The background of the page features a large, faint watermark of the seal of Julius-Maximilians-Universität Würzburg. The seal is circular and contains a central shield with various heraldic symbols, including a crown on top and the year '1583' at the bottom. The text 'JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG' is written around the perimeter of the seal.

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG

**Reaktivität eines *ortho*-phenylenverbrückten
Diborans und Darstellung von gespannten
C₂B₂-Ringsystemen**

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES NATURWISSENSCHAFTLICHEN DOKTORGRADES

Alena Häfner

Würzburg 2023

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG

**Reaktivität eines *ortho*-phenylenverbrückten
Diborans und Darstellung von gespannten
C₂B₂-Ringsystemen**

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES NATURWISSENSCHAFTLICHEN DOKTORGRADES

vorgelegt von

Alena Häfner

aus Tübingen

Würzburg 2023

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität
Würzburg am:25.10.2023

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

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 14.12.2023

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Meiner Familie

„Forschung ist das simple Vergnügen, etwas zu finden, was man früher nicht wusste.“

– Carl Friedrich von Weizsäcker

Die Experimente der vorliegenden Arbeit wurden im Zeitraum von März 2019 bis zum Dezember 2022 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Prof. Dr. Braunschweig angefertigt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

Backbone-controlled LUMO energy induces intramolecular C–H activation in *ortho*-bis-9-borafluorene-substituted phenyl and *o*-carboranyl compounds leading to novel 9,10-diboraanthracene derivatives†

J. Krebs, A. Häfner, S. Fuchs, X. Guo, F. Rauch, A. Eichhorn, I. Krummenacher, A. Friedrich, L. Ji, M. Finze, Z. Lin, H. Braunschweig, T. B. Marder

Chem. Sci. **2022**, *13*, 14165-14178.

Der Nachdruck von Texten/Tabellen/Abbildungen erfolgt mit der Genehmigung des Verlags.
Das Copyright liegt weiterhin beim Verlag.

Abkürzungsverzeichnis

<i>a</i>	Hyperfeinkopplungskonstante (ESR)
Å	Ångström = 10 ⁻¹⁰ m
Abb.	Abbildung
Abs	Absorption
Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
br	breit (NMR)
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
3c2e	Dreizentren-Zweielektronen
CAAC	cyclisches Alkyl(amino)carben
CAAC ^{Cy}	2-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,5-dimethyl-2-azaspiro[4.5]decan-1-yliden
CAAC ^{Me}	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden
CAAC ^{MeH}	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yl
Cat	Catechol
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Center</i>
COSY	<i>Correlated Spectroscopy</i>
CV	Cyclovoltammogramm
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett (NMR); Tag(e)
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett von Dubletts (NMR)
Dep	2,6-Diethylphenyl
d.h.	Das heißt
Dip	2,6-Diisopropylphenyl
dmpe	Bis(dimethylphosphino)ethan
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl (Duryl)
<i>E</i>	Energie
Eg	Ethylenglykol
Em	Emission
ESR	Elektronenspinresonanz
<i>et al.</i>	und andere
eV	Elektronenvolt

Fc	Ferrocenyl
Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferrocenium
FLP	frustriertes Lewis-Paar
G	Gauss
g	Gramm
GBS	geschwindigkeitsbestimmender Schritt
g_{iso}	isotroper gyromagnetischer Faktor
h	Stunde(n)
HCBD	Hexachlorbutadien
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i> (NMR)
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i> (NMR)
Hz	Hertz
IDip	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
<i>i</i> Pr	1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden
IMe	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
IR	Infrarot
<i>i</i> Pr	<i>Isopropyl</i>
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
kcal	Kilokalorien
LB	Lewis-Base
LIFDI	<i>Liquid Injection Field Desorption/Ionisation</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
M	Metall
m	Multipllett (NMR)
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i>
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl (Mesityl)
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
mmol	Millimol
μmol	Mikromol
MO	Molekülorbital

mT	Millitesla
Neop	Neopentyl
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NICS	<i>Nucleus-independent chemical shifts</i>
nm	Nanometer
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
<i>NOESY</i>	<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i> (NMR)
<i>o</i>	<i>ortho</i>
occ.	<i>occupied</i>
Pf	Pentafluorphenyl
Ph	Phenyl
ppm	<i>Parts per million</i>
PSE	Periodensystem der Elemente
Py	Pyridin
q	Quartett (NMR)
R, R'	Organischer Rest, im Text definiert
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
Sdp.	Siedepunkt
S _E Ar	elektrophile aromatische Substitution
Sept	Septett (NMR)
SET	<i>Single electron transfer</i>
SIDep	1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)imidazolidin-2-yliden
Solv	Lösungsmittel
SOMO	<i>Singly Occupied Molecular Orbital</i>
t	Triplett (NMR)
TBAHFP	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
TD-DFT	<i>Time-dependent density functional theory</i>
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	Ultraviolettes und sichtbares Licht
V	Volt
vs.	<i>versus</i>
X	Halogen
xs	Überschuss
δ	Chemische Verschiebung (NMR) [ppm]
λ	Wellenlänge [nm]

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	1
Inhaltsverzeichnis.....	1
I. Einleitung.....	1
1. Stabilisierung von Borverbindungen.....	1
1.1 Neutrale Carben-stabilisierte Borylradikale	2
1.2 Neutrale homodiatomare Borverbindungen mit Mehrfachbindungscharakter	7
1.3 Cyclische Diborenvertreter	11
1.4 Gespannte C ₂ B ₂ -Vierringsysteme	14
2. <i>Ortho</i> -phenylenverbrücktes Tetrachlordiboran.....	20
2.1 Synthese von 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol.....	20
2.2 Reaktivität von 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol – Stand der Forschung.....	21
II. Motivation.....	30
III. Diskussion der Ergebnisse.....	32
1. Darstellung von 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (3).....	32
2. Reaktivität von 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (3) gegenüber verschiedenen Lewis-Basen.....	37
2.1. Strukturmotiv A	38
2.2 Strukturmotiv B	41
2.3 Strukturmotiv C	44
2.4 Nebenprodukte der Adduktsynthesen mit Strukturmotiven D und E	46
3. Synthese von gespannten C ₂ B ₂ -Ringsystemen	52
3.1 Reduktionsverhalten der Addukte mit Strukturmotiv A	52
3.2 Reduktionsverhalten der Addukte mit Strukturmotiv B und C	53
4. Weitere Funktionalisierung von 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (3) durch Transmetallierungsreaktionen.....	87

4.1	Reaktivität gegenüber Dibenzostannol	87
4.2	Reaktivität gegenüber Aryl- und Alkyl-substituierten Stannolen.....	99
4.3	Reaktivität gegenüber Trimethylsilylazid	102
IV.	Zusammenfassung.....	110
V.	Summary.....	115
VI.	Experimentalteil.....	119
1.1	Allgemeine Bemerkungen.....	119
1.2	Experimentelle Vorschriften	123
VII.	Verzeichnis nummerierter Literaturverbindungen.....	148
VIII.	Verzeichnis nummerierter Verbindungen	153
IX.	Anhang zur Kristallstrukturanalyse	155
X.	Literatur	162
XI.	Danksagung.....	172
X.	Danksagung	167

I. Einleitung

1. Stabilisierung von Borverbindungen

Das Element Bor besitzt drei Valenzelektronen ($2s^2 2p^1$) und ist das einzige Halbmetall der dritten Hauptgruppe im Periodensystem der Elemente (PSE). In dreifach koordinierten Verbindungen resultiert die vorherrschende Oxidationsstufe +3 in einem Elektronensextett und bedingt so einen Elektronenmangel am Boratom. Das vakante $2p$ -Orbital des Hauptgruppenelements erzeugt in Borverbindungen eine große Affinität zu Sauerstoff und macht diese hydrolyseempfindlich.^[1] Eine Ausnahme bilden hier Triarylborane mit sperrigen Substituenten, welche das vakante p_z -Orbital des Boratoms durch sterische Abschirmung für nucleophile Angriffe schwerer zugänglich machen^[2] und so die Zersetzung in Gegenwart von Wasser verhindern. Die resultierende kinetische Inertheit geht allerdings mit Einschränkungen der weiteren Funktionalisierbarkeit am abgeschirmten Boratom einher.^[3-5]

Neben sterischer Abschirmung kann die Stabilisierung von Borverbindungen auch über elektronische Absättigung erfolgen. Es gibt grundsätzlich drei Möglichkeiten zur Valenzabsättigung von Borverbindungen (Abbildung 1).^[1]

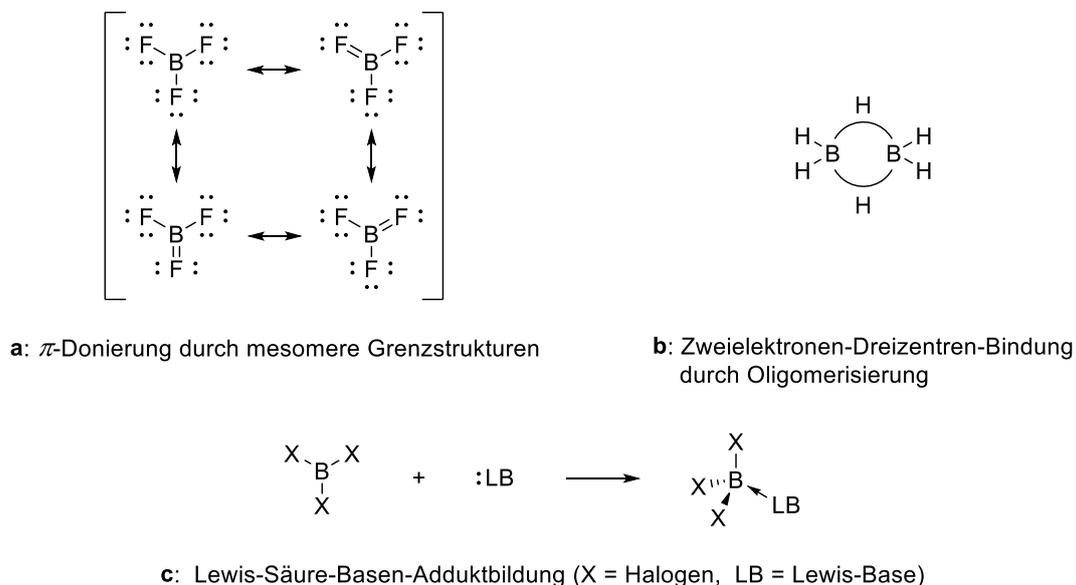


Abbildung 1: Drei verschiedene Varianten zur Valenzabsättigung von neutralen Borverbindungen.^[1]

Als erste Stabilisierungsmethode kann das unbesetzte p_z -Orbital des Boratoms durch π -donierende Gruppen, wie z.B. durch Fluoride (Abbildung 1a), Amino- oder Alkoxy-substituenten kompensiert werden. Die Substituenten mit freiem Elektronenpaar haben

einen positiven mesomeren Effekt und können das leere p_z -Orbital am Borzentrum populieren, um formal das Elektronenoktett am Bor zu erfüllen.

Im Gegensatz zu BF_3 kann das Monomer BH_3 , aufgrund fehlender freier Elektronenpaare an den Wasserstoffatomen, keine Valenzstabilisierung durch π -Bindungen ermöglichen. Stattdessen kommt es zur Dimerisierung und Ausbildung von Zweielektronen-Dreizentren-Bindungen ($3c2e$ -Bindungen), bei welchen sich zwei verbrückende Wasserstoffatome ihr Elektron mit beiden Borzentren teilen (Abbildung 1b). Dies führt zu einer verzerrt-tetraedrischen Geometrie an beiden Boratomen.^[1, 6] Für seine Beschreibung dieser besonderen Bindungssituation wurde LIPSCOMB 1976 mit einem Nobelpreis ausgezeichnet.^[7, 8]

Die elektronische Absättigung am Boratom kann ebenfalls durch eine intermolekulare Adduktbildung in Form einer koordinierenden Lewis-Base (LB) an das Lewis-acide Borzentrum erfolgen (Abbildung 1c). Durch die Ausbildung einer σ -Bindung vom Elektronenpaardonor zum Elektronenpaarakzeptor kann das angestrebte Elektronenoktett realisiert werden. Dabei verändert sich die Geometrie der ursprünglich dreifach koordinierten Verbindung von einer trigonal-planaren zu einer tetraedrischen Anordnung, während ein Übergang des Boratoms von einer sp^2 - in eine sp^3 -Hybridisierung stattfindet.^[1] Die Darstellung solcher Addukte erfolgt durch die Umsetzung von Boranen mit Lewis-Basen wie Phosphanen, Aminen, Ethern oder Carbenen.

