktion durch Boryllithiumverbindungen^[159] bestätigt werden, wobei diese im Falle von $\mathbf{31}^{\text{Me/Cy}}$ nur bei Dihalogenalkanen mit vicinalen Bromatomen erfolgt. So gelang es die CAAC-stabilisierten Brom(cyano)hydroborane $\mathbf{33}^{\text{Me/Cy-Br}}$ zu isolieren (Schema 44, **a**).



Schema 44. Bor- und Stickstoff-zentrierte Nucleophilie der Borylanionen $\mathbf{31}^{\text{Me}}$ und $\mathbf{31}^{\text{Cy}}$; Umsetzung von $\mathbf{31}^{\text{Me/Cy}}$ mit **a**) 1,2-Dibrompropan, **b**) Kohlenstoffelektrophilen, **c**) Diaryl(halogen)boranen und **d**) Dibromdurylboran; Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl, Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl.

Neben der Bor-zentrierten Nucleophilie, reagiert $\mathbf{31}^{\text{Me/Cy}}$ auch über das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms mit Diaryl(halogen)boranen in einer Salzeliminierung (Schema 44, **c**). Dies

ermöglichte den Zugang zu neuartigen B,N-dotierten Butatrienderivaten **34^{Me/Cy-R}**. Um **34^{Me-Ph}** und **34^{Me-oTol}** zu isolieren, wurde versucht, diese durch Koordination einer Lewis-Base zu stabilisieren (Schema 45). Durch Umsetzen von **34^{Me-Ph}** mit CAAC^{Me} gelang es die Bildung des Lewis-Basen-stabilisierten Addukts **35-Ph** *in situ* mittels NMR-Spektroskopie nachzuweisen. Die Zersetzung von sowohl **35-Ph** als auch **35-oTol** in Lösung führte jedoch zu der Abspaltung des (CAAC^{Me})BR₂-Fragment, sodass die Borylradikale **36-Ph** bzw. **36-oTol** erhalten wurden (Schema 45).

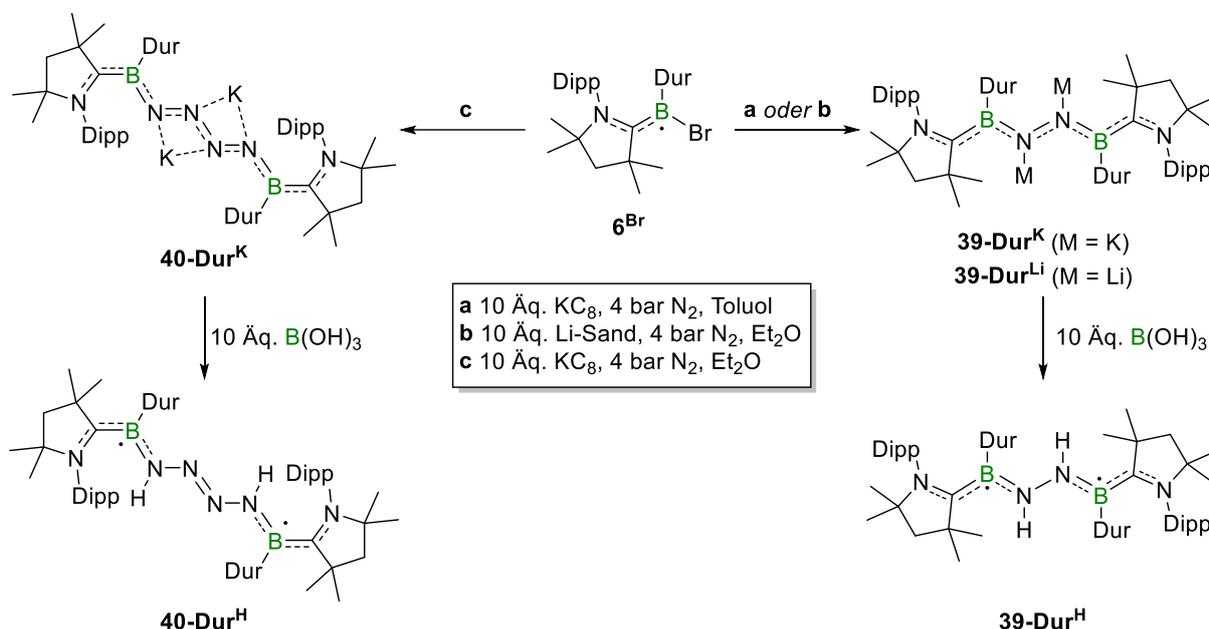


Schema 45. Darstellung der CAAC^{Me}-Addukte **35-Ph/oTol** und deren Zersetzung zu **36-Ph/oTol**.

Reaktivere Substrate wie Aryl(dihalogen)borane zeigten zudem das Reduktionspotential von **31^{Me/Cy}** auf. Auch Lewis-Basen-stabilisierte Aryl(dihalogen)borane wurden durch das Borylanion **31^{Me}** teilweise zweifach reduziert, sodass etwa im Falle von (CAAC^{Me})DurBBR₂ (**17-Dur**) das intramolekulare C–H-Aktivierungsprodukt **I** durch das *in situ* generierte Borylen erhalten wurde (Schema 44, **d**).

Der zweite Teil dieser Arbeit handelt von der Aktivierung von Distickstoff durch Borylene. Es gelang mittels experimenteller Befunde und quantenchemischer Berechnungen, den Mechanismus der Verkettung zweier terminaler BN₂-Fragmente zu einer BN₂–N₂B-Einheit aufzuklären. Der Grad der Verkettung ist hierbei lösungsmittelabhängig. In weniger polaren Lösungsmitteln wie Toluol wird ein Stickstoffmolekül aktiviert und das N₂-verbrückte Bisborylanion **39-Dur^K** erhalten, wie dies bereits in der Literatur gezeigt wurde (Schema 46, **a**).^[48] Die Dimerisierung zweier BN₂-Fragmente konnte hingegen nur für das Tipp-substituierte Borylradikal beobachtet und aufgrund dessen angenommen, dass die sterische Abstoßung der Arylreste die Anlagerung eines zweiten (CAAC^{Me})(Tipp)B: verhindert.^[172] Durch die Reduktion des Borylradikals **6^{Br}** in einem polaren Lösungsmittel wie Diethylether mit Kaliumgraphit kam es zu der Aktivierung und Verkettung von zwei Molekülen Distickstoff und es gelang das N₄-verbrückte Bisborylanion **40-Dur^K** zu isolieren (Schema 46, **c**). Wird das

Borylradikal 6^{Br} wiederum mit Lithiumsand in Diethylether reduziert, so kann die Abhängigkeit der Verkettung von Distickstoff von dem Reduktionsmittel beobachtet werden. Es wurde selektiv das Dianion $39\text{-Dur}^{\text{Li}}$ isoliert und keinerlei Ausbildung eines N_4 -Fragments beobachtet (Schema 46, **b**). Die Dianionen 39-Dur^{K} , $39\text{-Dur}^{\text{Li}}$ und 40-Dur^{K} können nach etablierter Synthesemethode durch einen Überschuss an $\text{B}(\text{OH})_3$ protoniert werden (Schema 46, unten).^[48,172] Das dabei entstehende Diborylhydrazindiradikale 39-Dur^{H} und das Diboryltetrazindiradikal 40-Dur^{H} sind jeweils paramagnetische Verbindungen im Triplett-Grundzustand.

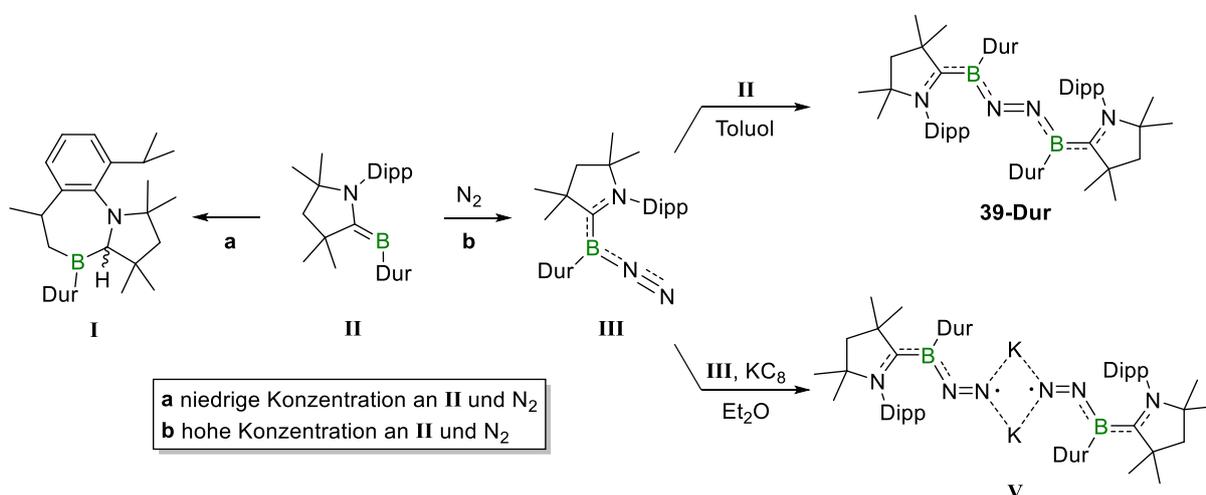


Schema 46. Reduktion des Borylradikals 6^{Br} unter 4 bar Stickstoff mit verschiedenen Reduktionsmitteln und Lösungsmitteln, wobei die Dianionen 39-Dur^{K} bzw. $39\text{-Dur}^{\text{Li}}$ oder 40-Dur^{K} erhalten werden. **Unten:** Protonierung von 39-Dur^{M} bzw. 40-Dur^{K} mit Borsäure.

Mittels quantenchemischer Berechnungen durch die Gruppe um Holthausen gelang es einen Einblick in den Reaktionsmechanismus sowohl der Ausbildung des neutralen Borylens 39-Dur als auch der Dimerisierung zweier $(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{Dur})\text{BN}_2$ -Fragmente zu erhalten.

Die Anlagerung eines N_2 -Moleküls an ein gewinkeltes Borylenfragment **II** geht mit einer geringen Aktivierungsbarriere einher, steht jedoch in Konkurrenz mit der intramolekularen C–H-Aktivierung zu **I**, welche eine um 7 kcal mol^{-1} höhere Aktivierungsbarriere aufweist. Ist die Konzentration an Reaktanden zu gering, läuft die C–H-Aktivierung des transienten Borylens **II** zu **I** bevorzugt ab (Schema 47, **a**), da der einzige irreversible exergone Reaktionsschritt der N_2 -Aktivierung die Ausbildung der kovalenten Bindung zwischen dem

terminalen Stickstoffatom und einem zweiten Borylenfragment **II** ist ($\Delta G = -23.3 \text{ kcal mol}^{-1}$). Wird hingegen N_2 an **II** gebunden und **III** ausgebildet (Schema 47, **b**), so kommt es entweder direkt zu der Anlagerung eines zweiten transienten Borylens **II** (Schema 47, oben rechts) oder es erfolgt die weitere Reduktion (Schema 47, unten rechts), sodass eine Verkettung zu **40-Dur^K** stattfindet, wie es auch experimentell beobachtet wurde. Die quantenchemischen Berechnungen ergaben außerdem, dass die Dimerisierung zwar mit einer hohen Aktivierungsbarriere ($\Delta G^\ddagger = 27.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) verbunden, die Homokupplung jedoch ein irreversibler exergoner Prozess ist ($\Delta G = -9.3 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die hohe Aktivierungsbarriere könnte die Bildung eines Reaktionsgemischs aus **39-Dur^K** und **40-Dur^K** und die vergleichsweise geringe Ausbeute von **40-Dur^K** (36%) erklären.

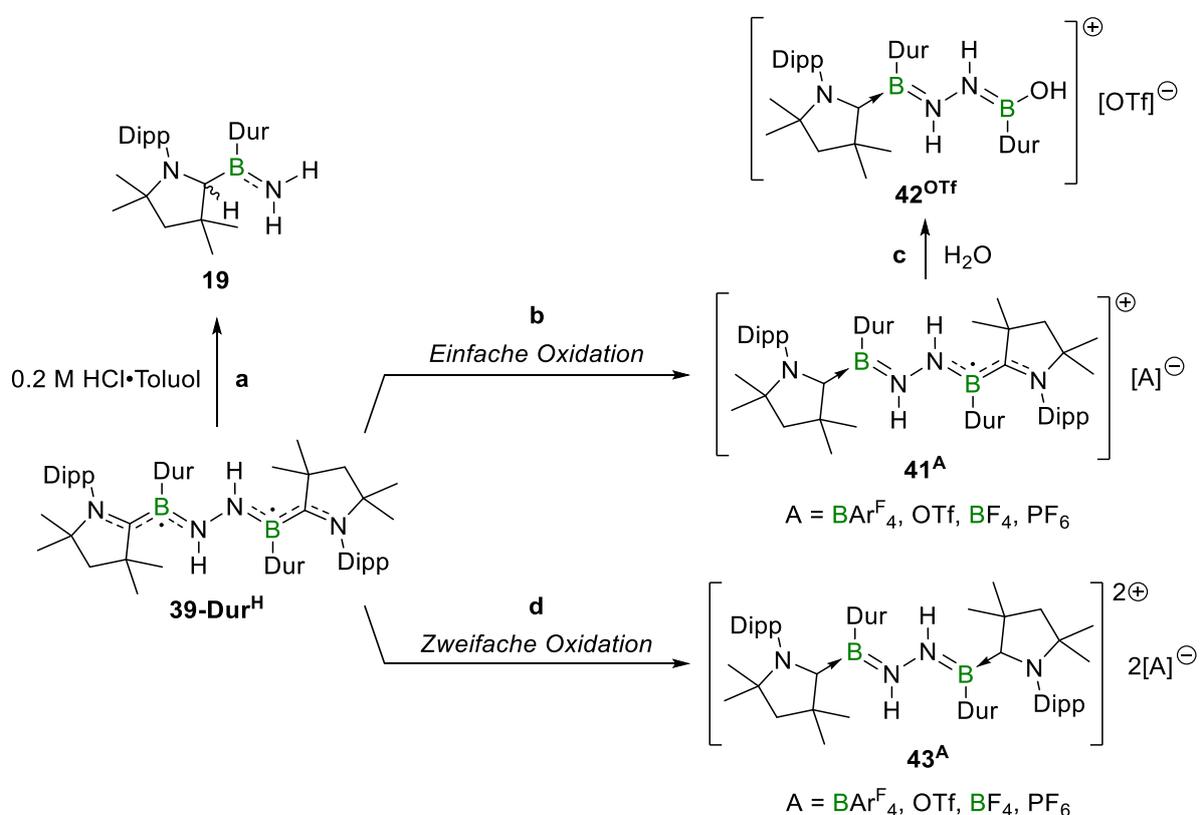


Schema 47. Mögliche Reaktionsverläufe des transienten Borylens **II**, welche zu der intramolekularen C–H-Aktivierung (**a**) führen oder zu der Aktivierung von Distickstoff (**b**) unter Ausbildung von **39-Dur** oder der Kalium-verbrückten Spezies **V**, welche zu **40-Dur^K** dimerisiert.

Versuche zur nucleophilen Substitution durch **39-Dur^M** an verschiedenen Halogenboranen führten zumeist zu der Oxidation von **39-Dur^M** zur neutralen Spezies **39-Dur**. Das niedrige Redoxpotenzial von **39-Dur^M** konnte durch die Umsetzung mit dem CAAC^{Me} -stabilisierten Triflatboran verdeutlicht werden, wobei durch Reduktion des Boranaddukts eine Bor–Bor-Bindungsknüpfung zu dem Diboran(6) $(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2\text{B}_2\text{H}_4$ erfolgte und ein weiteres Äquivalent $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BH}_2(\text{OTf})$ zu dem korrespondierenden Borylanion **26** reduziert wurde.

Es gelang, die zentrale Stickstoff–Stickstoff-Bindung des biradikalischen Diborylhydrazindiradikals **39-Dur^H** zu spalten, indem **39-Dur^H** mit Salzsäure erschöpfend protoniert wurde (Schema 48, **a**). Dies zeigt, dass keine Reduktion von **39-Dur^H** und darauffolgende saure Aufarbeitung zur N_2 -Bindungsspaltung notwendig ist, wie es in der

Literatur beschrieben wurde,^[110] sondern bereits ein starke Brønstedt-Säure für diesen Schritt ausreicht. Durch eine schrittweise Oxidation des Diborylhydrazindiradikals **39-Dur^H** durch die Reaktion mit Brookharts-Säure, Methyltriflat, Trimethyloxoniumtetrafluorborat und Ferroceniumhexafluorphosphat gelang die selektive Darstellung der Monoradikalkationen **41^A**, in welchen das ungepaarte Elektron über eine Hälfte des Moleküls delokalisiert wird und das zweite Boratom als Boreniumkation vorliegt (Schema 48, **b**). Diese paramagnetischen Spezies neigen nur langsam zu Zersetzung in Lösung bei erhöhten Temperaturen, wobei Spuren von Luftfeuchtigkeit zu der Hydrolyse von einer Bor–Carbenkohlenstoff-Bindung des Triflatderivats **41^{OTf}** führte und **42^{OTf}** generiert wurde (Schema 48, **c**).



Schema 48. **a:** Erschöpfende Protonierung von **39-Dur^H** unter N–N-Bindungsspaltung; **b:** Einfache Oxidation von **39-Dur^H** und dessen Hydrolyse zu **42^{OTf}** (**c**); **d:** Zweifache Oxidation von **39-Dur^H**; Ar^{F_4} = 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl, OTf = Trifluormethansulfonyl.

Umsetzungen von **41^A** in Element–Wasserstoff-Aktivierungen oder nucleophilen Substitutionen mit beispielsweise Metallorganen könnten so die Funktionalisierung des terminalen Boratoms ermöglichen, welche durch die Reaktionen des Diborylhydrazindiradikals **39-Dur^H** mit verschiedenen Methylierungsreagenzien nicht gelang. Des Weiteren gelang es **39-Dur^H** durch die Reaktionen mit den gleichen Oxidationsmitteln ($[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$, MeOTf ,

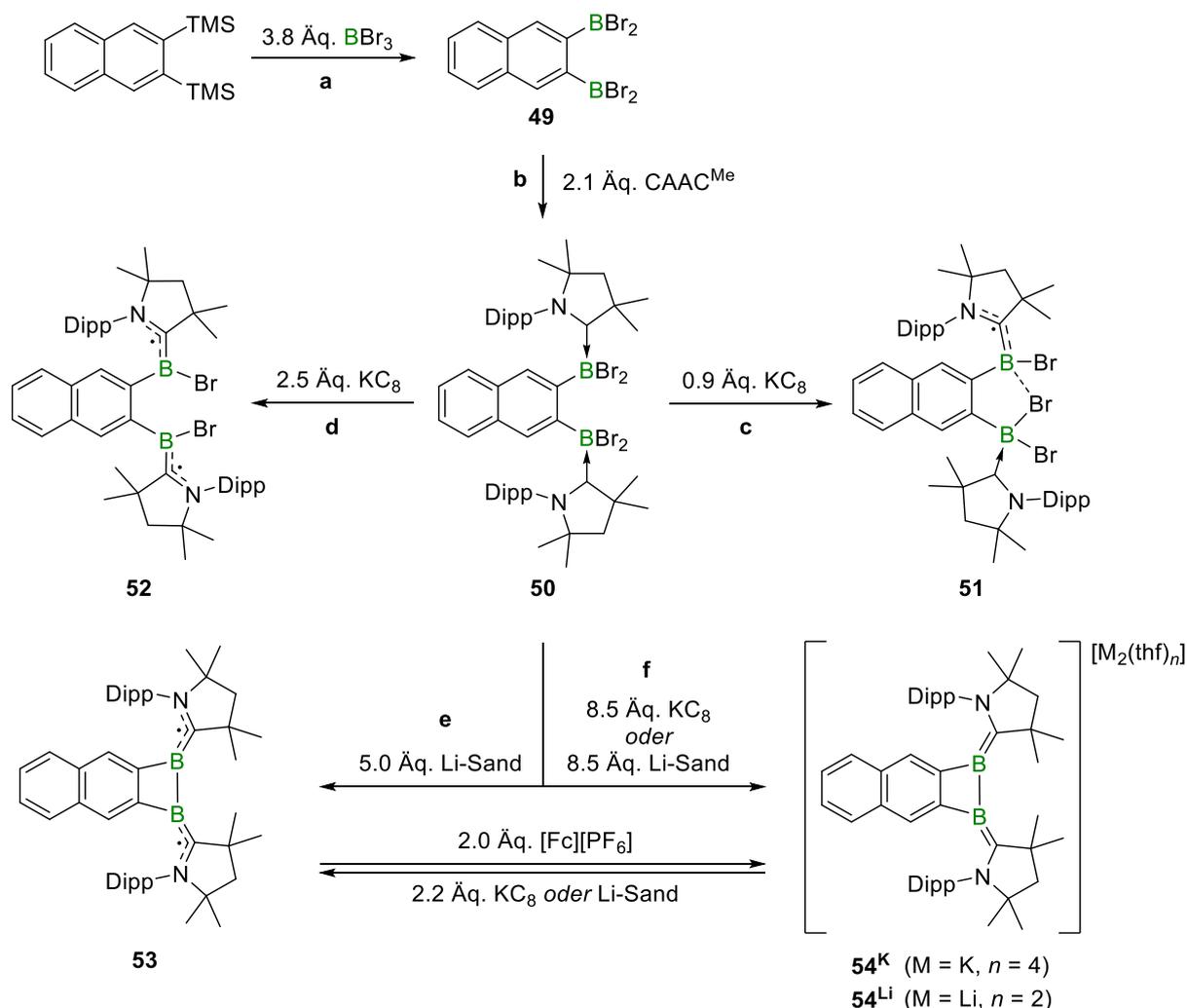
[Me₃O][BF₄] und [Fc][PF₆]) zweifach zu oxidieren und die Bisborenumdikationen **43^A** mittels Röntgenstrukturanalyse nachzuweisen (Schema 48, **d**).

Der dritte Teil der Arbeit befasst sich mit der Synthese eines rigiden und stark gespannten 1,2-Diboret-diradikals mit Bor in der Oxidationsstufe +1. Aufgrund der hohen Ringspannung eines C₂B₂-Vierrings kann von einem solchen System eine labile Bor–Bor-Bindung und dementsprechend hohe Reaktivität erwartet werden. Es konnte bereits gezeigt werden, dass bisborylierte Alkene zu 1,2-Dihydro-1,2-diboreten reduziert werden können.^[195,176] Diese sind jedoch nicht thermodynamisch stabil, sodass sie zu einem 1,3-Diboret isomerisieren, was hingegen nicht für benzanellierte Systeme gilt.^[195,177] Während jedoch am Benzol Bisborylierungen in *ortho*-Position auf das chlorierte Derivat beschränkt sind^[60] und das bromierte Derivat zu 9,10-Dibromo-9,10-dihydro-9,10-diboraanthracene dimerisiert,^[184] gelang es, das in 2,3-Position bisborylierte Naphthalin **49** darzustellen (Schema 49, **a**). Um das erwünschte niedervalente 1,2-Diboret zu stabilisieren, wurde 2,3-[(CAAC^{Me})BBR₂]₂ Naphthalin **50** synthetisiert (Schema 49, **b**).

Wird **50** mit einem Überschuss Kaliumgraphit oder Lithiumsand umgesetzt, so wird das dianionische Diboret **54^M** (M = K, Li) erhalten (Schema 49, **f**). Somit kommt es anstelle einer C–H-Aktivierung durch ein *in situ* generiertes Borylen, welches aufgrund des π-aciden CAACs zu erwarten wäre, zu der unerwarteten Knüpfung einer Bor–Bor-Einfachbindung. Durch eine π-Rückbindung vom Boratom auf das CAAC^{Me} wird das Dianion **54^M** stabilisiert. Mittels einer schrittweisen Reduktion gelang es nicht nur das Monoradikal **51** durch einen Überschuss an Reduktionsmittel zu isolieren (Schema 49, **c**), sondern auch das Biradikal **52** darzustellen (Schema 49, **d**) und dieses mittels Röntgenstrukturanalyse nachzuweisen. ESR-spektroskopische Untersuchungen von dem Monoradikal **51** zeigen, dass die Spindichte zu einem Großteil auf den Bromatomen lokalisiert ist, sodass die Elektronendichte auch auf das verbrückende Bromatom delocalisiert wird. Trotz der räumlichen Nähe wurde keine Kopplung der ungepaarten Elektronen des Biradikals **52** im ESR-Spektrum detektiert. Der Spin-Spin-Abstand entspricht in etwa dem Abstand der Carbenkohlenstoffatome im Festkörper, sodass die ungepaarten Elektronen jeweils über das Stickstoff-, Carbenkohlenstoff- und Boratom delocalisiert sind. Die Zweielektronenreduktion von **50** zu dem Biradikal **52** zeigt außerdem, dass es durch die Abstraktion von zwei Halogeniden von **50** noch nicht zu einer Homokupplung unter B–B-Bindungsknüpfung kommt, sondern diese erst durch weitere Reduktion erfolgt.

Wird **50** mit genau 5.0 Äquivalenten Lithiumsand in einem polaren Lösungsmittel wie Diethylether reduziert, so wird das neutrale 1,2-Diboret **53** erhalten (Schema 49, **e**). Mittels

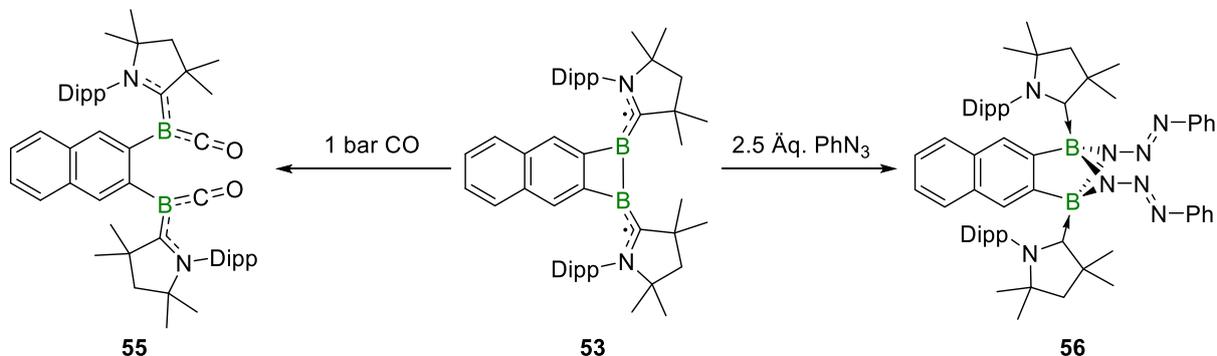
quantenchemischer Berechnungen konnte ein offenschaliger Singulett-Grundzustand mit einem tiefliegenden, thermisch zugänglichen Triplettzustand für **53** bestimmt werden. Die hohe Ringspannung des C₂B₂-Vierrings führt zu einer Erhöhung der Torsionswinkel zwischen der CAAC-Bor- und Naphthalin-Ebene. Diese werden mit der darauffolgenden Reduktion zu **54^M** durch eine B-B-Bindungsauflösung deutlich verringert, sodass sich der dianiosche C₂B₂-Ring der Coplanarität mit der Naphthalin-Ebene annähert.



Schema 49. a: Darstellung des 2,3-Bis(dibromoboryl)naphthalins **49**; b: Synthese des CAAC^{Me}-Addukts **50**; Schrittweise Reduktion von **50** zu dem Monoradikal **51** (c), dem Bisborylradikal (**d**), dem neutralen 1,2-Diboret **53** (e) und den Dianionen **54^M** (M = K, Li) (f).

Das bisborylierte Naphthalin **50** wurde zudem auf die Fähigkeit untersucht, als Bisborylen-Vorstufe zu dienen. Durch die Reduktion von **50** unter einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre wurde das Bisborylen **55** dargestellt, welches in Lösung als Gemisch der drei Isomere (*E,E*)-, (*E,Z*)- und (*Z,Z*)-**55** vorliegt, die sich durch die gehinderte Rotation des CAAC^{Me} um die B-C-

Bindung auszeichnen. Das freie Elektronenpaar am Boratom ist sowohl über das CAAC^{Me}, als auch über das CO delokalisiert, sodass es zu einer Aufweitung der CO-Bindung kommt. Das Bisborylen **55** kann außerdem durch eine Reaktion des Diboret-diradikals **53** mit Kohlenstoffmonoxid erhalten werden, wobei es bereits bei Raumtemperatur zu einer Spaltung der Bor–Bor-Bindung kommt (Schema 50, links). Dies kann ebenfalls beobachtet werden, wenn das Diboret **53** mit Phenylazid umgesetzt wird. Anstelle der oftmals beobachteten Insertion eines Nitrens in die Bor–Bor-Bindung, erfolgt die Insertion zweier Äquivalente Azids über das γ -Stickstoffatom und es wird ein zweifach CAAC^{Me}-stabilisiertes Diazadiboretidin erhalten (Schema 50, rechts). Somit bestätigt sich die Vermutung, dass die hohe Ringspannung durchaus zu einer erhöhten Reaktivität des Systems führt.

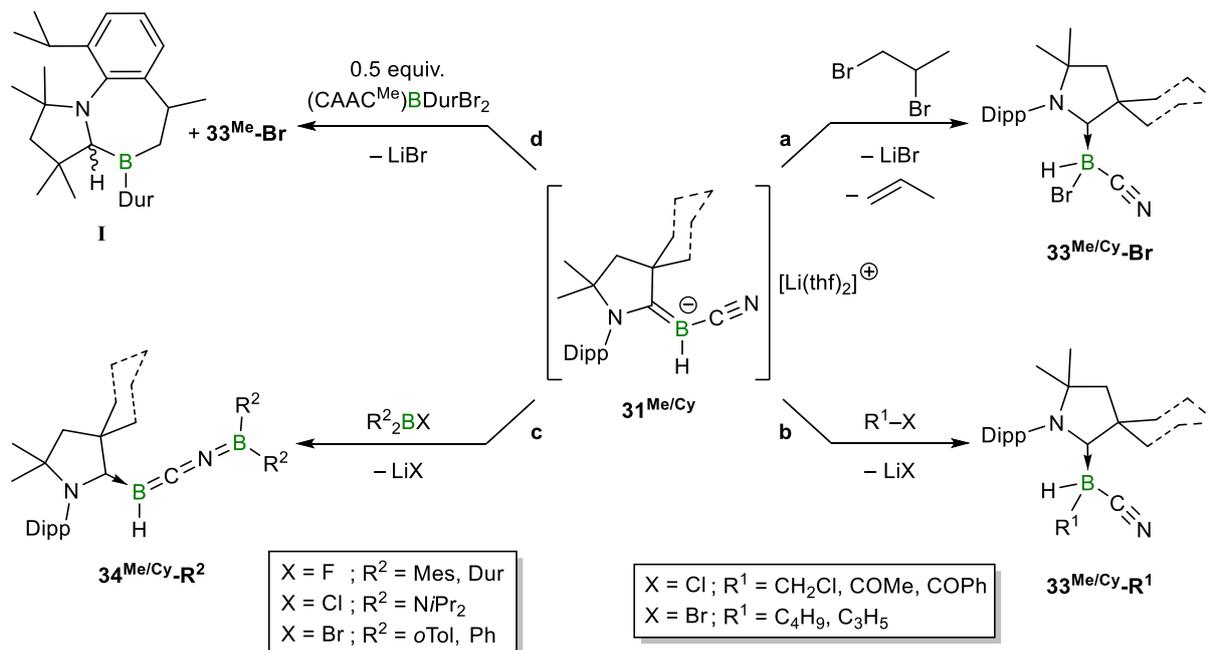


Schema 50. Darstellung des zweifach CAAC^{Me}-stabilisierten CO-Borylens **55** und des Diazadiboretidins **56**.

Durch Umsetzungen des Borylens **55** mit anderen Lewis-Basen wäre die Ausbildung weiterer gemischter zweifach Lewis-Basen-stabilsierter Borylene denkbar. Zudem könnten auch weitere Funktionalisierungen am CO durch Reaktionen von **55** mit Nucleophilen wie beispielsweise Grignard-Reagenzien oder Organolithiumverbindungen erfolgen. Ein Bisborylen wie **55** könnte außerdem unter Freisetzung von zwei Äquivalenten CO mit einem Übergangsmetallkomplex als bidentater Ligand reagieren und so einen Metall-Bisborylenkomplex ausbilden.

IV Summary

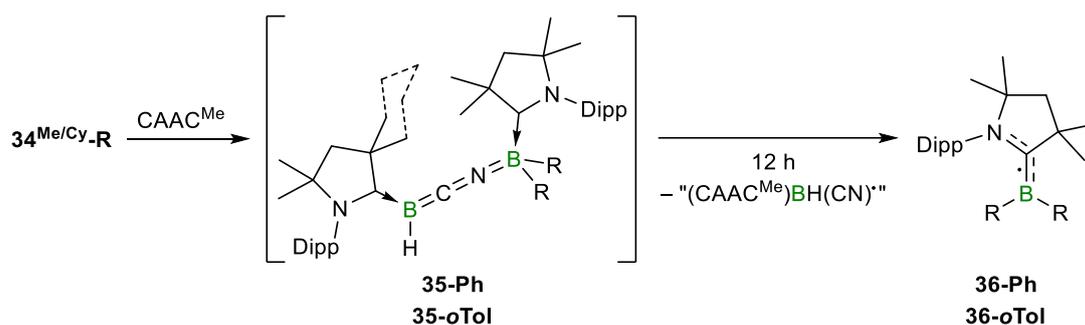
The first chapter of this work deals with the synthesis of the CAAC^{Cy}-stabilised Cyano(hydro)boryl anion **31**^{Cy} (CAAC = cyclic alkyl(amino)carbene; CAAC^{Cy} = 1-(2,6-diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-2-ylidene) and the reactivity of both derivatives **31**^{Me/Cy} towards selected electrophiles. The boron-centred nucleophilicity of **31**^{Me/Cy} was shown in reactions towards substrates such as organohalides with an sp³-hybridised and acyl chlorides with an sp²-hybridised electrophilic carbon atom, yielding the fully unsymmetrically substituted (CAAC^{Me/Cy})organoborane adducts **33**^{Me/Cy}-R (CAAC^{Me} = 2-(2,6-diisopropylphenyl)-3,5-dimethyl-2-azaspiro[4.5]decan-1-ylidene) (Scheme 1, a). The abstraction of heavier halides from organohalides by boryl lithium compounds, which had been observed by Marder and Lin, was also confirmed.^[159] For **31**^{Me/Cy} this only occurred with vicinal substituted dibromoalkanes, from which the CAAC-stabilised bromo(cyano)hydroboranes **33**^{Me/Cy}-Br were isolated (Scheme 1, b).



Scheme 1. Boron- and nitrogen-centred nucleophilicity of boryl anions **31**^{Me} and **31**^{Cy}; reaction of **31**^{Me/Cy} with a) organic electrophiles, b) 1,2-dibromopropane, c) diaryl(halo)boranes and d) dibromo(duryl)borane; Dipp = diisopropylphenyl, Dur = 2,3,5,6-tetramethylphenyl.

The ambident reactivity of **31**^{Me/Cy} was shown by reacting the boryl anions **31**^{Me} and **31**^{Cy} with (diaryl)haloboranes in a salt elimination (Scheme 1, c). The nucleophilic attack occurs *via* the lone pair of the nitrogen atom of the cyano group so that the novel B,N-doped butatriene

derivatives $34^{\text{Me/Cy-R}}$ were formed. To stabilise the kinetically unstable $34^{\text{Me-Ph}}$ and $34^{\text{Me-oTol}}$ derivatives and enable their isolation, these were synthesised *in situ* and reacted with different Lewis bases to form adducts. Treating $34^{\text{Me-Ph}}$ with CAAC^{Me} successfully yielded the Lewis base-stabilised adduct 35-Ph which was characterised *in situ* by NMR spectroscopy (Scheme 2). However, within 12 hours 35-Ph and 35-oTol decomposed *via* a dissociation of the $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BR}_2$ fragment to yield the boryl radicals 36-Ph and 36-oTol .

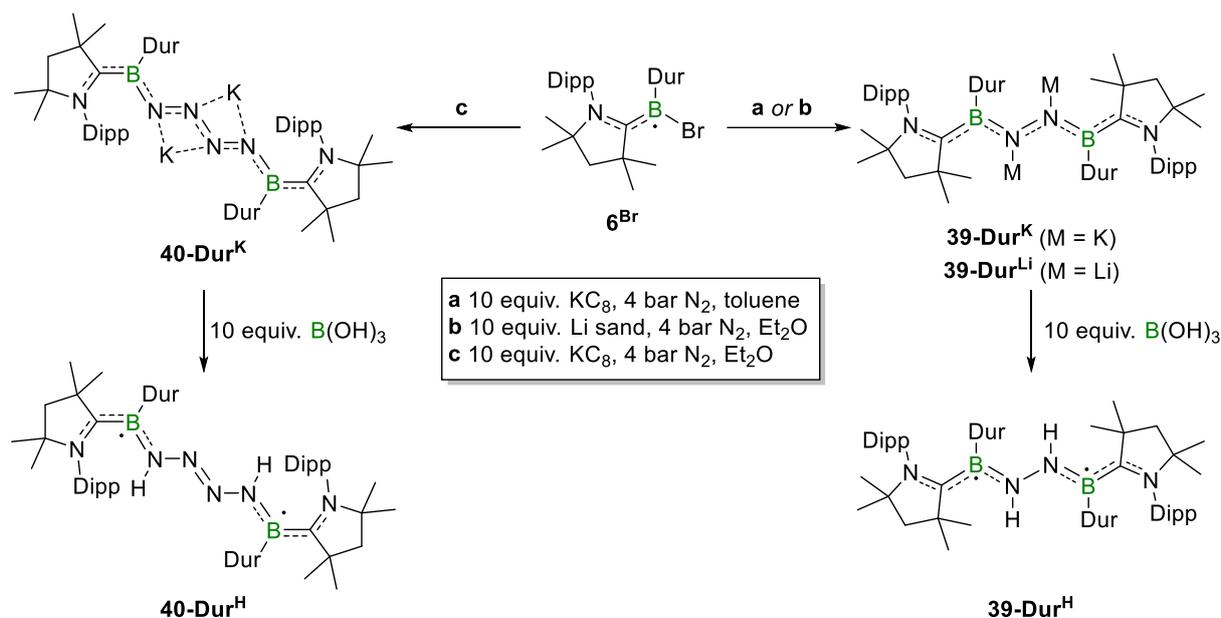


Scheme 2. Synthesis of the CAAC^{Me} adducts 35-Ph/oTol and their decomposition to 36-Ph/oTol .

However, more reactive substrates such as aryl(dihalo)boranes also exhibit the reduction potential of $31^{\text{Me/Cy}}$. Lewis base stabilised aryl(dihalo)boranes underwent partial twofold reduction by the boryl anion 31^{Me} , so that in the case of $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{DurBBr}_2$ (**17-Dur**) the intramolecular C–H activation product **I** is obtained from the *in situ* generated borylene **II** (Scheme 1, **d**).

The second part of the work focuses on the borylene mediated activation of dinitrogen. By means of experimental findings and quantum chemical calculations, insight were gained into the coupling mechanism of two terminal BN_2 fragments to form a $\text{BN}_2\text{-N}_2\text{B}$ unit. The degree of catenation depends on the polarity of the solvent. In less polar solvents such as toluene, two borylene centres activate one dinitrogen molecule and the literature-known N_2 -bridged bis(boryl anion) **39-Dur^K** is obtained (Scheme 3, **a**).^[48] Thus far, the end-on dimerisation of two BN_2 fragments had only been observed for the Tipp-substituted boryl radical. It was assumed that the steric repulsion of the aryl residues prevented the addition of a second molecule of the transient dicoordinate borylene $(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{Tipp})\text{B}:$.^[172] In this work, it was shown that the reduction of boryl radical 6^{Br} with potassium graphite in the more polar solvent diethyl ether leads to the catenation of two molecules of dinitrogen and the isolation of the N_4 -bridged bis(boryl anion) **40-Dur^K** (Scheme 3, **c**). The reduction of the boryl radical 6^{Br} with lithium sand in diethyl ether emphasises that the coupling of dinitrogen is dependent on both

the solvent and the reducing agent. The dianion **39-Dur^{Li}** was selectively obtained and no formation of a N₄ fragment was observed (Scheme 3, **b**). The dianions **39-Dur^K**, **39-Dur^{Li}** and **40-Dur^K** were protonated with an excess of B(OH)₃ according to the established synthetic method (Scheme 3).^[48,172] The resulting bis(boryl)hydrazines **39-Dur^H** and **40-Dur^H** are biradical compounds with a triplet ground state.

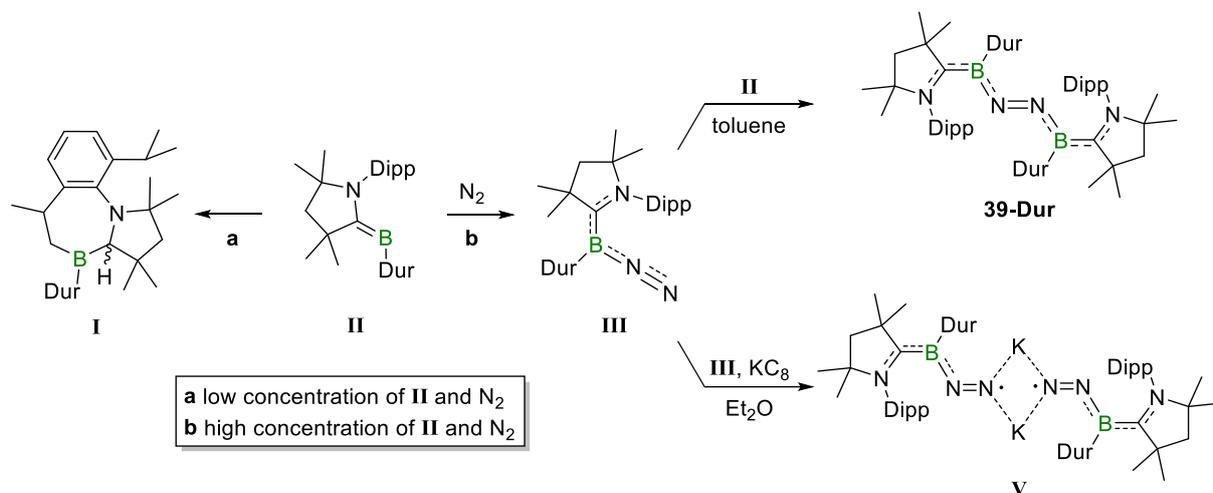


Scheme 3. Reduction of the boryl radical **6^{Br}** under 4 bar of dinitrogen with various reducing agents and solvents, yielding the dianions **39-Dur^K**, **39-Dur^{Li}** or **40-Dur^K**, and the subsequent protonation of the latter.

Quantum chemical studies by Holthausen and co-workers enabled insight into the formation mechanism of both the neutral borylene **39-Dur** and the dimerisation of two (CAAC^{Me})(Dur)BN₂ fragments.

The binding of a N₂ molecule to an angled borylene fragment **II** is accompanied by a low activation barrier but competes with the intramolecular C–H activation to **I**, which has a 7 kcal mol⁻¹ higher activation barrier. If the reagent concentration is too low, the C–H activation of the transient borylene **II** to **I** is preferred (Scheme 4, **a**), since the only irreversible exergonic reaction step of N₂ binding is the formation of the covalent bond between the terminal nitrogen atom and a second borylene fragment **II** ($\Delta G = -23.3$ kcal mol⁻¹). In contrast, if N₂ is bound to **II** and **III** is formed (Scheme 4, **b**), either the addition of a second transient borylene **II** occurs directly (Scheme 4, top right) or **III** is further reduced (Scheme 4, bottom right), so that a linkage of **V** to **40-Dur^K** takes place, as previously observed experimentally. The quantum chemical calculations also revealed that although the dimerisation process is associated with a high activation barrier ($\Delta G^\ddagger = 27.6$ kcal mol⁻¹), the homocoupling is an irreversible exergonic

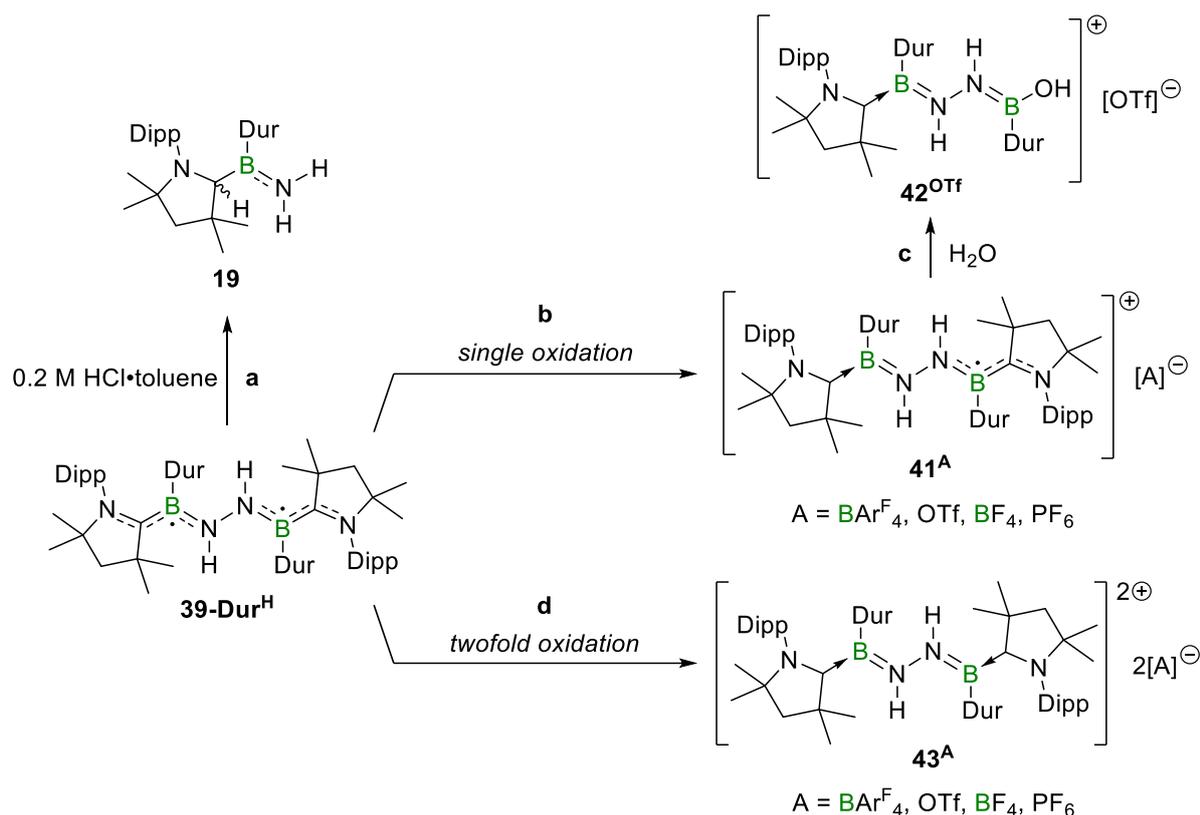
step ($\Delta G = -9.3 \text{ kcal mol}^{-1}$). The high activation barrier could explain the formation of a reaction mixture of **39-Dur^K** and **40-Dur^K** and the comparatively low yield of **40-Dur^K** (36%).



Scheme 4. Possible reaction pathways for the transient borylene **II**, which reacts either in an intramolecular C–H activation (**a**) or in a dinitrogen activation (**b**) to form **39-Dur** or the potassium bridged species **V** that dimerises to **40-Dur^K**.

Attempts of nucleophilic substitution by **39-Dur^M** on various haloboranes mostly led to the oxidation of **39-Dur^M** to the neutral species **39-Dur**. The low redox potential of **39-Dur^M** was illustrated in particular by the reaction with the CAAC^{Me} -stabilised triflatoborane, in which a boron–boron bond formation to the diborane(6) $(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2\text{B}_2\text{H}_4$ occurs by reduction of the borane adduct and another equivalent of $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BH}_2(\text{OTf})$ was reduced to the corresponding boryl anion **26**.

The central nitrogen–nitrogen bond could be cleaved by exhaustively protonating the biradical diborylhydrazine **39-Dur^H** with hydrochloric acid (Scheme 5, **a**). This shows that no further reduction of **39-Dur^H** and subsequent acidic work-up is necessary for N_2 bond cleavage, as it has been described in the literature,^[110] but that a strong Brønstedt acid is already sufficient for this step. A stepwise oxidation of the diborylhydrazine by reactions with Brookhart’s acid, methyl triflate, trimethyloxonium tetrafluoroborate and ferrocenium hexafluorophosphate led to the selective synthesis of the monoradical cations **41^A**, in which the unpaired electron is delocalised over one half of the molecule and the second boron atom is a borenium cation (Scheme 5, **b**). The paramagnetic species tend to decompose slowly in solution at elevated temperatures. Traces of atmospheric moisture led to the hydrolysis of one of the boron–carbene bonds to yield **42^{OTf}** (Scheme 5, **c**).

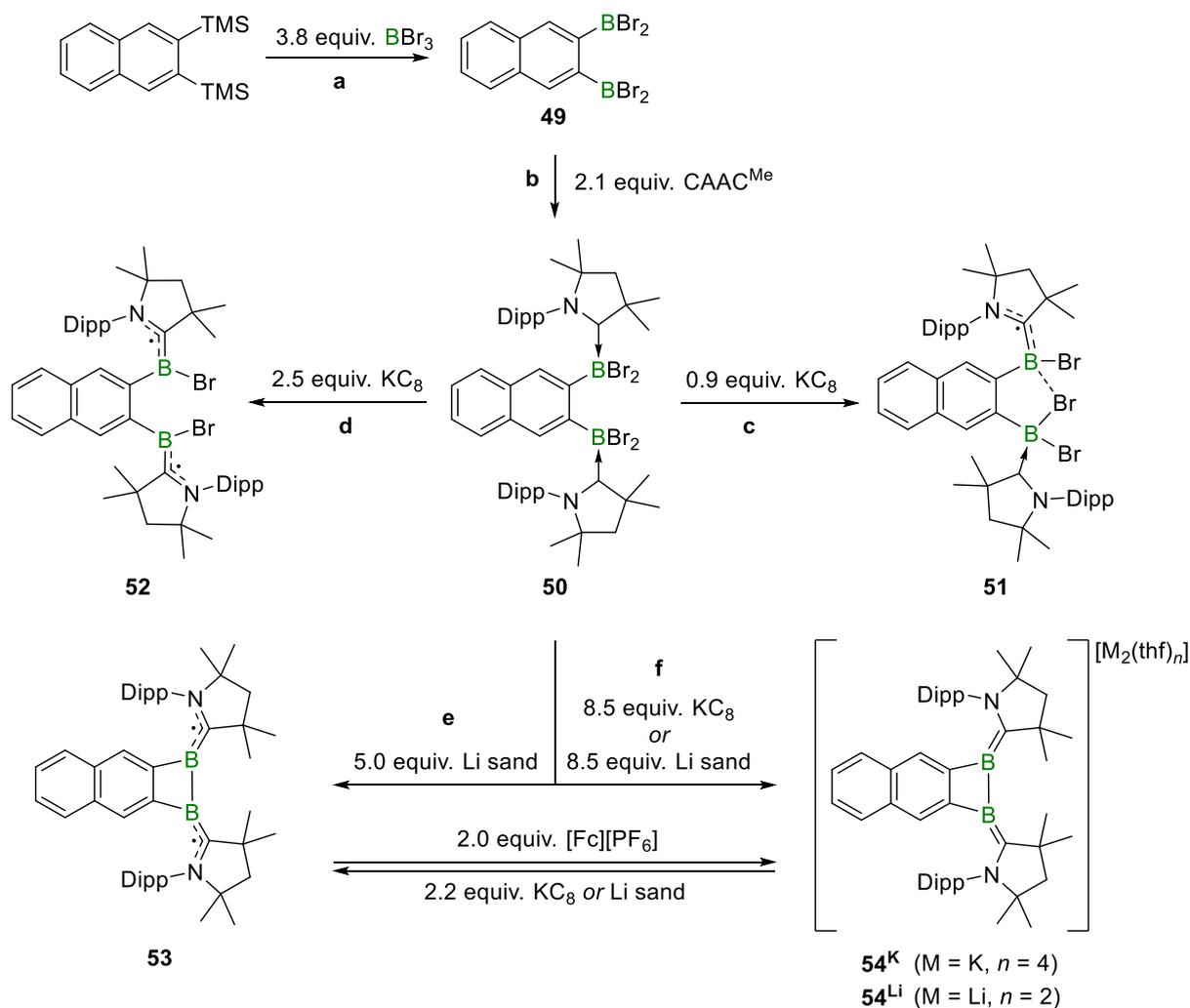


Scheme 5. **a:** Protonation of **39-Dur^H** with N–N-bond cleavage, **b:** first oxidation of **39-Dur^H** to the monoradicalcations **41^A** and its hydrolysis (**c**); **d:** double oxidation of **39-Dur^H** to the bisborenum dications **43^A**; $\text{Ar}^{\text{F}}_4 = 3,5\text{-bis(trifluoromethyl)phenyl}$, $\text{OTf} = \text{trifluoromethanesulfonate}$.

Element–hydrogen activation or nucleophilic substitution with organometallic reagents at **41^A** may thus enable the functionalisation of the boron atom, which was not achieved by the reactions of the diborylhydrazine **39-Dur^H** with various methylation reagents. Furthermore, **39-Dur^H** was oxidised twice by the reactions with the same oxidising agents ($[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$, MeOTf , $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ and $[\text{Fc}][\text{PF}_6]$) and the bisborenum dications **43^A** were characterised in solid state by X-ray crystallography (Scheme 5, **d**).

The third part of the work deals with the synthesis of a rigid and strongly strained 1,2-diborete biradical with boron in the oxidation state +1. Due to the high ring tension of a C_2B_2 four-membered ring, such a system is expected to have a labile boron–boron bond and, accordingly, be highly reactive. It has already been shown that diborylated alkenes can be reduced to 1,2-dihydro-1,2-diborettes.^[176,195] However, these are not thermodynamically stable and isomerise to the 1,3-diborettes, unless the system is benzanellated.^[195,177] Whereas the *ortho*-diborylation of benzene is limited to the chlorinated derivative,^[60] as the brominated species dimerises to the 9,10-dibromo-9,10-dihydro-9,10-diboraanthracene,^[184] it was possible to synthesise the 2,3-diborylated naphthalene **49** (Scheme 6, **a**). To stabilise the low-valent

diborete, the 2,3-[(CAAC^{Me})BBr₂]₂-substituted naphthalene **50** was prepared (Scheme 6, **b**). When **50** is reacted with an excess of potassium graphite or lithium sand, the dianionic diborete **54^M** (M = K, Li) are obtained (Scheme 6, **f**). Thus, instead of a C–H activation, the unexpected formation of a boron–boron single bond occurs. The dianion **54^M** is stabilised by π -backbonding from the boron atom to the CAAC^{Me} ligands. By means of a stepwise reduction, not only was it possible to isolate the monoradical **51** by using less than one equivalent of reducing agent (Scheme 6, **c**), but also synthesise the biradical **52** and prove its connectivity by X-ray diffraction analysis (Scheme 6, **d**).



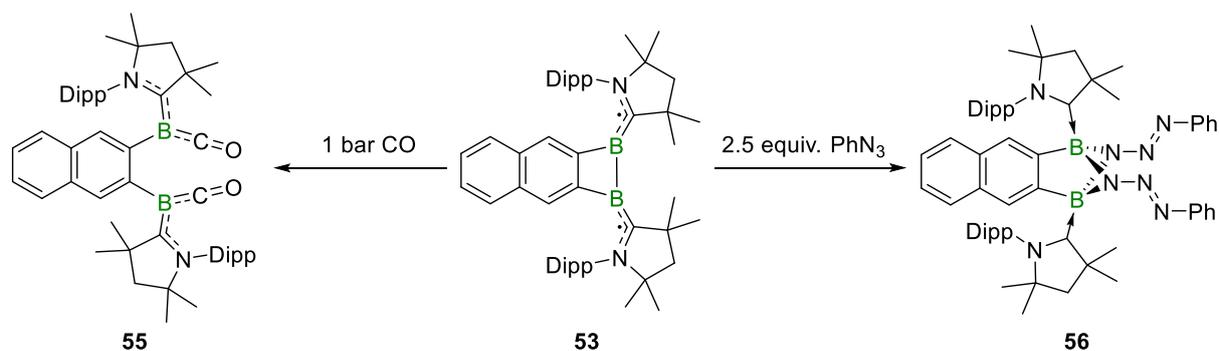
Scheme 6. **a**: Synthesis of 2,3-bis(dibromoboryl) naphthalene **49**; **b**: Synthesis of the CAAC^{Me} adduct **50**; Stepwise reduction of **50** to the bisboryl radical **51** (**c**), bisboryl biradical **52** (**d**), the neutral 1,2-diborete biradical **53** (**e**) and the dianionic 1,2-diborete **54^M** (M = K, Li) (**f**).

EPR-spectroscopic studies of **51** show that the spin density is mainly localised on the bromine atoms and therefore also delocalised onto the bridging bromide. Due to the spatial proximity of

the boron atoms in the biradical **52**, a coupling of the unpaired electrons was expected in the EPR spectrum but could not be confirmed experimentally. The spin-spin distance, on the other hand, is approximately the same as the distance of the carbene carbon atoms in the solid state structure, so that the unpaired electrons are delocalised over the nitrogen, carbene carbon and boron atoms, respectively. The two-electron reduction from **50** to the biradical **52** also shows that the abstraction of two halides of **50** does not yet lead to homocoupling with B–B bond formation, but that this only occurs through further reduction.

If **50** is reduced with exactly 5.0 equivalents of lithium sand in a polar solvent such as diethyl ether, the neutral 1,2-diborete **53** is obtained (Scheme 6, e). By means of quantum chemical calculations, an open-shell singlet ground state with a low-lying thermally accessible triplet state for **53** was determined. The high ring tension of the C₂B₂ four-membered ring leads to the boron atoms being rotated out of the naphthalene plane. This is significantly reduced with the subsequent reduction to **54^M** by a B–B bond lengthening leading to an near-co-planarity of the C₂B₂ ring with the naphthalene plane.

The bis(borylated) naphthalene **50** was also tested for its ability to act as a bis(borylene) precursor. Reduction of **50** under a carbon monoxide atmosphere afforded the bis(borylene) **55**, which exists in solution as a mixture of the three (*E,E*)-, (*E,Z*)- and (*Z,Z*)-**55** isomers, distinguished by their various rotation of the CAAC^{Me} ligands about the B–C bond. The free pair of electrons on the boron atom is delocalised over both the CAAC^{Me} and CO ligands, resulting in lengthening of the CO bond. The bis(borylene) **55** can also be obtained by treating diborete **53** with carbon monoxide showing that the boron–boron bond cleavage already occurs at room temperature (Scheme 7, left). The bond cleavage is also observed when reacting diborete **53** with phenyl azide. Instead of the usual insertion of a nitrene into the boron–boron bond, the insertion of two equivalents of azide *via* the γ -nitrogen atom was observed and the doubly CAAC^{Me}-stabilised diazadiboretidine **56** is obtained (Scheme 7, right).



Scheme 7. Synthesis of the CAAC^{Me}-stabilised CO borylene **55** and of the diazadiboretidine **56**.

This confirms the assumption that the high ring strain does indeed lead to an increased reactivity of the system. Reactions of the borylene **55** with other Lewis bases could conceivably lead to the formation of further mixed doubly Lewis-base-stabilised borylenes, but further functionalisation at the CO could also occur through reactions of **55** with nucleophiles such as Grignard reagents or organolithium compounds. A bis(borylene) like **55** may also react with a transition metal complex as a bidentate ligand under the release of two equivalents of CO, forming a bisborylene complex.

V Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

Alle experimentellen Arbeiten wurden aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit unter Intergasatmosphäre (Argon 5.0, Stickstoff 5.5X) durchgeführt. Arbeiten unter erhöhtem Stickstoff-Druck (4 bar) wurden in Dickwandglaskolben mit *Young*-Verschluss und Stickstoff 5.3 der Firma *Linde* durchgeführt. Es wurden die üblichen Schlenk- und Gloveboxtechniken angewandt, wobei Reaktionen im NMR-Maßstab in *J.-Young*-NMR-Rohren durchgeführt wurden. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet (*n*-Pentan und *n*-Hexan über NaK_{2,8}-Legierung, Benzol und Toluol über Natrium, Dichlormethan über P₂O₅, Diethylether und Tetrahydrofuran über Na/Benzophenon bzw. K/Benzophenon), entgast und über Molekularsieb (4 Å) unter einer Argon- oder Stickstoffatmosphäre gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden mittels drei *freeze-pump-thaw* Cyclen entgast und über Molekularsieb (3 Å oder 4 Å) gelagert.

5.1.1 Analytische Methoden

Alle NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung wurden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur (293 K) an den folgenden Spektrometern durchgeführt:

Bruker Avance 400: ¹H: 400.1 MHz, ¹¹B/¹¹B{¹H}: 128.4 MHz, ¹³C{¹H}: 100.6 MHz,
¹⁹F{¹H}: 367.5 MHz ⁷Li{¹H}: 155.7 MHz

Bruker Avance 500: ¹H: 500.1 MHz, ¹¹B/¹¹B{¹H}: 160.5 MHz, ¹³C{¹H}: 125.8 MHz,
¹⁹F{¹H}: 470.6 MHz ⁷Li{¹H}: 194.4 MHz

Die Angaben der chemischen Verschiebungen (δ) in ppm beziehen sich auf den verwendeten externen Standard Tetramethylsilan für ¹H- und ¹³C{¹H}-, BF₃·OEt₂ für ¹¹B-, Cl₃CF für ¹⁹F{¹H}-, 90% Nitromethan + 10% CDCl₃ für ¹⁵N- und 1 M LiCl in D₂O für ⁷Li{¹H}-Messungen. Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Resonanzen konnten mittels zweidimensionaler Spektroskopie (HMBC, HSQC, COSY, NOESY/EXSY) eindeutig zugeordnet werden. ¹¹B-RSHE/MAS (MAS = *magic angle spinning*, RSHE = *rotor synchronized Hahn-Echo*)

NMR-spektroskopischen Untersuchungen im Festkörper wurden an einem *Bruker Avance Neo 400* Spektrometer mit einem 4mm (o. d.) ZrO₂ Rotor bei 128.4 MHz und mit einer Rotorgeschwindigkeit von 14.8 kHz durchgeführt. Das simulierte quadrupolare ¹¹B-NMR-

Spektrum zweiter Ordnung einer Pulverprobe wurde durch *SOLA*, ein Teil des *Topspin*TM Programms von *Bruker*, erhalten.

Röntgenstrukturanalysen wurden entweder an einem *Bruker APEX II* oder *Bruker D8-Quest* Diffraktometer jeweils mit einem CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung einer $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) durchgeführt. Alternativ erfolgten die Experimente an einem *XtaLAB Synergy* Diffraktometer mit einem *Hybrid Pixel Array*-Detektor und einem Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 154.184 \text{ pm}$). Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (*ShelXT*) gelöst, mit dem *ShelX-Software-Paket* verfeinert und durch Fourier-Techniken entwickelt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden, sofern nicht anderweitig angegeben, anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen oder, sofern möglich, anhand entsprechender Restelektronendichte lokalisiert. Die in Veröffentlichungen verwendeten kristallographischen Daten wurden bei dem Cambridge *Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/> abrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der *POV-Ray-Software* erstellt. Wichtige Daten und Parameter, sowie CCDC Nummern der veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen im Anhang entnommen werden.

Die **X-Band ESR-Spektroskopie** (9.38 GHz) wurden an einem *Bruker ELEXSYS E580 CW EPR* mit einem *Oxford Instruments Helium Cryostat (ESR900)* und einem *MercuryiTC* Temperaturregler durchgeführt. Die Simulationen von Spektren wurden über *MATLAB 8.6* und *EasySpin 5.2.25 toolbox* angefertigt.

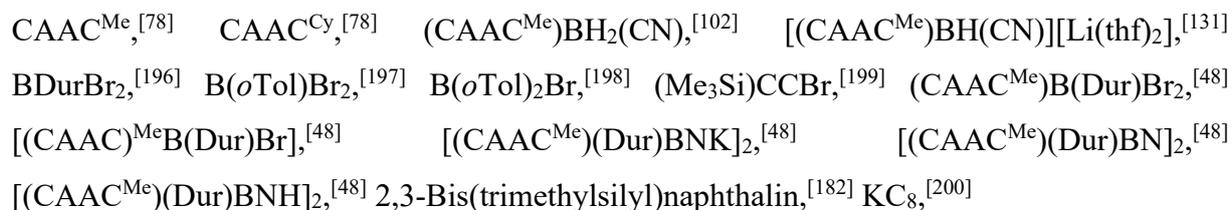
UV/Vis-Absorptionsspektren wurden an einem *METTLER Toledo UV-vis-Excellence UV5* Spektrometer aufgenommen und die Datenpunkte mithilfe des Programms *Origin2020* normiert sowie ausgewertet. Festkörper **FT/IR-Spektren** wurden an einem *Bruker ALPHA II* Spektrometer mit Diamant-ATR-Probenkopf aufgenommen.

Die Bestimmung der **hochauflösenden Masse (HRMS)** wurden an einem Massenspektrometer der Firma *Thermo Scientific (Exactive Plus spectrometer)* mit einem Orbitrap-Detektor unter Verwendung unterschiedlicher Ionisationsmethoden (entsprechend angegeben) durchgeführt. **Elementaranalysen** (C, H, N, S) wurden an einem *Vario MICRO Cube* der Firma *Elementar*

Analysensysteme GmbH durchgeführt. Für fluorhaltige Moleküle und Verbindungen mit einem Halogengehalt von über 25% wurden die Analysen an einem *EuroEA3000* der Firma *EuroVector* durchgeführt.

5.1.2 Ausgangsverbindungen

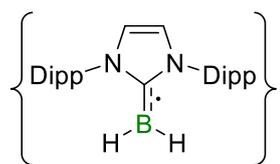
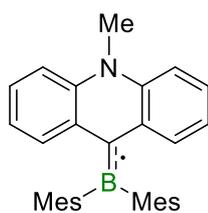
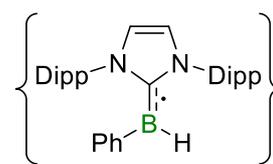
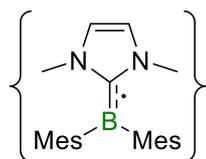
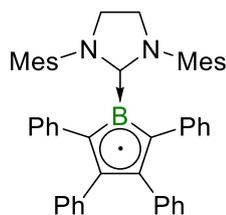
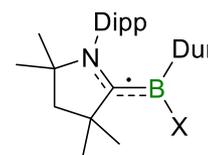
Die folgenden Verbindungen wurden nach literaturbekannter Synthese dargestellt:



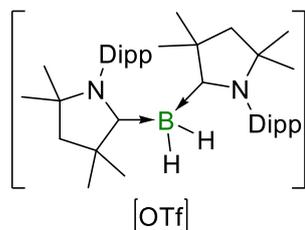
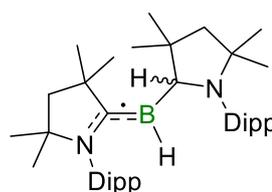
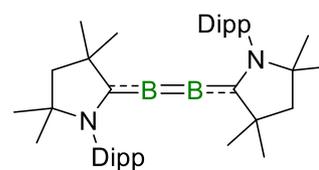
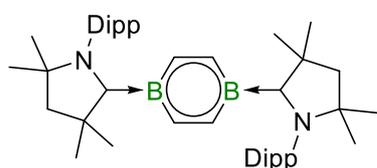
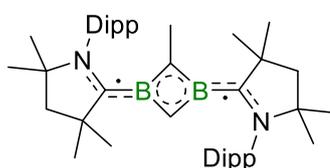
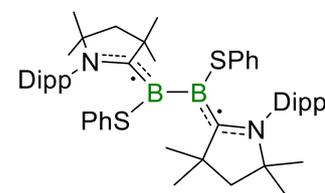
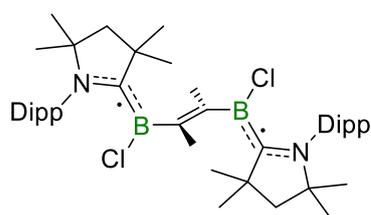
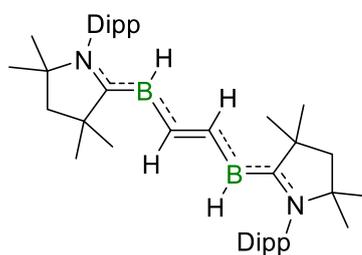
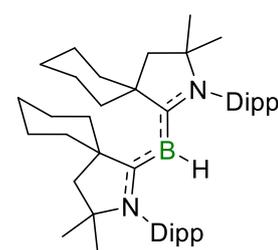
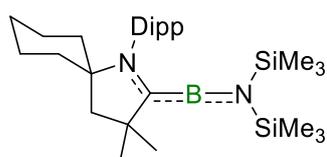
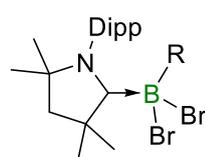
Die folgenden Verbindungen wurden entweder von Mitarbeitern des Arbeitskreises Braunschweig zur Verfügung gestellt oder käuflich erworben und eingesetzt wie erhalten:

n-Butyllithium, TMEDA, Dichlormethan, 1,2-Dibrompropan, 1-Brombutan, 3-Brompropen, Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Me_2BF , Dur_2BF , $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{BCl}$, BPf_3 , $\text{Cr}(\text{CO})_6$, NHB-Br , $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{OTf}_2$, Lithiumsand, $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{HCl}\cdot\text{Toluol}$, MeOTf , Brookhart's Säure, $[\text{Fc}][\text{PF}_6]$, $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$, $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$, $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BH}_2(\text{OTf})]$, BBr_3 , DurBr_2 , Na/NaCl , TMS-N_3 .