1.1 Neutrale Carben-stabilisierte Borylradikale

Neben der Verwendung von Lewis-Basen wie Phosphanen oder Aminen sind besonders Singulett-Carbene aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften als stabilisierende Liganden für die Darstellung niedervalenter Borverbindungen attraktiv. Seit der Darstellung des ersten *N*-heterocyclischen Carbens (NHC) mit einem Adamentyl-Liganden von ARDUENGO *et al.* 1991, finden derartige Singulett-Carbene Anwendung als starke Lewis-basische Substituenten sowohl für Übergangsmetallkomplexe als auch in der Hauptgruppenchemie.^[9] Das Carbenkohlenstoffatom von NHCs wird durch die benachbarten Stickstoffatome stabilisiert, welche π -Elektronendichte in sein leeres p_z -Orbital donieren (Abbildung 2).

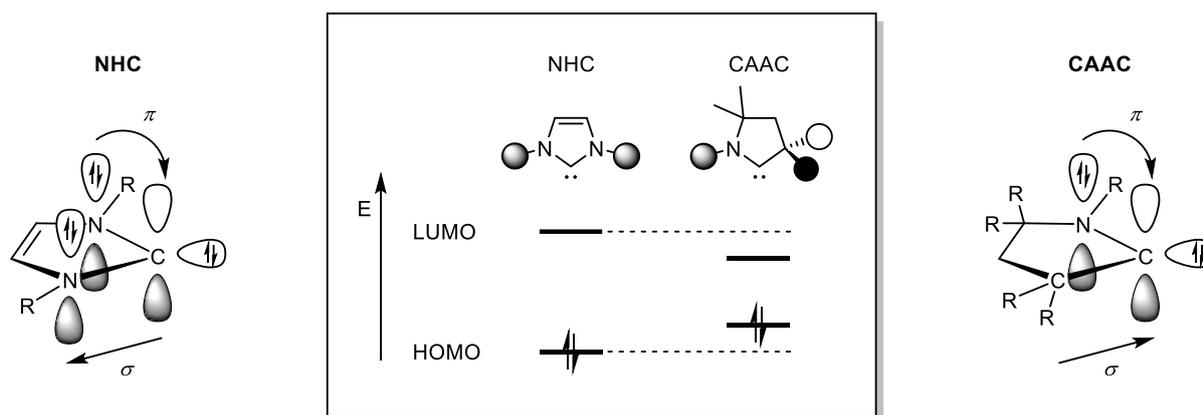


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines NHCs (links), eines CAACs (rechts) und Vergleich der Grenzorbitalenergien (mittig).^[10]

Im gleichen Zug entziehen elektronegative Stickstoffatome σ -Elektronendichte vom Carbenkohlenstoffatom und stabilisieren somit das freie Elektronenpaar am Carbenzentrum. So besitzen NHCs durch Letzteres eine ausgezeichnete σ -Donorfähigkeit und durch das unbesetzte p_z -Orbital ein gewisses Maß an π -Acidität.^[10] Durch Verwendung eines aliphatischen Rückgrats und Substitution einer Aminogruppe durch ein quartäres Kohlenstoffatom kann ein so genanntes cyclisches Alkyl(amino)carben (CAAC) erhalten werden (Abbildung 2). Ein solches CAAC konnte erstmals 2005 von der Gruppe um BERTRAND dargestellt werden.^[11] In diesem Liganden entzieht nur ein elektronenziehendes Stickstoffatom σ -Elektronendichte vom Carbenkohlenstoffatom, während das quartäre Kohlenstoffatom durch den +I-Effekt σ -Elektronendichte zum Carbenkohlenstoffatom doniert. Zusätzlich doniert im CAAC nur ein Stickstoffatom in das leere p_z -Orbital des Carbenkohlenstoffzentrums, weshalb auch die π -Akzeptoreigenschaften verbessert werden. Deshalb zeichnet sich CAAC neben ausgezeichneten σ -Donorfähigkeiten zusätzlich mit guten π -Akzeptoreigenschaften aus. CAACs sind somit nicht nur nucleophiler als NHCs, sondern besitzen auch einen elektrophileren Charakter. Diese Differenz wird auch an der HOMO-LUMO-Lücke der jeweiligen Singulett-Carbene ersichtlich. (Abbildung 2). NHCs besitzen bereits einen eher geringen HOMO-LUMO-Abstand, jedoch ist im Vergleich dazu beim CAAC das HOMO energetisch angehoben, während das LUMO energetisch abgesenkt ist, weshalb die HOMO-LUMO-Lücke deutlich verkleinert ist.^[10]

Die Klasse der neutralen Borylradikale, in welchen das Borzentrum in der Oxidationsstufe +2 vorliegt, stellt ein eher junges Forschungsgebiet dar. Neutrale Borylradikale weisen ein ungepaartes Elektron auf und sind formal durch zwei anionische Substituenten stabilisiert.^[12] Aufgrund ihres starken Elektronenmangelcharakters wird jedoch meist eine zusätzliche Lewis-

Base zur Stabilisierung von Borylradikalen benötigt. Quantenchemische Rechnungen an Hydroboranen zeigen, dass die homolytische Bindungsdissoziationsenergie (BDE) der B–H-Bindung von unkoordiniertem BH_3 (BDE: (B–H) = 111.7 kcal mol⁻¹) durch die Bildung eines NHC-BH₃-Addukts wesentlich abgesenkt werden kann (BDE: (B–H) = 70-90 kcal mol⁻¹).^[13-15] Die Darstellung von Borylradikalen durch homolytische B–H-Spaltung von NHC-BH₃-Addukten ist demnach möglich,^[13-15] dennoch basiert die Synthese von Borylradikalen,^[16, 17] sowie die Darstellung einer Vielzahl von niedervalenten Borverbindungen wie beispielsweise Boreniumkationen,^[16, 17] Borylanionen^[18, 19] oder auch Borylenen^[20] auf Reduktionen von Bor–Halogen-Bindungen.

FENSTERBANK, LACÔTE, MALACRIA und CURRAN konnten 2008 erste Hinweise auf ein NHC-stabilisiertes Borylradikal **I** mittels eines Radikalstarters erhalten.^[15] Sowohl theoretische Studien als auch ESR-spektroskopische Untersuchungen ergaben eine planare Geometrie um das Boratom, bei welcher die Spindichte über den Carben-Liganden und das Borzentrum delokalisiert vorliegt. Eine direkte experimentelle Strukturaufklärung gelang nicht, jedoch berichten die Autoren von der Übertragung eines Wasserstoffradikals durch IDip–BH₃ (IDip = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden, Dip = 2,6-Diisopropylphenyl), welche auf ein *in-situ* dargestelltes NHC-Dihydroborylradikal **I** hindeutet (Abbildung 3).^[15]

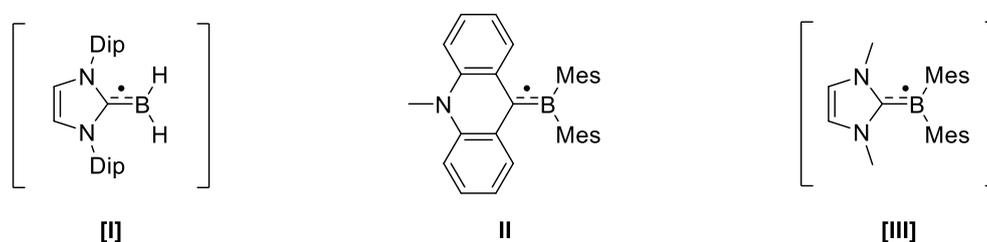


Abbildung 3: Beispiele von ersten *in-situ* dargestellten Diborylradikalen **I** und **III**, sowie dem ersten strukturell charakterisierten Borylradikal **II** (Dip = 2,6-Diisopropylphenyl, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl).^[13, 15, 21]

Im Jahr 2007 gelang der Gruppe um GABBAI die Isolierung und strukturelle Charakterisierung des neutralen Carben-artigen Borylradikals **II** (Abbildung 3).^[21] Dies gelang durch die Reduktion des 9-(Dimesitylboryl)-*N*-methylacridinium Kations mit elementarem Magnesium. Die kinetische Stabilität von **II** resultiert aus der sterischen Abschirmung der Mesitylsubstituenten am Borzentrum. Der Ligand kann durch die sp²-Hybridisierung des koordinierenden Kohlenstoffatoms als NHC Analogon betrachtet werden. Die Struktur von **II** zeigt im Festkörper eine Bindungslänge vom Acridinyl-Liganden zum Boratom von 1.559(5) Å, welche zwischen einer B–C-Einfach- ($d(\text{B–C}) = 1.59 \text{ \AA}$) und -Doppelbindung

($d(\text{B}=\text{C}) = 1.48 \text{ \AA}$) liegt und für eine partielle Besetzung des π -Orbitals spricht.^[22, 23] ESR-spektroskopische Untersuchungen von **II** zeigten zusätzlich, dass das ungepaarte Elektron etwas am Boratom ($a(^{11}\text{B}) = 2.55 \text{ G}$) und hauptsächlich auf der B–C_{Acridinyl}-Bindung delokalisiert vorliegt.^[21] Zwei Jahre später konnte dieselbe Gruppe zeigen, dass eine Substitution der Acridinyl-Einheit durch das einfache NHC IMe (IMe = 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden) auch zu einem Borylradikal [**III**] führt (Abbildung 3).^[17] Im Vergleich zur Acridinyl-Einheit weist das NHC schlechtere π -Akzeptorfähigkeiten auf, was sich durch eine geringere π -Rückbindung vom Boratom zum Carbenkohlenstoffatom auswirkt. Dies wurde durch ESR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt, welche eine höhere Hyperfeinkopplung zum Boratom ($a(^{11}\text{B}) = 7.9 \text{ G}$) – d.h. eine deutlich höhere Spindichte am Boratom – aufzeigen als bei Verbindung **II**.^[17] Erst 2017 erfolgte die erste strukturelle Charakterisierung eines NHC-stabilisierten Borylradikals durch TAMM.^[24]

Aufgrund ihrer besonderen elektronischen Eigenschaften werden CAACs als neutrale Donoren gezielt zur Stabilisierung von niedervalenten Borverbindungen eingesetzt. Wegen der guten π -Akzeptorfähigkeiten werden diese auch für die Darstellung stabiler Borylradikale mit einer hohen Spindichte am Boratom benötigt. Die ersten isolierbaren CAAC-stabilisierten Borylradikale **IV-VII** sind in Abbildung 4 abgebildet.