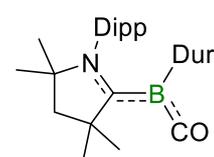
5.1.3 Übersicht nummerierter Verbindungen

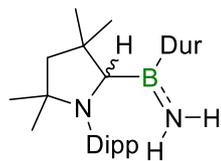
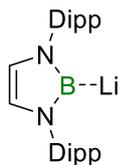
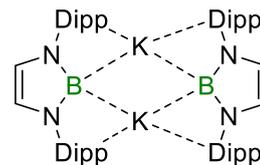
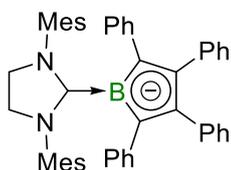
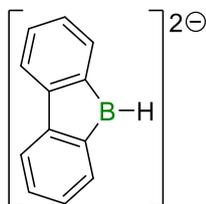
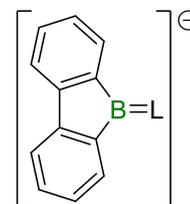
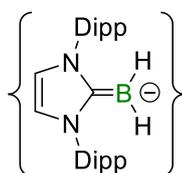
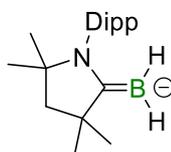
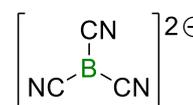
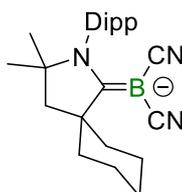
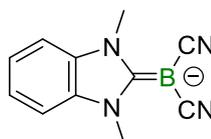
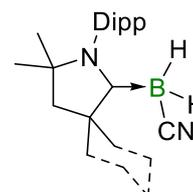
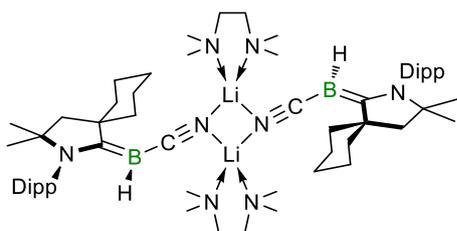
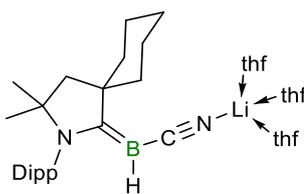
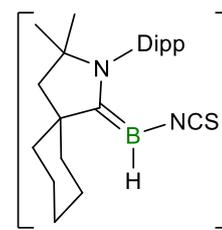
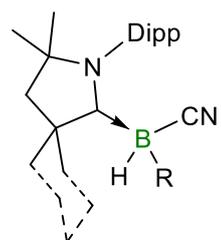
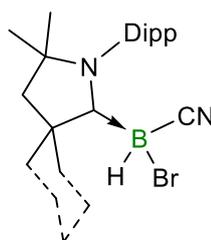
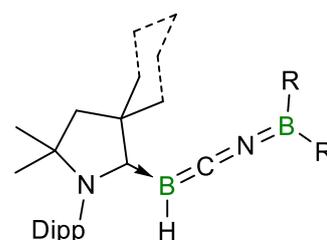
**1****2****3****4****5****6^R**

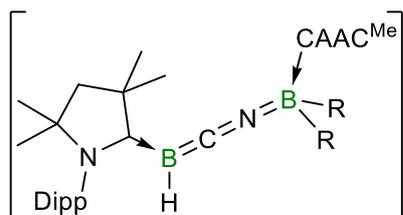
R = Cl, Br

**7****8****9****10****11****12****13****14****15****16****17-R**

R = oTol, Dur

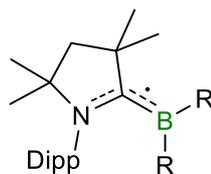
**18**

**19****20****21****22****23****24****25****26****27****28****29****30^{Me/Cy}**(CAAC^{Me}/CAAC^{Cy})**31^{Me}****31^{Cy}****32^{Cy}****33^{Me/Cy-R}****33^{Me/Cy-Br}****34^{Me/Cy-R}**R = CH₂Cl, COCH₃, C₃H₅, C₄H₉, COC₆H₅R = Ph, oTol, Mes, Dur, NiPr₂



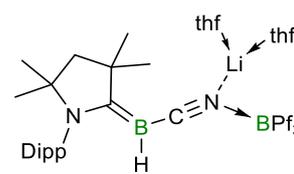
35-R

R = Ph, oTol

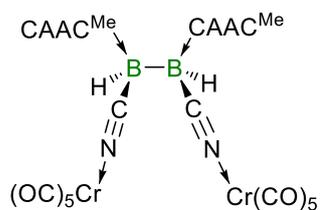


36-R

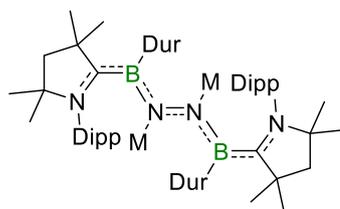
R = Ph, oTol



37

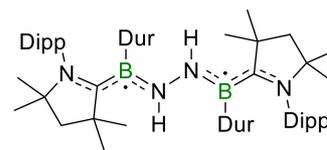


38

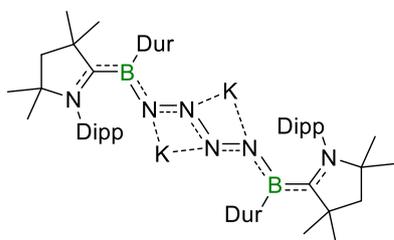


39^M

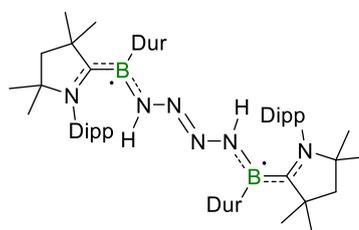
M = Li, K



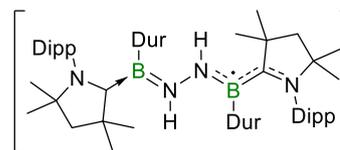
39^H



40^K

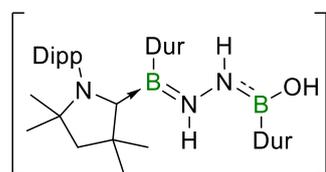


40^H

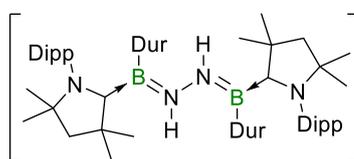


41^A

A = PF₆, BAR^F₄, BF₄, OTf

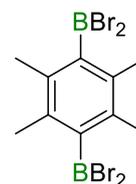


42^{OTf}

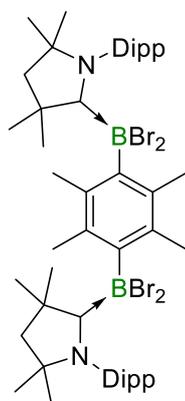


43^A

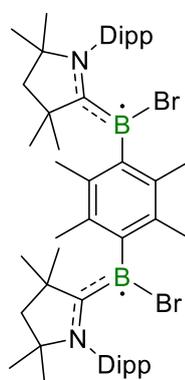
A = PF₆, BAR^F₄, OTf



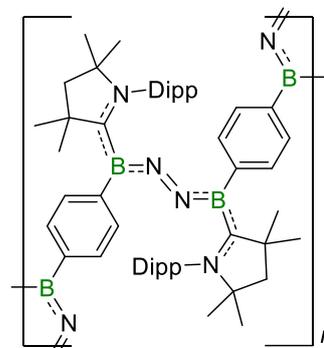
44



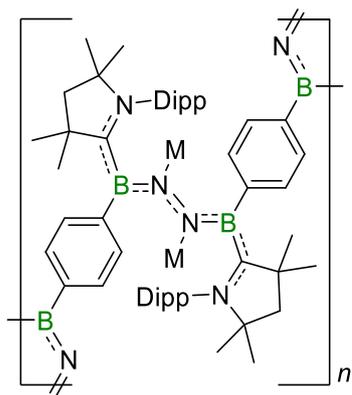
45



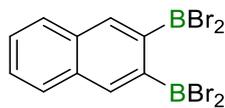
46



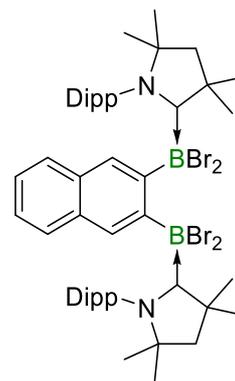
47



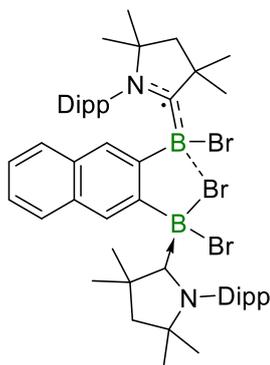
48



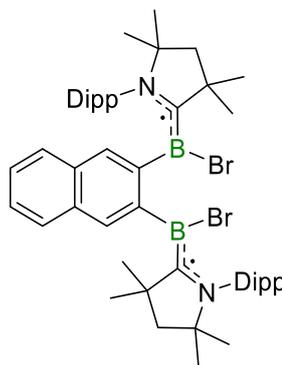
49



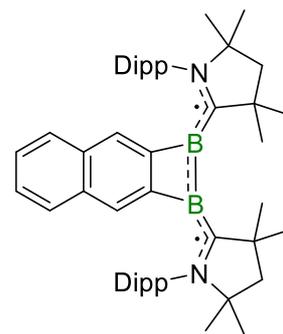
50



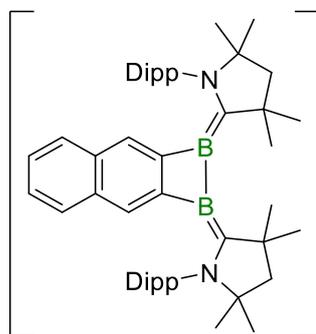
51



52



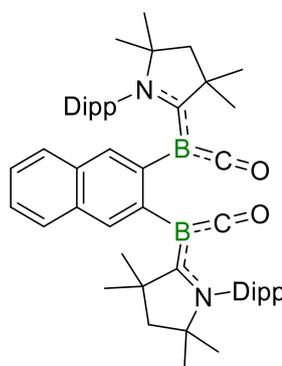
53



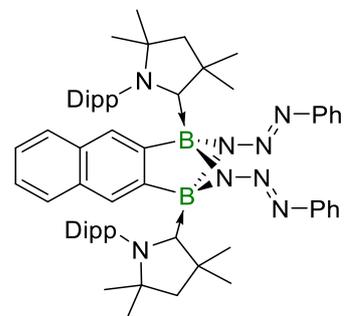
$[M_2(thf)_n]$

54^M

M = K ($n = 4$), Li ($n = 2$)



55



56

5.2 Synthesen und Charakterisierungen

5.2.1 Darstellung von CAAC-stabilisierten Borylanionen

Versuchte Darstellung von [(CAAC^{Cy})BH(NCS)][Li(thf)₂], **32**

(CAAC^{Cy})BH₂(NCS) (50.0 mg, 140 μmol) wurde in THF (10 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Innerhalb von drei Minuten wurde *n*-BuLi (0.4 M in Hexan, 600 μL, 253 μmol, 1.80 Äq.) zugetropft und das Reaktionsgemisch weitere 10 min bei -78 °C gerührt. Bei Aufwärmen auf RT konnte ein Farbumschlag von Farblos zu Orange und Gasentwicklung beobachtet werden. Bei Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* erfolgte erneut ein Farbumschlag von Orange zu Blau. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnte das Hauptprodukt mit ca. 72% einem Dublett bei δ = -16.3 ppm zugeordnet werden, was für eine erfolgreiche Bildung von **32** spricht. Über mehrere Tage hinweg kam es zur Zersetzung von **32** zu (CAAC^{Cy})BH₃ und unbekanntem Zersetzungsprodukten.

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆H₁₄): δ = 88.0 (br s), -16.3 (d, ¹J_{BH} = 66.1 Hz, **32**), -20.7 (t, ¹J_{BH} = 69.2 Hz, (CAAC^{Cy})BH₂(NCS)),^[138] -31.1 (d, ¹J_{BH} = 74.4 Hz, (CAAC^{Cy})BH₃)^[123] ppm.

Synthese von (CAAC^{Cy})BH₂(CN), **30**^{Cy}

(Me₃N)BH₂(CN) (1.10 g, 11.3 mmol, 1.04 Äq.) wurde in Benzol (50 mL) gelöst und zu einer frisch dargestellten Lösung aus CAAC^{Cy} (3.54 g, 10.9 mmol) in Benzol (200 mL) gegeben. Die grüne Reaktionsmischung wurde für 4 d refluxiert und das Lösungsmittel im Anschluss *in vacuo* entfernt. Der grüne Feststoff wurde dreimal mit Hexan (je 20 mL) gewaschen, *in vacuo* getrocknet und überschüssiges (Me₃N)BH₂(CN) mittels Sublimation bei 70 °C entfernt. **30**^{Cy} wurde als farbloser Feststoff isoliert (3.32 g, 9.11 mmol, 84%).

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.12 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, *p*Dipp-*H*), 6.98 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, *m*Dipp-*H*), 2.87 (dt, ³J = 13.3 Hz, ³J = 3.5 Hz, 2H, Cy-CH₂), 2.49 (sept, ³J = 6.7 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 1.86 (s, 2H, BH), 1.58–1.49 (m, 3H, Cy-CH₂), 1.47 (s, 2H, CH₂), 1.43–1.38 (m, 1H, Cy-CH₂), 1.37–1.33 (m, 2H, Cy-CH₂), 1.31 (d, ²J = 6.7 Hz, 1H, *i*Pr-CH₃), 1.08 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.05–0.99 (m, 2H, Cy-CH₂), 0.76 (s, 3H, NC(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 231.4$ ($\text{C}_{\text{q,Carben}}$, identifiziert *via* HMBC), 145.0 (*o*Dipp- C_{q}), 132.9 (*i*Dipp- C_{q}), 129.9 (*p*Dipp-CH), 125.0 (*m*Dipp-CH), 77.5 ($\text{NC}_{\text{q}}(\text{CH}_3)_2$), 58.2 ($\text{C}_{\text{q}}(\text{CH}_3)_2$), 45.5 (CH_2), 35.5 (Cy- CH_2), 30.4 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 29.4 (*i*Pr-CH), 28.7 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 25.9 (*i*Pr- CH_3), 25.0 (Cy- CH_2), 23.5 (*i*Pr- CH_3), 22.4 (Cy- CH_2) ppm. *Anmerkung: Aufgrund der Verbreiterung durch quadrupolare Kopplung mit dem $^{10/11}\text{B}$ Kern kann die C_{CN} Resonanz nicht detektiert werden, auch nicht *via* HMBC.*

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6): $\delta = -32.3$ (t, $^1J_{\text{BH}} = 90.9$ Hz) ppm.

HRMS ASAP für $[\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{BN}_2]^+ = [\text{M} + \text{H}]^+$: $m/z = 365.3123$; m/z gefunden: 365.3113.

Synthese von $[(\text{CAAC}^{\text{Cy}})\text{BH}(\text{CN})\text{Li}(\text{TMEDA})]_2$, $31^{\text{Cy}}\text{-TMEDA}$

a) 30^{Cy} (500 mg, 1.37 mmol) wurde in THF (20 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Unter Rühren wurde innerhalb von 5 min *n*-BuLi (2.50 M in Hexan, 1.04 mL, 2.61 mmol, 1.90 Äq.) zuge tropft, wobei sich die Lösung orange verfärbte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt und für weitere 2 h gerührt. Durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* konnte ein klebriger oranger Feststoff erhalten werden. Das restliche THF wurde durch mehrmaliges Aufnehmen des Rohprodukts in Hexan (3 x 2 mL) und Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* entfernt. $31^{\text{Cy}}\text{-TMEDA}$ konnte als voluminöser oranger Feststoff erhalten werden (605 mg, 1.03 mmol, 75%). *Anmerkung: Die Reinheit von 31^{Cy} ist ausreichend für Reaktivitätsstudien. Aufgrund der hohen Löslichkeit von 31^{Cy} in allen gängigen organischen Lösungsmitteln konnte das Produkt nicht weiter aufgereinigt werden. Um analysenreine Substanz zu erhalten, wurde das TMEDA-Addukt wie folgt synthetisiert:* TMEDA (23.8 mg, 222 μmol) wurde zu einer Lösung von 2^{Cy} (100 mg, 171 μmol) in Benzol (3 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei RT gerührt, wobei ein gelber Feststoff ausfiel. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, das Rohprodukt mit Hexan (2 mL) gewaschen und anschließend *in vacuo* getrocknet. $31^{\text{Cy}}\text{-TMEDA}$ wurde als gelber Feststoff isoliert (69.1 mg, 142 μmol , 83%).

b) 30^{Cy} (250 mg, 686 μmol) wurde in Hexan (15 mL) suspendiert, TMEDA (200 μL , 1.33 mmol, 1.90 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde auf -35 °C gekühlt. Unter Rühren wurde innerhalb von 5 min *n*-BuLi (2.50 M in Hexan, 520 μL , 1.30 mmol, 1.90 Äq.) zuge tropft, wobei sich die Suspension gelb verfärbte. Nach Rühren für 15 min bei -35 °C wurde das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt und für weitere 1.5 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt aus Hexan (*ca.* 2 mL)

umkristallisiert. **31^{Cy}-TMEDA** wurde als kristalliner oranger Feststoff isoliert (207 mg, 426 μ mol, 62%). *Anmerkung: Das Trocknen von 31^{Cy}-TMEDA in vacuo führt teilweise zu einer Hydrolyse zu 30^{Cy}.*

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.27\text{--}7.25$ (m, 3H, Dipp-H), 3.56 (sept, ³J = 6.8 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 2.36–2.27 (m, 2H, Cy-CH₂), 2.09 (s, 2H, CH₂), 2.08–2.06 (m, 2H, Cy-CH₂), 2.04 (s, 12H, TMEDA-CH₃), 1.84 (s, 4H, TMEDA-CH₂), 1.82–1.59 (m, 6H, Cy-CH₂), 1.81 (s, 1H, BH), 1.54 (d, ²J = 6.7 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.43 (d, ³J = 6.8 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.30 (s, 6H, NC(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): $\delta = 150.8$ (*o*Dipp-C_q), 139.5 (*i*Dipp-C_q), 126.9 (*p*DippCH), 124.2 (*m*Dipp-CH), 64.1 (NC_q(CH₃)₂), 56.6 (TMEDA-CH₂), 51.4 (CH₂), 46.0 (TMEDA-CH₃), 42.0 (Cy-CH₂), 30.1 (NC(CH₃)₂), 28.7 (*i*Pr-CH), 27.5 (*i*Pr-CH₃), 26.9 (Cy-CH₂), 24.8 (Cy-CH₂), 24.4 (*i*Pr-CH₃) ppm. *Anmerkung: Aufgrund der Verbreiterung durch quadrupolare Kopplung mit dem ^{10/11}B Kern können die C_{CN} und C_{Carben} Resonanzen nicht detektiert werden, auch nicht via HMBC.*

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): $\delta = -12.9$ (d, ¹J_{BH} = 98.3 Hz) ppm.

⁷Li{¹H}-NMR (194 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = -0.24$ ppm.

UV/Vis (THF, 25 °C): $\lambda_{\text{max}} = 331$ nm.

FT/IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{BH}) = 2451$ cm⁻¹, $\tilde{\nu}(\text{C=N}) = 2040$ cm⁻¹.

5.2.2 Reaktivität von 31^{Me} und 31^{Cy} gegenüber Kohlenstoffelektrophilen

Synthese von $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BH}(\text{CN})(n\text{Bu})$, $33^{\text{Me}}\text{-C}_4\text{H}_9$

$[(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BH}(\text{CN})\text{Li}(\text{thf})_2]_2$ (2^{Me} , 100 mg, 211 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und 1-Brombutan (40.0 μL , 440 μmol , 1.99 Äq.) schnell hinzugegeben, woraufhin sich das Reaktionsgemisch entfärbte und ein farbloser Feststoff ausfiel. Es wurde von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und das Filtrat *in vacuo* getrocknet. Der zurückbleibende Feststoff wurde mit einer Mischung aus Hexan (2 mL) und Diethylether (0.5 mL) gewaschen, *in vacuo* getrocknet und anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Durch langsames Abdampfen der gesättigten Dichlormethan-Lösung konnte $3^{\text{Me}}\text{-C}_4\text{H}_9$ als farblose Einkristalle isoliert werden (48.9 mg, 120 μmol , 61%).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.43$ (t, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, *pDipp-H*), 7.30 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1H, *mDipp-H*), 7.27 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1H, *mDipp-H*), 2.64 (sept, $^3J = 6.6$ Hz, 1H, *iPr-CH*), 2.57 (sept, $^3J = 6.6$ Hz, 1H, *iPr-CH*), 2.10 (d, $^2J = 13.2$ Hz, 1H, CH_2), 2.05 (d, $^2J = 13.2$ Hz, 1H, CH_2), 1.76 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.56 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.43–1.35 (m, 2H, $\text{B}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.32 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, *iPr-CH}_3*), 1.32 (s, 3H, $(\text{NC}(\text{CH}_3)_2)$), 1.31 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, *iPr-CH}_3*), 1.27 (s, 3H, $(\text{NC}(\text{CH}_3)_2)$), 1.26 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, *iPr-CH}_3*), 1.25–1.19 (m, 2H, $\text{B}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.17–1.13 (m, 1H, BH), 1.08 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, *iPr-CH}_3*), 1.00–0.92 (m, 1H, $\text{B}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.82 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 3H, $\text{B}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.68–0.59 (m, 1H, $\text{B}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.32–0.24 (m, 1H, $\text{B}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 230.7$ (C_{Carben} , identifiziert *via* HMBC), 145.4 (*oDipp-C}_q*), 144.8 (*oDipp-C}_q*), 133.4 (*iDipp-C}_q*), 129.9 (*pDipp-CH*), 125.2 (*mDipp-CH*), 124.9 (*mDipp-CH*), 78.8 ($\text{NC}_q(\text{CH}_3)_2$), 54.2 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$), 51.7 (CH_2), 33.8 ($\text{B}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 30.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)$), 29.5 (*iPr-CH*), 29.5 (*iPr-CH*), 29.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)$), 29.1 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 29.1 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 26.7 ($\text{B}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 26.7 (*iPr-CH}_3*), 26.1 (*iPr-CH}_3*), 23.6 (*iPr-CH}_3*), 23.5 (*iPr-CH}_3*), 20.2 ($\text{B}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 14.3 ($\text{B}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) ppm. Anmerkung: Aufgrund der Verbreiterung durch quadrupolare Kopplung mit dem $^{10/11}\text{B}$ Kern kann die C_{CN} Resonanz nicht detektiert werden, auch nicht *via* HMBC.

^{11}B -NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -24.6$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 91.9$ Hz) ppm.

HRMS ASAP für $[\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{BN}_2] = [\text{M} + \text{H}]^+$: $m/z = 381.3436$; m/z gefunden: 381.3435.

FT/IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{BH}) = 2371$ cm^{-1} .

Synthese von (CAAC^{Cy})BH(CN)(*n*Bu), 33^{Cy}-C₄H₉

(CAAC^{Cy})BH(CN)Li(thf)₃ (**31**^{Cy}, 50 mg, 85.2 μmol) wurde in Toluol (0.6 mL) gelöst und 1-Brombutan (20.0 μL, 220 μmol, 2.18 Äq.) schnell hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch entfärbte sich innerhalb von 20 min und ein farbloser Feststoff ausfiel. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert, das Filtrat *in vacuo* getrocknet und anschließend mit Pentan (0.5 mL) extrahiert. Durch erneute Filtration und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* konnte **33**^{Cy}-C₄H₉ als farbloser Feststoff erhalten werden. *Anmerkung: Aufgrund der hohen Löslichkeit von 33^{Cy}-C₄H₉ in allen gängigen organischen Lösungsmitteln konnte das Rohprodukt weder weiter aufgereinigt noch Einkristalle geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.*

¹H{¹¹B}-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.42 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, *p*Dipp-H), 7.29 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, *m*Dipp-H), 7.26 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, *m*Dipp-H), 2.65 (sept, ³J = 6.6 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 2.68–2.59 (m, 1H, Cy-CH₂), 2.56 (sept, ³J = 6.6 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 2.24 (d, ²J = 13.3 Hz, 1H, CH₂), 2.13 (d, ²J = 13.3 Hz, 1H, CH₂), 1.89–1.74 (m, 4H, Cy-CH₂), 1.61–1.55 (m, 1H, Cy-CH₂), 1.48–1.40 (m, 4H, Cy-CH₂, B(CH₂)₃CH₃), 1.32–1.24 (m, 15H, *i*Pr-CH₃, NC(CH₃)₂), 1.23–1.17 (m, 3H, Cy-CH₂, B(CH₂)₃CH₃), 1.69–1.15 (m, 1H, BH), 1.06 (d, ³J = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 0.99–0.92 (m, 1H, B(CH₂)₃CH₃) 0.82 (t, ³J = 7.2 Hz, 3H, B(CH₂)₃CH₃), 0.73–0.68 (m, 1H, B(CH₂)₃CH₃), 0.35–0.26 (m, 1H, B(CH₂)₃CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 145.4 (*o*Dipp-C_q), 144.7 (*o*Dipp-C_q), 132.9 (*i*Dipp-C_q, identifiziert *via* HMBC), 129.8 (*p*Dipp-CH), 125.2 (*m*Dipp-CH), 124.8 (*m*Dipp-CH), 78.9 (NC_q(CH₃)₂), 59.9 (C_q(C₅H₁₀)), 45.3 (CH₂), 36.7 (Cy-CH₂), 34.9 (Cy-CH₂), 33.9 (B(CH₂)₃CH₃), 29.6 (*i*Pr-CH), 29.5 (*i*Pr-CH), 29.5 (NC(CH₃)₂), 29.4 (NC(CH₃)₂), 26.8 (*i*Pr-CH₃), 26.7 (B(CH₂)₃CH₃), 26.1 (*i*Pr-CH₃), 25.5 (Cy-CH₂), 23.6 (*i*Pr-CH₃), 23.5 (*i*Pr-CH₃), 22.6 (Cy-CH₂), 22.5 (Cy-CH₂), 14.4 (B(CH₂)₃CH₃) ppm. *Anmerkung: Aufgrund der Verbreiterung durch quadrupolare Kopplung mit dem ^{10/11}B Kern können die C_{CN} und C_{Carben} Resonanzen nicht detektiert werden, auch nicht *via* HMBC.*

¹¹B-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂): δ = -24.4 (d, ¹J_{BH} = 89.7 Hz) ppm.

HRMS ASAP für [C₂₈H₄₆BN₂] = [M + H]⁺: m/z = 421.3749; m/z gefunden: 421.3745.

Synthese von (CAAC^{Me})BH(CN)(CH₂Cl), 33^{Me}-CH₂Cl

Zu einer Lösung aus [(CAAC^{Me})BH(CN)Li(thf)₂]₂ (**31**^{Me}, 100 mg, 211 μmol) in Diethylether (3 mL) wurde CH₂Cl₂ (32.2 mg, 370 μmol, 1.80 Äq.) gegeben, woraufhin die orange Lösung zunächst dunkel wurde und sich anschließend entfärbte sowie ein farbloser Feststoff ausfiel. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und durch langsames Abdampfen der Diethylether-Lösung konnte **33**^{Me}-CH₂Cl als farblose Einkristalle erhalten werden (56.6 mg, 152 μmol, 72%).

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.09 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, *p*Dipp-*H*), 6.98 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, *m*Dipp-*H*), 6.92 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, *m*Dipp-*H*), 3.28 (dd, ²J = 11.8 Hz, ³J = 6.8 Hz, 1H, B(CH₂Cl)), 2.99 (dd, ²J = 11.8 Hz, ³J = 4.1 Hz, 1H, B(CH₂Cl)), 2.60 (sept, ³J = 6.7 Hz, 1H, *i*Pr-*CH*), 2.30 (sept, ³J = 6.7 Hz, 1H, *i*Pr-*CH*), 2.09 (dd, ³J = 6.8 Hz, ³J = 4.1 Hz, 1H, BH), 1.63 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.50 (d, ³J = 6.5 Hz, 3H, *i*Pr-*CH*₃), 1.37 (d, ²J = 13.2 Hz, 1H, CH₂), 1.24 (d, ²J = 13.2 Hz, 1H, CH₂), 1.16 (d, ³J = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-*CH*₃), 1.14 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.09 (d, ³J = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-*CH*₃), 1.01 (d, ³J = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-*CH*₃), 0.72 (s, 3H, NC(CH₃)₂), 0.66 (s, 3H, NC(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 227.5 (C_{q,Carben}, identifiziert *via* HMBC), 145.5 (*o*Dipp-C_q), 144.533 (*o*Dipp-C_q), 132.4 (*i*Dipp-C_q), 130.2 (*p*Dipp-CH), 125.4 (*m*Dipp-CH), 124.8 (*m*Dipp-CH), 78.7 (NC_q(CH₃)₂), 53.6 (C_q(CH₃)₂), 51.0 (CH₂), 37.5 (B(CH₂Cl), identifiziert *via* HMBC), 30.1 (C(CH₃)₂), 29.5 (*i*Pr-CH), 29.3 (*i*Pr-CH), 28.5 (NC(CH₃)₂), 28.2 (C(CH₃)₂), 28.2 (NC(CH₃)₂), 27.3 (*i*Pr-CH₃), 26.3 (*i*Pr-CH₃), 23.7 (*i*Pr-CH₃), 23.5 (*i*Pr-CH₃) ppm. *Anmerkung:* Aufgrund der Verbreiterung durch quadrupolare Kopplung mit dem ^{10/11}B Kern kann die C_{CN} Resonanz nicht detektiert werden, auch nicht *via* HMBC.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = -23.9 (d, ¹J_{BH} = 93.1 Hz) ppm.

HRMS ASAP for [C₂₂H₃₅BN₂Cl]⁺ = [M + H]⁺: m/z = 373.2576; m/z gefunden: 373.2569.

FT/IR (Festkörper): ν̃(BH) = 2412 cm⁻¹.

Synthese von (CAAC^{Cy})BH(CN)(CH₂Cl), 33^{Cy}-CH₂Cl

Zu einer Lösung aus (CAAC^{Cy})BH(CN)Li(thf)₃ (**31**^{Cy}, 100 mg, 171 μmol) in Benzol (0.6 mL) wurde CH₂Cl₂ (26.1 mg, 307 μmol, 1.80 Äq.) gegeben, woraufhin sich die orange Lösung entfärbte und ein farbloser Feststoff ausfiel. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert, das Filtrat *in vacuo* getrocknet und der Rückstand mit Hexan (2 mL) und Diethylether (0.5 mL) gewaschen. Der farblose Feststoff wurde *in vacuo* getrocknet und **33**^{Cy}-CH₂Cl erhalten (50.1 mg, 121 μmol, 71%). Durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Benzol-Lösung konnten Einkristalle geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.08 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, *p*Dipp-H), 6.98 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, *m*Dipp-H), 6.92 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, *m*Dipp-H), 3.35 (dd, ²J = 11.8 Hz, ³J = 7.05 Hz, 1H, B(CH₂Cl)), 3.02 (dd, ²J = 11.8 Hz, ³J = 3.9 Hz, 1H, B(CH₂Cl)), 2.80 (dt, ²J = 13.4 Hz, ³J = 3.8 Hz, 1H, Cy-CH₂), 2.62 (sept, ³J = 6.6 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 2.31 (sept, ³J = 6.6 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 2.14–2.05 (m, 1H, BH), 2.09 (dt, ²J = 13.2 Hz, ³J = 3.8 Hz, 1H, Cy-CH₂), 1.78–1.71 (m, 1H, Cy-CH₂), 1.55–1.48 (m, 1H, Cy-CH₂), 1.50 (d, ³J = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.47–1.38 (m, 4H, Cy-CH₂, CH₂), 1.15 (d, ³J = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.14–1.08 (m, 1H, Cy-CH₂), 1.10 (d, ³J = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.02 (d, ³J = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.01–0.87 (m, 3H, Cy-CH₂), 0.71 (s, 3H, NC(CH₃)), 0.66 (s, 3H, NC(CH₃)) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 145.4 (*o*Dipp-C_q), 144.1 (*o*Dipp-C_q), 132.4 (*i*Dipp-C_q), 130.0 (*p*Dipp-C_q), 125.4 (*m*Dipp-CH), 124.7 (*m*Dipp-CH), 78.6 (NC_q(CH₃)₂), 59.4 (C_q(C₅H₁₀)), 44.8 (CH₂), 38.1 (B(CH₂Cl), identifiziert *via* HSQC), 36.6 (Cy-CH₂), 33.9 (Cy-CH₂), 29.5 (*i*Pr-CH), 29.4 (*i*Pr-CH), 29.0 (NC(CH₃)₂), 28.7 (NC(CH₃)₂), 27.4 (*i*Pr-CH₃), 26.3 (*i*Pr-CH₃), 24.9 (Cy-CH₂), 23.7 (*i*Pr-CH₃), 23.4 (*i*Pr-CH₃), 22.2 (Cy-CH₂) ppm. Anmerkung: Aufgrund der Verbreiterung durch quadrupolare Kopplung mit dem ^{10/11}B Kern können die C_{CN} und C_{Carben} Resonanzen nicht detektiert werden, auch nicht *via* HMBC.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = -23.8 (d, ¹J_{BH} = 94.9 Hz) ppm.

HRMS ASAP für [C₂₅H₃₉BN₂Cl]⁺ = [M + H]⁺: m/z = 413.2889; m/z gefunden: 413.2884.

FT/IR (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (BH) = 2424 cm⁻¹.

Synthese von (CAAC^{Me})BH(CN)(C₃H₅), 33^{Me}-C₃H₅

31^{Me} (100 mg, 211 μ mol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Allylbromid (31^{Me}: 38.0 mg, 314 μ mol, 1.50 Äq.) hinzugegeben, wobei sich die orange Lösung entfärbte. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt wurden, wurde der Rückstand mit Hexan (2 mL) und Diethylether (1 mL) gewaschen. Durch Trocknen des Rückstands *in vacuo*, Extraktion mit Toluol sowie anschließende Filtration und Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* konnte 33^{Me}-C₃H₅ (56.8 mg, 156 μ mol, 74%) als farbloser Feststoff erhalten werden.

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.07 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, *p*Dipp-*H*), 6.97 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, *m*Dipp-*H*), 6.91 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, *m*Dipp-*H*), 6.39–6.29 (m, 1H, B(CH₂CHCH₂)), 5.29–5.22 (m, 1H, B(CH₂CHCH₂)), 5.06–5.02 (m, 1H, B(CH₂CHCH₂)), 2.64 (sept, ³J = 6.7 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 2.35 (sept, ³J = 6.7 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 1.97–1.89 (m, 1H, B(CH₂CHCH₂)), 1.71 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.48 (d, ³J = 6.5 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.46–1.41 (m, 2H, B(CH₂CHCH₂), CH₂), 1.25 (d, ²J = 13.2 Hz, 1H, CH₂), 1.20 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.13–1.09 (m, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.03 (d, ³J = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 0.72 (s, 3H, NC(CH₃)₂), 0.69 (s, 3H, NC(CH₃)₂) ppm. Anmerkung: Aufgrund von Überlappungen mit anderen Resonanzen konnte die BH-Resonanz nicht detektiert werden.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 228.3 (C_{q,Carben}, identifiziert via HMBC), 144.2 (*o*Dipp-C_q), 144.1 (*o*Dipp-C_q), 132.3 (*i*Dipp-C_q), 142.7 (B(CH₂CHCH₂)), 129.8 (*p*Dipp-CH), 125.1 (*m*Dipp-CH), 124.6 (*m*Dipp-CH), 110.7 (B(CH₂CHCH₂)), 78.7 (NC_q(CH₃)₂), 54.0 (C_q(CH₃)₂), 51.6 (CH₂), 30.0 (C(CH₃)), 29.4 (*i*Pr-CH), 29.1 (NC(CH₃)₂), 28.7 (NC(CH₃)₂), 26.9 (*i*Pr-CH₃), 26.2 (*i*Pr-CH₃), 25.7 (B(CH₂CHCH₂)), 23.6 (*i*Pr-CH₃), 23.5 (*i*Pr-CH₃) ppm. Anmerkung: Aufgrund der Verbreiterung durch quadrupolare Kopplung mit dem ^{10/11}B Kern kann die C_{CN} Resonanz nicht detektiert werden, auch nicht via HMBC.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = -24.7 (d, ¹J_{BH} = 91.1 Hz) ppm.

HRMS ASAP für [C₂₄H₃₈BN₂] = [M + H]⁺: m/z = 365.3123; m/z gefunden: 365.3120.

FT/IR (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (BH) = 2396 cm⁻¹, $\tilde{\nu}$ (C=CH₂) = 1630 cm⁻¹.

Synthese von (CAAC^{Cy})BH(CN)(C₃H₅), 33^{Cy}-C₃H₅

31^{Cy} (50 mg, 85.2 μ mol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und Allylbromid (15.5 mg, 128 μ mol, 1.50 Äq.) hinzugegeben, wobei sich die orange Lösung entfärbte. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt wurden, wurde der Rückstand mit Hexan (2 mL) und Diethylether (1 mL) gewaschen. Durch Trocknen des Rückstands *in vacuo*, Extraktion mit Toluol sowie anschließende Filtration und Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* konnte 33^{Cy}-C₃H₅ (30.0 mg, 74.2 μ mol, 87%) als farbloser Feststoff erhalten werden.

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.09 (t, ³J = 7.6 Hz, 1H, *p*Dipp-*H*), 7.06–7.02 (m, 1H, *m*Dipp-*H*), 6.92 (dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, *m*Dipp-*H*), 6.38–6.26 (m, 1H, B(CH₂CHCH₂)), 5.29–5.22 (m, 1H, B(CH₂CHCH₂)), 5.04 (dd, ³J = 10.0 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, 1H, B(CH₂CHCH₂)), 2.85–2.74 (m, 2H, Cy-CH₂), 2.39 (sept, ³J = 6.6 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 2.86–2.77 (dt, ³J = 13.1 Hz, ³J = 3.7 Hz, 2H, Cy-CH₂), 2.11–1.99 (m, 2H, Cy-CH₂), 1.81–1.73 (m, 1H, *i*Pr-CH), 1.66–1.58 (m, 2H), 1.55 (d, ³J = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.52–1.44 (m, 3H), 1.34–1.39 (m, 1H, Cy-CH₂), 1.27–1.16 (m, 5H, Cy-CH₂, *i*Pr-CH₃), 1.12 (d, ³J = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.10–1.06 (m, 1H, Cy-CH₂), 1.04 (d, ³J = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 0.84 (s, 3H, (NC(CH₃)₂)), 0.69 (s, 3H, (NC(CH₃)₂)) ppm. Anmerkung: Aufgrund von Überlappungen mit anderen Resonanzen konnte die BH-Resonanz nicht detektiert werden.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 145.6 (*o*Dipp-C_q), 144.1 (*o*Dipp-C_q), 143.1 (B(CH₂CHCH₂)), 132.8 (*i*Dipp-C_q), 129.8 (*p*Dipp-C_q), 125.3 (*m*Dipp-CH), 124.4 (*m*Dipp-CH), 111.2 (B(CH₂CHCH₂)), 78.1 (NC_q(CH₃)₂), 54.0 (C_q(C₅H₁₀)), 44.7 (CH₂), 36.7 (Cy-CH₂), 34.3 (Cy-CH₂), 29.5 (*i*Pr-CH), 29.1 (NC(CH₃)₂), 29.1 (*i*Pr-CH), 28.5 (NC(CH₃)₂), 27.3 (*i*Pr-CH₃), 26.2 (*i*Pr-CH₃), 25.7 (B(CH₂CHCH₂)), 23.6 (*i*Pr-CH₃), 23.2 (*i*Pr-CH₃), 22.3 (Cy-CH₂), 22.3 (Cy-CH₂) ppm. Anmerkung: Aufgrund der Verbreiterung durch quadrupolare Kopplung mit dem ^{10/11}B Kern können die C_{CN} und C_{Carben} Resonanzen nicht detektiert werden, auch nicht via HMBC.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = -24.7 (d, ¹J_{BH} = 87.6 Hz) ppm.

HRMS LIFDI für [C₂₇H₄₂BN₂] = [M + H]⁺: m/z = 405.3436; m/z gefunden: 405.3434.

FT/IR (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (BH) = 2209 cm⁻¹, $\tilde{\nu}$ (C=CH₂) = 1637 cm⁻¹.

Synthese von (CAAC^{Me})BH(CN)(COMe), 33^{Me}-COCH₃

Acetylchlorid (30.0 μ L, 420 μ mol) wurde schnell unter Rühren zu einer Lösung aus 2^{Me} (100 mg, 211 μ mol) in Benzol (2 mL) gegeben, woraufhin sich die Lösung entfärbte und ein farbloser Feststoff ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 min gerührt, die unlöslichen Bestandteile abfiltriert und das Filtrat *in vacuo* getrocknet. Nach Waschen des Rückstands mit Hexan (4 mL) und Diethylether (0.5 mL) und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* wurde der farblose Feststoff mit Dichlormethan extrahiert. Durch anschließendes Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* konnte 33^{Me}-COCH₃ (64.3 mg, 175 μ mol, 83%) isoliert werden. Farblose Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Abdampfen der gesättigten Hexan-Waschlösung erhalten werden.

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.07 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, *p*Dipp-H), 6.97 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, *m*Dipp-H), 6.92 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, *m*Dipp-H), 3.04 (sept, ³J = 6.5 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 2.53 (sept, ³J = 6.5 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 2.39 (s, 3H, COCH₃), 2.21 (s, 1H, BH), 1.59 (s, 3H, C(CH₃)), 1.57 (d, ²J = 12.8 Hz, 1H, CH₂), 1.52 (s, 3H, NC(CH₃)), 1.35 (d, ²J = 12.8 Hz, 1H, CH₂), 1.33 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.11 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.04 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 0.94 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 0.85 (s, 3H, C(CH₃)₂), 0.70 (s, 3H, NC(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 240.9 (C_qOCH₃, identifiziert *via* HMBC), 227.6 (C_q,Carben, identifiziert *via* HMBC), 146.5 (*o*Dipp-C_q), 145.0 (*o*Dipp-C_q), 132.6 (*i*Dipp-C_q), 130.0 (*p*Dipp-CH), 125.4 (*m*Dipp-CH), 124.8 (*m*Dipp-CH), 78.8 (NC_q(CH₃)₂), 53.7 (C_q(CH₃)₂), 49.8 (CH₂), 35.6 (COCH₃), 30.4 (NC(CH₃)₂), 30.4 (C(CH₃)₂), 29.0 (*i*Pr-CH), 28.8 (*i*Pr-CH), 28.0 (C(CH₃)₂), 27.7 (*i*Pr-CH₃), 26.3 (NC(CH₃)₂), 25.8 (*i*Pr-CH₃), 23.5 (*i*Pr-CH₃), 23.2 (*i*Pr-CH₃) ppm.
Anmerkung: Aufgrund der Verbreiterung durch quadrupolare Kopplung mit dem ^{10/11}B Kern kann die C_{CN} Resonanz nicht detektiert werden, auch nicht *via* HMBC.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = -23.8 (d, ¹J_{BH} = 91.0 Hz) ppm.

HRMS LIFDI für [C₂₃H₃₆BN₂O]⁺ = [M + H]⁺: m/z = 367.2915; m/z gefunden: 367.2914.

FT/IR (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (BH) = 2383 cm⁻¹, $\tilde{\nu}$ (C=O) = 1645 cm⁻¹.

Synthese von (CAAC^{Cy})BH(CN)(COMe), 33^{Cy}-COCH₃

Acetylchlorid (25.0 μ L, 350 μ mol, 2.05 Äq.) wurde schnell unter Rühren zu einer Lösung aus 2^{Cy} (100 mg, 171 μ mol) in Benzol (2 mL) gegeben, woraufhin sich die Lösung entfärbte und ein farbloser Feststoff ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 min gerührt, die unlöslichen Bestandteile abfiltriert und das Filtrat *in vacuo* getrocknet. Nach Waschen des Rückstands mit Hexan (4 mL) und Diethylether (0.5 mL) und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* wurde der farblose Feststoff mit Dichlormethan extrahiert. Durch anschließendes Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* konnte 33^{Cy}-COCH₃ (54.7 mg, 135 μ mol, 79%) isoliert werden. Farblose Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Abdampfen der gesättigten Hexan-Waschlösung erhalten werden.

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.08 (t, ³J = 7.7 Hz, 1H, *p*Dipp-H), 6.99 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, *m*Dipp-H), 6.93 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, *m*Dipp-H), 3.10 (sept, ³J = 6.6 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 2.97 (br dt, ³J = 13.2 Hz, ³J = 3.7 Hz, 1H, Cy-CH₂), 2.56 (sept, ³J = 6.6 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 2.42 (s, 3H, COCH₃), 2.25 (dt, ³J = 13.5 Hz, ³J = 3.7 Hz, 1H, Cy-CH₂), 2.24 (s, 1H, BH), 2.03–1.97 (m, 1H, Cy-CH₂), 1.75 (d, ²J = 13.2 Hz, 1H, CH₂), 1.56–1.46 (m, 4H, Cy-CH₂), 1.44 (d, ²J = 13.2 Hz, 1H, CH₂), 1.37–1.27 (m, 1H, Cy-CH₂), 1.35 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.19–1.09 (m, 1H, Cy-CH₂), 1.15 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.03 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.00–0.92 (m, 1H, Cy-CH₂), 0.95 (d, ³J = 6.4 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 0.90 (s, 3H, NC(CH₃)), 0.70 (s, 3H, NC(CH₃)) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 240.6 (C_qOCH₃, identifiziert *via* HMBC), 227.1 (C_qCarben, identifiziert *by* HMBC), 146.6 (*o*Dipp-C_q), 144.9 (*o*Dipp-C_q), 132.7 (*i*Dipp-C_q), 129.9 (*p*Dipp-CH), 125.4 (*m*Dipp-CH), 124.8 (*m*Dipp-CH), 78.9 (NC_q(CH₃)₂), 59.2 (C_q(C₅H₁₀)), 44.1 (CH₂), 36.1 (Cy-CH₂), 35.6 (COCH₃), 34.8 (Cy-CH₂), 30.8 (NC(CH₃)₂), 29.0 (*i*Pr-CH), 28.8 (*i*Pr-CH), 27.8 (*i*Pr-CH₃), 26.8 (NC(CH₃)₂), 25.7 (*i*Pr-CH₃), 25.1 (Cy-CH₂), 23.5 (*i*Pr-CH₃), 23.2 (*i*Pr-CH₃), 22.4 (Cy-CH₂), 22.3 (Cy-CH₂) ppm. *Anmerkung: Aufgrund der Verbreiterung durch quadrupolare Kopplung mit dem ^{10/11}B Kern kann die C_{CN} Resonanz nicht detektiert werden, auch nicht *via* HMBC.*

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = -23.6 (d, ¹J_{BH} = 90.0 Hz) ppm.

HRMS LIFDI für [C₂₆H₃₉BN₂O] = [M]: m/z = 406.3150; m/z gefunden: 606.3146.

FT/IR (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (BH) = 2386 cm⁻¹, $\tilde{\nu}$ (C=O) = 1643 cm⁻¹.

Synthese von (CAAC^{Me})BH(CN)(COPh), 33^{Me}-COPh

31^{Me} (50 mg, 105 μ mol) wurde in Diethylether (1.5 mL) gelöst und mit Benzoylchlorid (26.7 mg, 190 μ mol, 1.80 Äq.) umgesetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch entfärbte und ein farbloser Feststoff ausfiel. Alle unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert, das Filtrat *in vacuo* getrocknet und der Rückstand mit Hexan (2 mL) gewaschen. Der farblose Feststoff wurde mit Diethylether (1 mL) extrahiert und durch langsames Abdampfen der Diethylether-Lösung bei -30 °C konnte 33^{Me}-COPh (35.7 mg, 83.3 μ mol, 79%) als farblose Einkristalle erhalten werden.

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 8.37–8.34 (m, 2H, *o*Ph-*H*), 7.15–7.11 (m, 2H, *m*Ph-*H*), 7.10–7.06 (m, 1H, *p*Ph-*H*), 7.02 (t, ³*J* = 7.7 Hz, 1H, *p*Dipp-*H*), 6.95 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, *m*Dipp-*H*), 6.87 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, *m*Dipp-*H*), 3.06 (sept, ³*J* = 6.6 Hz, 1H, *i*Pr-*CH*), 2.87 (s, 1H, BH), 2.69 (sept, ³*J* = 6.7 Hz, 1H, *i*Pr-*CH*), 1.71 (d, ²*J* = 12.9 Hz, 1H, *CH*₂), 1.63 (d, ³*J* = 6.9 Hz, 3H, *i*Pr-*CH*₃), 1.43 (d, ³*J* = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-*CH*₃), 1.39 (d, ²*J* = 12.9 Hz, 1H, *CH*₂), 1.07 (d, ³*J* = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-*CH*₃), 1.07 (d, ³*J* = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-*CH*₃), 0.90 (s, 3H, C(CH₃)₂), 0.80 (d, ³*J* = 6.4 Hz, 3H, *i*Pr-*CH*₃), 0.76 (s, 3H, NC(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 232.6 (C_qOPh, identifiziert *via* HMBC), 229.1 (C_qCarben, identifiziert *via* HMBC), 146.7 (*o*Dipp-C_q), 145.0 (*o*Dipp-C_q), 142.7(*i*Ph-C_q), 131.7 (*p*Ph-CH), 130.1 (*p*Dipp-CH), 128.4 (*m*Ph-CH), 128.3 (*o*Ph-CH), 125.4 (*m*Dipp-CH), 124.8 (*m*Dipp-CH), 78.8 (NC_q(CH₃)₂), 54.2 (C_q(CH₃)₂), 50.0 (CH₂), 30.5 (NC(CH₃)₂), 30.4 (C(CH₃)₂), 29.0 (*i*Pr-CH), 28.9 (*i*Pr-CH), 28.0 (*i*Pr-CH₃), 26.3 (NC(CH₃)₂), 25.7 (*i*Pr-CH₃), 23.4 (*i*Pr-CH₃), 23.2 (*i*Pr-CH₃) ppm. Anmerkung: Aufgrund der Verbreiterung durch quadrupolare Kopplung mit dem ^{10/11}B Kern kann die C_{CN} Resonanz nicht detektiert werden, auch nicht *via* HMBC.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = -24.5 (d, ¹*J*_{BH} = 89.9 Hz) ppm.

HRMS LIFDI für [C₂₈H₃₇BN₂O]⁺ = [M + H]⁺: *m/z* = 429.3072; *m/z* gefunden: 429.3073.

FT/IR (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (BH) = 2385 cm⁻¹, $\tilde{\nu}$ (C=O) = 1683 cm⁻¹.

Synthese von (CAAC^{Me})BH(CN)(COPh), 33^{Me}-COPh

31^{Cy} (50 mg, 85.2 μmol) wurde in Diethylether (1.5 mL) gelöst und mit Benzoylchlorid (21.6 mg, 153 μmol , 1.80 Äq.) umgesetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch entfärbte und ein farbloser Feststoff ausfiel. Alle unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert, das Filtrat *in vacuo* getrocknet und der Rückstand mit Hexan (2 mL) gewaschen. Der farblose Feststoff wurde mit Diethylether (1 mL) extrahiert und durch langsames Abdampfen der Diethylether-Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnte **33^{Cy}-COPh** (29.2 mg, 62.2 μmol , 73%) als farblose Einkristalle erhalten werden.

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 8.40–8.36 (m, 2H, *oPh-H*), 7.16–7.12 (m, 2H, *mPh-H*), 7.11–7.07 (m, 1H, *pPh-H*), 7.04 (t, ³*J* = 7.7 Hz, 1H, *pDipp-H*), 6.96 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1H, *mDipp-H*), 6.91 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1H, *mDipp-H*), 3.13 (sept, ³*J* = 6.6 Hz, 1H, *iPr-CH*), 3.11–3.02 (m, 1H, Cy-CH₂), 2.91 (s, 1H, BH), 2.73 (sept, ³*J* = 6.7 Hz, 1H, *iPr-CH*), 2.36 (dt, ³*J* = 13.6 Hz, ³*J* = 3.4 Hz, 1H), 2.18–2.11 (m, 1H, Cy-CH₂), 1.84 (d, ²*J* = 13.2 Hz, 1H, CH₂), 1.56–1.52 (m, 2H, Cy-CH₂), 1.51–1.42 (m, 2H, Cy-CH₂), 1.45 (d, ³*J* = 6.6 Hz, 3H, *iPr-CH*₃), 1.34–1.24 (m, 1H, Cy-CH₂), 1.22–1.13 (m, 1H, Cy-CH₂), 1.11 (d, ³*J* = 6.6 Hz, 3H, *iPr-CH*₃), 1.07 (d, ³*J* = 6.6 Hz, 3H, *iPr-CH*₃), 1.00–0.95 (m, 1H, Cy-CH₂), 0.97 (s, 3H, NC(CH₃)), 0.82 (d, ³*J* = 6.4 Hz, 3H, *iPr-CH*₃), 0.77 (s, 3H, NC(CH₃)) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 231.8 (C_qOph, identifiziert *via* HMBC), 228.7 (C_q,Carben, identifiziert *via* HMBC), 146.8 (*oDipp-C*_q), 145.0 (*oDipp-C*_q), 142.8 (*pPh-CH*), 132.8 (*iDipp-C*_q), 131.7 (*iPh-C*_q), 130.0 (*pDipp-CH*), 128.4 (*oPh-CH*), 128.3 (*mPh-CH*), 125.4 (*mDipp-CH*), 124.8 (*mDipp-CH*), 79.0 (NC_q(CH₃)₂), 59.2 (C_q(C₅H₁₀)), 44.2 (CH₂), 35.9 (Cy-CH₂), 34.6 (Cy-CH₂), 30.9 (NC(CH₃)₂), 29.0 (*iPr-CH*), 28.8 (*iPr-CH*), 28.0 (*iPr-CH*₃), 26.9 (NC(CH₃)₂), 25.8 (*iPr-CH*₃), 25.1 (Cy-CH₂), 23.5 (*iPr-CH*₃), 23.3 (*iPr-CH*₃), 22.5 (Cy-CH₂), 22.5 (Cy-CH₂) ppm.

Anmerkung: Aufgrund der Verbreiterung durch quadrupolare Kopplung mit dem ^{10/11}B Kern kann die C_{CN} Resonanz nicht detektiert werden, auch nicht mittels HMBC.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = -24.3 (d, ¹*J*_{BH} = 88.6 Hz) ppm.

HRMS LIFDI für [C₃₁H₄₁BN₂O] = [M]: *m/z* = 468.3306; *m/z* gefunden: 468.3301.

FT/IR (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (BH) = 2376 cm⁻¹, $\tilde{\nu}$ (C=O) = 1680 cm⁻¹.

Synthese von (CAAC^{Me})BH(CN)Br, **33^{Me}-Br**

31^{Me} (50 mg, 105 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und mit 1,2-Dibrompropan (**31^{Me}**: 25.3 μL , 242 μmol , 2.30 Äq.) umgesetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch entfärbte und Gasbildung beobachtet werden konnte. Alle unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert, das Filtrat *in vacuo* getrocknet und der Rückstand mit Hexan (2 mL), sowie einem Lösungsmittelgemisch aus Diethylether (1 mL) und Dichlormethan (0.5 mL) gewaschen. Der farblose Feststoff wurde mit THF (1 mL) extrahiert und durch langsames Abdampfen der THF-Lösung konnte **33^{Me}-Br** (39.0 mg, 96.7 μmol , 92%) als farblose Einkristalle erhalten werden.

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.44 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, *p*Dipp-H), 7.31–7.26 (m, 2H, *m*Dipp-H), 2.63 (sept, ³J = 6.6 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 2.56 (sept, ³J = 6.6 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 2.25 (br s, 1H, BH), 2.18 (d, ²J = 13.2 Hz, 3H, CH₂), 2.15 (d, ²J = 13.2 Hz, 1H, CH₂), 1.90 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.87 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.41 (s, 3H, NC(CH₃)₂), 1.33 (s, 3H, NC(CH₃)₂), 1.32 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.25 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.24 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 218.3 (C_{q,Carben}, identifiziert *via* HMBC), 145.1 (*o*Dipp-C_q), 144.8 (*o*Dipp-C_q), 131.8 (*i*Dipp-C_q), 130.4 (*p*Dipp-CH), 125.5 (*m*Dipp-CH), 125.1 (*m*Dipp-CH), 79.5 (NC_q(CH₃)₂), 54.3 (C_q(CH₃)₂), 51.4 (CH₂), 31.9 (C(CH₃)), 30.1 (C(CH₃)), 29.3 (*i*Pr-CH), 29.3 (*i*Pr-CH), 29.2 (NC(CH₃)₂), 28.3 (NC(CH₃)₂), 27.8 (*i*Pr-CH₃), 26.3 (*i*Pr-CH₃), 23.8 (*i*Pr-CH₃), 23.7 (*i*Pr-CH₃) ppm. *Anmerkung: Aufgrund der Verbreiterung durch quadrupolare Kopplung mit dem ^{10/11}B Kern kann die C_{CN} Resonanz nicht detektiert werden, auch nicht mittels HMBC.*

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = -25.1 (d, ¹J_{BH} = 100.4 Hz) ppm.

HRMS ASAP für [C₂₁H₃₃BN₂Br] = [M + H]⁺: m/z = 403.1915; m/z gefunden: 403.1911.

FT/IR (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (BH) = 2483 cm⁻¹.

Synthese von (CAAC^{Cy})BH(CN)Br, **33^{Cy}-Br**

31^{Cy} (50 mg, 85.2 μmol) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und mit 1,2-Dibrompropan (20.0 μL , 171 μmol , 2.30 Äq.) umgesetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch entfärbte und Gasbildung beobachtet werden konnte. Alle unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert, das Filtrat *in vacuo* getrocknet und der Rückstand mit Hexan (2 mL), sowie einem Lösungsmittelgemisch aus Diethylether (1 mL) und Dichlormethan (0.5 mL) gewaschen. Der farblose Feststoff wurde mit THF (1 mL) extrahiert und durch langsames Abdampfen der THF-Lösung konnte **33^{Cy}-Br** (32.5 mg, 73.3 μmol , 86%) als farblose Einkristalle erhalten werden.

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.43 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, *p*Dipp-H), 7.30–7.25 (m, 2H, *m*Dipp-H), 2.86–2.77 (m, 2H, Cy-CH₂), 2.65 (sept, ³J = 6.5 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 2.56 (sept, ³J = 6.5 Hz, 1H, *i*Pr-CH), 2.33 (d, ²J = 13.3 Hz, 1H, CH₂), 2.27 (br s, 1H, BH), 2.19 (d, ²J = 13.3 Hz, 1H, CH₂), 1.95–1.73 (m, 5H, Cy-CH₂), 1.52–1.43 (m, 2H, Cy-CH₂), 1.41 (s, 3H, CH₃), 1.38–1.33 (m, 5H, Cy-CH₂), 1.32–1.29 (m, 9H, CH₃, *i*Pr-CH₃, *i*Pr-CH₃), 1.24 (d, ³J = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.24 (d, ³J = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 217.1 (C_{q,Carben}, identifiziert *via* HMBC), 145.2 (*o*Dipp-C_q), 144.8 (*o*Dipp-C_q), 131.9 (*i*Dipp-C_q), 130.3 (*p*Dipp-C_q), 125.5 (*m*Dipp-CH), 125.1 (*m*Dipp-CH), 79.5 (NC_q(CH₃)), 59.8 (C_q(C₅H₁₀)), 45.0 (CH₂), 38.2 (Cy-CH₂), 35.6 (Cy-CH₂), 30.0 (NC(CH₃)), 29.3 (*i*Pr-CH), 29.1 (*i*Pr-CH), 28.8 (NC(CH₃)), 28.0 (*i*Pr-CH₃), 26.2 (*i*Pr-CH₃), 24.8 (Cy-CH₂), 23.8 (*i*Pr-CH₃), 23.7 (*i*Pr-CH₃), 22.7 (Cy-CH₂), 22.4 (Cy-CH₂) ppm.

Anmerkung: Aufgrund der Verbreiterung durch quadrupolare Kopplung mit dem ^{10/11}B Kern kann die C_{CN} Resonanz nicht detektiert werden, auch nicht mittels HMBC.

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = -24.9 (d, ¹J_{BH} = 99.4 Hz) ppm.

HRMS ASAP für [C₂₄H₃₇BN₂Br] = [M + H]⁺: m/z = 443.2228; m/z gefunden: 443.2225.

FT/IR (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (BH) = 2480 cm⁻¹.

5.2.3 Reaktivität von 31^{Me} und 31^{Cy} gegenüber Monohalogenboranen

Synthese von $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BH}(\text{CN}-\text{BMes}_2)$, $34^{\text{Me}}\text{-Mes}$

31^{Me} (50 mg, 105 μmol) und Mes_2BF (35.5 mg, 211 μmol) wurden in Benzol (3 mL) gelöst, wobei die Reaktionsmischung sofort eine intensive dunkelrote Farbe annahm. Durch Abfiltrieren aller unlöslichen Bestandteile und langsames Abdampfen der gesättigten Benzol-Lösung konnten dunkelrote Einkristalle erhalten werden, welche mit wenig kaltem Hexan (0.3 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet wurden um $34^{\text{Me}}\text{-Mes}$ (107 mg, 187 μmol , 89%) zu erhalten.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.20$ (t, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, *pDipp-H*), 7.09 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, *mDipp-H*), 6.92 (br s, 4H, *Mes-H*), 2.93 (sept, $^3J = 6.7$ Hz, 1H, *iPr-CH*), 2.77 (br s, *BH*), 2.44 (s, 12H, *o-MesCH}_3*), 2.17 (br s, 6H, *p-MesCH}_3*), 1.58 (s, 2H, *CH}_2*), 1.48 (s, 6H, *CH}_3*), 1.39 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, *iPr-CH}_3*), 1.20 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, *iPr-CH}_3*), 0.95 (s, 6H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$) ppm.
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 209.9$ ($\text{C}_{\text{q,Carben}}$, identifiziert *via* HMBC), 147.5 (*oDipp-C}_q*), 142.7 (*Mes-C}_q*), 140.9 (*Mes-C}_q*), 138.2 (*oMes-C}_q*), 134.9 (*iDipp-C}_q*), 129.0 (*pDipp-CH*), 128.8 (*mMes-CH*), 124.9 (*mDipp-CH*), 70.7 ($\text{C}_{\text{q}}(\text{CH}_3)$), 53.5 (CH_2), 48.2 ($\text{NC}_{\text{q}}(\text{CH}_3)$), 32.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)$), 29.2 (*iPr-CH*), 28.9 ($\text{NC}(\text{CH}_3)$), 26.7 (*iPr-CH}_3*), 23.6 (*iPr-CH}_3*), 23.1 (*o-MesCH}_3*), 21.4 (*p-MesCH}_3*) ppm. Anmerkung: Aufgrund der Verbreiterung durch quadrupolare Kopplung mit dem $^{10/11}\text{B}$ Kern kann die C_{CN} Resonanz nicht detektiert werden, auch nicht mittels HMBC.

$^{11}\text{B}\text{-NMR}$ (160 MHz, C_6D_6): $\delta = 36.2$ (br, *BMes}_2*), -9.4 (d, $^1J_{\text{BH}} = 109.1$ Hz, *BH*) ppm.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{N}_2] = [\text{M}]$: $m/z = 572.4468$; m/z gefunden: 572.4473.

UV/Vis (Hexan, 25 °C): $\lambda^1_{\text{max}} = 516$ nm, $\lambda^2_{\text{max}} = 381$ nm.

FT/IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{BH}) = 2489$ cm^{-1} , $\tilde{\nu}(\text{C=N}) = 1991$ cm^{-1} .

Synthese von $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BH}(\text{CN}-\text{BMes}_2)$, $34^{\text{Me}}\text{-Mes}$

31^{Cy} (50 mg, 85.2 μmol) und Mes_2BF (45.7 mg, 171 μmol) wurden in Benzol (3 mL) gelöst, wobei die Reaktionsmischung sofort eine intensive dunkelrote Farbe annahm. Durch Abfiltrieren aller unlöslichen Bestandteile und langsames Abdampfen der gesättigten Benzol-Lösung konnten dunkelrote Einkristalle erhalten werden, welche mit wenig kaltem Hexan (0.3 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet wurden um $34^{\text{Cy}}\text{-Mes}$ (77.3 mg, 126 μmol , 74%) zu erhalten.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.20$ (t, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, *pDipp-H*), 7.09 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, *mDipp-H*), 6.79 (br s, 4H, *Mes-H*), 2.95 (sept, $^3J = 6.7$ Hz, 1H, *iPr-CH*), 2.79 (br s, *BH*), 2.44 (s, 12H, *o-MesCH₃*), 2.27–2.13 (br m, 8H, *p-MesCH₃*, *Cy-CH₂*), 1.74–1.67 (m, 2H, *Cy-CH₂*), 1.74 (s, 2H, *CH₂*), 1.52–1.45 (m, 2H, *Cy-CH₂*), 1.40 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 6H, *iPr-CH₃*), 1.22 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 6H, *iPr-CH₃*), 1.19–1.12 (m, 2H, *Cy-CH₂*), 0.98 (s, 6H, *NC(CH₃)₂*), 0.74–0.61 (m, 2H, *Cy-CH₂*) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 147.5$ (*oDipp-C_q*), 143.1 (*Mes-C_q*), 140.8 (*Mes-C_q*), 137.6 (*Mes-C_q*), 135.0 (*iDipp-C_q*), 129.0 (*pDipp-CH*), 128.6 (*mMes-CH*), 124.9 (*mDipp-CH*), 71.0 (*NC_q(CH₃)*), 53.6 (*C_q(C₅H₁₀)*), 47.8 (*CH₂*), 40.1 (*Cy-CH₂*), 29.4 (*iPr-CH*), 29.3 (*NC(CH₃)*), 26.7 (*iPr-CH₃*), 24.8 (*Cy-CH₂*), 23.7 (*iPr-CH₃*), 23.6 (*Cy-CH₂*), 23.1 (*o-MesCH₃*), 21.3 (*p-MesCH₃*) ppm. *Anmerkung: Aufgrund der Verbreiterung durch quadrupolare Kopplung mit dem $^{10/11}\text{B}$ Kern können die C_{CN} und C_{Carben} Resonanzen nicht detektiert werden, auch nicht via HMBC.*

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.6$ (br, *BMes₂*), -9.1 (d, $^1J_{\text{BH}} = 106.1$ Hz, *BH*) ppm.

HRMS LIFDI for [$\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{N}_2$] = [M]: $m/z = 612.4777$; m/z gefunden: 612.4781.

UV/Vis (Hexan, 25 °C): $\lambda^1_{\text{max}} = 520$ nm, $\lambda^2_{\text{max}} = 380$ nm.

FT/IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{BH}) = 2511$ cm^{-1} , $\tilde{\nu}(\text{C=N}) = 1991$ cm^{-1} .

Synthese von **(CAAC^{Me})BH(CN–B(NiPr₂)₂), 34^{Me}-NiPr₂**

31^{Me} (100 mg, 211 μmol) und (*iPr₂N*)₂BCl (93.9 mg, 379 μmol , 1.80 Äq.) wurden in Benzol (1 mL) gelöst und für 12 h auf 60 °C erhitzt, wobei das Reaktionsgemisch eine leuchtende orange Farbe annahm und ein farbloser Feststoff ausfiel. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Durch langsames Abdampfen der gesättigten Hexan-Lösung konnten orange Einkristalle isoliert werden, die mit wenig kaltem Hexan (0.3 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet wurden um **34^{Me}-NiPr₂** (85.8 mg, 160 μmol , 76%) zu erhalten.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.23$ –7.16 (m, 3H, *pDipp-H*, *mDipp-H*), 3.39 (sept, $^3J = 6.8$ Hz, 4H, *N(iPr-CH)*), 3.29 (sept, $^3J = 6.8$ Hz, 2H, *iPr-CH*), 2.35 (br s, 1H, *BH*), 1.90 (s, 2H, *CH₂*), 1.78 (s, 6H, *CH₃*), 1.54 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, *iPr-CH₃*), 1.32 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, *iPr-CH₃*), 1.17 (s, 6H, *NC(CH₃)*), 1.13 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 24H, *N(iPr-CH₃)*) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 200.2$ ($C_{\text{q,Carben}}$, identifiziert *via* HMBC), 149.0 (*iDipp-C_q*), 136.8 (*oDipp-C_q*), 128.2 (*mDipp-CH*), 124.6 (*pDipp-CH*), 67.7 (*NC_q(CH₃)*), 55.5 (*CH₂*),

46.7 (N(*i*Pr-CH)), 46.6 (C_q(CH₃)), 34.1 (C(CH₃)), 29.5 (NC(CH₃)), 29.1 (*i*Pr-CH), 27.3 (*i*Pr-CH₃), 24.0 (*i*Pr-CH₃), 23.7 (N(*i*Pr-CH₃)) ppm. *Anmerkung: Aufgrund der Verbreiterung durch quadrupolare Kopplung mit dem ^{10/11}B Kern kann die C_{CN} Resonanz nicht detektiert werden, auch nicht mittels HMBC.*

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = 22.2 (B(NiPr₂)₂), -14.4 (d, ¹J_{BH} = 119.6 Hz, BH) ppm.

HRMS LIFDI für [C₃₃H₆₀B₂N₄] = [M]: m/z = 534.4999; m/z gefunden: 534.4999.

UV/Vis (Hexan, 25 °C): λ¹_{max} = 423 nm, λ²_{max} = 403 nm.

FT/IR (Festkörper): ν̃(BH) = 2462 cm⁻¹, ν̃(C=N) = 2020 cm⁻¹.

Synthese von (CAAC^{Cy})BH(CN-B(NiPr₂)₂), 34^{Cy}-NiPr₂

31^{Cy} (100 mg, 171 μmol) und (*i*Pr₂N)₂BCl (76.0 mg, 308 μmol, 1.80 Äq.) wurden in Benzol (1 mL) gelöst und für 12 h auf 80 °C **31^{Cy}** erhitzt, wobei das Reaktionsgemisch eine leuchtende orange Farbe annahm und ein farbloser Feststoff ausfiel. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Durch langsames Abdampfen der gesättigten Hexan-Lösung konnten orange Einkristalle isoliert werden, die mit wenig kaltem Hexan (0.3 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet wurden um **34^{Cy}-NiPr₂** (66.8 mg, 116 μmol, 68%) zu erhalten.

¹H{¹¹B}-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.23–7.16 (m, 3H, *p*Dipp-*H*, *m*Dipp-*H*), 3.40 (sept, ³J = 6.7 Hz, 4H, N(*i*Pr-CH)), 3.28 (sept, ³J = 6.7 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 2.35 (br s, 1H, BH), 2.34–2.27 (m, 2H, Cy-CH₂), 2.06–2.00 (m, 2H, Cy-CH₂), 1.95 (s, 2H, CH₂), 1.80–1.74 (m, 3H, Cy-CH₂), 1.54 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.53–1.46 (m, 3H, Cy-CH₂), 1.32 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.15 (s, 6H, NC(CH₃)), 1.13 (d, ³J = 6.7 Hz, 24H, N(*i*Pr-CH₃)) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 201.5 (C_{q,Carben}, identifiziert *via* HMBC), 149.0 (*i*Dipp-C_q), 136.8 (*o*Dipp-C_q), 128.1 (*m*Dipp-CH), 124.6 (*p*Dipp-CH), 67.8 (NC_q(CH₃)), 51.5 (C_q(C₃H₁₀)), 49.0 (CH₂), 46.7 (N(*i*Pr-CH)), 41.8 (Cy-CH₂), 29.8 (NC(CH₃)), 29.1 (*i*Pr-CH), 27.3 (*i*Pr-CH₃), 25.8 (Cy-CH₂), 24.1 (Cy-CH₂), 24.0 (*i*Pr-CH₃), 23.6 (N(*i*Pr-CH₃)) ppm. *Anmerkung: Aufgrund der Verbreiterung durch quadrupolare Kopplung mit dem ^{10/11}B Kern kann die C_{CN} Resonanz nicht detektiert werden, auch nicht mittels HMBC.*

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = 22.4 (B(NiPr₂)₂), -14.2 (d, ¹J_{BH} = 114.3 Hz, BH) ppm.

HRMS LIFDI für [C₃₆H₆₄B₂N₄] = [M]: m/z = 574.5304; m/z gefunden: 574.5312.

UV/Vis (Hexan, 25 °C): λ¹_{max} = 429 nm, λ²_{max} = 401 nm.

FT/IR (Festkörper): ν̃(BH) = 2468 cm⁻¹, ν̃(C=N) = 2024 cm⁻¹.

Synthese von (CAAC^{Me})BH(CN–BDur₂), 34^{Me}-Dur

Zu einer Lösung aus 31^{Me} (20.0 mg, 42.2 μmol) in Hexan (0.3 mL) wurde Dur₂BF (13.7 mg, 46.4 μmol, 1.10 Äq.) in Hexan (0.3 mL) gegeben. Innerhalb von 2 min wurde ein Farbumschlag von Gelb zu Rotorange beobachtet und ein farbloser Feststoff fiel aus. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der Rückstand zweimal mit kaltem Pentan (je 0.5 mL) gewaschen. Über 7 d in Lösung konnte durch ¹¹B-NMR-Spektroskopie die Zersetzung von 34^{Me}-Dur zu 30^{Me} und unbekanntem Zersetzungsprodukten beobachtet werden.