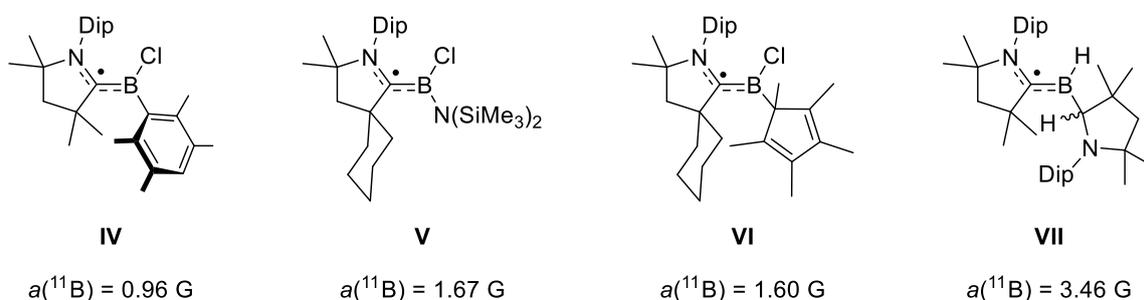


Abbildung 4: CAAC-stabilisierte Borylradikale mit Angabe der Hyperfeinkopplung zum Boratom (ESR-Spektroskopie, a = Hyperfeinkopplungskonstante. G = Gauss).^[25-28]

Durch die Reduktion eines CAAC^{Me}-stabilisierten Duryldichlorborans (CAAC^{Me} = 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden) mittels $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}]$ konnte die Gruppe um BRAUNSCHWEIG 2014 das stabile Borylradikal **IV** synthetisieren. Die planare Geometrie um das Borzentrum und der damit einhergehende π -artige Charakter des Borylradikals wurde zusätzlich durch Röntgenstrukturdiffraktometrie bestätigt (Abbildung 4).^[25] Die B–C_{CAAC}-Bindungslänge des Borylradikals **IV** ist mit $1.508(2) \text{ \AA}$ im Vergleich zum Präkursor um 15 ppm verkürzt und somit im Bereich zwischen einer

B–C-Einfach- ($d(\text{B–C}) = 1.59 \text{ \AA}$) und -Doppelbindung ($d(\text{B=C}) = 1.48 \text{ \AA}$). Die starke π -Rückbindung vom Borzentrum auf das Carbenkohlenstoffatom wird neben den B–C-Bindungslängen auch durch die Verlängerung der C–N-Bindung im CAAC^{Me}-Liganden verdeutlicht.^[22, 23, 25] In ESR-spektroskopischen Untersuchungen konnte für **IV** eine charakteristische Hyperfeinkopplung mit dem ungepaarten Elektron zum ¹⁴N-Kern als 1:1:1 Triplet detektiert werden. Dies impliziert eine Delokalisierung über die gesamte NCB-Einheit. Dennoch zeigen Rechnungen, dass eine signifikante Spindichte am Boratom von 0.277 verbleibt, was zu einer Bor-zentrierten Reaktivität führen sollte.^[25]

Im gleichen Jahr berichteten BERTRAND, STEPHAN und Mitarbeiter von dem CAAC^{Cy}-stabilisierten Aminoborylradikal **V** (CAAC^{Cy} = 2-(2,6-diisopropylphenyl)-3,5-dimethyl-2-azaspiro[4.5]decan-1-yliden), welches vergleichbare Strukturparameter wie **IV** besitzt (Abbildung 4).^[26] Der Gruppe um CHIU gelang 2016 die Darstellung eines weiteren persistenten Borylradikals **VI** (Abbildung 4). Die ESR-spektroskopischen Untersuchungen des Cyclopentadienylborylradikals **VI** deuten zwar eine Delokalisierung der Spindichte über die NCB-Einheit an, jedoch sprechen die Autoren aufgrund der geringen Hyperfeinkopplung zum Borkern ($a(^{11}\text{B}) = 1.60 \text{ G}$ bzw. $a(^{10}\text{B}) = 0.54 \text{ G}$) von einem eher Kohlenstoff-zentrierten Radikal.^[27]

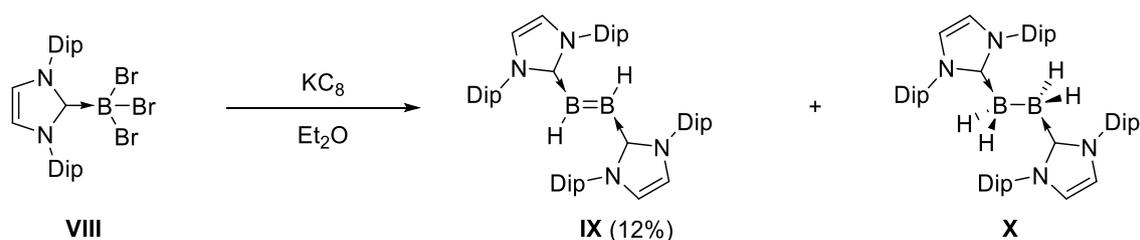
Im Jahr 2020 konnte schließlich das Hydroborylradikal **VII** von BRAUNSCHWEIG und Mitarbeitern dargestellt werden (Abbildung 4). Die Synthese gelang durch Komproportionierung eines zweifach CAAC^{Me}-stabilisierten Boroniumkations mit dem korrespondierenden Hydroborylanion. Auch hier liegt die Spindichte über die gesamte NCB-Einheit verteilt vor. Die hohe sterische Abschirmung des Borzentrums durch die flankierenden CAAC^{Me}- und CAAC^{Me}H-Liganden (CAAC^{Me}H = (1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yl) und die schwächere Hyperfeinkopplung zum Borkern ($a(^{11}\text{B}) = 3.46 \text{ G}$) resultierend in einer geringen Spindichte von 0.15 am Borzentrum führen zu einer kinetischen Inertheit des Hydroborylradikals **VII** und ermöglichen eine ungewöhnlich hohe Stabilität im Festkörper an Luft.^[28]

Die Verwendung des nucleophilen CAAC-Liganden mit elektrophilem Charakter ist für die Bildung dieser Radikale essentiell. Dies konnte durch den direkten Vergleich des Reduktionsverhaltens des NHC-stabilisierten Duryldichlorboran-Addukts verdeutlicht werden, welches nicht zu einem analogen Borylradikal zu **IV** führt, sondern stattdessen zum zweifach NHC-stabilisierten Diduryldiboren.^[29]

1.2 Neutrale homodiatomare Borverbindungen mit Mehrfachbindungscharakter

Lewis-Basen-stabilisierte Diborene sind niedervalente Borverbindungen, die eine B–B-Doppelbindung aufweisen und isoelektronisch zu Alkenen sind. Aufgrund des deutlich geringeren HOMO-LUMO-Abstands weisen sie eine wesentlich höhere Reaktivität als die Gruppe 14 Vertreter auf.^[30] Ihre Reaktivität reicht dabei einerseits über ihre Redoxaktivität^[30, 31] mit beispielweise homodiatomerer σ -Bindungsspaltung, andererseits über die Aktivierung kleiner Moleküle,^[32, 33] welche ebenfalls zur Spaltung von heteroatomaren E–E'-Doppelbindungssystem wie CO₂ führen kann.^[34] Auch Koordinationschemie von Diborenen ist bereits bekannt, in welcher die *side-on* Koordination von Übergangsmetallen an die B–B-Mehrfachbindung durch elektrostatische Wechselwirkungen ermöglicht wird.^[35, 36] Die Darstellung von niedervalenten Verbindungen mit B–B-Mehrfachbindungen ist maßgeblich durch die Reduktionschemie geprägt. Dabei haben sich zwei Methoden zur Synthese besonders etabliert. Entweder gelingt dies durch eine Hetero-Wurtz-Kupplung von zwei entsprechend abgesättigten monomeren Halogenboranen oder über die direkte Reduktion eines Lewis-Basen-stabilisierten halogenierten Diborans mit vorgeformter B–B-Bindung.^[29, 30, 37-40]

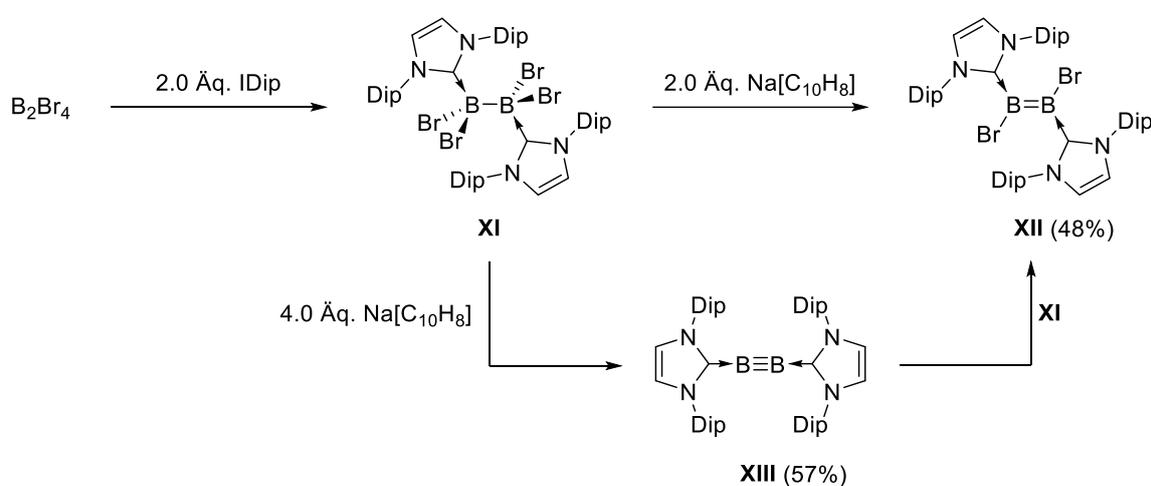
Die Darstellung des ersten neutralen Diborens gelang dabei 2007 der Gruppe um ROBINSON durch eine Hetero-Wurtz-Kupplung des IDip-stabilisierten Tribromborans **VIII** (Schema 1).^[41]



Schema 1: Darstellung des ersten IDip-stabilisierten Dihydrodiborens **IX** von ROBINSON.^[41]

Die Reduktion mit einem Überschuss an Kaliumgraphit führte dabei jedoch nicht wie erwartet zum korrespondierenden bromierten Diboren, sondern zu einem Gemisch aus dem Dihydrodiboren **IX** und dem Tetrahydrodiboran **X**. Es wird von einer Wasserstoffabstraktion des Lösungsmittels durch *in-situ* generierte Radikale ausgegangen, welche auch die geringe Ausbeute von **IX** erklärt.^[41]

Neben der reduktiven Kupplung von Monoboranen bietet die Reduktion von geeigneten Diboranen(4) eine hervorragende Darstellungsmethode für Diborene. Die Darstellung durch STOCK *et al.* 1925 von Tetrachlordiboran(4) durch die Zink-Lichtbogenreduktion von flüssigem Bortrichlorid legte den Grundstein für die Diboran(4)-Chemie.^[42] Diese findet noch immer signifikante Anwendung, einerseits in der organischen Synthesechemie wie beispielsweise der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung,^[42-45] andererseits in der Synthese von homodiatomaren Borverbindungen mit Mehrfachbindungscharakter. So konnte ausgehend vom Tetrabromdiboran das Dibromdiboren **XII** wesentlich selektiver durch Reduktion des IDip-stabilisierten Tetrabromdiborans(6) **XI** dargestellt werden (Schema 2).^[46]

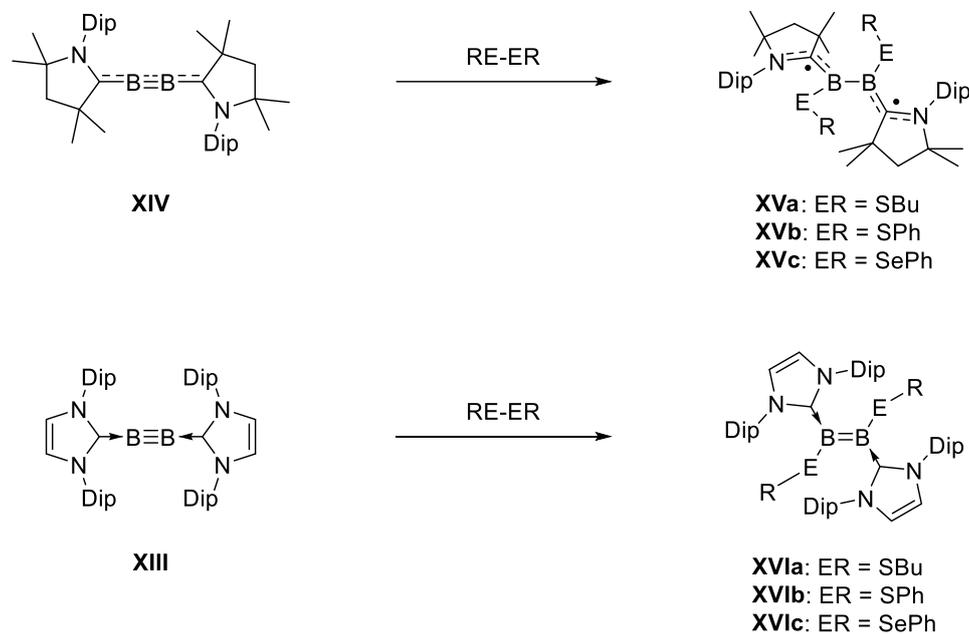


Schema 2: Darstellung des Diborens **XII** und des ersten NHC-stabilisierten Diborins **XIII**.^[46]

Durch Anpassen der Äquivalente des Reduktionsmittels Natriumnaphthalid gelang es der Gruppe um BRAUNSCHWEIG darüber hinaus, auch einen Zugang zum Diborin **XIII**, der ersten Verbindung mit Bor–Bor-Dreifachbindung zu legen (Schema 2). Die Komproportionierung des Diborins **XIII** mit dem NHC-stabilisierten Diboran **XI** führte ebenfalls zur Bildung des Diborens **XII**.^[46]