¹H{¹¹B}-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.20 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, *p*Dipp-*H*), 7.09 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, *m*Dipp-*H*), 6.96 (s, 2H, Dur-*H*), 2.94 (sept, ³J = 6.8 Hz, 1H, *i*Pr-*CH*), 2.44 (s, 12H, DurCH₃), 2.13 (br s, 12H, DurCH₃), 1.60 (s, 2H, CH₂), 1.46 (s, 6H, C(CH₃)₂), 1.40 (d, ³J = 6.8 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.19 (d, ³J = 6.8 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 0.96 (s, 6H, C(CH₃)₂) ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): δ = 37.2 (br, BDur₂), -9.2 (d, ¹J_{BH} = 94.7 Hz, BH) ppm.

Anmerkung: Aufgrund der sehr guten Löslichkeit von 34^{Me}-Dur in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Hexan und Benzol gelang es nicht 34^{Me}-Dur mittels Waschen, Extraktion oder Kristallisation zu isolieren.

Synthese von (CAAC^{Me})BH(CN–BoTol₂), 34^{Me}-oTol

Zu einer Lösung aus 31^{Me} (20.0 mg, 42.2 μmol) in Hexan (0.3 mL) wurde Dur₂BF (13.7 mg, 46.4 μmol, 1.10 Äq.) in Hexan (0.3 mL) gegeben. Innerhalb von 2 min wurde ein Farbumschlag von Gelb zu Rotorange beobachtet und ein farbloser Feststoff fiel aus. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der Rückstand zweimal mit kaltem Pentan (je 0.5 mL) gewaschen. Über 7 d in Lösung konnte durch ¹¹B-NMR-Spektroskopie die Zersetzung von 34^{Me}-Dur zu 30^{Me} und unbekanntem Zersetzungsprodukten beobachtet werden.

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): δ = 35.6 (br, BDur₂), -9.1 (br s, BH) ppm.

Anmerkung: Aufgrund der sehr guten Löslichkeit von 34^{Me}-Dur in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Hexan und Benzol gelang es nicht 34^{Me}-Dur mittels Waschen, Extraktion oder Kristallisation zu isolieren.

Synthese von (CAAC^{Me})BH(CN–BPh₂(CAAC^{Me})), **35-Ph**

Zu einer Lösung aus Ph₂BBr (20.0 mg, 80.7 μmol) in C₆D₆ (0.3 mL) wurde eine Lösung aus CAAC^{Me} (23.1 mg, 80.7 μmol) in C₆D₆ (0.3 mL) gegeben, wobei innerhalb weniger Sekunden ein farbloser Feststoff ausfiel. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie überprüft ($\delta = -1.8$ ppm). Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* eingeeengt und anschließend **31^{Me}** (38.3 mg, 80.7 μmol) in C₆D₆ (0.3 mL) hinzugegeben, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel und ein Farbumschlag von Orange zu Hellgrün stattfand. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt, der Rückstand zweimal mit Pentan gewaschen (je 1 mL) und mit Benzol (2 mL) extrahiert. Aus der Pentan-Waschlösung konnten gelbe Kristalle erhalten werden, welche eine Charakterisierung von **35^{Me}-Ph** mittels NMR-Spektroskopie ermöglichten. Die Verbindung ist nicht stabil in Lösung, weshalb keine weitere Charakterisierung erfolgte.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 7.66$ – 7.63 (m, 4H, *oPh-H*), 7.33 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, *mPh-H*), 7.25 – 7.21 (m, 5H, *pPh-H*, *mDipp-H*, *pDipp-H*), 7.02 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, *pDipp-H*), 6.91 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, *mDipp-H*), 3.37 (sept, $^3J = 6.9$ Hz, 2H, *iPr-CH*), 2.78 (sept, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, *iPr-CH*), 1.86 (s, 2H, CH₂), 1.47 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 6H, *iPr-CH*₃), 1.42 (s, 6H, CH₃), 1.37 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, *iPr-CH*₃), 1.34 (s, 2H, CH₂), 1.16 (s, 6H, CH₃), 1.09 – 1.06 (m, 18H, *iPr-CH*₃, C(CH₃)₂, NC(CH₃)₂), 0.77 (s, 6H, CH₃) ppm. *Aufgrund der Überlappung der Resonanzen konnte das Bor-gebundene Hydrid nicht zugeordnet werden.*

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 231.1$ (C_{q,Carben}, identifiziert *via* HMBC), 150.3 (*oDipp-C*_q), 144.6 (*oDipp-C*_q), 138.5 (*iPh-C*_q), 136.3 (*oPh-CH*), 132.0 (*iDipp-C*_q), 130.6 (*pDipp-CH*), 127.2 , 126.9 (*mPh-CH*), 126.2 (*pDipp-CH*), 126.0 (*mDipp-CH*), 124.0 (*mDipp-CH*), 79.3 (NC_q(CH₃)₂), 65.1 (NC_q(CH₃)₂), 57.1 (CH₂), 55.0 (C_q(CH₃)₂), 50.5 (CH₂), 44.9 (C_q(CH₃)₂), 33.9 (C(CH₃)₂), 30.3 (C(CH₃)₂), 29.7 (NC(CH₃)₂), 29.5 (*iPr-CH*), 29.3 (NC(CH₃)₂), 28.8 (*iPr-CH*), 27.6 (*iPr-CH*₃), 26.0 (*iPr-CH*₃), 24.5 (*iPr-CH*₃), 24.1 (*iPr-CH*₃) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = -5.4$ (BPh₂), -12.9 (d, $^1J = 101.8$ Hz, BH) ppm.

Synthese von (CAAC^{Me})BPh₂, **36-Ph** und (CAAC^{Me})B(*o*Tol)₂, **36-*o*Tol**

Zu einer Lösung aus **31^{Me}** (30.0 mg, 63.2 μ mol) in C₆D₆ (0.2 mL) wurde BPh₂Br (23.2 mg, 94.8 μ mol, 1.50 Äq.) bzw. B(*o*Tol)₂Br (25.9 mg, 94.8 μ mol, 1.50 Äq.) in C₆D₆ (0.2 mL) gegeben, wobei ein Farbumschlag von Orange zu Violett beobachtet wurde. Anschließend wurde CAAC^{Me} (18.1 mg, 63.2 μ mol, 1.00 Äq.) in C₆D₆ (0.2 mL) zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Innerhalb von einer Minute kam es erneut zu einem Farbumschlag von Violett zu Grün. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnte die Ausbildung von **35-Ph** bzw. **35-*o*Tol** detektiert werden. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, wobei die Lösung eine rötliche Farbe annahm. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der Rückstand dreimal mit Hexan extrahiert (je 1 mL). Durch Abdampfen der Hexan-Lösung konnten wenige Milligramm an Einkristallen von **36-Ph** bzw. **36-*o*Tol** erhalten werden, die im Falle von **36-*o*Tol** für eine Charakterisierung ausreichten.

36-*o*Tol:

ESR (CW, X-Band, Benzol, 25 °C): $g_{\text{iso}} = 2.0028$, $A(^{11}\text{B}) = 4.52$ MHz, $A(^{14}\text{N}) = 15.27$ MHz.

HRMS LIFDI für [C₃₄H₄₅BN] = [M]: $m/z = 478.3640$; m/z gefunden: 478.3637.

Synthese von (CAAC^{Me})B(*o*Tol)₂Br

Zu einer Lösung aus CAAC^{Me} (101mg, 385 μ mol, 1.05 Äq.) in Hexan (2 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Lösung aus B(*o*Tol)₂Br (100.0 mg, 366 μ mol) in Hexan (2 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und der ausgefallene farblose Feststoff abfiltriert. Das Rohprodukt wurde mit Hexan (3 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. (CAAC^{Me})B(*o*Tol)₂Br konnte als farbloser Feststoff isoliert werden (184 mg, 344 μ mol, 94%).

Isomer 1 (54%) und **Isomer 2** (46%):

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.47\text{--}8.43$ (m, 1H, *o*Tol-*H*, **1**), $7.57\text{--}7.54$ (m, 1H, *o*Tol-*H*, **2**), $7.27\text{--}6.92$ (22H, Dipp*H*, *o*Tol-*H*), $3.03\text{--}2.97$ (m, 2H, *i*Pr-*CH*), 2.92 (sept, 2H, *i*Pr-*CH*), 2.78 (s, 3H, *o*Tol-*CH*₃, **2**), 2.69 (s, 3H, *o*Tol-*CH*₃, **1**), 2.62 (s, 3H, *o*Tol-*CH*₃, **2**), 2.23 (s, 3H, *o*Tol-*CH*₃, **1**), 1.97 (d, ³*J* = 6.5 Hz, 3H, *i*Pr-*CH*₃, **1**), 1.74 (d, ²*J* = 13.1 Hz, 1H, *CH*₂, **2**), 1.68 (d, ³*J* = 6.5 Hz, 3H, *i*Pr-*CH*₃, **1**), 1.41 (s, 3H, C(*CH*₃)₂, **1**), 1.25 (s, 3H, C(*CH*₃)₂, **1**), $1.23\text{--}1.21$ (9H, m, *i*Pr-*CH*₃, *CH*₂, **1** und **2**), 1.11 (s, 3H, C(*CH*₃)₂, **1**), 1.10 (d, ³*J* = 6.3 Hz, 3H, *i*Pr-*CH*₃, **2**), 1.07 (d, ³*J* = 6.2 Hz, 3H, *i*Pr-*CH*₃, **2**), 0.95 (s, 3H, C(*CH*₃)₂, **2**), 0.88 (s, 3H, C(*CH*₃)₂, **2**), 0.81 (s, 3H, C(*CH*₃)₂, **1**), 0.73 (d, ³*J* = 6.3 Hz, 3H, *i*Pr-*CH*₃, **1**), 0.63 (d, ³*J* = 6.3 Hz, 3H, *i*Pr-*CH*₃, **2**) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 237.1$ ($\text{C}_{\text{q,Carben}}$, identifiziert *via* HMBC, **2**), 235.5 ($\text{C}_{\text{q,Carben}}$, identifiziert *via* HMBC, **1**), 147.3, 147.1, 147.0, 146.9, 144.8, 144.7, 143.9, 142.8, 141.6, 139.6, 135.7, 135.6, 135.4, 133.5, 132.6, 131.7, 131.6, 130.5, 129.5, 129.3, 127.2, 126.6, 126.5, 126.4, 125.8, 125.6, 125.3, 125.1, 124.0, 123.8, 122.5, 122.1, 80.2, 80.0, 57.3, 56.7, 50.9, 50.8, 33.7, 32.7, 32.4, 31.9, 30.9, 30.7, 29.5, 29.0, 28.6, 28.3, 28.0, 27.9, 27.4, 27.3, 27.1, 26.3, 25.7, 25.6, 25.4, 25.1, 24.7, 24.5, 24.1, 23.6 ppm. Für die Bor-gebundenen quartären Kohlenstoffatome der *oTolyl*-Substituenten wurden keine Resonanzen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert.

^{11}B NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.14, -2.3$ ppm.

5.2.4 Weitere Reaktivitäten von 31^{Me}

Synthese von $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{B}(\text{oTol})\text{Br}_2$, **17-oTol**

Zu einer Lösung aus CAAC^{Me} (55.2 mg, 211 μmol) in Benzol (5 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Lösung aus $\text{B}(\text{oTol})\text{Br}_2$ (60.2 mg, 211 μmol) in Benzol (5 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt dreimal mit Hexan (je 2 mL) gewaschen. **17-oTol** konnte als farbloser Feststoff isoliert werden (106 mg, 194 μmol , 92%).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): $\delta = 8.00$ (d, $^3J = 7.2$ Hz, 1H, 5-*oTol-H*), 7.45 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, *pDipp-H*), 7.32 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 1H, 2-*oTol-H*), 7.28 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, *mDipp-H*), 7.16–7.08 (m, 2H, 3,4-*oTol-H*), 7.04 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, *mDipp-H*), 3.35–3.25 (m, 1H, *iPr-CH*), 2.88 (sept, $^3J = 6.3$ Hz, 1H, *iPr-CH*), 2.48 (s, 3H, *oTol-CH}_3*), 2.14 (d, $^2J = 12.7$ Hz, 1H, CH_2), 2.06 (d, $^2J = 12.7$ Hz, 1H, CH_2), 1.47 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3H, *iPr-CH}_3*), 1.45 (s, 3H, CH_3), 1.43–1.40 (m, 12H, *iPr-CH}_3*, CH_3), 1.39 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3H, *iPr-CH}_3*), 1.35 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3H, *iPr-CH}_3*) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 216.2$ ($\text{C}_{\text{q,Carben}}$, identifiziert *via* HMBC), 147.3 (*oDipp-C}_q*), 145.4 (*oDipp-C}_q*), 141.6 (*oTol-C}_q*), 136.4 (*i-oTol-C}_q*), 134.2 (*iDipp-C}_q*), 130.5 (*oTol-CH*), 129.9 (*pDipp-CH*), 127.5 (*oTol-CH*), 126.3 (*mDipp-CH*), 125.8 (*mDipp-CH*), 124.6 (*oTol-CH*), 81.0 ($\text{NC}_q(\text{CH}_3)_2$), 55.3 ($\text{C}_q(\text{CH}_3)_2$), 52.7 (CH_2), 31.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 30.3 (*iPr-CH*), 29.5 (*iPr-CH*), 28.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 27.7 (*iPr-CH}_3*), 26.3 (*oTol-CH}_3*), 25.7 (*iPr-CH}_3*), 25.4 (*iPr-CH}_3*) ppm.

^{11}B -NMR (160 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = -2.3$ ppm.

5.2.5 Borylen-vermittelte Aktivierung und Verkettung von Distickstoff

Synthese von [(CAAC^{Me})(Dur)BNLi]₂, 39-Dur^{Li}

In einem Dickwandkolben mit Young-Verschluss wurden **6**^{Br} (500 mg, 982 μ mol) und Lithiumsand (68.1 mg, 9.82 μ mol, 10.0 \AA q.) vorgelegt und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Die Argonatmosphäre wurde dreimal gegen N₂ getauscht, Diethylether ohne zu Rühren (*ca.* 20 mL) über die Kolbenwand hinzugegeben und der N₂-Druck auf 4 bar erhöht. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 min bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ stark gerührt wobei die Farbe von Orange zu Rot umschlug und anschließend auf RT erwärmt. Bei etwa $-40\text{ }^\circ\text{C}$ kam es erneut zu einem Farbumschlag hin zu Pink. Die Reaktion wurde für weitere 2 h bei RT gerührt, wobei sich eine dunkelblaue Farbe einstellte. Nachdem die unlöslichen Bestandteile abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt wurden, wurde der Rückstand mit drei Portionen Hexan (je 3 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Das Produkt konnte als dunkelblauer Feststoff isoliert werden (319 mg, 72%) und zeigt eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse und Oxidation. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer gesättigten Lösung von **X** in Diethylether bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, d₈-Toluol): δ = 6.58 (s, 2H, *p*Dur-*H*), 6.55-6.59 (m, 4H, *m*Dipp-*H*), 6.50-6.54 (m, 2H, *p*Dipp-*H*), 3.58 (sept, ³*J* = 6.7 Hz, 4H, *i*Pr-*CH*), 2.26 (s, 12H, *o*Dur-*CH*₃), 2.16 (s, 12H, *m*Dur-*CH*₃), 1.81 (br, 4H, *CH*₂), 1.32 (d, ³*J* = 6.4 Hz, 12H, *i*Pr-*CH*₃), 1.11 (br, 12H, C(*CH*₃)₂), 1.10 (m, 24H, *CH*₃, *i*Pr-*CH*₃), 1.05 (br, 12H, C(*CH*₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, d₈-Toluol): δ = 155.4 (*i*Dur-*C*_q), 150.3 (*o*Dur-*C*_q), 148.2 (*C*_{q,Carben}), 143.2 (*i*Dipp-*C*_q), 138.2 (*m*Dur-*C*_q), 134.2 (*o*Dur-*C*_q), 131.2 (*p*Dur-*CH*), 127.4 (*p*Dipp-*CH*), 122.8 (*m*Dur-*CH*), 62.8 (NC_q(*CH*₃)₂), 61.6 (*CH*₂), 46.0 (C_q(*CH*₃)₂), 32.0 (C(*CH*₃)₂), 28.9 (C(*CH*₃)₂), 28.1 (*i*Pr-*CH*), 26.6 (*i*Pr-*CH*₃), 24.3 (*i*Pr-*CH*₃), 22.7 (*o*Dur-*CH*₃), 21.3 (*m*Dur-*CH*₃) ppm. *Anmerkung: Aufgrund der Verbreiterung durch quadrupolare Kopplung mit dem ^{10/11}B Kern kann die C_{q,Carben} Resonanz nicht detektiert werden, auch nicht via HMBC.*

¹¹B-NMR (128 MHz, d₈-Toluol): δ = 29.1 (s) ppm.

⁷Li-NMR (194 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, d₈-Toluol): δ = -4.3 (s) ppm.

HRMS LIFDI für [C₆₀H₈₈B₂N₄Li₂] = [M]: *m/z* = 900.7510; *m/z* gefunden: 900.7503.

UV/Vis (THF, 25 $^\circ\text{C}$): λ_{max} = 743 nm.

Synthese von [(CAAC^{Me})(Dur)BN₂K]₂, 40-Dur^K

6^{Br} (150 mg, 295 μmol) und KC₈ (398, 2.95 μmol, 10.0 Äq.) wurden in einem Dickwandkolben mit Young-Verschluss auf –80 °C gekühlt und die Argonatmosphäre dreimal durch N₂ ausgetauscht. Diethylether (*ca.* 30 mL) wurde ohne zu Rühren über die Kolbenwand langsam in den Kolben hinzugegeben und im Anschluss der N₂-Druck auf 4 bar erhöht. Das Reaktionsgemisch wurde bei –80 °C für 30 min stark gerührt, wobei ein Farbumschlag von Orange zu Dunkelgrün beobachtet werden konnte, und anschließend auf RT erwärmt. Es wurde 1 h bei RT gerührt und bei etwa –40 °C stellte sich eine dunkelblaue Farbe ein. Nachdem die nicht löslichen Bestandteile abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt wurde, wurde der Rückstand mit drei Portionen Hexan (je 3 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus Diethylether bei –30 °C umkristallisiert und konnte als dunkelblaue Einkristalle isoliert werden (49.0 mg, 34%) und zeigt eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse und Oxidation. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von 40-Dur^K in Diethylether bei –30 °C erhalten werden.

¹H-NMR (500 MHz, –40 °C, d₈-Toluol): δ = 6.85 (br, 2H, *p*Dipp-*H*), 6.79 (d, 4H, ³*J* = 7.6 Hz, *m*Dipp-*H*), 6.71 (s, 2H, *p*Dur-*H*), 3.70 (sept, ³*J* = 6.6 Hz, 4H, *i*Pr-*CH*), 2.21 (s, 12H, *m*Dur-*CH*₃), 2.40 (s, 12H, *o*Dur-*CH*₃), 1.91 (s, 4H, *CH*₂), 1.47 (s, 12H, C(*CH*₃)₂), 1.22 (d, ³*J* = 6.8 Hz, 12H, *i*Pr-*CH*₃), 1.15 (d, ³*J* = 6.3 Hz, 12H, *i*Pr-*CH*₃), 1.00 (s, 12H, C(*CH*₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, –40 °C, d₈-Toluol): δ = 161.4 (*i*Dur-*C*_q), 158.0 (*C*_{q,Carben}), 151.7 (*o*Dipp-*C*_q), 143.9 (*i*Dipp-*C*_q), 137.3 (*o*Dur-*C*_q), 131.3 (*m*Dur-*C*_q), 126.2 (*p*Dur-*CH*), 124.6 (*p*Dipp-*CH*), 122.5 (*m*Dipp-*CH*), 65.2 (NC_q(*CH*₃)₂), 57.8 (*CH*₂), 45.4 (*C*_q(*CH*₃)₂), 31.5 (C(*CH*₃)₂), 29.5 (C(*CH*₃)₂), 28.9 (*i*Pr-*CH*), 25.8 (*i*Pr-*CH*₃), 23.0 (*i*Pr-*CH*₃), 20.6 (*o*Dur-*CH*₃), 20.4 (*m*Dur-*CH*₃) ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, –40 °C, d₈-Toluol): δ = 27.8 (br) ppm.

HRMS LIFDI für [C₆₀H₉₀B₂N₆] = [M]: *m/z* = 916.7408; *m/z* gefunden: 916.7400. *Trotz sehr vorsichtiger Injektion von 40-Dur^K in das Massenspektrometer, konnte lediglich die protonierte Spezies 40-Dur^H als Hauptsignal identifiziert werden.*

UV/Vis (THF, 25 °C): λ_{max} = 775 nm.

Synthese von [(CAAC^{Me})(Dur)BN₂H]₂, **40-Dur^H**

Zu einer Mischung aus **40-Dur^K** (40 mg, 151 μ mol) und B(OH)₃ (93.4 mg, 1.51 mmol, 10.0 Äq.) wurde bei Raumtemperatur Benzol (3 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 h gerührt, wobei die dunkelblaue Farbe in Türkis umschlug. Nachdem alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert wurden, wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit Hexan (2 mL) gewaschen. Der blaue Feststoff wurde erneut in Benzol aufgenommen und anschließend lyophilisiert. Verbindung **40-Dur^H** konnte als blauer Feststoff erhalten werden (28 mg, 76%). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer gesättigten Lösung von **40-Dur^H** in Diethylether bei -30 °C erhalten werden.

ESR (CW, X-Band, Toluol, 25 °C): $g_{\text{iso}} = 2.0028$.

HRMS LIFDI für [C₆₀H₉₀B₂N₆] = [M]: $m/z = 916.7408$; m/z gefunden: 916.7400.

UV/Vis (THF, 25 °C): $\lambda_{\text{max}} = 595$ nm.

FT/IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3330$ cm⁻¹.

5.2.6 Reaktivität der Stickstoffaktivierungsprodukte **39-Dur^H** und **39-Dur^{Li}**

Oxidation von **39-Dur^H**

Synthese von [(CAAC^{Me})(Dur)BNH]₂[BAr^{F4}], **41^{BArF4}**

Zu einer Lösung aus **39-Dur^H** (25.0 mg, 28.1 μ mol) in Toluol (0.3 mL) wurde [H(OEt₂)₂][BAr^{F4}] (14.0 mg, 13.8 μ mol, 0.49 Äq.) in Toluol (0.3 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschwenkt, wobei bereits nach einer Minute ein Farbumschlag von Türkis zu Grün stattfand. Nach 6 h Schwenken bei Raumtemperatur nahm das Reaktionsgemisch eine orange Farbe an und aus der Lösung fielen orange Einkristalle aus. Alle unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert, der Rückstand mit Benzol (0.5 mL) und zweimal mit Hexan (je 1 mL) gewaschen und anschließend *in vacuo* getrocknet, sodass **41^{BArF4}** als oranger kristalliner Feststoff isoliert werden konnte (X mg, X μ mol, 86%). Durch Umkristallisation aus Dichlormethan konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.72$ (2H, *o*Ar^FH), 7.53 (1H, *p*Ar^FH) ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, CDCl₃): $\delta = -6.6$ ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): $\delta = -62.3$ ppm.

ESR (CW, X-Band, DCM, 25 °C): $g_{\text{iso}} = 2.0029$.

Elementaranalyse für [C₉₂H₁₀₂B₂F₂₄N₄]: berechnet C 63.06, H 5.87, N 3.20, gefunden C 63.48, H 5.95, N 3.37.

UV/Vis (THF, 25 °C): $\lambda_{\text{max}} = 447$ nm; **UV/Vis** (DCM, 25 °C): $\lambda_{\text{max}} = 479$ nm.

FT/IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3377, 3356$ cm⁻¹.

Synthese von [(CAAC^{Me})(Dur)BNH]₂[OTf], **41^{OTf}**

Zu einer Lösung aus **39-Dur^H** (25.0 mg, 28.1 μmol) in DCM (0.6 mL) wurde MeOTf (13.8 mg, 84.4 μmol , 3.00 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 12 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag von Türkis zu Orange stattfand. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* wurde der Rückstand zweimal mit Pentan gewaschen (je 2 mL) und aus Et₂O umkristallisiert, sodass **41^{OTf}** als grüner kristalliner Feststoff erhalten wurde (26.0 mg, 25.0 μmol , 89%).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): $\delta = -78.0$ ppm.

ESR (CW, X-Band, DCM, 25 °C): $g_{\text{iso}} = 2.0029$.

Elementaranalyse für [C₆₁H₉₀B₂F₃N₄O₃S]: berechnet C 70.58, H 8.74, N 5.40, S 3.09, gefunden C 70.93, H 8.72, N 5.12, S 3.55.

UV/Vis (THF, 25 °C): $\lambda_{\text{max}} = 479$ nm; **UV/Vis** (DCM, 25 °C): $\lambda_{\text{max}} = 447$ nm.

FT/IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3379, 3343$ cm⁻¹.

Synthese von [(CAAC^{Me})(Dur)BNH]₂[BF₄], **41^{BF₄}**

a) Zu einer Lösung aus **39-Dur^H** (25.0 mg, 28.1 μmol) in DCM (0.6 mL) wurde [Me₃O][BF₄] (12.5 mg, 84.4 μmol , 3.00 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 12 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag von Türkis zu Orange stattfand. Alle unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde zweimal mit Pentan gewaschen (je 2 mL) und in DCM aufgenommen. Durch Abdampfen des Lösungsmittels konnten wenige orange Einkristalle von **41^{BF₄}** erhalten werden.

b) Zu einer Lösung aus **39-Dur^H** (20.0 mg, 22.5 μmol) in Toluol (0.6 mL) wurde $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$ (6.1 mg, 22.5 μmol , 1.00 $\text{\AA}q.$) gegeben und das Reaktionsgemisch für 15 min im Ultraschallbad suspendiert, wobei ein Farbumschlag von Türkis zu Grün stattfand. Alle unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und durch Zugabe von Hexan (3 mL) zu dem Reaktionsgemisch das Produkt gefällt, sodass **41^{BF₄}** als oranger Feststoff erhalten wurde.

¹¹B-NMR (128 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.9$ ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -153.0$ ppm.

ESR (CW, X-Band, DCM, 25 °C): $g_{\text{iso}} = 2.0029$.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{60}\text{H}_{90}\text{B}_3\text{F}_4\text{N}_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_{1.5}]$: berechnet C 75.82, H 9.13, N 5.13, gefunden C 76.04, H 9.35, N 5.12.

UV/Vis (THF, 25 °C): $\lambda_{\text{max}} = 450$ nm; **UV/Vis** (DCM, 25 °C): $\lambda_{\text{max}} = 476$ nm.

FT/IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3370, 3340$ cm^{-1} .

Synthese von $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{Dur})\text{BNH}]_2[\text{PF}_6]$, **41^{PF₆}**

Zu einer Lösung aus **39-Dur^H** (25.0 mg, 28.1 μmol) in Toluol wurde $[\text{Fc}][\text{PF}_6]$ (4.6 mg, 13.8 μmol , 0.49 $\text{\AA}q.$) gegeben, wobei bei Schütteln des Reaktionsgemisches ein Farbumschlag von Türkis zu Grün stattfand und grüne Kristalle innerhalb von 2 h aus der Lösung ausfielen. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert, zweimal mit Pentan gewaschen (je 2 mL) und der Rückstand aus THF umkristallisiert. **41^{PF₆}** konnte als grüner kristalliner Feststoff erhalten werden (20.1 mg, 19.4 μmol , 69%).

¹⁹F-NMR (377 MHz, CDCl_3): $\delta = -73.3$ (d, $^1J_{\text{PF}} = 712.3$ Hz) ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = -144.2$ (quint, $^1J_{\text{PF}} = 711.9$ Hz) ppm.

ESR (CW, X-Band, Dichlormethan, 25 °C): $g_{\text{iso}} = 2.0029$.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{61}\text{H}_{90}\text{B}_2\text{F}_6\text{N}_4\text{P} \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_{0.5}]$: berechnet C 70.52, H 8.74, N 5.22, gefunden C 69.98, H 8.88, N 5.02.

UV/Vis (THF, 25 °C): $\lambda_{\text{max}} = 461$ nm; **UV/Vis** (DCM, 25 °C): $\lambda_{\text{max}} = 477$ nm.

FT/IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3393, 3349$ cm^{-1} .

Hydrolyse von **41**^{OTf} zu $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{Dur})\text{B}(\text{NH})_2\text{B}(\text{Dur})(\text{OH})][\text{OTf}]$, **42**^{OTf}

31^{OTf} (10.0 mg, 9.63 μmol) wurde in einem *J. Young*-NMR-Rohr in CDCl_3 (0.5 mL) gelöst. Anschließend wurde das NMR-Rohr an Luft geöffnet, wieder geschlossen und geschüttelt, wobei ein Farbumschlag von Orange zu Rot stattfand. Nach 30 min nahm die Lösung eine fahlgelbe Farbe an und über Nacht bei Raumtemperatur fielen farblose Kristalle aus dem Reaktionsgemisch aus.

¹¹B-NMR (128 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.0$ (B(OH)), 1.9 ($(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{B}$) ppm.

Oxidation von **39-Dur**^H zu $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{Dur})\text{BNH}]_2[\text{A}]_2$, **43**^A (A = PF_6 , BAr^{F_4} , OTf, BF_4)

Zu einer Lösung aus **39-Dur**^H (25.0 mg, 28.1 μmol) in DCM (0.6 mL) wurde das jeweilige Oxidationsmittel ($[\text{Fc}][\text{PF}_6]$: 10.3 mg, 30.9 μmol , 1.10 Äq.; $[\text{H}(\text{OEt})_2][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$: 29.5 mg, 30.1 μmol , 1.10 Äq.; MeOTf: 39.5 mg, 241 μmol , 10.0 Äq.; $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$: 35.6 mg, 241 μmol , 10.0 Äq.) gegeben. Bei Rühren des Reaktionsgemisches wurde innerhalb von ca. 5 Min ein Farbumschlag von Türkis über Grün zu Orange beobachtet. Nach Rühren über Nacht wurden alle unlöslichen Bestandteile entfernt und die flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Durch Kristallisation aus einer gesättigten DCM- oder 1,2-Difluorbenzol-Lösung konnten wenige Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Weitere Versuche der Aufreinigung oder Kristallisation zur Isolierung von **43**^A resultierten in der Zersetzung der Verbindung, wobei lediglich das protonierte Salz $[\text{CAAC}^{\text{Me}}\text{-H}][\text{A}]$ nachgewiesen wurde.

Umsetzung von **39-Dur**^{Li} mit $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BH}_2(\text{OTf})$

Zu einer Lösung aus **39-Dur**^{Li} (10.0 mg, 11.1 μmol) in C_6H_6 (0.3 mL) wurde eine Lösung aus $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BH}_2(\text{OTf})$ (9.93 mg, 22.2 μmol , 2.00 Äq.) in C_6H_6 (0.3 mL) gegeben. Innerhalb einer Minute konnte ein Farbumschlag von Dunkelblau zu Pink beobachtet werden. Die Oxidation von **39-Dur**^{Li} und die korrespondierende Reduktion von $(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{BH}_2(\text{OTf})$ zu dem Diboran(6) und dem Borylanion **26** konnte mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie bestätigt werden.

¹¹B-NMR (128.4 MHz): $\delta = 20.2$ ($(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2\text{B}_2\text{H}_4$), 9.1 (**39-Dur**), -7.8 (**26**) ppm.

5.2.7 Synthese und Reduktion von 1,4-[(CAAC^{Me})BBr₂]₂-Durol 45

Synthese von 1,4-Li₂C₁₀H₁₂

DurBr₂ (5.00 g, 17.1 mmol) wurde in THF (70 mL) suspendiert und auf –78 °C gekühlt. Unter kräftigem Rühren wurde über 30 min hinweg *t*BuLi (1.9 M in Pentan, 40.6 mL, 77.1 mmol, 4.50 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über 12 h aufgetaut und bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein farbloser Feststoff aus der Lösung ausfiel. Das Rohprodukt wurde abfiltriert, viermal mit Pentan (je 20 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. 1,4-Li₂C₁₀H₁₂ wurde als farbloser pulveriger Feststoff erhalten (2.42 g, 16.6 mmol, 97%) und nicht weiter charakterisiert.

Synthese von 1,4-(BBr₂)₂C₁₀H₁₂, 44

Zu einer Suspension aus 1,4-Dilithiumdurol (2.42 g, 16.6 mmol) wurde bei –78 °C langsam innerhalb von 15 min BBr₃ (4.10 mL, 43.2 mmol, 2.60 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei –78 °C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Suspension über Celite abfiltriert, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt aus Hexan umkristallisiert, sodass 44 als farbloser pulveriger Feststoff erhalten werden konnte (4.76 g, 10.1 mmol, 61%).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.85 (s, 12H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 145.2 (*ipso*-ArC), 131.9 (ArC), 19.0 (CH₃) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = 62.2 (s) ppm.

Synthese von 1,4-[(CAAC^{Me})BBr₂]₂C₁₀H₁₂, 45

Eine frisch dargestellte Lösung von CAAC^{Me} (6.06 g, 21.2 mmol, 2.10 Äq.) in Hexan (50 mL) wurde unter starkem Rühren bei Raumtemperatur zu einer Suspension aus **X** (4.76 g, 10.1 mmol) in Hexan (30 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, über eine Umkehrfritte filtriert und das Rohprodukt mit Pentan (3x20 mL) gewaschen. Das Produkt wurde *in vacuo* getrocknet und 45 als farbloser pulveriger Feststoff erhalten (9.99 g, 9.57 mmol, 95%).

¹¹B-NMR (RSHE/MAS, 14.8 kHz): $\delta_{\text{iso}} = -0.4$ ($C_Q = \text{MHz}$, $\eta_Q =$) ppm.

HRMS LIFDI-pos. für $[\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{Br}_3\text{N}_2] = [\text{M}-\text{Br}]$: $m/z = 963.3562$; m/z gefunden: 963.3523.

Anmerkung: Aufgrund der Unlöslichkeit der Verbindung **45** in gängigen organischen Lösungsmitteln konnten keine Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Synthese von **1,4-[(CAAC^{Me})BBr]₂C₁₀H₁₂, 46**

Zu einem Gemisch aus **45** (150 mg, 144 μmol) und KC_8 (58.3 mg, 431 μmol , 3.00 Äq.) wurde unter Rühren Toluol (3 mL) gegeben und die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag von Farblos zu Dunkelorange beobachtet werden konnte. Alle unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels konnten einige orange Einkristalle isoliert werden, welche ausreichend für die vollständige Charakterisierung von **46** waren.

ESR (CW, X-Band, Toluol, 25 °C): $g_{\text{iso}} = 2.0072$, $\Delta E_{\text{ST}} = 0.18 \text{ kJ mol}^{-1}$.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_2] = [\text{M}]$: $m/z = 884.4379$; m/z gefunden: 884.4362.

UV/Vis (Hexan, 25 °C): $\lambda_{\text{max}} = 304 \text{ nm}$.

Anmerkung: Da **46** sehr gut löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln ist und bei Kristallisation lediglich als öliger Rückstand zurückbleibt, konnte keine Ausbeute ermittelt werden.

5.2.8 Synthese des zweifach CAAC^{Me}-stabilisierten 2,3-Bis(dibromboryl)naphthalins 50Synthese von **2,3-(BBr₂)₂C₁₀H₆, 49**

In einem Dickwandkolben wurde 2,3-Bis(trimethylsilyl)naphthalin (3.07 g, 11.3 mmol) in Hexan (25 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Innerhalb von 5 min wurde BBr₃ (4.07 mL, 42.9 mmol, 3.80 Äq.) hinzuge tropft und anschließend wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt, wobei die Lösung eine bräunliche Farbe annahm. Nach 10 min Rühren wurde das Reaktionsgemisch in flüssigem N₂ eingefroren, das Gefäß unter Vakuum gesetzt, verschlossen und für 3 d bei 120 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand dreimal mit Toluol extrahiert (je *ca.* 15 mL). Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und durch die Zugabe von Hexan fiel ein hellbrauner Feststoff aus, welcher abfiltriert und *in vacuo* getrocknet wurde. Das Produkt konnte als gelblich bis bräunlicher Feststoff erhalten werden (2.70 g, 8.74 mmol, 77%). Durch Abdampfen einer gesättigten Lösung von **49** in Hexan konnten farblose Kristalle geeignet für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 8.05 (s, 2H, 1,4-Naph-H), 7.32–7.28 (m, 2H, 5,8-Naph-H), 7.14–7.10 (m, 2H, 6,7-Naphthalin-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 144.1 (2,3-Naph-C_qB), 136.4 (1,4-Naphthalin-CH), 133.6 (9,10-Naph-C_q), 129.6 (5,8-Naph-CH), 129.4 (6,7-Naph-CH) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = 57.5 (s) ppm.

HRMS LIFDI für [C₁₀H₆B₂Br₃]⁺ = [M – Br]⁺: m/z = 386.8180; m/z gefunden: 386.8174.

Synthese von **2,3-[(CAAC^{Me})BBr₂]₂C₆H₁₀, 50**

Zu einer Suspension aus **49** (1.50 g, 3.21 mmol) in Hexan (15 mL) wurde bei Raumtemperatur eine frisch dargestellte Lösung aus CAAC^{Me} (1.92 g, 6.74 mmol, 2.10 Äq.) in Hexan (15 mL) geben und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Die annähernd farblose Suspension wurde im Anschluss filtriert, mit Toluol (5 mL) und zweimal mit Pentan (je 10 mL) gewaschen und der Rückstand *in vacuo* getrocknet. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden (2.88 g, 2.77 mmol, 86%).

¹¹B-NMR (RSHE/MAS, 14.8 kHz): $\delta_{\text{iso}} = -0.9$ ($C_Q = 1.92$ MHz, $\eta_Q = 0.6$) ppm.

¹⁵N-NMR (CP/MAS, 9.00 kHz): $\delta = -133.1, -166.3$ ppm.

HRMS LIFDI-pos. für $[C_{50}H_{68}B_2Br_3N_2]^+ = [M-Br]^+$: $m/z = 957.3093$; m/z gefunden: 957.3090.

Anmerkung: Die NMR-spektroskopischen Daten lassen auf ein Gemisch von Isomeren schließen. Alle Resonanzen sind im ¹³C- sowie ¹H-NMR-Spektrum stark verbreitert, sodass keine genaue Zuordnung dieser möglich ist. Aufgrund der Unlöslichkeit von **50** in geläufigen organischen Lösungsmitteln gelang es nicht Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

5.2.9 Schrittweise Reduktion von **50**

Synthese von **2,3**-[(CAAC^{Me})BBr₃]C₆H₁₀, **51**

Zu einer Mischung aus **50** (50.0 mg, 48.2 μ mol) und KC₈ (5.85 mg, 43.3 μ mol, 0.90 Äq.) wurde bei Raumtemperatur THF (*ca.* 1 mL) gegeben und über Nacht gerührt, wobei ein Farbumschlag von Farblos zu Orange stattfand. Alle unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und das Filtrat *in vacuo* getrocknet. Das Rohprodukt wurde mit Benzol (0.7 mL) extrahiert und das Lösungsmittel lyophilisiert, sodass **51** als bräunlicher Feststoff erhalten werden konnte (2.70 g, 8.74 mmol, 77%). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Eindampfen von Hexan in eine gesättigte Lösung von **51** in Toluol erhalten werden.

ESR (CW, X-Band, THF, 25 °C): $g_{\text{iso}} = 2.0074$; $A(^{79,81}\text{Br}) = 68$ MHz.

HRMS LIFDI für $[C_{50}H_{68}B_2Br_3N_2] = [M]$: $m/z = 957.3093$; m/z gefunden: 957.3071.

UV/Vis (THF, 25 °C): $\lambda_{\text{max}} = 278$ nm.

Synthese von **2,3**-[(CAAC^{Me})BBr]₂C₆H₁₀, **52**

Zu einer Mischung aus **50** (50.0 mg, 48.2 μ mol) und KC₈ (17.6 mg, 130 μ mol, 2.50 Äq.) wurde bei Raumtemperatur THF (*ca.* 1 mL) gegeben und über Nacht gerührt, wobei ein Farbumschlag von Farblos zu Dunkelorange stattfand. Alle unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und das Filtrat *in vacuo* getrocknet. Das Rohprodukt wurde mit Benzol (0.7 mL) extrahiert und das Lösungsmittel lyophilisiert. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Eindampfen von Hexan in eine gesättigte Lösung von **52** in Toluol erhalten werden.

ESR (CW, X-Band, THF, 25 °C): $g_{\text{iso}} = 2.0031$; $A(\text{B}) = 3 \text{ MHz}$, $A(\text{N}) = 18 \text{ MHz}$
 $A(\text{Br}) = 2 \text{ MHz}$.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_2] = [\text{M}]$: $m/z = 878.3909$; m/z gefunden: 878.3895.

UV/Vis (THF, 25 °C): $\lambda^1_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$, $\lambda^2_{\text{max}} = 344 \text{ nm}$.

Anmerkung: Die Synthese wurde mehrfach mit verschiedenen Äquivalenten an Reduktionsmittel wiederholt. In dem ESR-Spektrum wurde ein geringer Anteil einer zweiten paramagnetischen Verbindung detektiert, welche entweder von Überreduktion oder Zersetzung von **52** in Lösung herrührt.

Synthese von **2,3-[(CAAC^{Me})B]₂ C₆H₁₀, 53**

a) Zu einer Mischung aus **50** (50.0 mg, 48.2 μmol) und Lithiumsand (1.7 mg, 241 μmol) wurde bei Raumtemperatur Diethylether (1 mL) gegeben und für 4 h gerührt, wobei die Farbe zunächst von Farblos zu Braun und nach *ca.* 10 min zu Dunkelgrün umschlug. Alle unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und der Rückstand zweimal mit Diethylether (2 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur mit geöffnetem Deckel abgedampft, wobei **53** hierbei auskristallisierte. Die grünen Kristalle wurden so lange mit Diethylether (je *ca.* 0.5 mL) gewaschen, bis die Waschlösung annähernd farblos war. Der Rückstand wurde *in vacuo* getrocknet und **53** als dunkelgrüner kristalliner Feststoff erhalten (14.2 mg, 19.8 μmol , 41%).

b) Zu einer Lösung aus **54^K** (15.0 mg, 13.8 μmol) in Toluol (0.3 mL) wurde eine Lösung aus $[\text{Fc}][\text{PF}_6]$ (9.2 mg, 27.7 μmol , 2.00 Äq.) in Toluol (0.3 mL) gegeben und für 15 min im Ultraschallbad suspendiert, wobei die Farbe von Dunkelrot zu Dunkelgrün umschlug. Alle flüchtigen Bestandteile wurden entfernt und der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Durch Abdampfen der gesättigten Diethylether-Lösung bei Raumtemperatur konnten Einkristalle erhalten werden, welche die Bildung von **53** bestätigen.

ESR (CW, X-Band, Festkörper, 25 °C): $r(\text{Spin-Spin}) = 4.33 \text{ \AA}$.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{N}_2] = [\text{M}]$: $m/z = 718.5563$; m/z gefunden: 718.5537.

Anmerkung: Aufgrund der geringen Intensität des ESR-Signals von **53** im Festkörper konnte kein Halbfeldsignal ermittelt werden. Zudem gelang es aufgrund der hohen Empfindlichkeit von **53** in hoher Verdünnung nicht CV- oder UV/Vis-Spektren aufzunehmen.

Synthese von [2,3-[(CAAC^{Me})B]₂C₆H₁₀] [Li(thf)]₂, **54^{Li}**

Zu einer Mischung aus **50** (100 mg, 96.3 μ mol) und Lithiumsand (5.7 mg, 819 μ mol, 8.50 Äq.) wurde bei Raumtemperatur THF (1 mL) gegeben und über Nacht gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch bereits innerhalb von 10 min dunkelrot färbte. Die unlöslichen Bestandteile wurden entfernt und das Filtrat *in vacuo* getrocknet. Der Rückstand wurde dreimal mit Hexan (je 1 mL) gewaschen und mit Diethylether (3 mL) extrahiert. Durch Abdampfen der gesättigten Diethylether-Lösung konnte **54^{Li}** als kristalliner, dunkelroter Feststoff erhalten werden (52.7 mg, 73.2 μ mol, 76%).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.26–7.17 (m, 8H, 5,8-Naph-*H*, Dipp-*H*), 7.11 (dd, ³*J* = 3.3 Hz, ⁴*J* = 6.0 Hz, 2H, 6,7-Naph-*H*), 5.43 (s, 2H, 1,4-Naph-*H*), 4.25–3.66 (m, 4H, *iPr-CH*), 2.77 (br s, 8H, THF), 2.25 (s, 4H, CH₂), 2.18 (s, 12H, C(CH₃)₂), 1.39 (d, ³*J* = 6.8 Hz, 12H, *iPr-CH*₃), 1.37–1.27 (m, 23H, *iPr-CH*₃, C(CH₃)₂), 0.93 (br s, 8H, THF) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 164.8 (2,3-Naph-C_qB), 150.5 (*o*Dipp-C_q), 147.2 (*o*Dipp-C_q), 145.1 (*i*Dipp-C_q), 133.8 (5,10-Naph-C_q), 126.8 (6,9-Naph-C), 125.0 (*m*Dipp-CH), 124.9 (*m*Dipp-CH), 123.0 (7,8-Naph-CH), 121.3 (1,4-Naph-CH), 68.7 (thf), 64.2 (NC_q(CH₃)₂), 63.7 (CH₂), 43.3 (C_q(CH₃)₂), 36.8 (C(CH₃)₂), 30.8 (NC(CH₃)₂), 28.3 (*iPr-CH*), 25.8 (*iPr-CH*₃), 25.1 (thf), 24.0 (*iPr-CH*₃) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = 25.5 (br s) ppm.

⁷Li{¹H}-NMR (194 MHz, C₆D₆): δ = –0.36 (s) ppm.

HRMS LIFDI für [C₅₀H₆₉B₂BN₂] = [M + H]: *m/z* = 719.5641; *m/z* gefunden: 719.5620.

Anmerkung: Die Verbindung **54^{Li}** ist empfindlich gegenüber Oxidation und zeigt bereits einen großen Anteil an Zersetzung im Hochvakuum, weshalb sie lediglich durch Kristallisation isoliert werden konnte. Aufgrund der hohen Sensitivität konnte zudem lediglich die protonierte Spezies mittels HRMS detektiert werden. Für **54^{Li}** konnte kein UV/Vis-Spektrum aufgenommen werden, da diese sich in hoher Verdünnung zersetzt.

Synthese von [2,3-[(CAAC^{Me})B]₂C₁₀H₆] [K(thf)₂]₂, **54^K**

Zu einer Mischung aus **50** (100 mg, 96.3 μ mol) und KC₈ (111 mg, 819 μ mol, 8.50 Äq.) wurde bei Raumtemperatur THF (1 mL) gegeben und über Nacht gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch bereits innerhalb von 5 min dunkelrot färbte. Die unlöslichen Bestandteile wurden entfernt und das Filtrat *in vacuo* getrocknet. Der Rückstand wurde dreimal mit Hexan (je 1 mL) gewaschen und mit Diethylether (4 mL) extrahiert. Durch Abdampfen der gesättigten Diethylether-Lösung konnte **54^K** als kristalliner, dunkelroter Feststoff erhalten werden (54.1 mg, 75.1 μ mol, 78%).

¹H-NMR (400 MHz, Toluol-d₈): δ = 7.36 (t, ³J = 7.5 Hz, 2H, *p*Dipp-H), 7.25 (d, ³J = 7.6 Hz, 4H, *m*Dipp-H), 6.97–6.87 (m, 4H, Naph-H), 4.51 (s, 2H, 1,4-Naphthalin-H), 3.65 (sept, ³J = 6.6 Hz, 4H, *i*Pr-C–³J = 6.6 Hz, *i*Pr-CH₃), –1.37 (m, 16H, thf), 1.22 (s, 12H, 1.02 (³J = 6.6 Hz, *i*Pr-CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, Toluol-d₈): δ = 170.4 (2,3-Naph-C_qB), 149.4 (*o*Dipp-C_q), 148.9 (*i*Dipp-C_q), 133.8 (9,10-Naph-C_q), 126.1 (5,8-Naph-CH), 124.5 (*m*Dipp-CH), 124.5 (*p*Dipp-CH), 121.3 (6,7-Naph-CH), 119.2 (1,4-Naph-CH), 67.8 (thf), 62.8 (NC_q(CH₃)₂), 62.3 (CH₂), 43.5 (C_q(CH₃)₂), 35.9 (NC(CH₃)₂), 31.1 (C(CH₃)₂), 28.5 (*i*Pr-CH), 25.8 (thf), 25.3 (*i*Pr-CH₃), 24.0 (*i*Pr-CH₃) ppm. *Anmerkung: Aufgrund der starken Verbreiterung durch die quadrupolare Kopplung mit dem ^{10/11}B-Kern konnte das C_{Carben} auch nicht mittels HMBC detektiert werden.*

¹¹B-NMR (128 MHz, Toluol-d₈): δ = 23.9 (br s) ppm.

HRMS LIFDI für [C₅₀H₆₉B₂BN₂] = [M + H]: m/z = 719.5641; m/z gefunden: 719.5627.

*Anmerkung: Die Verbindung **54^K** ist empfindlich gegenüber Oxidation und zeigt bereits einen großen Anteil an Zersetzung im Hochvakuum, weshalb sie lediglich durch Kristallisation isoliert werden konnte. Aufgrund der hohen Sensitivität konnte zudem lediglich die protonierte Spezies mittels HRMS detektiert werden. Es konnte für **54^K** kein UV/Vis-Spektrum aufgenommen werden, da diese sich in hoher Verdünnung zersetzt.*

5.2.10 Reaktivität des 1,2-Diboret-diradikals **53**

Synthese von **2,3**-[(CAAC^{Me})B(CO)]₂C₁₀H₆, **55**

a) 50 (100 mg, 96.3 μmol) und Li-Sand (8.36 mg, 1.20 mmol, 5.00 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt und auf –80 °C gekühlt. Ohne die Reaktionsmischung zu rühren, wurde THF (5 mL) in den Kolben gegeben und die Argonatmosphäre dreimal mittels *freeze-pump-thaw* gegen CO (1 bar) getauscht. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h gerührt wobei sich eine dunkelrote Farbe einstellte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand zweimal mit Hexan (je 2 mL) gewaschen und das Rohprodukt aus Diethylether umkristallisiert. Das Produkt **55** konnte als roter kristalliner Feststoff isoliert werden (61.9 mg, 82.9 μmol, 86%).

b) 53 (12.1 mg, 13.8 μmol) wurde in Toluol gelöst und die Argonatmosphäre dreimal mittels *freeze-pump-thaw* durch CO (1 bar) getauscht. Bereits bei Auftauen der Reaktionslösung konnte ein Farbumschlag von Dunkelgrün zu Dunkelrot beobachtet werden. Die Bildung von **55** konnte mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

(Z,Z)-Isomer (65%):

¹H-NMR (600 MHz, d₈-THF): δ = 7.92 (s, 2H, 1,4-Naph-H), 7.54 (dd, ³J = 6.1 Hz, ⁴J = 3.2 Hz, 2H, 5,8-Naph-H), 7.37 (t, ³J = 7.8 Hz, 2H, *p*Dipp-H), 7.28 (d, ³J = 7.8 Hz, 4H, *m*Dipp-H), 7.23 (dd, ³J = 6.2 Hz, ⁴J = 3.3 Hz, 2H, 6,7-Naph-H), 3.21 (sept, ³J = 6.8 Hz, 4H, *i*Pr-CH), 1.92 (s, 4H, CH₂), 1.51 (d, ³J = 6.6 Hz, 12H, *i*Pr-CH₃), 1.33 (d, ³J = 6.7 Hz, 12H, *i*Pr-CH₃), 1.29 (s, 12H, NC(CH₃)₂), 1.16 (br s, 12H, C(CH₃)₂) ppm;

¹³C{¹H, ¹¹B}-NMR (151 MHz, d₈-THF) δ = 227.5 (br, B_qCO), 208.2 (C_{q,Carben}), 150.1 (*o*Dipp-C_q), 144.5 (2,3-Naph-C_q), 139.3 (1,4-Naph-CH), 135.6 (*i*Dipp-C_q), 132.8 (9,10-Naph-C_q), 130.4 (*p*Dipp-CH), 127.6 (5,8-Naph-C), 126.2 (*m*Dipp-CH), 125.0 (6,7-Naph-CH), 69.0 (NC_q(CH₃)₂), 55.6 (CH₂), 49.2 (C_q(CH₃)₂), 31.8 (C(CH₃)₂), 30.2 (NC(CH₃)₂), 29.1 (*i*Pr-CH), 27.2 (*i*Pr-CH₃), 25.0 (*i*Pr-CH₃) ppm.

(E,Z)-Isomer (25%):

¹H-NMR (600 MHz, d₈-THF): δ = 7.69 (s, 1H, 1,4-Naph-H), 7.36 (br d, ³J = 7.8 Hz, *m*Dipp-H), 7.34 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, *m*Dipp-H), 7.10 (t, ³J = 7.8 Hz, *p*-Dipp-H), 6.96–7.06 (m, 4H, 3 Naph-H, 1 *p*-Dipp-H), 6.44 (br *überlappend* mit dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2H, *m*-Dipp-H), 6.49 (s, 1H, 1,4-Naph-H), 3.29 (br, 1H, *i*Pr-CH), 3.21 (br, 2H, *i*Pr-CH, *überlappend*

mit anderen Isomeren), 2.60 (br, 1H, *iPr-CH*), 1.93–2.13 (br m, 4H, CH_2), 0.83–1.62 (br, 45H, CH_3 , überlappend mit anderen Isomeren), –0.12 (br, 3H, *iPr-CH*₃) ppm.

¹³C{¹H, ¹¹B}-NMR (151 MHz, d₈-THF) δ = 233.6 (BC_qO), 225.9 (BC_qO), 202.7 (C_{q,Carben}), 143.8 (2,3-Naph-C_q), 139.6 (2,3-Naph-C_q), 139.3 (1,4-Naph-CH), 136.7 (1,4-Naph-CH), 130.3 (5,8-Naph-C), 129.8 (*p*Dipp-CH), 129.5 (*p*Dipp-CH), 128.8 (5,8-Naph-CH), 126.8 (*m*Dipp-CH), 124.9 (*m*Dipp-CH), 124.8 (*m*Dipp-CH), 124.7 (*m*Dipp-CH), 124.0 (6,7-Naph-CH), 123.4 (6,7-Naph-CH), 68.8 (NC_q(CH₃)₂), 68.7 (NC_q(CH₃)₂), 57.2 (CH₂), 57.1 (CH₂), 48.4 (C_q(CH₃)₂), 22.5 (*iPr-CH*₃) ppm.

(*E,E*)-Isomer (10%):

¹H-NMR (600 MHz, d₈-THF): δ = 7.37 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 2H, *p*-Dipp-*H*), 7.28 (d, ⁴*J* = 7.8 Hz, 4H, Dipp-*H*), 6.86 (dd, ³*J* = 6.2 Hz, ⁴*J* = 3.3 Hz, 2H, 7,8-Naph-*H*), 6.80 (dd, ³*J* = 6.2 Hz, ⁴*J* = 3.3 Hz, 2H, 6,9-Naph-*H*), 6.19 (s, 2H, 1,4-Naph-*H*), 3.21 (*iPr-CH*, überlappend mit anderen Isomeren), 2.82 (sept, ³*J* = 6.6 Hz, 2H, *iPr-CH*), 2.18 (d, ²*J* = 12.5 Hz, 2H, CH_2), 2.05 (d, ²*J* = 12.5 Hz, 2H, CH_2), 1.80–0.83 (m, 42H, CH_3 , überlappend mit anderen Isomeren), –0.40 (d, ³*J* = 6.5 Hz, 6H, *iPr-CH*₃) ppm.

¹³C{¹H, ¹¹B}-NMR (151 MHz, d₈-THF) δ = 234.2 (BC_qO), 201.8 (C_{q,Carben}), 139.5 (2,3-Naph-C_q), 136.6 (1,4-Naph-CH), 131.8 (9,10-Naph-C_q), 128.1 (5,8-Naph-CH), 126.2 (*p*Dipp-CH), 126.0 (*m*Dipp-CH), 123.1 (6,7-Naph-CH), 69.5 (NC_q(CH₃)₂), 57.0 (CH₂), 56.6 (CH₂), 49.0 (C_q(CH₃)₂), 28.2 (*iPr-CH*), 21.7 (*iPr-CH*₃) ppm. Aufgrund des geringen Anteils an (*E,Z*)- und (*E,E*)-Isomer konnten nicht alle ¹³C-NMR-Resonanzen zugeordnet werden.

¹¹B-NMR (128 MHz, THF- d₈): δ = –9.9 (s) ppm.

UV/Vis (THF, 25 °C): λ^1_{\max} = 254 nm, λ^2_{\max} = 334 nm, λ^3_{\max} = 386 nm.

FT/IR (Festkörper): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 1976, 1962 cm^{–1}.

HRMS LIFDI für [C₅₁H₆₈B₂N₂O] = [M – CO]: *m/z* = 746.5512; *m/z* gefunden: 746.5492.

Synthese von 2,3-[(CAAC^{Me})B–N₃C₆H₅]₂C₁₀H₆, **56**

Zu einer Mischung aus **50** (50.0 mg, 48.2 μmol) und Lithiumsand (1.7 mg, 241 μmol , 5.00 Äq.) wurde bei Raumtemperatur Diethylether (1 mL) gegeben und für 4 h gerührt, wobei ein Farbumschlag von Farblos zu Dunkelgrün stattfand. Alle unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und unter Rühren Phenylazid (14.3 mg, 120 μmol , 2.50 Äq.) hinzugegeben. Es kam erneut zu einem Farbumschlag von Dunkelgrün zu Gelb und ein Feststoff fiel aus. Nach

Filtration wurde der Rückstand mit Benzol (1 mL) sowie zweimal mit Pentan (je 2 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet, sodass **56** als gelber Feststoff erhalten wurde (24.0 mg, 25.1 μmol , 67%). Die Verbindung **56** ist in polaren organischen Lösungsmitteln wie THF oder Chloroform nur schlecht löslich und zersetzt sich in chlorierten Lösungsmitteln innerhalb weniger Stunden.

^{13}C -NMR (CP/MAS, 14.0 kHz): $\delta = 219.3$ (m, $C_{\text{q,Carben}}$), 160.6 (m, 2,3-Naph- C_{q}), 154.9 (Ar- C_{q}), 148.5 (Ar- C_{q}), 147.0 (Ar- C_{q}), 135.6 (Ar- C_{q}), 131.8 (Ar-CH), 131.2 (Ar- C_{q}), 129.1 (Ar-CH), 127.4 (Ar-CH), 127.0 (Ar-CH), 125.0 (Ar-CH), 123.9 (Ar-CH), 123.6 (Ar-CH), 122.7 (Ar-CH), 121.6 (Ar-CH), 118.0 (Ar-CH), 80.5 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 55.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 53.4 (CH_2), 32.9 (CH_3), 31.3 (CH_3), 29.5 (*i*Pr-CH), 28.8 (CH_3), 27.9 (CH_3), 26.5 (CH_3), 25.3 (CH_3), 24.6 (CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (RSHE/MAS, 14.8 kHz): $\delta_{\text{iso}} = 0.3$ ($C_{\text{Q}} = 1.13$ MHz, $\eta_{\text{Q}} = 0.35$) ppm.

^{15}N -NMR (CP/MAS, 9.00 kHz): $\delta = -149.7$ ($\text{CAAC}^{\text{Me}}\text{-N}$), -107.2 (Ph- N_3), -43.9 (Ph- N_3) ppm.

Anmerkung: Aufgrund der Verbreiterung der Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum ist keine genaue Zuordnung dieser möglich.

HRMS ASAP für $[\text{C}_{62}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{N}_5\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}_3] = [\text{M- C}_6\text{H}_5\text{N}_3]$: $m/z = 836.5968$; m/z gefunden: 836.5968.

VI Anhang

6.1 Abbildungen weiterer Kristallstrukturen

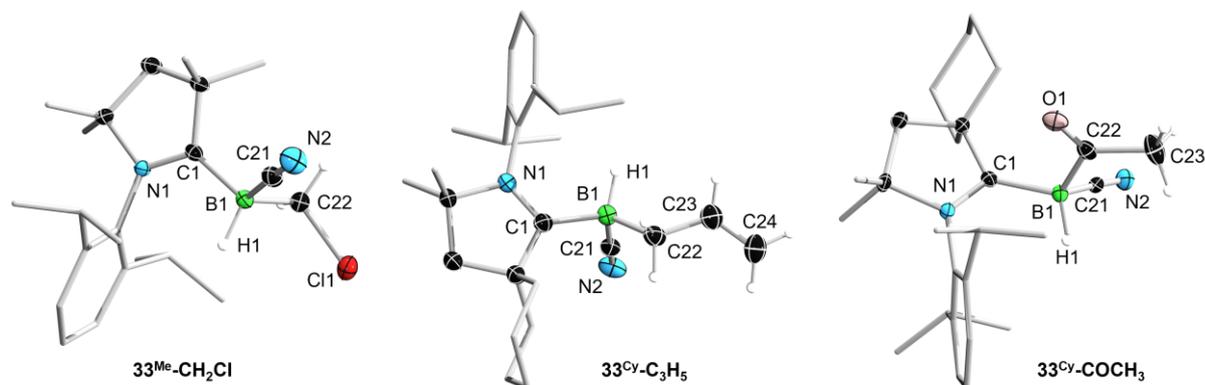


Abbildung A1. Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **33^{Me}-CH₂Cl**, **33^{Cy}-C₃H₅** und **33^{Cy}-COCH₃** (links nach rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Bor-gebundenen und Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome des Substituenten **R** von **33^{Me/Cy}-R** abgebildet. Außerdem sind die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methyl- bzw. Cyclohexylgruppen des Pyrrolidinyls und die des Dipp-Liganden nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: **33^{Me}-CH₂Cl** C1–N1: 1.304(2), C1–B1: 1.620(2), B1–C21: 1.600(2) B1–C22 1.648(2); **33^{Cy}-C₃H₅** C1–N1: 1.299(1), C1–B1: 1.628(2), B1–C21: 1.601(2) B1–C22 1.645(2); **33^{Cy}-COCH₃** C1–N1: 1.303(2), C1–B1: 1.610(3), B1–C21: 1.589(3) B1–C22 1.632(3).

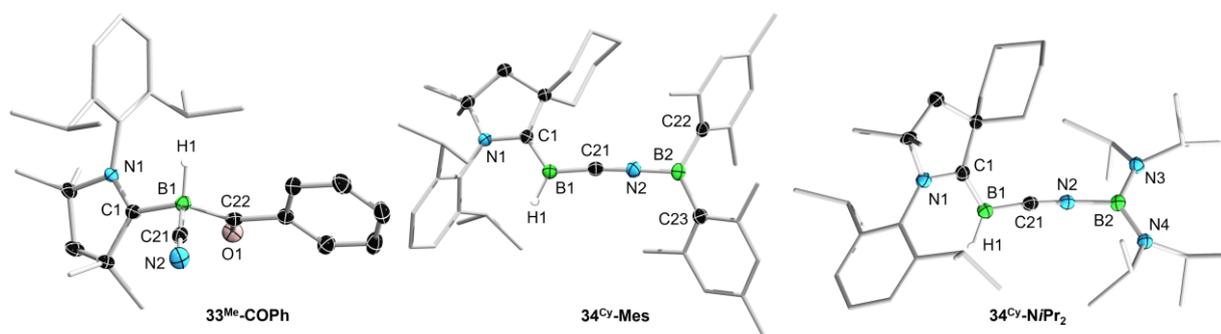


Abbildung A2. Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **33^{Me}-COPh**, **34^{Cy}-Mes** und **34^{Cy}-NiPr₂** (links nach rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Bor-gebundenen Wasserstoffatome abgebildet. Außerdem sind die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methyl- bzw. Cyclohexylgruppen des Pyrrolidinyls und die des Dipp-Liganden sowie ein Teil der B2-gebundenen Substituenten nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: **33^{Me}-COPh** C1–N1: 1.297(2), C1–B1: 1.615(2), B1–C21: 1.590(2) B1–C22 1.638(2); **34^{Cy}-Mes** N1–C1 1.341(1), C1–B1 1.513(2), B1–C21 1.453(2), C21–N2 1.198(1), N2–B2 1.405(2), B2–C22 1.576(2), B2–C23 1.580(1), N1–C1–B1–C21 172.2(1), $\Sigma(\angle B1) = 359.6$, $\Sigma(\angle B2) = 360.0$; **34^{Cy}-NiPr₂** N1–C1 1.371(1), C1–B1 1.483(2), B1–C21 1.481(1), C21–N2 1.181(1), N2–B2 1.472(1), B2–N3 1.424(1), B2–N4 1.426(1), N1–C1–B1–C21 172.2(1), $\Sigma(\angle B1) = 359.7$, $\Sigma(\angle B2) = 360.0$.

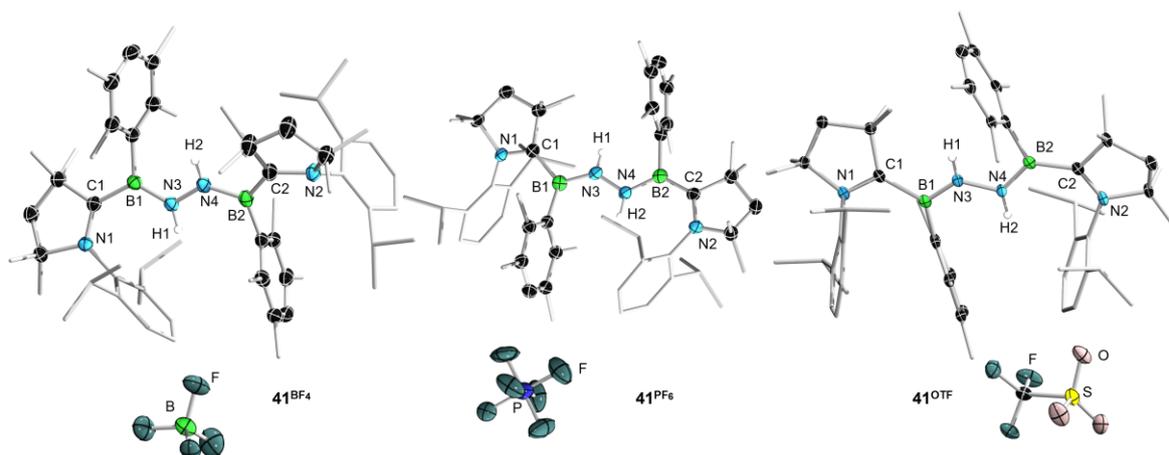


Abbildung A3. Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von 41^{BF_4} , 41^{PF_6} und 41^{OTf} . Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methyl- und Dipp-Substituenten der Pyrrolidinyll-Ringe, sowie der Methylgruppen nicht abgebildet. Zudem sind lediglich die Stickstoff-gebundenen Protonen abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind unter Kapitel 2.2.2.3 in Tabelle 4 zu finden.

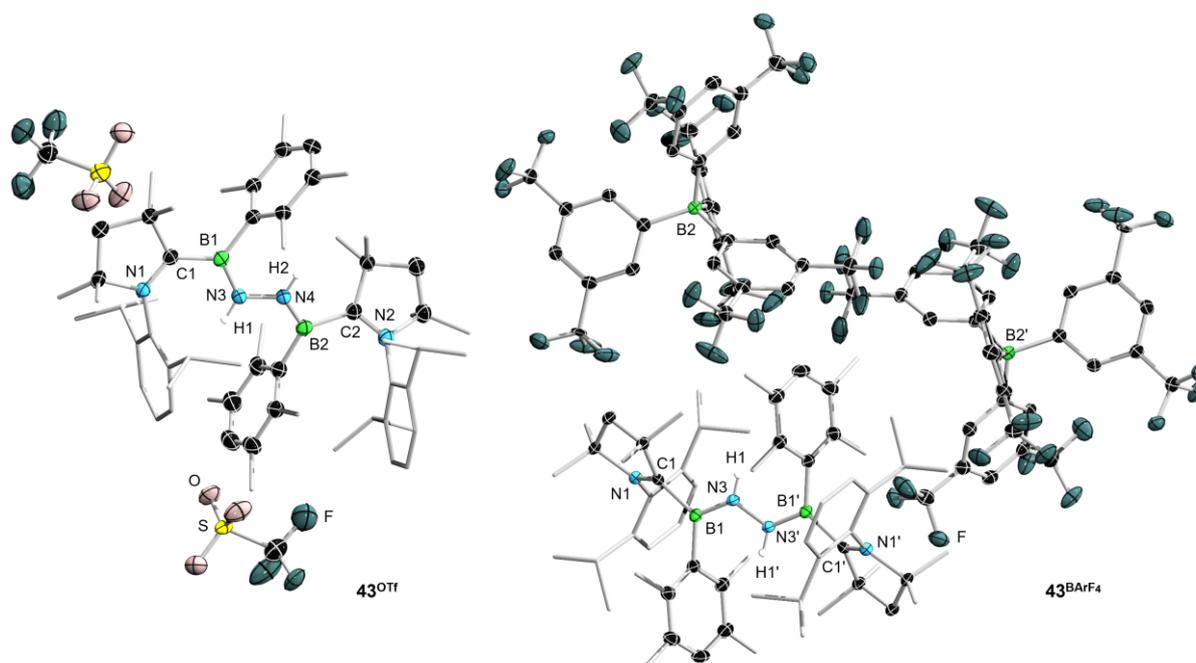


Abbildung A4. Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von 43^{BARf_4} und 43^{OTf} . Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methyl- und Dipp-Substituenten der Pyrrolidinyll-Ringe, sowie der Methylgruppen nicht abgebildet. Zudem sind lediglich die Stickstoff-gebundenen Protonen abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind unter Kapitel 2.2.2.3 in Tabelle 5 zu finden.

6.2 Abbildungen weiterer UV/Vis-Absorptionsspektren

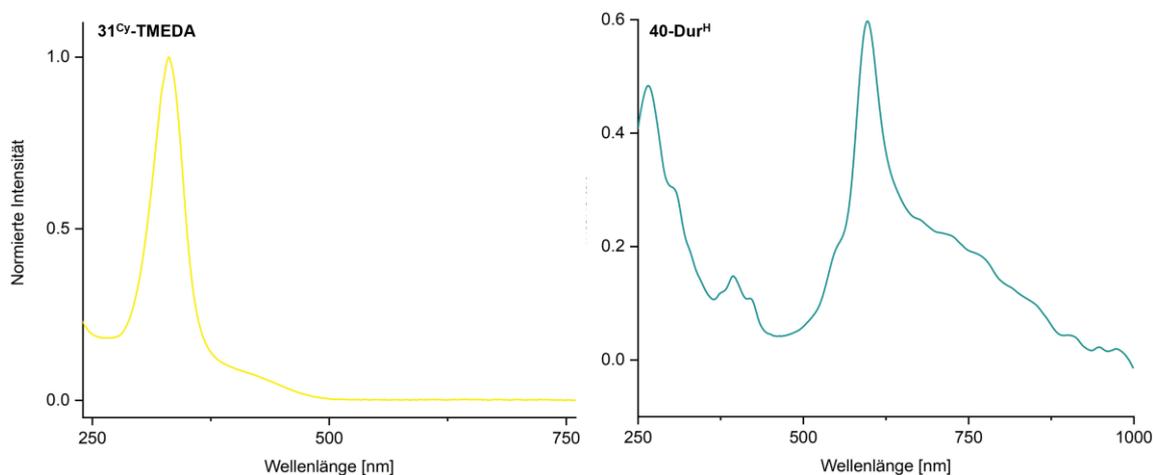


Abbildung A5. UV/Vis-Absorptionsspektren von links: **31^{Cy}-TMEDA** in THF bei Raumtemperatur, $\lambda_{\max} = 331$ nm; rechts: **40-Dur^H** in THF bei Raumtemperatur, $\lambda_{\max} = 598$ nm.