Analog zur Synthese des Diborins **XIII** kann durch Variation der Carben-Einheit von NHC zu dem π -acideren CAAC-Liganden das Heterocumulen **XIV** erhalten werden, in welchem eine B–B-Doppelbindung vorliegt und zwei weitere Elektronen als partielle π -Rückbindung zu den CAAC^{Me}-Liganden vorliegen.^[47] Dies kommt durch die geringe Singulett-Triplett-Separierung aufgrund der erhöhten π -Akzeptorfähigkeit der CAAC-Liganden zustande und führt durch die Delokalisierung der π -Elektronen zu deutlichen Unterschieden zwischen der Reaktivität des Heterocumulens **XIV** und des Diborins **XIII**. So geht **XIV** [2+2]-Cycloadditionen mit Alkinen wie Acetylen oder Propin ein, welche für klassische Diborine nicht bekannt sind.^[32] Eine

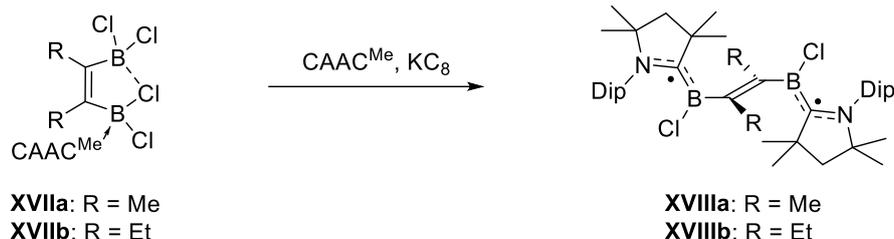
weitere Auffälligkeit in der Reaktivität des Heterocumulens **XIV** ist die Umsetzung mit Dichalcogeniden, welche zur Ausbildung der Biradikale **XV** führt, in welchen die p-Orbitale der Boratome um 90° gegeneinander verdreht vorliegen (Schema 3).^[48]



Schema 3: Synthese der Diradikale **XV** und der 1,2-Additionsprodukte **XVI**.^[48]

Wird stattdessen das Diborin **XIII** unter denselben Reaktionsbedingungen mit Dichalcogeniden umgesetzt, so findet zwar ebenfalls eine Verringerung der B–B-Bindungsordnung durch die 1,2-Addition von Dichalcogeniden statt, jedoch werden stattdessen die korrespondierenden planaren Diborene **XVI** ohne diradikalischen Charakter erhalten.^[48]

Eine weitere Synthesemöglichkeit von hochreaktiven diradikalischen Borsystemen gelang durch die Einführung von verbrückenden Einheiten zur räumlichen Separierung zweier Borzentren. So konnte die Gruppe um BRAUNSCHWEIG 2018 ausgehend vom unsymmetrischen chlorverbrückten CAAC^{Me}-stabilisierten Diborylalkenen **XVII** durch Reduktion in Gegenwart eines weiteren Äquivalents CAAC^{Me} die Olefin-verbrückten Diradikale **XVIII** darstellen (Schema 4).^[49]



Schema 4: Darstellung von Olefin-verbrückten Diboryl-Diradikalen **XVIII**.^[49]

Beide Biradikale **XVIII** liegen in einem offenschaligen Singulett-Grundzustand mit einem durch thermische Anregung erreichbaren Triplett-Zustand vor. Die Borzentren sind zwar coplanar zueinander, jedoch stehen beide Borebenen senkrecht zur verbrückenden Alken-Einheit. Dies resultiert in einer Delokalisierung der ungepaarten Elektronen über die BCN_{CAAC} -Einheiten.^[49]

Quantenchemische Rechnungen der Gruppe um ENGELS weisen darauf hin, dass die Substitution der Alkenbrücke zu einer einfachen C_2H_2 -Brücke die Verdrehung der verbrückenden Einheit gegenüber den Borebenen auflösen kann, um so ein planares System zu generieren.^[50] Der experimentelle Beweis konnte 2021 von BRAUNSCHWEIG und Mitarbeitern durch die Insertion von Acetylen in die B–B-Bindung eines CAAC^{Me} -stabilisierten Dihydro- bzw. Dicyanodiborens erbracht werden (Abbildung 5).^[51, 52]

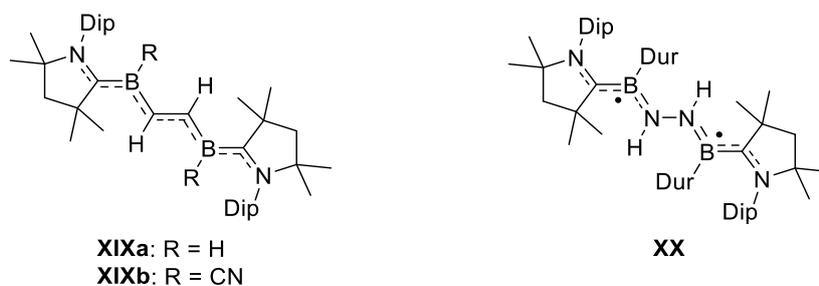


Abbildung 5: Planare CAAC-stabilisierte Diradikale **XIX** und **XX**.^[51, 52]

Neben ihrer Planarität unterscheiden sich die so erhaltenen Verbindungen **XIX** von den verdrehten Diradikalen **XVIII** zusätzlich durch ihren offenschaligen Singulett-Biradikal-Grundzustand. Die Diradikale **XIX** können thermisch zum geschlossenschaligen Singulett-Zustand angeregt werden, was im ^{11}B -NMR-Spektrum durch eine breite Resonanz bei 27.9 (**XIXa**) bzw. 15.2 (**XIXb**) ppm bestätigt wurde.^[51] Drei Jahre zuvor gelang der gleichen Gruppe die Darstellung eines Diborylhydrazindiradikals **XX**, indem sie zwei Äquivalente eines CAAC^{Me} -stabilisierten Borylradikals in Stickstoffatomsphäre reduzierten und den erhaltenen

N_2 -verbrückten Dikaliumkomplex protonierten (Abbildung 5).^[52] Das Hydrazindiradikal **XX** besitzt ebenfalls einen Singulett-Grundzustand mit einer planaren Geometrie um die Stickstoffatome.^[52]

1.3 Cyclische Diborenvertreter

Das Konzept der erhöhten Reaktivität durch Ringspannung wird bereits in weiten Bereichen der organischen Chemie, der Biochemie und auch der Photochemie verwendet.^[53] In vielen Fällen gilt die Ringspannungsenergie dabei als entscheidende Triebkraft. Laut „Ringspannungstheorie“ von BAEYER besitzt Cyclohexan definitionsgemäß eine Spannungsenergie von Null und gilt somit als das am wenigsten gespannte Kohlenstoff-Ringsystem. Die Ringspannungsenergie steigt bei völlig gesättigten Systemen mit der Verkleinerung des Rings (Abbildung 6).^[54]

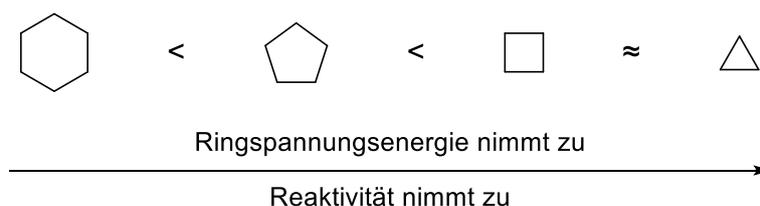


Abbildung 6: Stabilitätsreihe laut „Ringspannungstheorie“ von BAEYER.^[54]

So ist Cyclopropan die gespannteste und damit instabilste cyclische Kohlenstoffverbindung. Dennoch ist die Ringspannungsenergie von Cyclobutan beinahe identisch. Dies wird damit begründet, dass neben der Winkelspannung weitere Destabilisierungsprozesse auf das Cyclobutan einwirken, welche im Cyclopropan nicht stattfinden. Beispiele dafür sind die 1,3-Interaktionen im Ring selbst oder auch die schwächeren C–H-Bindungen.^[54] Wird zusätzlich eine Doppelbindung in die Systeme eingefügt, so lässt sich die Ringspannung noch weiter erhöhen.^[55]

Ähnlich wie bei Alkenen lässt sich die Reaktivität auch bei den Mehrfachbindungssystemen der Gruppe 13 durch das Konzept der Ringspannung steigern. Obwohl das Wissen über das Forschungsgebiet der Diborene stetig erweitert wird, kommen diese bisher jedoch kaum in solchen gespannten Ringsystemen vor.

Die ersten neutralen cyclischen Diborene **XXI** und **XXII** konnten erst vor 8 Jahren mit einer ungewöhnliche *cis*-Konfiguration von BRAUNSCHWEIG und Mitarbeitern dargestellt werden. Durch Verwendung von zweizähligen Liganden, wie den verbrückende Bis(phosphan)-Liganden Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) und Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe), konnten ein fünf- und ein sechsgliedriges Ringsystem mit endocyclischer B–B-Doppelbindung erhalten werden (Abbildung 7).^[56]

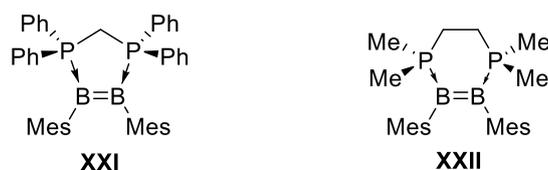
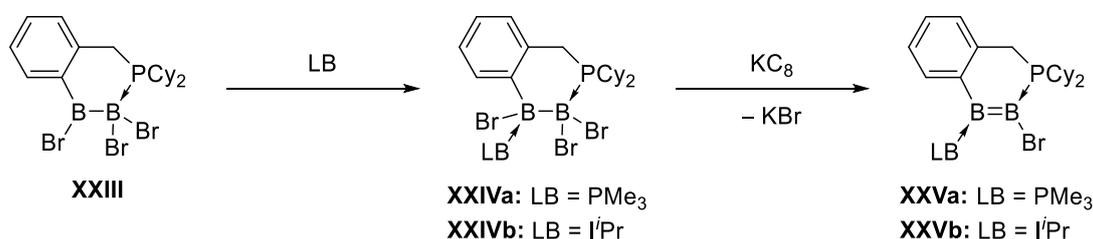


Abbildung 7: Erste cyclische Vertreter der Diborene.^[56]

Hierbei zeigte sich, dass die B–B-Bindung in den cyclischen Diborenen deutlich länger ist als in ihren analogen acyclischen Vertretern. Diese Aufweitung der B–B-Bindung wird zusätzlich durch die Verengung der Ringgröße vom sechsgliedrigen Ring bei **XXII** zum fünfgliedrigen Ring bei **XXI** verstärkt (**XXI** $d(\text{B–B}) = 1.593(2) \text{ \AA}$, **XXII** $d(\text{B–B}) = 1.583(2) \text{ \AA}$).^[56]

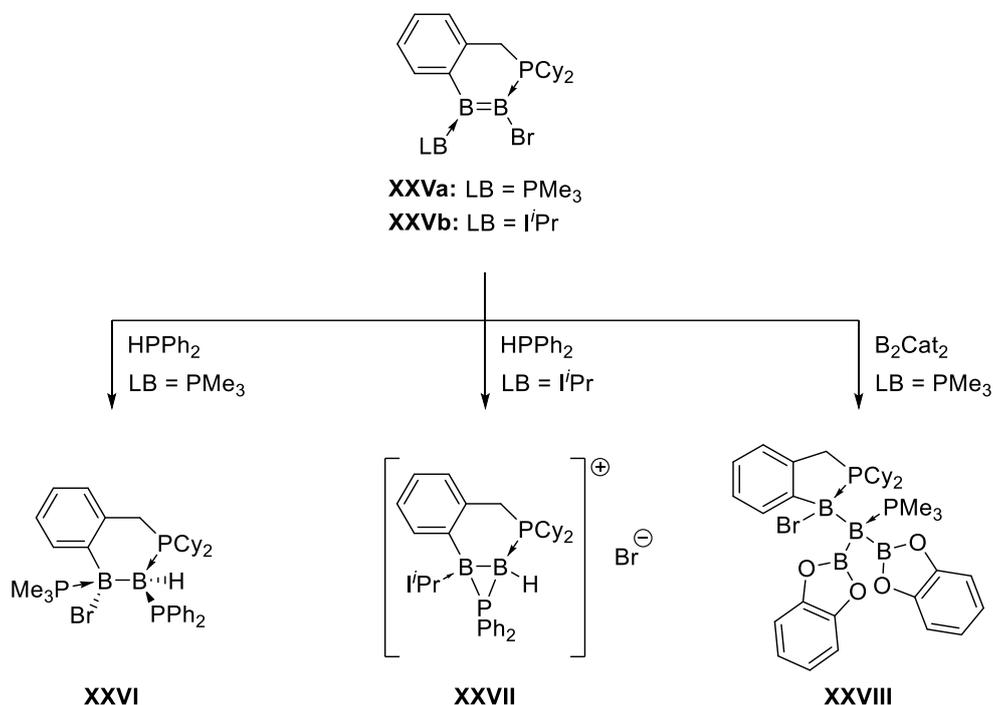
Durch Verwendung von verbrückenden 2-Benzylphosphan-Liganden konnten 2018 die ersten cyclischen, unsymmetrischen Diborene **XXV** von der gleichen Gruppe realisiert werden.^[57] Dafür wurde ein cyclisches Diboran **XXIII** neben dem benzylichen Phosphan zusätzlich durch eine Lewis-Base wie Trimethylphosphan bzw. *i*Pr (*i*Pr = Diisopropylimidazol-2-yliden) stabilisiert und **XXIV** anschließend mit Kaliumgraphit als Reduktionsmittel umgesetzt (Schema 5).^[57]