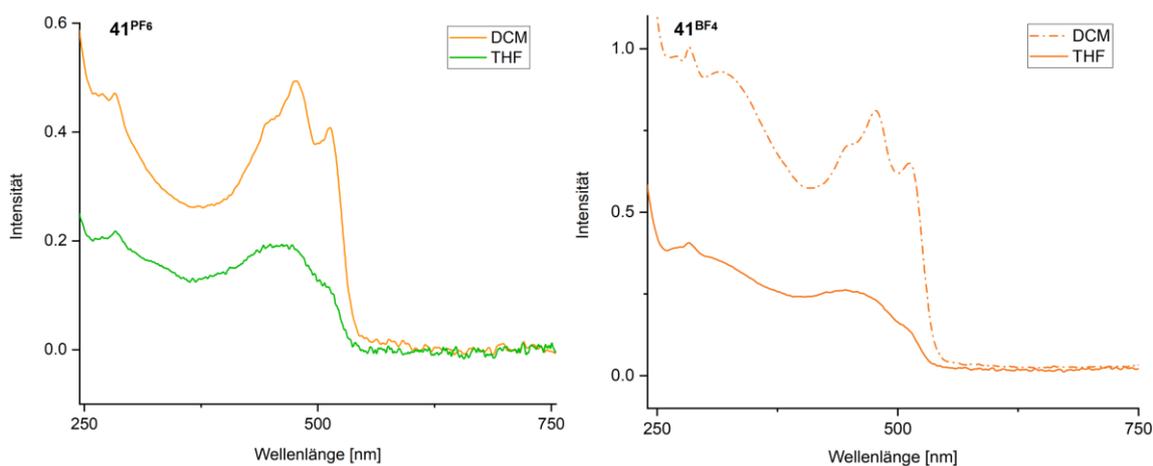


Abbildung A6. UV/Vis-Absorptionsspektren von links: **41^{PF6}** in DCM und THF bei Raumtemperatur, $\lambda_{\max}(\text{DCM}) = 476$ nm, $\lambda_{\max}(\text{THF}) = 460$ nm; rechts: **41^{BF4}** in DCM und THF bei Raumtemperatur, $\lambda_{\max}(\text{DCM}) = 477$ nm, $\lambda_{\max}(\text{THF}) = 450$ nm.

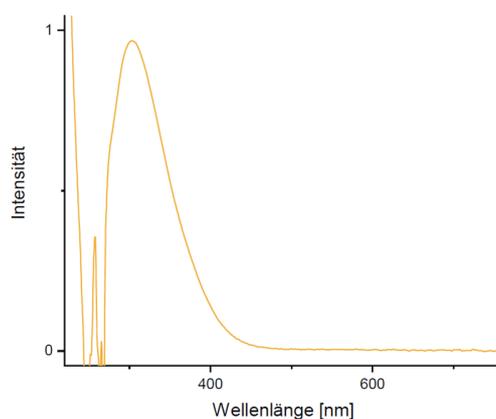


Abbildung A7. UV/Vis-Absorptionsspektrum von **46** in Hexan bei Raumtemperatur, $\lambda_{\max} = 304$ nm.

6.3 Abbildungen von FT/IR-Absorptionsspektren

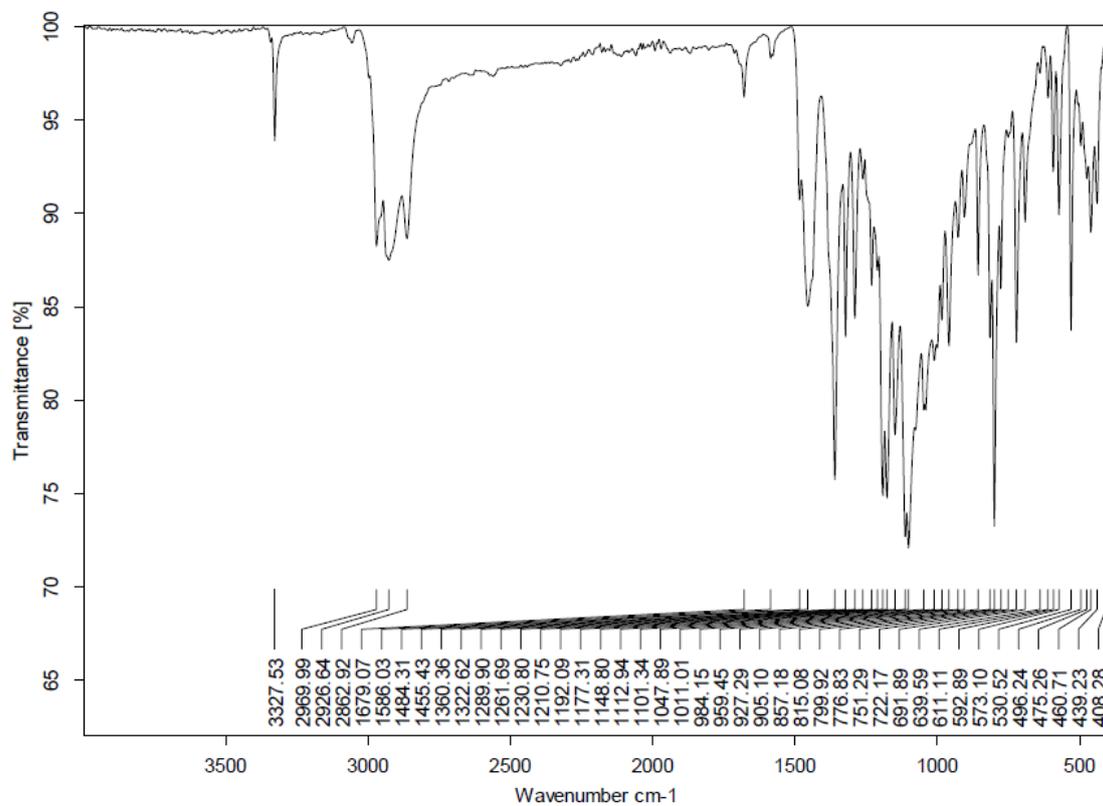


Abbildung A8. FT/IR-Spektrum von 40-Dur^H.

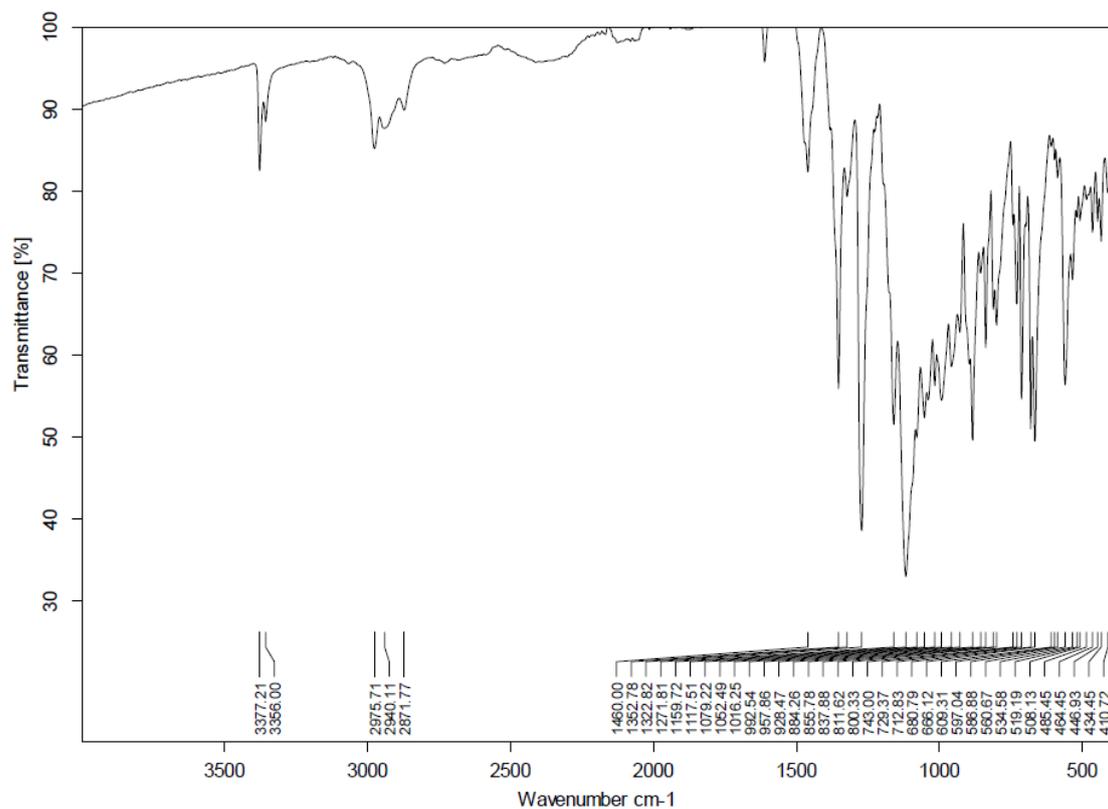


Abbildung A9. FT/IR-Spektrum von 41^{BARF4}.

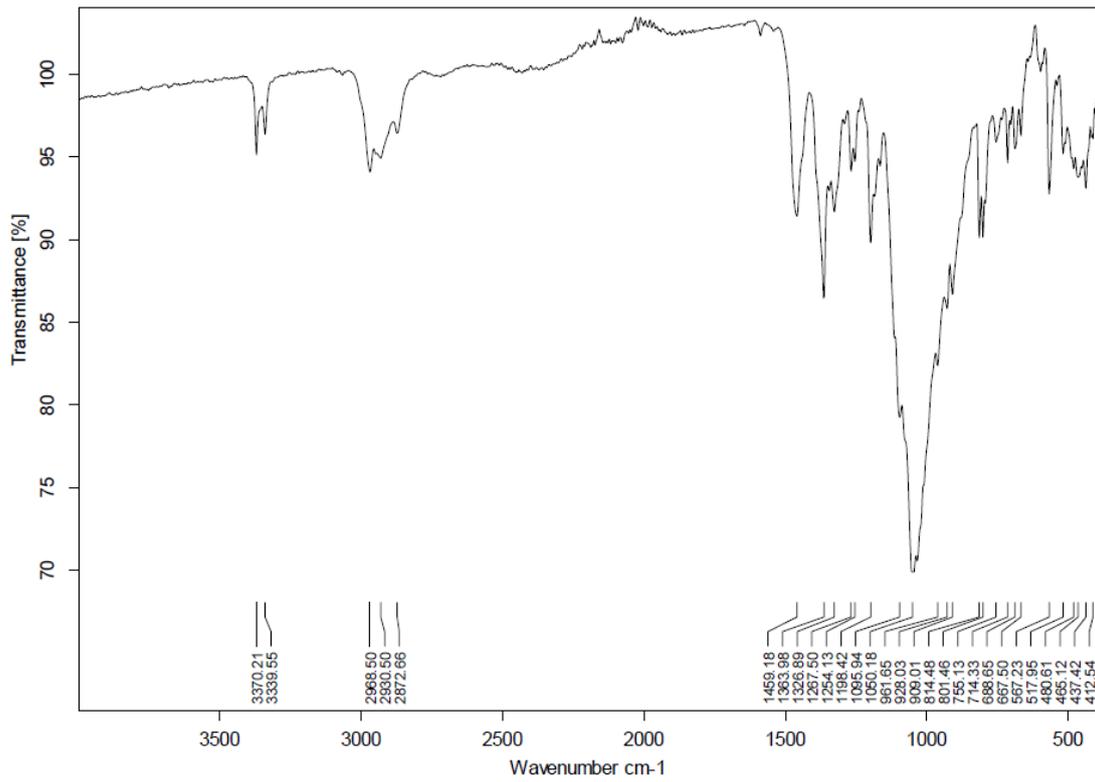


Abbildung A10. FT/IR-Spektrum von 41BF4.

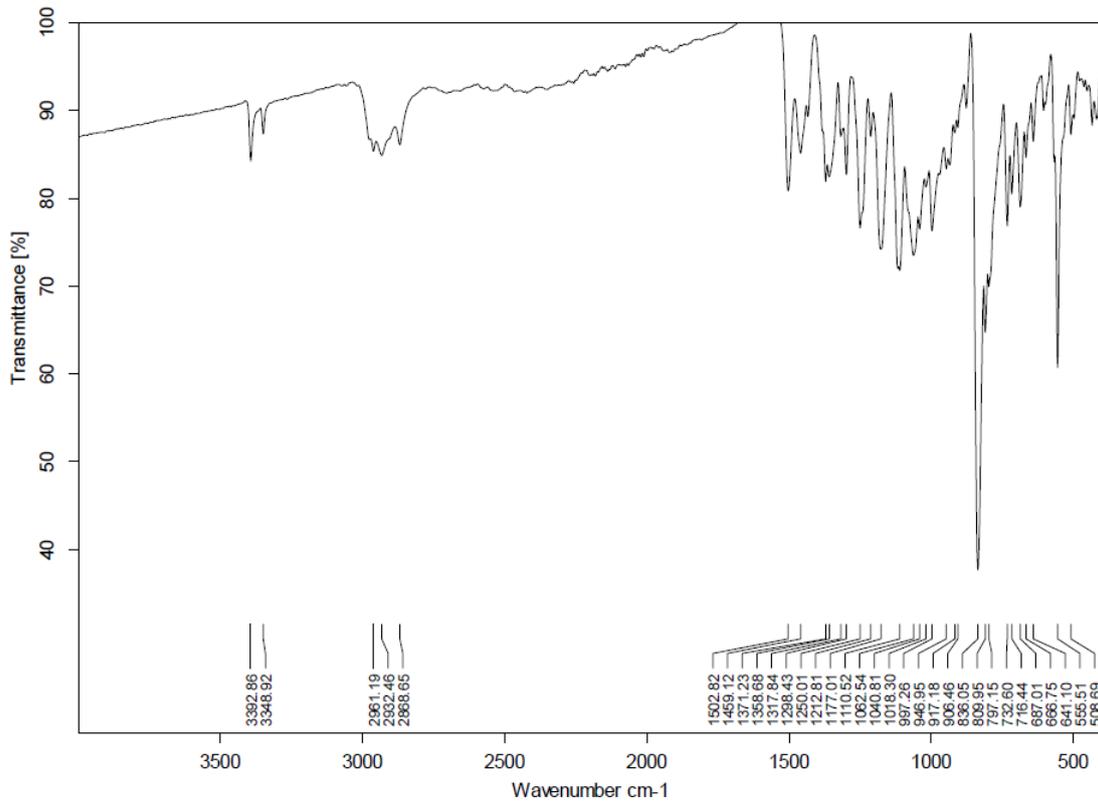


Abbildung A11. FT/IR-Spektrum von 41PF6.

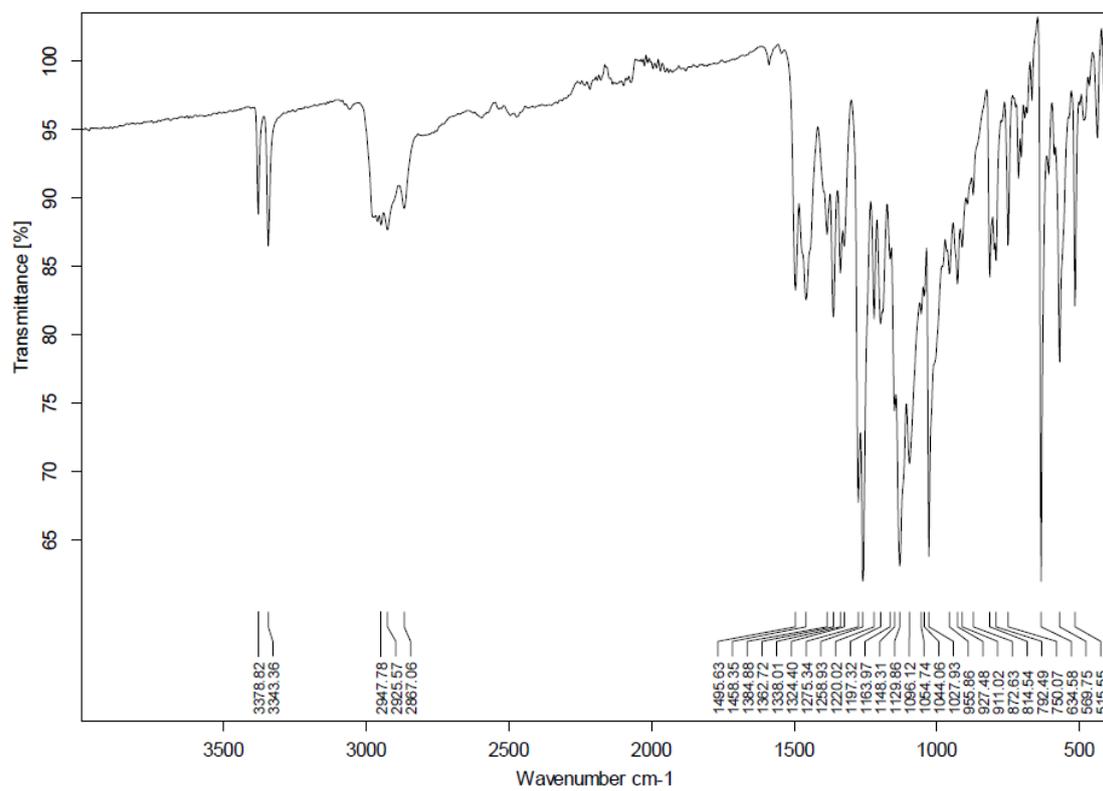


Abbildung A12. FT/IR-Spektrum von **41**^{OTf}.

6.4 Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Verbindung	30 ^{Cy}	31 ^{Cy}	31 ^{Cy} -TMEDA
CCDC-Nummer	2065327	2065319	2065330
Empirische Formel	C ₂₄ H ₃₇ BN ₂	C ₃₆ H ₆₀ BLiN ₂ O ₃	C ₆₀ H ₁₀₄ B ₂ Li ₂ N ₈
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	364.36	586.61	973.01
Temperatur [K]	100(2)	296(2)	99.9(4)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} , 0.71073	Mo _{Kα} , 0.71073	Cu _{Kα} , 1.54184
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 1 ₂ 1/ <i>c</i> 1
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	9.5528(7)	10.9375(16)	12.39117(17)
<i>b</i> [Å]	21.3943(13)	11.4247(17)	17.1388(2)
<i>c</i> [Å]	10.8457(7)	14.794(2)	15.3466(2)
α [Å]	90	79.934(4)	90.0
β [Å]	96.131(3)	87.130(4)	107.1486(16)
γ [Å]	90	76.707(4)	90.0
Volumen [Å ³]	2203.9(3)	1771.3(4)	3114.26(9)
<i>Z</i>	4	2	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.098	1.100	1.038
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.063	0.067	0.446
<i>F</i> (000)	800	644	1072
Beugungsbereich	1.904 bis 27.266°	1.398 bis 25.679°	3.733 bis 72.109°
Gesammelte Reflexe	45656	19155	41284
Unabhängige Reflexe	4934	6638	6135
Minimale/maximale Transmission	??	0.3945/0.7454	0.667/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	4934 / 55 / 288	6638 / 444 / 156	6135 / 415 / 420
<i>Goodness-of-fit</i> von <i>F</i> ²	1.021	1.170	1.057
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0546, wR ₂ = 0.1107	R ₁ = 0.0989, wR ₂ = 0.1399	R ₁ = 0.0497, wR ₂ = 0.1215
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0961, wR ₂ = 0.1271	R ₁ = 0.1687, wR ₂ = 0.1601	R ₁ = 0.0570, wR ₂ = 0.1259
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.264 / -0.271	0.290 / -0.265	0.253 / -0.157

Verbindung	Li ₄ N ₄ -Kubus	³³ Me-C ₄ H ₉	³³ Me-CH ₂ Cl
CCDC-Nummer	2065326	2065329	2065320
Empirische Formel	C ₁₄₄ H ₂₁₈ B ₆ Li ₄ N ₁₂	C ₂₅ H ₄₁ BN ₂	C ₂₂ H ₃₄ BClN ₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	2209.91	380.41	372.77
Temperatur [K]	102(2)	100(2)	99.98(16)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} , 1.54184	Mo _{Kα} , 0.71073	Cu _{Kα} , 1.54184
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 1 ₂ 1/ <i>n</i> 1
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	29.6160(2)	9.973(3)	9.54287(9)
<i>b</i> [Å]	18.26400(10)	17.902(4)	17.40295(18)
<i>c</i> [Å]	29.1602(2)	26.609(5)	13.13043(15)
α [Å]	90	91.068(7)	90.0
β [Å]	100.8610(10)	91.141(7)	102.6097(10)
γ [Å]	90	91.495(6)	90.0
Volumen [Å ³]	15490.41(18)	4747.0(19)	2128.02(4)
<i>Z</i>	4	8	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	0.948	1.065	1.164
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.399	0.060	1.622
<i>F</i> (000)	4832	1680	808
Beugungsbereich	2.857 bis 72.129°	2.043 bis 25.252°	4.285 bis 72.125°
Gesammelte Reflexe	61512	17546	24721
Unabhängige Reflexe	15231	17546	4190
Minimale/maximale Transmission	0.559/1.000	0.599440/0.745430	0.474/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	15231 / 778 / 147	17546 / 1058 / 0	4190 / 246 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.037	0.772	1.044
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0536, wR ₂ = 0.1440	R ₁ = 0.0598 wR ₂ = 0.1352	R ₁ = 0.0413, wR ₂ = 0.1129
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0594, wR ₂ = 0.1480	R ₁ = 0.0725 wR ₂ = 0.1439	R ₁ = 0.0447, wR ₂ = 0.1157
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.402 / -0.403	0.218 / -0.219	0.404 / -0.415

Verbindung	$33^{\text{Cy}}\text{-CH}_2\text{Cl}$	$33^{\text{Me}}\text{-C}_3\text{H}_5$	$33^{\text{Cy}}\text{-C}_3\text{H}_5$
CCDC-Nummer	2065336	2065322	2065324
Empirische Formel	$\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{BClN}_2$	$\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{BN}_2$	$\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{BN}_2$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	451.89	364.36	404.43
Temperatur [K]	105(5)	100.00(10)	100.00(10)
Strahlung, λ [Å]	$\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$, 1.54184	$\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$, 1.54184	$\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$, 1.54184
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$I1_2/a1$	$P1_21/n1$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
a [Å]	9.68676(15)	18.0912(2)	8.81342(9)
b [Å]	9.88634(19)	9.93388(10)	17.05128(19)
c [Å]	15.49540(18)	26.4542(3)	16.6957(2)
α [Å]	96.7661(12)	90.0	90.0
β [Å]	92.7867(11)	109.0857(13)	103.4565(11)
γ [Å]	116.2887(17)	90.0	90.0
Volumen [Å ³]	1312.70(4)	4492.91(9)	2440.15(5)
Z	2	8	4
Berechnete Dichte [$\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$]	1.143	1.077	1.101
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.397	0.457	0.466
$F(000)$	490	1600	888
Beugungsbereich	2.890 bis 72.127°	3.536 bis 72.122°	3.759 bis 72.129°
Gesammelte Reflexe	28456	25136	29085
Unabhängige Reflexe	5148	4420	4811
Minimale/maximale Transmission	0.362/0.696	0.640/1.000	0.462/1.000
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	5148 / 356 / 264	4420 / 255 / 0	4811 / 280 / 0
Goodness-of-fit von F^2	1.057	1.074	1.037
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0597$, $wR_2 = 0.1742$	$R_1 = 0.0437$, $wR_2 = 0.1173$	$R_1 = 0.0446$, $wR_2 = 0.1182$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0621$, $wR_2 = 0.1763$	$R_1 = 0.0461$, $wR_2 = 0.1193$	$R_1 = 0.0487$, $wR_2 = 0.1214$
Maximale/minimale Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	1.115 / -0.555	0.390 / -0.253	0.357 / -0.207

Verbindung	$33^{\text{Me}}\text{-COCH}_3$	$33^{\text{Cy}}\text{-COCH}_3$	$33^{\text{Me}}\text{-COPh}$
CCDC-Nummer	2065323	2065325	2065321
Empirische Formel	$\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{BN}_2\text{O}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{BN}_2\text{O}$	$\text{C}_{60}\text{H}_{84}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_3$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	366.34	406.40	930.93
Temperatur [K]	100	100(2)	100.00(10)
Strahlung, λ [Å]	$\text{MoK}\alpha$, 0.71073	$\text{MoK}\alpha$, 0.71073	$\text{CuK}\alpha$, 1.54184
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P1_21_1$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
a [Å]	9.696(5)	9.495(4)	10.34309(5)
b [Å]	9.9096(15)	15.068(7)	14.60042(7)
c [Å]	13.612(2)	17.244(3)	18.24313(9)
α [Å]	95.654(9)	90	90.0
β [Å]	104.299(7)	91.601(19)	95.5560(4)
γ [Å]	114.996(18)	90	90.0
Volumen [Å ³]	1117.6(6)	2466.0(15)	2742.01(2)
Z	2	4	2.00
Berechnete Dichte [$\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$]	1.089	1.095	1.128
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.065	0.065	0.520
$F(000)$	400	888	1012
Beugungsbereich	1.587 bis 26.021°	2.421 bis 26.022°	2.433 bis 77.709°
Gesammelte Reflexe	18486	25971	68982
Unabhängige Reflexe	4392	4845	11603
Minimale/maximale Transmission	0.5440/0.7454	0.6513/0.7454	0.490/1.000
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	4392 / 256 / 0	4845 / 281 / 0	11603 / 647 / 1
Goodness-of-fit von F^2	1.018	1.045	1.053
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0487$ $wR_2 = 0.1197$	$R_1 = 0.0418$ $wR_2 = 0.0956$	$R_1 = 0.0317$ $wR_2 = 0.0819$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0629$ $wR_2 = 0.1277$	$R_1 = 0.0525$ $wR_2 = 0.1032$	$R_1 = 0.0322$ $wR_2 = 0.0823$
Maximale/minimale Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.335 / -0.226	0.274 / -0.182	0.270 / -0.225

Verbindung	33^{Cy}-COPh	33^{Me}-Br	33^{Cy}-Br
CCDC-Nummer	2065328	2065337	2065334
Empirische Formel	C ₃₁ H ₄₁ BN ₂ O	C ₂₁ H ₃₂ BBrN ₂	C ₂₄ H ₃₆ BBrN ₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	468.47	403.20	443.27
Temperatur [K]	99.98(10)	100.0(3)	100.0(3)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} , 1.54184	Cu _{Kα} , 1.54184	Cu _{Kα} , 1.54184
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 1 ₂ 1/ <i>m</i> 1	<i>P</i> 1 ₂ 1 ₁
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	9.2711(9)	9.56114(17)	9.30884(8)
<i>b</i> [Å]	16.3277(17)	17.5409(3)	10.24510(10)
<i>c</i> [Å]	20.1460(14)	12.6623(2)	11.97961(9)
α [Å]	90.0	90.0	90.0
β [Å]	90.0	101.0425(17)	96.3955(7)
γ [Å]	90.0	90.0	90.0
Volumen [Å ³]	3049.6(5)	2084.28(7)	1135.378(19)
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.020	1.285	1.297
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.460	2.705	2.531
<i>F</i> (000)	1016	848	468
Beugungsbereich	3.484 bis 72.115°	4.360 bis 77.893°	3.713 bis 77.547°
Gesammelte Reflexe	19086	45419	25091
Unabhängige Reflexe	5785	4430	4810
Minimale/maximale Transmission	0.56493/1.00000	0.073/0.395	0.471/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	5785 / 326 / 0	4430 / 266 / 50	4810 / 291 / 69
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.033	1.094	1.045
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0836, wR ₂ = 0.2231	R ₁ = 0.0722, wR ₂ = 0.1943	R ₁ = 0.0302, wR ₂ = 0.0809
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0904, wR ₂ = 0.2303	R ₁ = 0.0740, wR ₂ = 0.1956	R ₁ = 0.0304, wR ₂ = 0.0811
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.482 / -0.300	0.437 / -0.459	0.360 / -0.411
Flack Parameter			-0.025(11)

Verbindung	34^{Me} -Mes	34^{Cy} -Mes	36-Ph
CCDC-Nummer	2065332	2065333	
Empirische Formel	$\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{N}_2$	$\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{N}_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{BN}$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	572.46	612.52	450.47
Temperatur [K]	100(2)	101(1)	-173
Strahlung, λ [Å]	$\text{MoK}\alpha$, 0.71073	$\text{CuK}\alpha$, 1.54184	$\text{MoK}\alpha$, 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P1_21/n1$	$P\bar{1}$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
a [Å]	23.5259(14)	10.05638(6)	9.8552(20)
b [Å]	9.318(3)	34.29758(17)	9.9343(15)
c [Å]	16.408(9)	11.37023(6)	15.587(3)
α [Å]	90	90.0	97.708(17)
β [Å]	97.100(15)	108.8828(6)	105.411(10)
γ [Å]	90	90.0	111.338(7)
Volumen [Å ³]	3569(2)	3710.64(6)	1324.3(4)
Z	4	4	2
Berechnete Dichte [$\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$]	1.065	1.096	1.130
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.060	0.457	0.063
$F(000)$	1248	1336	490
Beugungsbereich	2.614 bis 26.021°	2.577 bis 72.126°	2.348 bis 26.022°
Gesammelte Reflexe	90785	93134	34114
Unabhängige Reflexe	6962	7310	5194
Minimale/maximale Transmission	0.7244/0.7454	0.231/1.000	0.6300/0.7454
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	6962 / 406 / 0	7310 / 430 / 0	5194 / 315 / 0
Goodness-of-fit von F^2	1.022	1.033	1.032
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0401$, $wR_2 = 0.1022$	$R_1 = 0.0386$, $wR_2 = 0.0993$	$R_1 = 0.0398$, $wR_2 = 0.0988$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0438$, $wR_2 = 0.1054$	$R_1 = 0.0406$, $wR_2 = 0.1008$	$R_1 = 0.0459$, $wR_2 = 0.1043$
Maximale/minimale Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.314 / -0.202	0.236 / -0.202	0.300 / -0.190

Verbindung	36- <i>o</i> Tol	34 ^{Me} -NiPr ₂	34 ^{Cy} -NiPr ₂
CCDC-Nummer		2065335	2065331
Empirische Formel	C ₃₄ H ₄₅ BN	C ₃₃ H ₆₀ B ₂ N ₄	C ₃₆ H ₆₄ B ₂ N ₄
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	478.52	534.47	574.53
Temperatur [K]	100(2)	100.0(2)	100.0(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α , 0.71073	CuK _α , 1.54184	CuK _α , 1.54184
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 1 ₂ 1/ <i>c</i> 1	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	15.2396(18)	14.33296(15)	9.45643(19)
<i>b</i> [Å]	10.6548(13)	13.74944(12)	13.98764(18)
<i>c</i> [Å]	18.891(2)	17.9845(2)	15.3030(3)
α [Å]	90	90.0	81.2587(14)
β [Å]	112.853(4)	100.8604(11)	75.3574(18)
γ [Å]	90	90.0	70.8501(15)
Volumen [Å ³]	2826.6(6)	3480.73(7)	1844.76(7)
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.124	1.020	1.034
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.063	0.435	0.439
<i>F</i> (000)	1044	1184	636
Beugungsbereich	1.467 bis 27.191°	3.140 bis 72.119°	2.993 bis 72.105°
Gesammelte Reflexe	42027	44718	40739
Unabhängige Reflexe	6267	6849	7277
Minimale/maximale Transmission	0.5680/0.7455	0.52259/1.00000	0.58052/1.00000
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	6267 / 335 / 0	6849 / 488 / 654	7277 / 490 / 552
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.040	1.012	1.043
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0655, wR ₂ = 0.1340	R ₁ = 0.0411, wR ₂ = 0.1044	R ₁ = 0.0453, wR ₂ = 0.1209
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1015, wR ₂ = 0.1486	R ₁ = 0.0461, wR ₂ = 0.1080	R ₁ = 0.0494, wR ₂ = 0.1249
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.358 / -0.274	0.209 / -0.182	0.280 / -0.227

Verbindung	17- <i>o</i> Tol	37	38
CCDC			
Empirische Formel	C ₂₇ H ₃₈ BBr ₂ N	C ₄₇ H ₄₈ B ₂ F ₁₅ LiN ₂ O ₂	C ₁₀₉ H ₁₄₀ B ₄ Cr ₄ N ₈ O ₂₀
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	547.21	986.43	2133.52
Temperatur [K]	296(2)	100(2)	100.00(10)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α , 0.71073	MoK _α , 0.71073	CuK _α , 1.54184
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	16.053(5)	25.2864(7)	12.90761(12)
<i>b</i> [Å]	9.288(5)	17.8195(5)	12.99588(12)
<i>c</i> [Å]	17.290(9)	20.8787(6)	19.52744(19)
α [Å]	90	90	82.9887(8)
β [Å]	102.69(3)	92.9350(10)	71.1061(9)
γ [Å]	90	90	64.4704(9)
Volumen [Å ³]	2515(2)	9395.4(5)	2795.96(5)
<i>Z</i>	4	8	1
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.445	1.395	1.267
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.238	0.125	3.674
<i>F</i> (000)	1128	4064	1126
Beugungsbereich	2.415 bis 26.018°	2.286 bis 26.021°	2.392 bis 72.129°
Gesammelte Reflexe	6928	48190	66130
Unabhängige Reflexe	4773	9248	10967
Minimale/maximale Transmission	0.5679/0.7454	0.6650/0.7454	0.069/0.332
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	4773 / 289 / 0	9248 / 796 / 696	10967 / 699 / 45
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.004	0.994	1.047
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0526, wR ₂ = 0.1386	R ₁ = 0.0498, wR ₂ = 0.1159	R ₁ = 0.0424, wR ₂ = 0.1114
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0605, wR ₂ = 0.1432	R ₁ = 0.0843, wR ₂ = 0.1377	R ₁ = 0.0449, wR ₂ = 0.1134
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.789 / -0.656	0.460 / -0.262	0.672 / -0.275

Verbindung	39-Dur ^{Li}	40-Dur ^K	40-Dur ^H
CCDC-Nummer	2177804	2177805	2177809
Empirische Formel	C ₆₀ H ₈₈ B ₂ Li ₂ N ₄	C ₆₀ H ₈₈ B ₂ K ₂ N ₆	C ₆₀ H ₉₀ B ₂ N ₆
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	900.84	993.18	916.99
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	12.668(3)	25.635(5)	9.338(3)
<i>b</i> [Å]	19.784(4)	17.129(3)	12.860(4)
<i>c</i> [Å]	21.493(9)	26.605(10)	13.551(4)
α [Å]	90	90	102.726(9)
β [Å]	92.74(3)	90	107.202(10)
γ [Å]	90	90	107.782(8)
Volumen [Å ³]	5380(3)	11683(5)	1391.3(7)
<i>Z</i>	4	8	1
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.112	1.129	1.094
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.063	0.204	0.063
<i>F</i> (000)	1968	4304	502
Beugungsbereich	2.614 bis 26.020°	2.378 bis 26.021°	2.396 bis 26.022°
Gesammelte Reflexe	52414	90761	22821
Unabhängige Reflexe	10580	11495	5476
Minimale/maximale Transmission	0.6842/0.7454	0.6754/0.7454	0.4790/0.7454
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	10580 / 637 / 0	11495 / 655 / 0	5476 / 323 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.022	1.112	1.051
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0459, wR ₂ = 0.1079	R ₁ = 0.0566, wR ₂ = 0.1338	R ₁ = 0.0520, wR ₂ = 0.1243
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0673, wR ₂ = 0.1212	R ₁ = 0.0698, wR ₂ = 0.1407	R ₁ = 0.0720, wR ₂ = 0.1405
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.241 / -0.199	0.572 / -0.378	0.257 / -0.251