Schema 5: Synthese der unsymmetrischen cyclischen Diborene **XXV**.^[57]

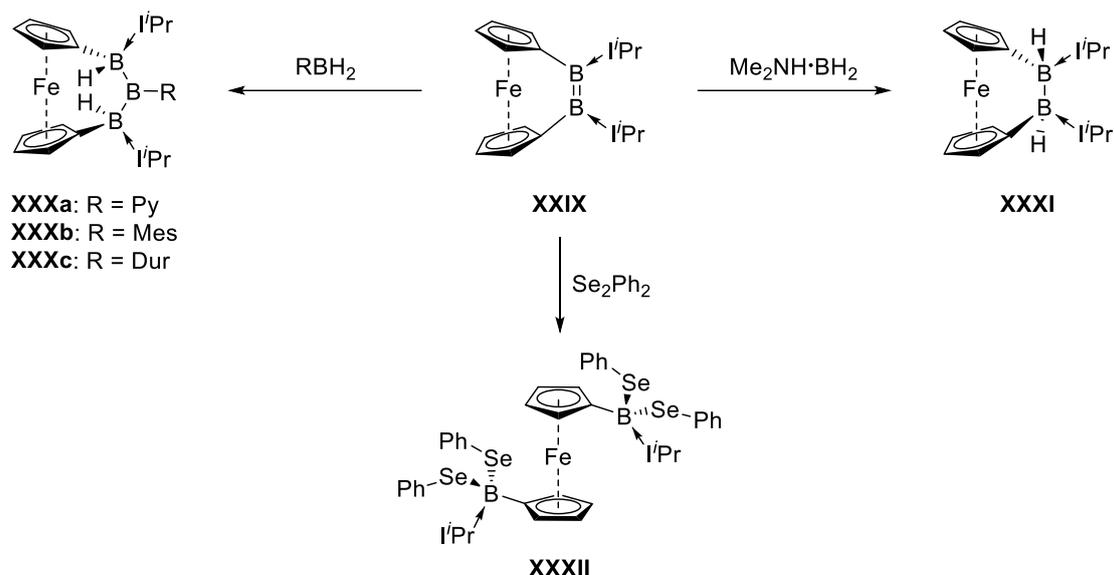
Diese unsymmetrischen sechsgliedrigen Ringsysteme weisen eine B–B-Bindungslänge von ca. 1.563 \AA auf. Im Gegensatz zu den symmetrisch substituierten Vertretern^[58, 59] zeigen die unsymmetrisch stabilisierten Diborene **XXV** eine erhöhte Reaktivität. Dies wird durch die katalysatorfreie spontane Hydrophosphanierung bei Raumtemperatur mit Diphenylphosphan

zu **XXVI** und **XXVII** oder auch durch die 1,1-Diborierung von **XXVa** mit Bis(catecholato)diboran zum Triborylboran **XXVIII** unterstrichen (Schema 6).^[60, 61]



Schema 6: Ausgewählte Reaktivität der unsymmetrischen cyclischen Diborene **XXV** (Cat = Catecholato).^[60, 61]

Die Wahl eines Ferrocenyl-Liganden führte zur Isolierung des stark gespannten NHC-stabilisierten *cis*-Diborens **XXIX**. Im Gegensatz zu acyclischen Diborenen ermöglichte diese erhöhte Reaktivität einerseits eine zweifache Hydroborierung mit Dihydroboranen zu **XXX**, andererseits eine schnelle Transferhydrierung bei Raumtemperatur zu **XXXI**, sowie die Aktivierung von zwei Äquivalenten Diphenyldiselenid zur Bildung von **XXXII** (Schema 7).^[62-64]



Schema 7: Ausgewählte Reaktivität des gespannten *cis*-Diborens **XXIX**.^[62-64]

2022 wurde über ein unsymmetrisches fünfgliedriges cyclisches Diboren **XXXIII** der Gruppe um BRAUNSCHWEIG berichtet, das aus der Reduktion einer C-H-Aktivierung eines CAAC-Liganden ausgehend von $B_2Br_4CAAC^{Me}_2$ resultiert (Abbildung 8).^[65]

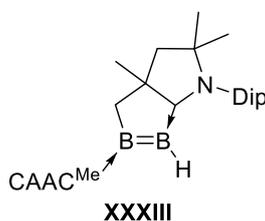


Abbildung 8: Erstes cyclisches Diboren **XXXIII** durch C–H-Aktivierung.^[65]

Verbindung **XXXIII** weist eine hohe Reaktivität wie beispielsweise die *side-on* Koordination an Au(I)-Fragmente oder die Aktivierung von kleinen Molekülen wie P_4 auf.^[65]

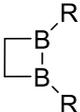
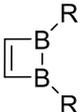
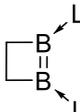
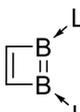
1.4 Gespannte C_2B_2 -Vierringsysteme

Die kleinsten isolierten Ringe für cyclische Diborsysteme mit Bor–Bor-Doppelbindung sind bisher die fünfgliedrigen CB_2P_2 - und C_3B_2 -Ringe **XXI** und **XXXIII**. Es ist bekannt, dass die Ringöffnung von gespannten kleinen Kohlenstoffringssystemen eine effektive organische Syntheseroute bietet, um neue C–C-Bindungen und mittelgroße Ringsysteme zu erzeugen.^[66-73] Der zusätzliche Größenunterschied zwischen Kohlenstoff und Bor führt dazu, dass die

Ringspannung und damit auch die Reaktivität von viergliedrigen BC-Heterocyclen im Vergleich zu den reinen Kohlenstoff-Gegenstücken deutlich erhöht sein sollte.

Gespannte Vierringe mit zwei Borzentren in 1,2-Position können in vier verschiedene Kategorien eingeteilt werden. Als Übersicht wird in Tabelle 1 auf diese allgemeinen Struktur motive eingegangen.

Tabelle 1: Nomenklatur der vier möglichen Struktur motive des einfachen C_2B_2 -Rings.

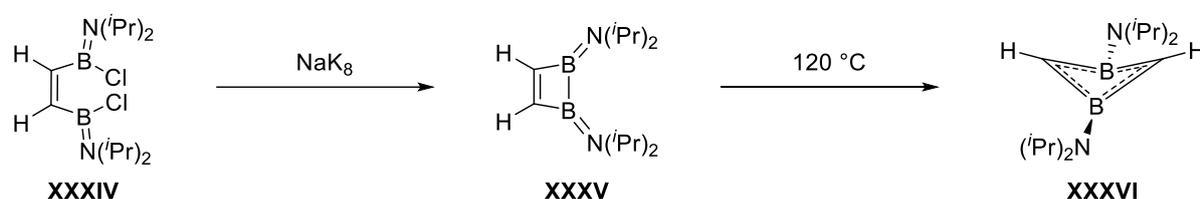
Name	Strukturmotiv	C–C-Bindung	B–B-Bindung
1,2-Diboretan		gesättigt	gesättigt
1,2-Dihydro-1,2-diboret		ungesättigt	gesättigt
3,4-Dihydro-1,2-diboret		gesättigt	ungesättigt
1,2-Diboret		ungesättigt	ungesättigt

Die Nomenklatur verläuft dabei von der Klasse der vollständig gesättigten Diboretane, über die beiden teilweise gesättigten Dihydrodiborete, bis hin zum vollständig ungesättigten 1,2-Diboret, welches auch als gespanntes cyclisches Diboren betrachtet werden kann. In 1,2-Diboretanen und Dihydro-1,2-diboreten liegen die Boratome in der Oxidationsstufe +2 vor, während 1,2-Diborete die Oxidationsstufe +1 aufweisen.

Quantenchemische Berechnungen von HIMMEL und Mitarbeitern zeigen, dass das einfache 1,2-Dihydro-1,2-diboret thermodynamisch weniger stabil ist als das korrespondierende 1,3-Dihydro-1,3-diboret $C_2B_2H_4$ mit $\Delta_R G^0 = 39.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (RI-MP2-Berechnungen). Dies kann durch die bevorzugte C_{2v} symmetrische schmetterlingsartige Struktur des 1,3-Isomers begründet werden, welche der Ringspannung entgegenwirkt.^[74, 75] Diese theoretischen Untersuchungen konnten durch experimentelle Daten von verschiedenen Gruppen bestätigt

werden, bei welchen die einfachen 1,2-Dihydro-1,2-diborete dazu neigten, sich in ihre thermodynamisch stabileren 1,3-Isomeren umzulagern.^[32, 76-80] Weitere quantenchemische Rechnungen konnten zeigen, dass die Substitution der Wasserstoffatome an den Boratomen durch NH₂-Substituenten diese Energiedifferenz und somit den Stabilitätsunterschied nahezu aufheben kann ($\Delta_R G^0 < 3 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[74]

So gelang Mitte der 1980er Jahre die erste isolierte Darstellung eines 1,2-Dihydro-1,2-diborets **XXXV** der Gruppe um SIEBERT durch einen reduktiven Ringschluss von 1,2-Bis[amino(chlor)boryl]ethen **XXXIV** (Schema 8).^[81]



Schema 8: Darstellung des ersten 1,2-Dihydro-1,2-diborets **XXXV** und thermische Umlagerung zum schmetterlingsartigen 1,3-Dihydro-1,3-Diboret **XXXVI**.^[81]

Der erhaltene teilweise gesättigte 2π -aromatische C₂B₂-Heterocyclus **XXXV** lagert unter erhöhten Temperaturen ebenfalls zum thermodynamisch stabileren 1,3-Dihydro-1,3-diboret **XXXVI** um, welches eine schmetterlingsförmige Ringstruktur aufweist.^[77, 81] Essentiell für die höhere Stabilität ist dabei die Koordination der sowohl elektronenschiebenden als auch sterisch anspruchsvollen Diisopropylamin-Liganden an die Boratome, da Dimethylaminosubstituenten oder 1,2-Di-*tert*-butylacetylen als Rückgrat ausschließlich zur Bildung der thermodynamisch stabileren 1,3-Dihydro-1,3-diborete analog zu **XXXVI** führen.^[77, 79-81]

Diese Umlagerung zum 1,3-Produkt konnte erstmals von KAUFMANN und Mitarbeitern durch Verwendung eines starren Benzorückgrats unterbunden und so das erste stabile 1,2-Dihydro-1,2-diboret **XXXVII** dargestellt werden (Abbildung 9).^[82]

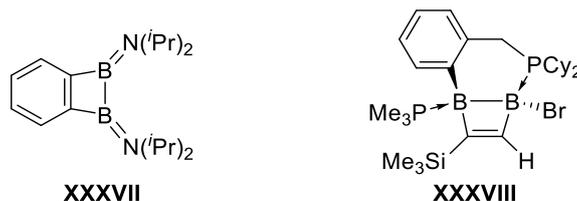
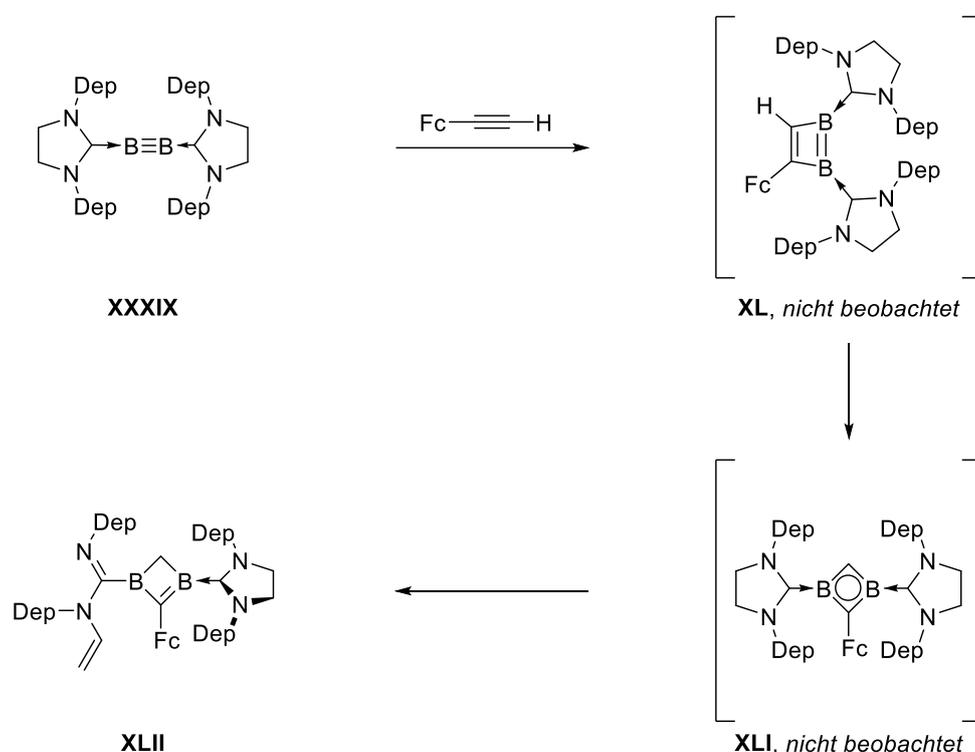


Abbildung 9: Erste thermodynamisch stabile gespannte C₂B₂-Ringssysteme **XXXVII** und **XXXVIII**.^[76, 82]

Die detaillierte Synthese zu **XXXVII** ist unter *Kapitel I.2.2.3* aufgeführt. Die Darstellung eines weiteren stabilen 1,2-Isomers **XXXVIII**, gelang durch die [2+2]-Alkin-Cycloaddition des unsymmetrisch verbrückten cyclischen Diborens **XXVa** mit Trimethylsilylacetylen (Schema 5).^[76]

Bisherige Versuche, ein 4π -antiaromatisches 1,2-Diboret aus der [2+2]-Cycloaddition von Alkinen ausgehend von einem gesättigten NHC-stabilisierten Diborin **XXXIX** zu isolieren, gelangen nicht. Die Umsetzung verschiedener Alkine mit dem zweifach SIDep-stabilisierten Diborin **XXXIX** (SIDep = 1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)imidazolidin-2-yliden, Dep = 2,6-Diethylphenyl) führt zu einer C–H- oder C–N-Bindungsaktivierung eines SIDep-Liganden (Schema 9).

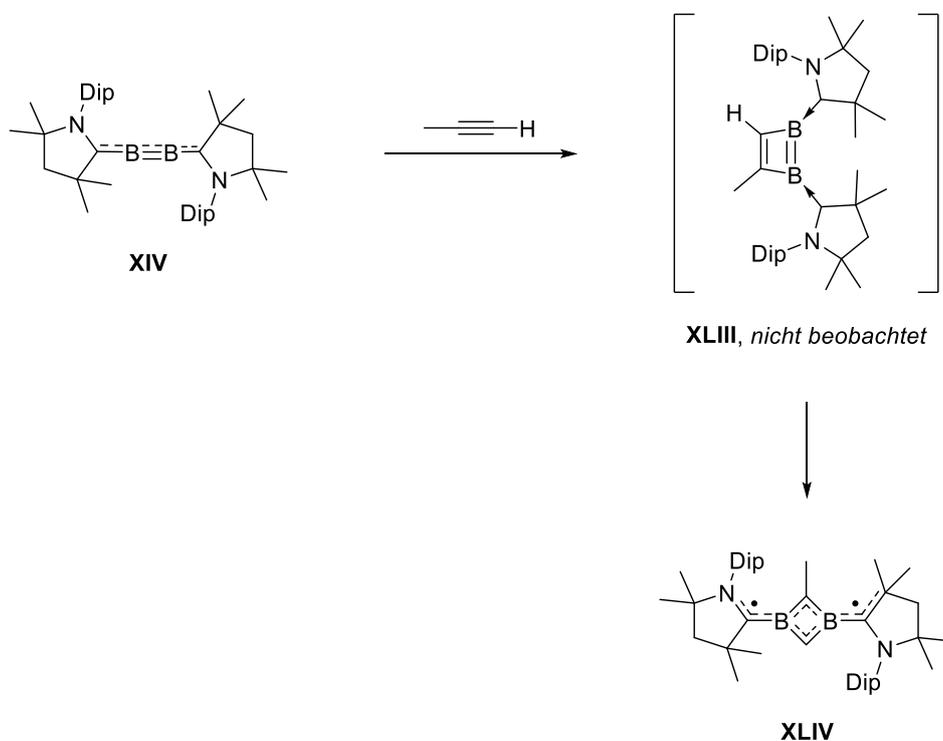


Schema 9: Postulierte Zwischenstufen der Reaktion von **XXXIX** zu **XLII**.^[83]

Der postulierte Mechanismus mit Ferrocenylacetylen zeigt im ersten Schritt ein 1,2-Diboret **XL**, welches instantan bei Raumtemperatur zum thermodynamischen stabileren 1,3-Diboret **XLI** umlagert, an welchem letztendlich die C–H-Bindungsaktivierung zu **XLII** stattfindet.^[83]

Während NHCs elektronische Strukturen mit geschlossener Schale bevorzugen, begünstigen CAAC-Liganden bekanntermaßen biradikale Strukturen in niedervalenten Diborspezies (siehe *Kap. I.1.2*).^[50,84] Dies kann auch in den gespannten Ringsystemen beobachtet werden, wie die

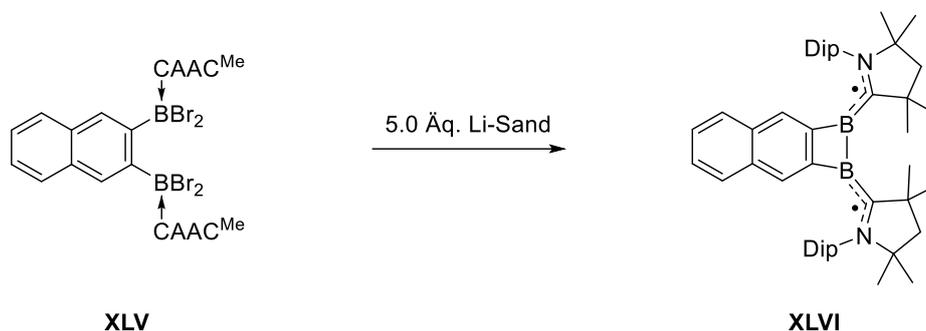
Gruppe um BRAUNSCHWEIG 2016 berichtete. In einer analogen [2+2]-Cycloaddition des Diboracumulens **XIV** mit Propin konnte das CAAC-stabilisierte 1,3-Diboret **XLIV** dargestellt werden, welches das erste stabile neutrale borhaltiges Diradikal in einem gespannten Vierring ist und einen Triplett-biradikalischen Grundzustand besitzt (Schema 10).^[32]



Schema 10: Postulierte Umlagerung von **XIV** zu **XLIV**.^[32, 85]

Die Zwischenstufe **XLIII** mit zwei Borzentren in 1,2-Position im Vierring wurde postuliert, konnte jedoch nicht beobachtet werden.^[32] **XLIV** nimmt vergleichbar zu den bereits diskutierten 1,3-Dihydro-1,3-diboretenebenfalls eine schmetterlingsartige Konformation an, wobei der C_2B_2 -Heterocycclus 2π -aromatisch bleibt, da die beiden zusätzlichen π -Elektronen auf den CAAC-Liganden delokalisiert sind.^[32, 75-80, 85]

2022 konnte erstmalig durch die Verwendung eines starren Naphthalinrückgrats ein CAAC^{Me}-stabilisiertes 1,2-Diboret-Diradikal **XLVI** dargestellt werden (Schema 11).^[85]



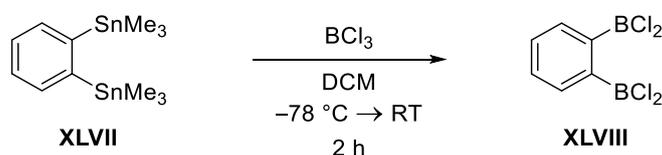
Schema 11: Reduktion des 2,3-Bis(dibromoboryl)naphthalin (**XLV**) mit Lithium-Sand.^[85]

In diesem Fall gelang die Darstellung nicht über eine [2+2]-Cycloaddition mit vorgeformter B–B-Mehrfachbindung wie bei **XLII** oder **XLIV**. Stattdessen wurde eine reduktive Kupplung der beiden sich in räumlicher Nähe befindenden sp³-hybridisierten Borzentren in **XLV** mit Lithium-Sand durchgeführt.^[85] **XLVI** besitzt einen offenschaligen biradikalischen Singulett Grundzustand mit einem thermisch zugänglichen Triplett-Zustand und kann daher als leicht aromatisches 1,2-Diboret-Biradikal betrachtet werden. Die beiden ungepaarten π -Elektronen werden durch die π -akzeptierenden CAAC-Liganden stabilisiert.^[85] Verbindung **XLVI** ist nicht planar, sondern weist aufgrund der hohen Ringspannung und der sterisch anspruchsvollen CAAC^{Me}-Liganden, eine starke Verdrehung im C₂B₂-Ring auf. Obwohl sie einen biradikalischen Charakter besitzt, reagiert die Verbindung wie ein maskiertes Bis(borylen) bzw. ein cyclisches Diboren, was durch das Reaktionsverhalten gegenüber Kohlenstoffmonoxid sowie Phenylazid bestätigt werden konnte.^[85]

2. *Ortho*-phenylenverbrücktes Tetrachlordiboran

2.1 Synthese von 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol

Bereits 1987 berichtete KAUFMANN von zwei verschiedenen Reaktionswegen, um 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**XLVIII**) darzustellen. Dies gelang entweder durch eine Zinn/Bor- oder eine mehrstufige Silicium/Bor-Austauschreaktion. Das sehr giftige und reaktive 1,2-Bis(trimethylstannyl)benzol (**XLVII**) wurde mit überschüssigem Bortrichlorid in einem 1:3 Verhältnis in DCM bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt, um **XLVIII** schnell und mit einer Ausbeute von 88% zu erhalten (Schema 12).^[86, 87]



Schema 12: Synthese von **XLVIII** ausgehend von der Zinn-Stammverbindung.^[86]

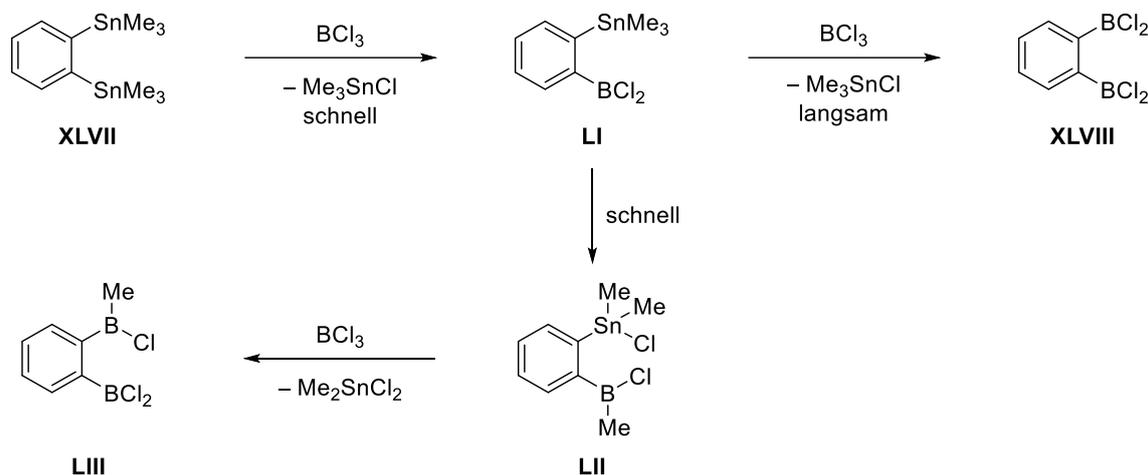
Im Gegensatz dazu benötigt der weniger giftige Silicium/Bor-Austausch von 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol (**IL**) zu 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**XLVIII**) zwei Synthesestufen. Im ersten Schritt konnte KAUFMANN unter milden Bedingungen [2-(Dichlorboryl)phenyl]trimethylsilan (**L**) darstellen und dieses im zweiten Schritt erneut mit BCl_3 umsetzen (Schema 13).^[86]