Verbindung	41 ^{BARF4}	41 ^{BF4}	41 ^{PF6}
CCDC			
Empirische Formel	C ₉₈ H ₁₀₈ B ₃ F ₂₄ N ₄	C ₆₀ H ₉₀ B ₃ F ₄ N ₄	C ₆₃ H ₉₃ B ₂ F ₆ N ₄ P
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	1830.31	975.78	1073.00
Temperatur [K]	100.00(10)	100.01(13)	100.00(10)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} , 1.54184	Cu _{Kα} , 1.54184	Cu _{Kα} , 1.54184
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	20.91250(10)	10.45560(10)	25.2004(6)
<i>b</i> [Å]	32.98840(10)	30.0707(3)	10.0326(2)
<i>c</i> [Å]	28.11410(10)	19.1241(2)	24.5869(6)
α [Å]	90	90	90
β [Å]	97.63	96.0980(10)	107.261(3)
γ [Å]	90	90	90
Volumen [Å ³]	19223.35(13)	5978.73(10)	5936.2(3)
<i>Z</i>	8	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.265	1.084	1.201
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.901	0.553	0.901
<i>F</i> (000)	7640	2116	2312
Beugungsbereich	2.518 bis 72.129°	2.749 bis 72.129°	3.667 bis 72.125°
Gesammelte Reflexe	189012	120489	43141
Unabhängige Reflexe	37335	11729	11251
Minimale/maximale Transmission	0.419/1.000	0.52221/1.00000	0.660/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	37335 / 2542 / 582	11729 / 716 / 114	11251 / 715 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.031	1.040	1.062
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0499, wR ₂ = 0.1242	R ₁ = 0.0447, wR ₂ = 0.1114	R ₁ = 0.0857, wR ₂ = 0.2115
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0579, wR ₂ = 0.1291	R ₁ = 0.0616, wR ₂ = 0.1205	R ₁ = 0.1274, wR ₂ = 0.2330
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.757 / -0.586	0.257 / -0.198	0.555 / -0.416

Verbindung	41 ^{OTf}	42 ^{OTf}	43 ^{BArF₄}
CCDC			
Empirische Formel	C ₆₁ H ₈₉ B ₂ F ₃ N ₄ O ₃ S	C ₄₄ H ₆₃ B ₂ F ₃ N ₃ O ₄ S	C ₁₃₀ H ₁₁₈ B ₄ F ₅₀ N ₄
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	1037.04	808.65	2729.52
Temperatur [K]	100(2)	100.01(10)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α , 0.71073	CuK _α , 1.54184	MoK _α , 0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 1
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	24.405(12)	11.6100(4)	12.856(3)
<i>b</i> [Å]	10.047(7)	11.7941(3)	15.592(3)
<i>c</i> [Å]	25.563(12)	17.8412(6)	17.577(3)
α [Å]	90	82.194(2)	105.062(10)
β [Å]	107.183(12)	87.004(3)	101.310(12)
γ [Å]	90	67.779(3)	104.608(10)
Volumen [Å ³]	5988(6)	2240.59(13)	3160.6(11)
<i>Z</i>	4	2	1
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.150	1.199	1.434
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.109	1.096	0.134
<i>F</i> (000)	2240	866	1396
Beugungsbereich	1.638 bis 26.020°	2.500 bis 72.109°	1.705 bis 26.372°
Gesammelte Reflexe	102432	42091	153616
Unabhängige Reflexe	11740	8690	12917
Minimale/maximale Transmission	0.6123/0.7454	0.858/1.000	0.6978/0.7454
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	11740 / 697 / 0	8690 / 542 / 0	12917 / 973 / 276
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.001	1.033	1.026
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0494, wR ₂ = 0.1138	R ₁ = 0.0619, wR ₂ = 0.1711	R ₁ = 0.0389, wR ₂ = 0.0962
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0805, wR ₂ = 0.1293	R ₁ = 0.0833, wR ₂ = 0.1862	R ₁ = 0.0456, wR ₂ = 0.1015
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.303 / -0.405	0.586 / -0.469	0.780 / -0.487

Verbindung	43 ^{PF₆}	43 ^{OTf}	46
CCDC			
Empirische Formel	C ₆₀ H ₉₀ B ₂ F ₁₂ N ₄ P ₂	C ₆₂ H ₉₀ B ₂ F ₆ N ₄ O ₆ S ₂	C ₆₄ H ₈₉ B ₂ Br ₂ N ₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	1178.91	1187.11	1067.81
Temperatur [K]	100.00(10)	100.01(12)	100.00(10)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} , 1.54184	Cu _{Kα} , 1.54184	Cu _{Kα} , 1.54184
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	12.77590(10)	12.1916(2)	14.2598(2)
<i>b</i> [Å]	58.5079(6)	14.6937(2)	14.8113(3)
<i>c</i> [Å]	18.0084(2)	22.1260(4)	15.4065(3)
α [Å]	90	99.560(2)	68.1337(18)
β [Å]	90	97.037(2)	86.4016(14)
γ [Å]	90	112.378(2)	74.9139(15)
Volumen [Å ³]	13461.1(2)	3538.47(11)	2913.64(9)
<i>Z</i>	8	2	2.00
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.163	1.114	1.217
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.186	1.196	2.048
<i>F</i> (000)	5008	1268	1134.000
Beugungsbereich	3.021 bis 74.887°	3.344 bis 74.923°	3.0930 bis 77.8081°
Gesammelte Reflexe	61863	66287	60605
Unabhängige Reflexe	6732	14016	12194
Minimale/maximale Transmission	0.833/1.000	0.816/1.000	0.155/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	6732 / 376 / 1	14016 / 777 / 228	12194 / 652 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.070	1.044	1.046
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0316, wR ₂ = 0.0846	R ₁ = 0.0544, wR ₂ = 0.1416	R ₁ = 0.0616, wR ₂ = 0.1751
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0348, wR ₂ = 0.0862	R ₁ = 0.0679, wR ₂ = 0.1493	R ₁ = 0.0669, wR ₂ = 0.1801
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.171 / -0.298	0.686 / -0.638	1.984 / -1.525

Verbindung	49	51	52
CCDC	2207164	2207163	2207162
Empirische Formel	C ₁₀ H ₆ B ₂ Br ₄	C ₅₀ H ₆₈ B ₂ Br ₃ N ₂	C ₅₀ H ₆₈ B ₂ Br ₂ N ₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	467.41	958.41	878.50
Temperatur [K]	100(2)	100.00(14)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	CuK _α , 1.54184	MoK _α , 0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>C2/c</i>
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	7.264(4)	8.84250(10)	14.305(4)
<i>b</i> [Å]	17.593(14)	33.3564(3)	16.130(3)
<i>c</i> [Å]	20.353(12)	16.1368(2)	21.493(5)
α [Å]	90	90	90
β [Å]	90	97.6980(10)	109.445(4)
γ [Å]	90	90	90
Volumen [Å ³]	2601(3)	4716.72(9)	4676.4(19)
<i>Z</i>	8	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	2.387	1.350	1.248
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	12.343	3.423	1.768
<i>F</i> (000)	1728	1988	1848
Beugungsbereich	2.001 bis 26.018°	2.649 bis 74.838°	1.968 bis 26.768°
Gesammelte Reflexe	22746	64669	42030
Unabhängige Reflexe	2557	9361	4967
Minimale/maximale Transmission	0.0503/0.1509	0.52220/1.00000	0.6177/0.7454
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	2557 / 145 / 0	9361 / 666 / 426	4967 / 261 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.050	1.043	1.033
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0333, wR ₂ = 0.0729	R ₁ = 0.0515, wR ₂ = 0.1471	R ₁ = 0.0266, wR ₂ = 0.0561
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0427, wR ₂ = 0.0772	R ₁ = 0.0631, wR ₂ = 0.1551	R ₁ = 0.0353, wR ₂ = 0.0597
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.727 / -0.790	1.623 / -0.729	0.315 / -0.273

Verbindung	53	54 ^{Li}	54 ^K
CCDC	2207165	2207160	2207159
Empirische Formel	C ₅₀ H ₆₈ B ₂ N ₂	C ₅₈ H ₈₄ B ₂ Li ₂ N ₂ O ₂	C ₆₄ H ₈₉ B ₂ Br ₂ N ₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	718.68	876.77	1067.81
Temperatur [K]	99.98(13)	101(2)	100.00(10)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} , 1.54184	Mo _{Kα} , 0.71073	Cu _{Kα} , 1.54184
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	9.25430(10)	13.333(7)	14.2598(2)
<i>b</i> [Å]	12.7565(2)	13.457(8)	14.8113(3)
<i>c</i> [Å]	20.3588(4)	28.662(18)	15.4065(3)
α [Å]	72.702(2)	90	68.1337(18)
β [Å]	79.8670(10)	90	86.4016(14)
γ [Å]	69.4660(10)	90	74.9139(15)
Volumen [Å ³]	2142.00(6)	5143(5)	2913.64(9)
<i>Z</i>	2	4	2.00
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.114	1.132	1.217
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.464	0.065	2.048
<i>F</i> (000)	784	1912	1134.000
Beugungsbereich	2.280 bis 72.130°	1.421 bis 26.022°	3.0930 bis 77.8081°
Gesammelte Reflexe	8398	89607	60605
Unabhängige Reflexe	8398	10157	12194
Minimale/maximale Transmission	0.913/1.000	0.6528/0.7454	0.155/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	8398 / 505 / 0	10157 / 612 / 0	12194 / 652 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.212	1.018	1.046
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0808, wR ₂ = 0.2682	R ₁ = 0.0576, wR ₂ = 0.1075	R ₁ = 0.0616, wR ₂ = 0.1751
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0979, wR ₂ = 0.2742	R ₁ = 0.1033, wR ₂ = 0.1247	R ₁ = 0.0669, wR ₂ = 0.1801
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.329 / -0.299	0.187 / -0.184	1.984 / -1.525

Verbindung	55	56
CCDC	2207161	2207166
Empirische Formel	C ₅₂ H ₆₈ B ₂ N ₂ O ₂	C ₆₂ H ₇₈ B ₂ N ₈
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	774.70	956.94
Temperatur [K]	100.00(10)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} , 1.54184	Cu _{Kα} , 1.54184
Kristallsystem	triklin	monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C2/c</i>
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>		
<i>a</i> [Å]	11.1072(2)	16.747(3)
<i>b</i> [Å]	12.9086(3)	17.794(2)
<i>c</i> [Å]	17.4904(4)	18.1021(18)
α [Å]	104.409(2)	90
β [Å]	104.332(2)	104.747(14)
γ [Å]	102.996(2)	90
Volumen [Å ³]	2240.92(9)	5216.6(12)
<i>Z</i>	2	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.148	1.218
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.514	0.544
<i>F</i> (000)	840	2064
Beugungsbereich	2.755 bis 72.129°	4.061 to 67.066°
Gesammelte Reflexe	37560	6644
Unabhängige Reflexe	8837	3668
Minimale/maximale Transmission	0.743/1.000	0.60569/1.00000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	8837 / 539 / 0	3668 / 333 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	0.994	1.029
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0562, wR ₂ = 0.1241	R ₁ = 0.1050, wR ₂ = 0.2395
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0754, wR ₂ = 0.1328	R ₁ = 0.1975, wR ₂ = 0.2947
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.269 / -0.238	0.355 / -0.313

VII Literaturverzeichnis

- [1] Annalena Gärtner, *Masterarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2018**.
- [2] R. Sadigov, *Sci. World. J.* **2022**, ID: 8110229.
- [3] W. Wellbrock, D. Ludin *Nachhaltiger Konsum*, Springer Gabler, Wiesbaden, **2021**.
- [4] S. Shrivastava, P. Shrivastava, *Mustansiriya Med J* **2021**, 20, 21.
- [5] A. Farazmand *Global Encyclopedia of Public Administration, Public Policy, and Governance*, Springer International Publishing, Cham, **2020**.
- [6] *Building climate resilience for food security and nutrition*, FAO, Rome, **2018**.
- [7] Umwelt Bundesamt, "Struktur der Flächennutzung", zu finden unter <https://www.umweltbundesamt.de/daten/flaeche-boden-land-oekosysteme/flaeche/struktur-der-flaechennutzung#die-wichtigsten-flaechennutzungen>, **2021**.
- [8] Heinrich-Böll-Stiftung, "Bodenatlas. Daten und Fakten über Acker, Land und Erde", zu finden unter https://www.boell.de/sites/default/files/bodenatlas2015_iv.pdf, **2015**.
- [9] U. Walther, P. Weisskopf, H.-R. Oberholzer, K. Knecht, *Arch Agron Soil Sci* **2001**, 46, 265.
- [10] G. Schwedt, *Justus von Liebig*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2021**.
- [11] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Aufl., De Gruyter, Berlin, **1995**.
- [12] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 5. Aufl., De Gruyter, Berlin, Boston, **2014**.
- [13] A. Hermann, *Phys. Bl.* **1965**, 21, 168.
- [14] F. Butschek, *Industrialisierung. Ursachen, Verlauf, Konsequenzen*, 1. Aufl., Böhlau Verlag, Wien, **2006**.
- [15] F. Haber, *Naturwissenschaften* **1922**, 10, 1041.
- [16] W. P. Griffith, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1965**, 19, 254.
- [17] M. Appl in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**.
- [18] A. Fürstner, K. Majima, R. Martín, H. Krause, E. Kattinig, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1992.
- [19] S. J. Lippard, J. M. Berg, J. M. Berg, *Principles of bioinorganic chemistry*, Univ. Science Books, Mill Valley, Calif., **1994**.

- [20] J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 176.
- [21] R. Jira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9034.
- [22] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 426.
- [23] L. L. Böhm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5010.
- [24] M. J. S. Dewar, G. P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 783.
- [25] G. J. Kubas, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 37.
- [26] G. Doyen, G. Ertl, *Surface Science* **1974**, *43*, 197.
- [27] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880.
- [28] N. Swain, S. Mishra, *Journal of Cleaner Production* **2019**, *220*, 884.
- [29] R. O. Wright, A. Baccarelli, *J Nutr* **2007**, *137*, 2809.
- [30] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171.
- [31] M.-A. Légaré, C. Pranckevicius, H. Braunschweig, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8231.
- [32] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124.
- [33] G. Ghattas, D. Chen, F. Pan, J. Klankermayer, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9026.
- [34] F. G. Perrin, F. D. Bobbink, E. Păunescu, Z. Fei, R. Scopelliti, G. Laurenczy, S. Katsyuba, P. J. Dyson, *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *470*, 270.
- [35] D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018.
- [36] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46.
- [37] M. Sajid, A. Lawzer, W. Dong, C. Rosorius, W. Sander, B. Schirmer, S. Grimme, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18567.
- [38] M. S. Hill, D. J. Liptrot, C. Weetman, *Chemical Society reviews* **2016**, *45*, 972.
- [39] U. S. D. Paul, M. J. Krahfuß, U. Radius, *Chem. Unserer Zeit* **2019**, *53*, 212.
- [40] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439.
- [41] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488.
- [42] Z. Huang, S. Wang, R. D. Dewhurst, N. V. Ignat'ev, M. Finze, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8800.
- [43] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420.
- [44] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, K. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17169.

-
- [45] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025.
- [46] M. Härterich, B. Ritschel, M. Arrowsmith, J. Böhnke, I. Krummenacher, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 18339.
- [47] B. Rösch, T. X. Gentner, J. Langer, C. Färber, J. Eysel, L. Zhao, C. Ding, G. Frenking, S. Harder, *Science* **2021**, *371*, 1125.
- [48] M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, H. Braunschweig, *Science* **2018**, *359*, 896.
- [49] H. C. Brown, V. H. Dodson, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2302.
- [50] E. Wiberg, K. Schuster, *Z. anorg. allg. Chem.* **1933**, *213*, 77.
- [51] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, A. Deißberger, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, C. Hörl, J. Mies, J. H. Muessig, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8265.
- [52] *Org. Synth.* **2000**, *77*, 176.
- [53] S. M. Berger, M. Ferger, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 7043.
- [54] T. Kushida, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2013**, *32*, 6654.
- [55] E. L. Bennett, E. J. Lawrence, R. J. Blagg, A. S. Mullen, F. MacMillan, A. W. Ehlers, D. J. Scott, J. S. Sapsford, A. E. Ashley, G. G. Wildgoose, J. C. Slootweg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8362.
- [56] D. Cao, H. Zhao, F. P. Gabbaï, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2299.
- [57] A. Michaelis, P. Becker, *Chem. Ber.* **1880**, *13*, 58.
- [58] A. Michaelis, *Chem. Ber.* **1894**, *27*, 244.
- [59] F. Jäkle in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Hrsg.: R. B. King, R. H. Crabtree, C. M. Lukehart, D. A. Atwood, R. A. Scott), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2006**.
- [60] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 901.
- [61] U. Gross, D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 991.
- [62] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 853.
- [63] J. J. Eisch, B. W. Kotowicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 761.
- [64] J. J. Eisch, B. W. Kotowicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 761.
- [65] M. V. Solmi, M. Schmitz, W. Leitner in *Studies in Surface Science and Catalysis* (Hrsg.: S. Albonetti, S. Perathoner, E. A. Quadrelli), Elsevier, **2019**, S. 105–124.
- [66] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 643.
- [67] P. Dominguez-Molano, G. Bru, O. Salvado, R. J. Maza, J. J. Carbó, E. Fernández, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 13361.
-

- [68] A. Widera, E. Filbeck, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020, 3017.
- [69] F. Schorr, F. Fantuzzi, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 2645.
- [70] T. Taniguchi, *Chemical Society reviews* **2021**, 50, 8995.
- [71] S.-H. Ueng, M. M. Brahmi, E. Derat, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10082.
- [72] S.-H. Ueng, A. Solovyeu, X. Yuan, S. J. Geib, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, M. Newcomb, J. C. Walton, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11256.
- [73] C.-W. Chiu, F. P. Gabbai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1723.
- [74] J. C. Walton, M. M. Brahmi, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, D. P. Curran, E. Lacôte, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10312.
- [75] T. Matsumoto, F. P. Gabbai, *Organometallics* **2009**, 28, 4252.
- [76] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2041.
- [77] R. Bertermann, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5453.
- [78] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5705.
- [79] U. S. D. Paul, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 3362.
- [80] M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 10046.
- [81] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Accounts of chemical research* **2015**, 48, 256.
- [82] S. Kundu, S. Sinhababu, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 4727.
- [83] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 7360.
- [84] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 9931.
- [85] S. Hagspiel, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Hermann, V. Paprocki, R. Drescher, I. Krummenacher, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 551.
- [86] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11271.
- [87] J. Böhnke, T. Dellermann, M. A. Celik, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, S. Demeshko, W. C. Ewing, K. Hammond, M. Heß, E. Bill, E. Welz, M. I. S. Röhr, R. Mitrić, B. Engels, F. Meyer, H. Braunschweig, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 1197.

-
- [88] A. Deissenberger, E. Welz, R. Drescher, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1842.
- [89] C. Saalfrank, F. Fantuzzi, T. Kupfer, B. Ritschel, K. Hammond, I. Krummenacher, R. Bertermann, R. Wirthensohn, M. Finze, P. Schmid, V. Engel, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19338.
- [90] P. Schmid, F. Fantuzzi, J. Klopff, N. B. Schröder, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, V. Engel, B. Engels, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 5160.
- [91] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chemical Society reviews* **2013**, *42*, 3197.
- [92] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629.
- [93] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4585.
- [94] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825.
- [95] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327.
- [96] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610.
- [97] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. V. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412.
- [98] P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704.
- [99] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326.
- [100] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159.
- [101] A. D. Ledet, T. W. Hudnall, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9820.
- [102] M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, G. Bringmann, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Finze, M. Grüne, M. Hailmann, T. Hertle, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14464.
- [103] H. Wang, L. Wu, Z. Lin, Z. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13680.
- [104] M. Arrowsmith, J. I. Schweizer, M. Heinz, M. Härterich, I. Krummenacher, M. C. Holthausen, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5095.
- [105] S. K. Sarkar, M. M. Siddiqui, S. Kundu, M. Ghosh, J. Kretsch, P. Stollberg, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, A. C. Stückl, B. Schwederski, W. Kaim, S. Ghorai, E. D. Jemmis, H. W. Roesky, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 8551.
- [106] H. Braunschweig, I. Krummenacher, M.-A. Légaré, A. Matler, K. Radacki, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1802.
-

- [107] L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, D. Vidovic, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9280.
- [108] D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7837.
- [109] K. Edel, M. Krieg, D. Grote, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15151.
- [110] M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, M. Rang, R. D. Dewhurst, I. Krummenacher, R. Bertermann, H. Braunschweig, *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 1076.
- [111] L. Weber, M. Schnieder, P. Lönnecke, *Dalton Trans.* **2001**, 3459.
- [112] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113.
- [113] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [114] A. SUZUKI, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **2004**, *80*, 359.
- [115] D. G. Hall *Boronic acids*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [116] K. Lacina, P. Skládal, T. D. James, *Chemistry Central Journal* **2014**, *8*, 60.
- [117] G. A. Molander, S. L. J. Trice, S. D. Dreher, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17701.
- [118] Knovel (Firm) *Boronic acids*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2005**.
- [119] Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069.
- [120] A. V. Protchenko, P. Vasko, M. Á. Fuentes, J. Hicks, D. Vidovic, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2064.
- [121] J. Gilmer, H. Budy, T. Kaese, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5621.
- [122] K. E. Wentz, A. Molino, S. L. Weisflog, A. Kaur, D. A. Dickie, D. J. D. Wilson, R. J. Gilliard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 13065.
- [123] J. Monot, A. Solovyev, H. Bonin-Dubarle, É. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9166.
- [124] M. Arrowsmith, J. D. Mattock, S. Hagspiel, I. Krummenacher, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15272.
- [125] N. A. Phillips, G. J. Coates, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 5365.
- [126] E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignatiev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12085.
- [127] J. Landmann, F. Keppner, D. B. Hofmann, J. A. P. Sprenger, M. Häring, S. H. Zottnick, K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2795.
- [128] D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7590.
- [129] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, T. Kupfer, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7066.
- [130] M. Brookhart, M. L. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.

- [131] M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, M. A. Celik, J. Erdmannsdörfer, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11263.
- [132] R. Böser, L. C. Haufe, M. Freytag, P. G. Jones, G. Hörner, R. Frank, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6274.
- [133] X. Guo, T. Yang, F. K. Sheong, Z. Lin, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 5061.
- [134] T. Kajiwara, T. Terabayashi, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6606.
- [135] M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9570.
- [136] Dominic Auerhammer, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2018**.
- [137] R. G. Pearson, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 93.
- [138] S. Hagspiel, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Vargas, A. Rempel, A. Hermann, T. Brückner, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6446.
- [139] S. Hagspiel, D. Elezi, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Vargas, A. Rempel, M. Härterich, I. Krummenacher, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 7937.
- [140] J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, S. J. Geib, D. P. Curran, *Beilstein journal of organic chemistry* **2010**, *6*, 709.
- [141] M. Yamashita, K. Nozaki in *Topics in Organometallic Chemistry* (Hrsg.: E. Fernández, A. Whiting), Springer International Publishing, Cham, **2015**, S. 1–37.
- [142] N. Dettenrieder, Y. Aramaki, B. M. Wolf, C. Maichle-Mössmer, X. Zhao, M. Yamashita, K. Nozaki, R. Anwänder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6259.
- [143] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 79.
- [144] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 878.
- [145] H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2544.
- [146] H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786.
- [147] A. Berkessel, S. Elfert, K. Etzenbach-Effers, J. H. Teles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7120.
- [148] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [149] K. Kubota, E. Yamamoto, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 420.
- [150] J. Li, H. Wang, Z. Qiu, C.-Y. Huang, C.-J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13011.
- [151] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, S. Mozo, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1630.
- [152] T. Kawamoto, S. J. Geib, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8617.
- [153] R. H. Crabtree in *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals* (Hrsg.: R. H. Crabtree), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2005**, S. 87–124.

- [154] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [155] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458.
- [156] U. S. D. Paul, C. Sieck, M. Haehnel, K. Hammond, T. B. Marder, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11005.
- [157] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, "Spectral Database for Organic Compounds", zu finden unter <https://sdfs.db.aist.go.jp>, **2022**.
- [158] T. Hecht, *Physikalische Grundlagen der IR-Spektroskopie*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2019**.
- [159] M. S. Cheung, T. B. Marder, Z. Lin, *Organometallics* **2011**, *30*, 3018.
- [160] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1082.
- [161] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Damme, T. Kupfer, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9462.
- [162] H.-O. Berger, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 17.
- [163] K. Onuma, K. Suzuki, M. Yamashita, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 405.
- [164] F. A. Davis, I. J. Turchi, D. N. Greeley, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1300.
- [165] M. Baudler, A. Marx, *Z. anorg. allg. Chem.* **1981**, *474*, 18.
- [166] L. Englert, A. Stoy, M. Arrowsmith, J. H. Muessig, M. Thaler, A. Deißberger, A. Häfner, J. Böhnke, F. Hupp, J. Seufert, J. Mies, A. Damme, T. Dellermann, K. Hammond, T. Kupfer, K. Radacki, T. Thiess, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8612.
- [167] G. R. Lee, J. M. Maher, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2956.
- [168] C. J. Pickett, *J Biol Inorg Chem* **1996**, *1*, 601.
- [169] M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *200-202*, 379.
- [170] D. Karl, A. Michaels, B. Bergman, D. Capone, E. Carpenter, R. Letelier, F. Lipschultz, H. {Paerl, D. Sigman, L. Stal, *Biogeochemistry* **2002**, *57*, 47.
- [171] C. C. Delwiche, *Scientific American* **1970**, *223*, 136.
- [172] M.-A. Légaré, M. Rang, G. Bélanger-Chabot, J. I. Schweizer, I. Krummenacher, R. Bertermann, M. Arrowsmith, M. C. Holthausen, H. Braunschweig, *Science* **2019**, *363*, 1329.
- [173] H.-L. Hou, J. P. Merino, A. Criado, A. Hirsch, M. Prato, *2D Mater.* **2019**, *6*, 25009.
- [174] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1049.
- [175] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 759.
- [176] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 371.
- [177] D. E. Kaufmann, R. Boese, A. Scheer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2349.

-
- [178] L. Englert, U. Schmidt, M. Dömling, M. Passargus, T. E. Stennett, A. Hermann, M. Arrowsmith, M. Härterich, J. Müssig, A. Phillipps, D. Prieschl, A. Rempel, F. Rohm, K. Radacki, F. Schorr, T. Thiess, J. O. C. Jiménez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 9506.
- [179] T. Brückner, M. Arrowsmith, M. Heß, K. Hammond, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6700.
- [180] P. D. Bartlett, R. Banavali, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6043.
- [181] K. J. Shea, J. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4846.
- [182] S. Kirschner, J.-M. Mewes, M. Bolte, H.-W. Lerner, A. Dreuw, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5104.
- [183] M. Kanazashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1955**, *28*, 44.
- [184] S. Bieller, F. Zhang, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 2107.
- [185] U. Schmidt, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, A. Hermann, D. Prieschl, A. Rempel, B. Engels, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 14809.
- [186] M. Arrowsmith, J. D. Mattock, J. Böhnke, I. Krummenacher, A. Vargas, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4669.
- [187] J. Demaison, A. G. Császár, *Journal of Molecular Structure* **2012**, *1023*, 7.
- [188] F. Schorr, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Rempel, H. Braunschweig, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2022**, *51*, 6197.
- [189] D. Prieschl, M. Arrowsmith, M. Dietz, A. Rempel, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 5681.
- [190] D. Prieschl, G. Bélanger-Chabot, X. Guo, M. Dietz, M. Müller, I. Krummenacher, Z. Lin, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1065.
- [191] L. Zhu, R. Kinjo, *Angew. Chem.* **2022**.
- [192] Dr. Alexander Matler, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2021**.
- [193] P. Paetzold in *Advances in Inorganic Chemistry*, Elsevier, **1987**, S. 123–170.
- [194] K.-H. van Bonn, T. von Bennisgen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. von Plotho, P. Paetzold, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43*, 61.
- [195] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 769.
- [196] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2701.
- [197] S.-L. Zhang, Y. Lu, Y.-H. Li, K.-Y. Wang, J.-H. Chen, Z. Yang, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3986.
-

- [198] É. Dorkó, E. Varga, T. Gáti, T. Holczbauer, I. Pápai, H. Mehdi, T. Soós, *Synlett* **2014**, 25, 1525.
- [199] C. D. Campbell, R. L. Greenaway, O. T. Holton, P. R. Walker, H. A. Chapman, C. A. Russell, G. Carr, A. L. Thomson, E. A. Anderson, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 12627.
- [200] D. Savoia, E. Tagliavini, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 5344.

VIII Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei meinem Doktorvater **Prof. Dr. Holger Braunschweig** für die Möglichkeit bedanken, die vorliegende Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen. Vielen Dank für die Freiheiten, die du uns gewährst und uns die Möglichkeit gibst, uns wissenschaftlich zu entfalten und eine hervorragende Arbeitsatmosphäre schafft. Ohne diese großartigen Arbeitsbedingungen wären viele der Ergebnisse so nicht entstanden.

Vielen Dank **Birgit Zepke** für die großartige Hilfe besonders in all dem bürokratischen Labyrinth. Ohne dich würde sich diese Arbeitsgruppe durchweg verlaufen. Und auch unserem Neuzugang **Katharina Richter** gebührt ein Dank für die begeisterten Unterhaltungen über LV.

Einen großen Dank auch an die *Crème de la Crème*, **Dr. Merle Arrowsmith**, **Dr. Ivo Krummenacher** und **Dr. Rian Dewhurst**. Danke Merle, dass du dir immer Zeit für uns alle nimmst, dir unsere chemischen Probleme anhörst und unermüdlich schöne Publikationen schreibst. Vielen Dank Ivo für die Durchführung all der ESR-spektroskopischen Messungen und die vielen Stunden, die du mit den vielleicht oder vielleicht auch nicht biradikalischen Verbindungen am Spektrometer verbracht hast.

Danke **Dr. Krzysztof Radacki** für die unterhaltsamen Gespräche und Feierabendbiere. Besonders auch für die Einführung in die Röntgenstrukturanalyse und dein großes Vertrauen in mich, dass ich die Maschine wohl nicht kaputt mache.

Für die Durchführung und Ausarbeitung der quantenchemischen Berechnungen möchte ich mich bei **Lukas Meier**, **Dr. Felipe Fantuzzi**, **Uhut Karaca**, **Prof. Dr. Max Holthausen** und **Dr. Krzysztof Radacki** bedanken, welche einen großen Teil zum Verständnis der Systeme beigetragen haben und die Publikationen bereichern.

Zudem möchte ich mich bei **Dr. Rüdiger Bertermann**, **Marie-Luise Schäfer** und **Laura Wolz** für die NMR-spektroskopischen Messungen, **Christoph Mahler** für die HRMS-Messungen und **Liselotte Michels** sowie **Sabine Timmroth** für die gemessenen Elementaranalysen bedanken. Außerdem danke ich den Angestellten der Verwaltung, Werkstätten und der Haustechnik, die einen reibungslosen Laborbetrieb gewährleisten.

Eine große Hilfe waren auch **Kai Hammond** und **Carina Heer**. Die Massen an CAAC-Salz, die ihr für den Arbeitskreis kocht, sparen uns viele Tage an Arbeit. Und was wäre der alltägliche Wahnsinn ohne RTLnau, den Drachenlord oder einen herrlichen Apple Strudel.

Danke auch meinem Bacheloranden **Matthäus Marek**, dass du sogar während des Corona Wahnsinns den Schichtdienst mit durchgestanden hast. Alles Gute für deinen weiteren Weg.

Ganz allgemein möchte ich den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des AK Braunschweigs und AK Lichtenbergs danken. Natürlich nicht nur für den wissenschaftlichen Austausch, sondern insbesondere für das Drumherum. Ohne die unzähligen Feierabendbiere, Feiern und privaten Zusammenkünfte wäre die Zeit im Arbeitskreis nur halb so schön gewesen.

Für die gnadenlosen Korrekturen und den Feinschliff dieser Arbeit möchte ich insbesondere **Dr. Fabian Schorr**, **Dr. Jacqueline Ramler** und **Dr. Merle Arrowsmith** danken. Nicht zu vergessen sind **Dr. Stephan Hagspiel**, der das Highlight („den geilen Scheiß“) korrigiert hat und **Maximilian Dietz**, der sicherlich gerne mehr ehrenadelwürdige Begriffe in die Einleitung eingefügt hätte.

An dieser Stelle fliegen wir jetzt eine Runde zum Mars, tanzen auf den Tischen und singen das verbotene Lied. **Lisa** (Lipinski, Lizzy the Lizzard, Dramamaus Lizzymaus, Annalena, NÖ), **Maxi** (die Maus, ich-hab-Corona, das-sind-die-Umwelteinflüsse, Busen, Aal), **Stephan** (Haggis, Beton, der Eklige, reicht-schon-wieder, Parcours) und **Fabi** (EFES, Steh-Abwischer, Boomer, Josh.-ich-will-ein-Autogramm) ihr habt die letzten Jahre unvergesslich gemacht. Sei es die gefährlichen Feierabendbiere, die Koch- und Spieleabende, die Tattoos oder die Hawaii... ach ne – die Kalifornien-Reise (+ Stephans Traumurlaub LV). Danke für alles.

Der zwar noch recht frischen aber sich regelmäßigen treffenden (hört her, Wolfsrudel) Girlsgruppe möchte ich ebenfalls danken. **Anna**, **Corinna**, **Silvi**, **Lisa** und **Nicola** – unsere gemeinsamen Abende waren wirklich schön und haben extrem viel Spaß gemacht. Ob Karotten mit reichlich β -Carotin, ZwiWa aka Bölki-Wasser oder Abgeschnatter, danke für diese unbeschwerte Zeit. Danke auch **Jacqui**, **Peter**, **Raphaela**, **Corni**, **Dario**, **Malte**, **Theresa** (und Lara), **Andi**, **Max R.** und allen, die ich vergessen habe, für die wunderschöne Zeit in diesem Arbeitskreis.

Ein besonderer Dank gebührt meinen langjährigen Freundinnen aus CellööÖö. **Lisa** (Perle) und **Steffi** (Schnulfschokonudel), ihr seid mein Safespace und mir in vielerlei Hinsicht Inspiration. Seit inzwischen 11 Jahren leben wir verstreut in Deutschland und trotzdem fühlt sich jedes Treffen an, als wäre keinerlei Zeit vergangen. Auch wenn uns inzwischen viele Süßigkeiten zu süß sind und wir kein Extra-Ei mehr brauchen, verändern wir uns in mancher Hinsicht wohl einfach nie und darum bin ich froh. Lisa, ohne deine emotionale Unterstützung und deine vielen Ratschläge wäre ich heute nicht der Mensch, der ich bin. Danke.

Zu guter Letzt möchte ich noch meiner **Familie** danken. Karo und Basti, ihr seid tolle Geschwister und ich bin froh, dass wir über alles reden können. Mama und Papa, ich danke euch für eure stetige Unterstützung – ohne euch wäre das Studium nicht möglich gewesen. Lieber König des Labors, du bist meine größte Unterstützung und Motivation. Danke **Fabi** für deine stets positive Blickweise, wenn meine kleine pessimistische Natur wieder zum Vorschein kommt. Wie waren einst die weisen Worte eines weisen Mannes? „Mit jedem Schritt kommst du dem Ziel näher.“ *oder* „Nur noch ein paar Serpentinaen, dann seid ihr oben.“ *oder* „Du musst einfach weiterlaufen.“ (F.S. – Motivationscoach)