Schema 13: Zweistufige Darstellung von 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**XLVIII**).^[86]

Die erste Dichlorborylgruppe desaktiviert das aromatische System derart, dass wesentlich mehr Energie für die zweite Borylierung benötigt wird und daher unter drastischen Bedingungen gearbeitet werden muss. Um den benötigten Dampfdruck von Bortrichlorid aufzubauen, wurden alle Reaktanden für diese Syntheseroute für 12 Stunden in einer abgeschmolzenen Glasampulle auf $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt, um nach anschließender Destillation 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**XLVIII**) in 85% Ausbeute zu erhalten.^[86]

Die Gruppe um EISCH konnte die Zinn/Bor-Austauschreaktion zu **XLVIII** ausgehend von 1,2-Bis(trimethylstannyl)benzol (**XLVII**), trotz gleicher Bedingungen, nicht reproduzieren.^[88] Stattdessen beobachtet sie, dass die Konkurrenzreaktion der Methylierung des einfach borylierten Systems **LI** zu **LII** schneller abläuft als der zweite Austausch von **LI** zu **XLVIII** (Schema 14).^[88]



Schema 14: Konkurrenzreaktionen des Zinn/Bor-Austauschs.^[88]

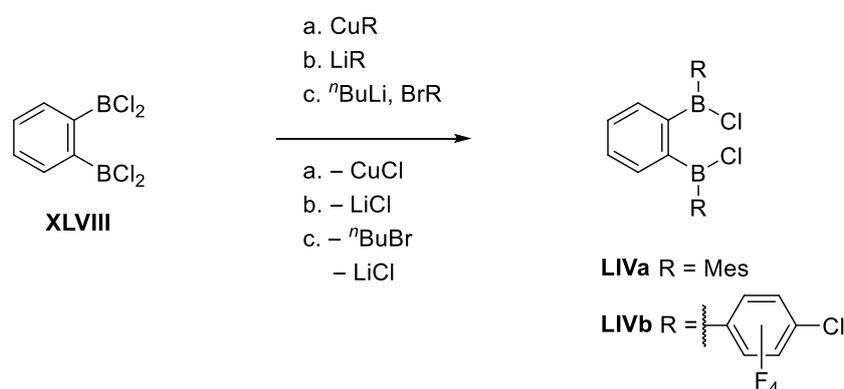
Verbindung **LII** reagiert im Anschluss mit einem weiteren Äquivalent Bortrichlorid zu der korrespondierenden zweifach borylierten Spezies **LIII**. Auch das Variieren der Reaktionsbedingungen führte nicht zur vollständigen Isolation des gewünschten Produkts **XLVIII**.^[88] Eine solche Konkurrenzreaktion wurde über die Syntheseroute des Silicium/Bor-Austauschs nicht beobachtet.^[86]

2.2 Reaktivität von 1,2-Bis(dichloroboryl)benzol – Stand der Forschung

Die entstehenden Produkte des *ortho*-phenylenverbrückten Bis(borans) **XLVIII** lassen sich in drei Strukturgruppen einteilen, nämlich in einfache 1,2-Diborylbenzolderivate bei welchen zwei oder mehrere Chloride substituiert wurden, benzannelierte C_nB_2 - und C_nB_4 -Heterocyclen und fünfgliedrige benzannelierte C_nB_2E -Heterocyclen, bei welchen E (E = N, P, O, Cl) als verbrückende Einheit zwischen den beiden räumlich nahen Borzentren fungiert.

2.2.1 Einfache 1,2-Diborylbenzolderivate

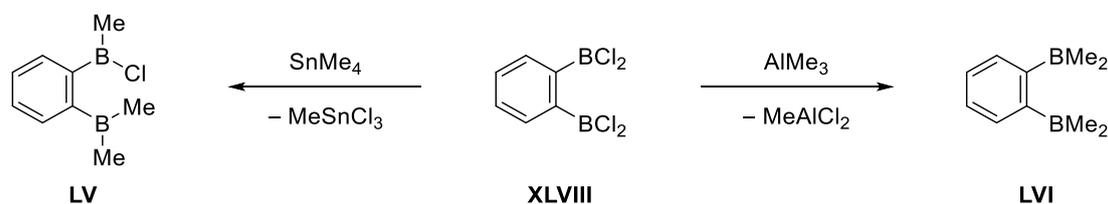
Das *ortho*-phenylenverbrückte Diboran **XLVIII** besitzt aufgrund der Halogene eine hohe Reaktivität gegenüber Salzeliminierungsreaktionen durch Transmetallierung. So konnte die zweifach Mesityl-substituierte Verbindung **LIVa** durch die Umsetzung von 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**XLVIII**) entweder mit Mesitylkupfer oder mit Mesityllithium von den Gruppen um WEGNER bzw. LINDLEY mittels Salzmetathese dargestellt werden (Schema 15, a. bzw. b.).^[89, 90]



Schema 15: Zweifache Salzmetathese von **XLVIII** mit a. und b. zu **LIVa** und mit c. zu **LIVb**.^[89-91]

Ebenfalls durch Salzmetathese gelang der Gruppe um MITZEL die Darstellung eines äußerst Lewis-aciden zweizähligen Organoborans **LIVb** mit stark elektronenziehenden *para*-Chlortetrafluorphenylsubstituenten (Schema 15, c.).^[91]

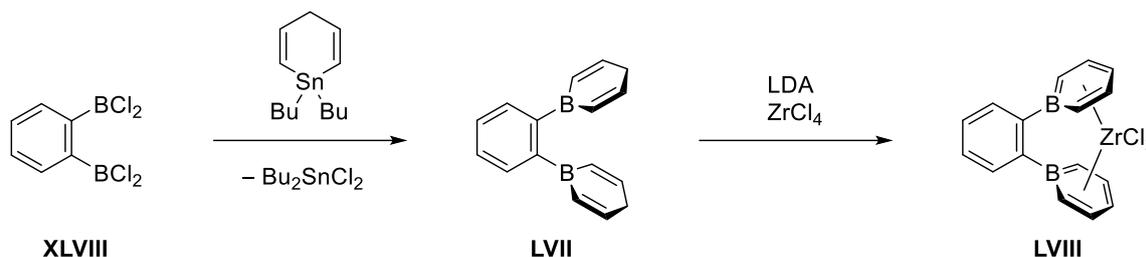
Die Zinn/Bor-Austauschreaktion von **XLVIII** mit Tetramethylstannan als Methylierungsreagenz führte nicht zu einer vollständigen Substitution der Chlorreste, sondern zur partiell methylierten Verbindung **LV** (Schema 16).^[92]



Schema 16: Partielle und vollständige Methylierung von **XLVIII**.^[92, 93]

Die vollständige Methylierung von **XLVIII** zu **LVI** gelang der Gruppe um MITZEL, indem Trimethylaluminium als Methylierungsreagenz alternativ zu den bisher von KAUFMANN genutzten giftigen Stannanverbindungen verwendet wurde (Schema 16).^[93]

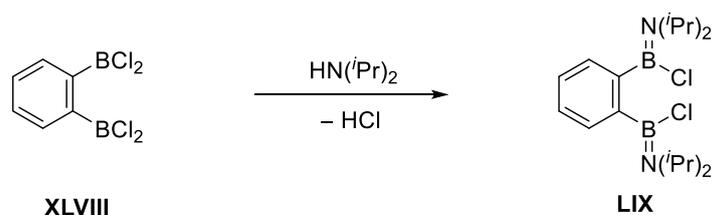
Eine weitere vollständige Abspaltung aller Chloride von **XLVIII** gelang der Gruppe um ASHE in einer vierfachen Salzeliminierungsreaktion mithilfe von Stannacyclohexadien (Schema 17).^[94]



Schema 17: Darstellung des *o*-phenylenverbrückten Bis(boratabenzol)-Zirkoniumkomplexes **LVIII**.^[94]

Da das dargestellte 1,2-Bis(1-boracyclohexa-2,5-dienyl)benzol **LVII** jedoch nicht von anteiligem Bu_2SnCl_2 separiert werden konnte, wurde die Verbindung direkt mit LDA (Lithiumdiisopropylamid) deprotoniert und mit Zirkonium(IV)chlorid zu dem *ansa*-Bis(1-boratabenzol)-Zirkonium(IV)komplex **LVIII** umgesetzt (Schema 17). Dieser erwies sich jedoch als sehr instabil.^[94]

In *Kapitel I.1.* wurde bereits vertieft auf die Stabilisierung von Boratomen mit π -donierenden Substituenten und positiven mesomeren Effekt eingegangen. Eine solche Stabilisierung von 1,2-Bis(dichloroboryl)benzol (**XLVIII**) durch einen π -Überlapp am Borzentrum gelang erstmals der Gruppe um KAUFMANN. Das *o*-phenylenverbrückte Diboran **XLVIII** wurde dafür zweifach mit Diisopropylaminsubstituenten umgesetzt, um so unter Abspaltung von zwei HCl-Einheiten Verbindung **LIX** zu erhalten (Schema 18).^[82]

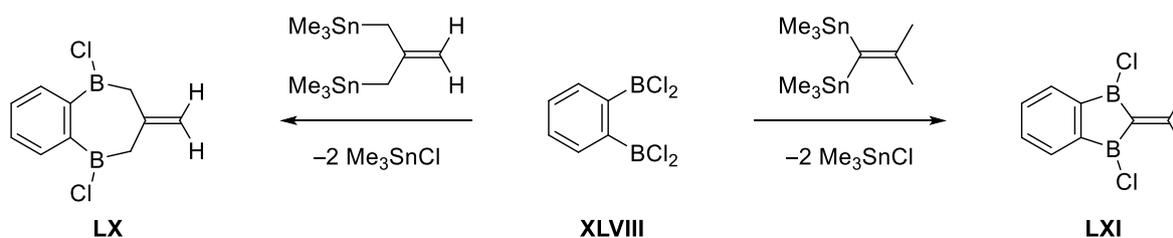


Schema 18: Stabilisierung von **XLVIII** durch Aminosubstituenten.^[82]

Die Amin-stabilisierte Verbindung **LIX** hydrolysiert leicht mit Wasser oder Hydroxid-Spuren zum entsprechenden Oxadiborol.^[82]

2.2.2 Benzannelierte C_nB₂- und C_nB₄-Heterocyclen

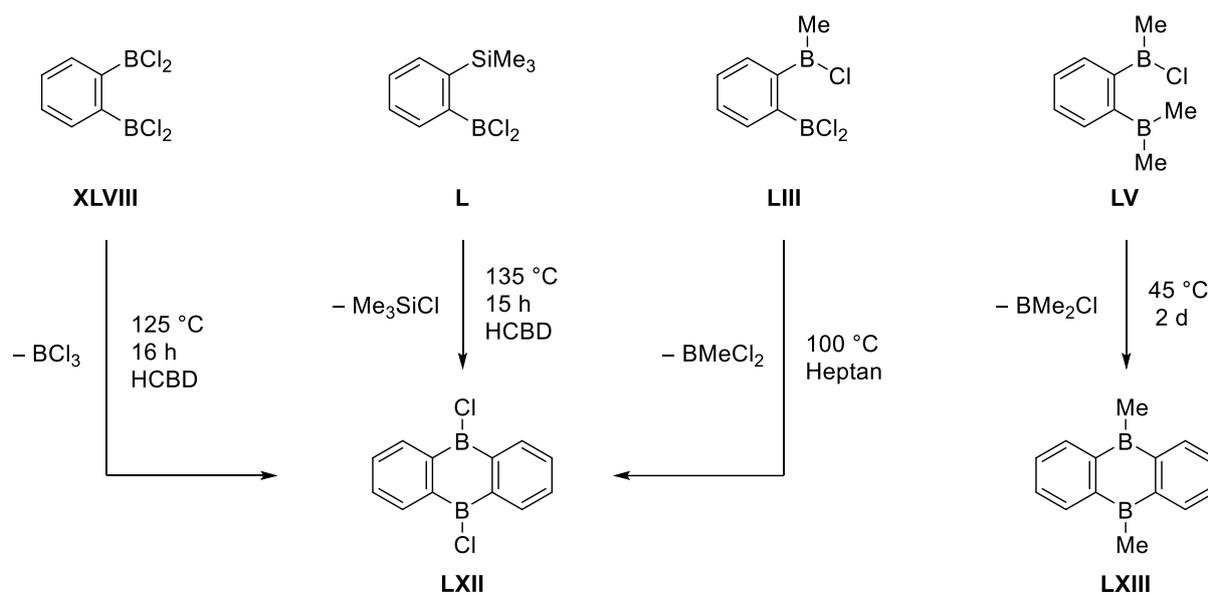
Das 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**XLVIII**) besitzt zwei räumlich nahe Reaktivitätszentren und stellt somit eine zweizählige Verbindung dar, weshalb eine doppelte Transmetallierungsreaktion zur Bildung von benzannelierte C₅B₂- und C₃B₂-Heterocyclen möglich ist. So konnten 1990 das siebengliedrige Diborepinderivat **LX** und das fünfgliedrige Diborafulven Analogon **LXI** von der Gruppe um SIEBERT durch Umsetzung mit Distannanen dargestellt werden (Schema 19).^[95, 96]



Schema 19: Doppelte Zinn/Bor-Austauschreaktion von **XLVIII** zu **LX** und **LXI**.^[95, 96]

Darüber hinaus gelang die Komplexierung von Fe(CO)₃ in **LXI**, wobei angenommen wird, dass das Eisenzentrum eine η^6 -Koordination mit dem fünfgliedrigen Ringsystem und der exocyclischen C–C-Doppelbindung eingeht.^[96]

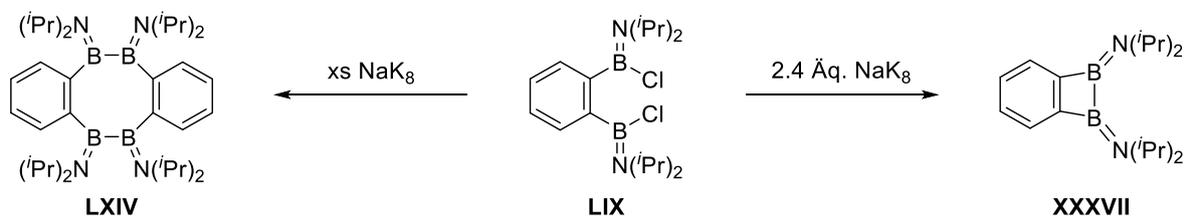
Eine weitere Form der Reaktivität von **XLVIII** und dessen einfachen Derivaten ist die Dimerisierung unter Einfluss von Wärme. Die Gruppe um KAUFMANN berichtet, dass die Thermolyse des *o*-phenylenverbrückten Diborans **XLVIII** und dessen Startmaterial **L** in Hexachlorbutadien (HCBd) zu einer vollständigen Dimerisierung zum entsprechenden 9,10-Dichlor-9,10-dihydro-9,10-diboraanthracen (**LXII**) unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan bzw. Chlorboranen führt (Schema 20).^[92]



Schema 20: Thermolyse zum chlorierten Diboraanthracen **LXII** (HCBD = Hexachlorbutadien) und wärmeinduzierte Dimerisierung von **LV** zu **LXIII**.^[88, 92]

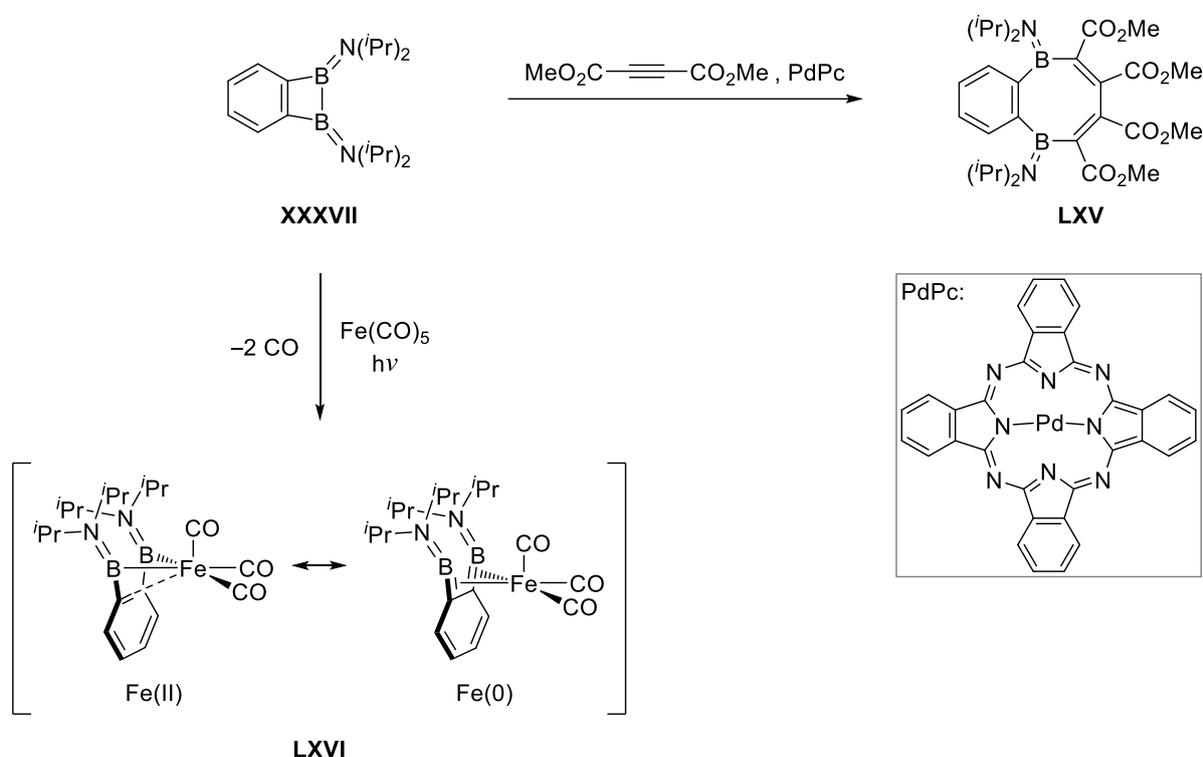
Dabei zeigte sich, dass **XLVIII** sich bei 125 °C innerhalb von 16 h vollständig zu **LXII** umlagert. Das einfach borylierte System **L** benötigt etwas höhere Temperaturen für die Dimerisierung.^[92] Auch die Gruppe um EISCH berichtete, dass die Thermolyse des einfach methylierten Derivats **LIII** schrittweise zur Bildung des Dichlordihydrodiboraanthracens **LXII** führt.^[88] Des Weiteren wird bei nur 45 °C von einer Dimerisierung des dreifach methylierten Derivats **LV** zum methylierten Diboraanthracen **LXIII** berichtet (Schema 20).^[92]

Die in *Kapitel 1.2.2.1* erwähnte Amino-stabilisierte Verbindung **LIX** konnte darüber hinaus unter Ausschluss von Luft und Wasser durch die reduktive Homokupplung mit einem Überschuss (xs) einer Natrium/Kalium-Legierung das entsprechenden Dibenzo-1,2,5,6-tetraborocin **LXIV** dargestellt werden (Schema 21).^[82]



Schema 21: Synthese des Dibenzo-1,2,5,6-tetraborocins **LXIV** und des *o*-phenylenverbrückten 1,2-Dihydro-1,2-Diborets **XXXVII**.^[82]

Die Konzentration des Reduktionsmittels ist hierbei entscheidend, da mit 2.4 Äquivalenten von NaK_8 eine B–B-Bindung geknüpft wird und so das bereits in *Kapitel I.1.4* erwähnte gespannte 1,2-Dihydro-1,2-Diboret **XXXVII** mit einer starren *ortho*-Phenylenbrücke dargestellt werden konnte.^[82] Versuche, eine thermische Valenzisomerisierung des Dihydrodiborets **XXXVII** mithilfe von Cyclophilen wie Aceton, Benzophenon oder Azodicarbonsäurediethylester zu erhalten und so intermediär Diborachinodimethane zu erzeugen, bzw. die entsprechenden Cyclo-Addukte abzufangen, waren nicht erfolgreich. Stattdessen gelang der Gruppe, in Gegenwart des Katalysators (Phthalocyaninato)palladium (PdPc), die selektive Spaltung der Bor–Bor-Bindung durch eine [2+2]-Cycloaddition mit dem elektronenarmen Acetylendicarbonsäuredimethylester. Dies führte zur Bildung des benzanellierten achtgliedrigen 1,4-Diborocins **LXV** (Schema 22).^[82]



Schema 22: Spaltung der B–B-Bindung und Bildung von **LXV** mit achtgliedrigem 1,4-Diborocin^[82] sowie Synthese des Eisenkomplexes **LXVI** mit Fe(II)-Diboryl und Fe(0)-Diborabutadien Grenzstrukturen.^[97]

Die Gruppe um LINDELY berichtete von einer weiteren Reaktivität des 1,2-Dihydro-1,2-diborets **XXXVII** gegenüber Eisen.^[97] Für die Synthese eines Fe(II)-Diborylkomplexes nutzten sie die chelatisierenden Eigenschaften des gespannten Systems und bestrahlten **XXXVII** zusammen mit Eisenpentacarbonyl mit einer Quecksilberlampe (Schema 22).^[97] Dies führte innerhalb von einer Stunde zu einer Bor–Bor-Bindungsspaltung mit anschließender Bildung

eines Eisen(II)tricarbonyl-Komplexes **LXVI**, der signifikante Beiträge einer Eisen(0)-1,4-Diborabutadienresonanzstruktur besitzt.^[97] Ein solcher Koordinationsmodus konnte bereits 2012 von BRAUNSCHWEIG und Mitarbeitern bei einem vergleichbaren Komplex **LXVII** beobachtet werden (Abbildung 10).^[98]

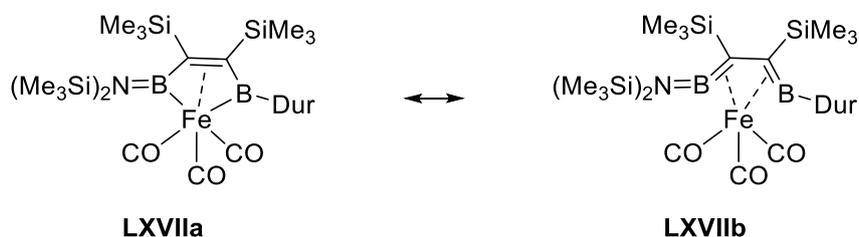
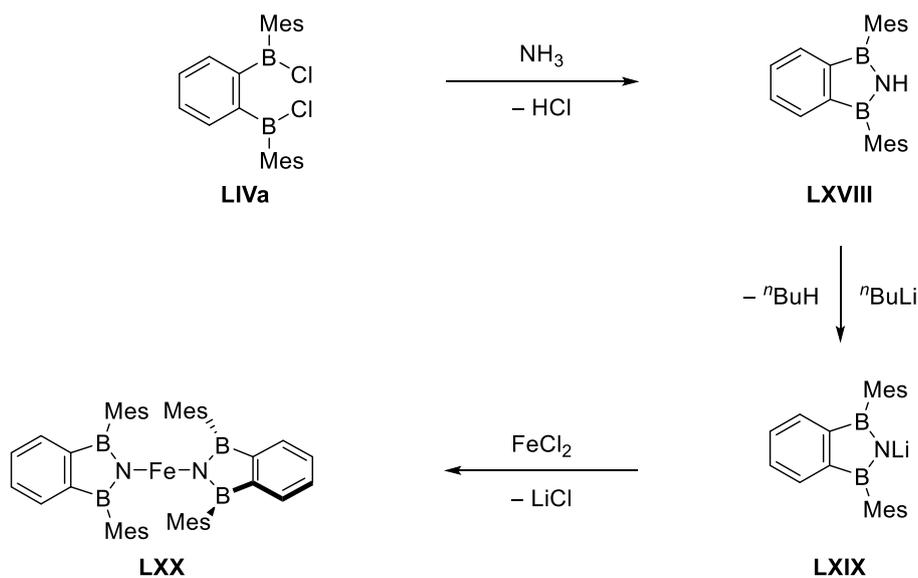


Abbildung 10: Grenzstrukturen von **LXVII** als Eisen-*cis*-Diboryl-Komplex (**LXVIIa**) bzw. Eisen-1,4-Diborabutadien-komplex (**LXVIIb**).^[98]

2.2.3 Benzannelierte C_nB_2E -Heterocyclus (E = N, P, O, Cl)

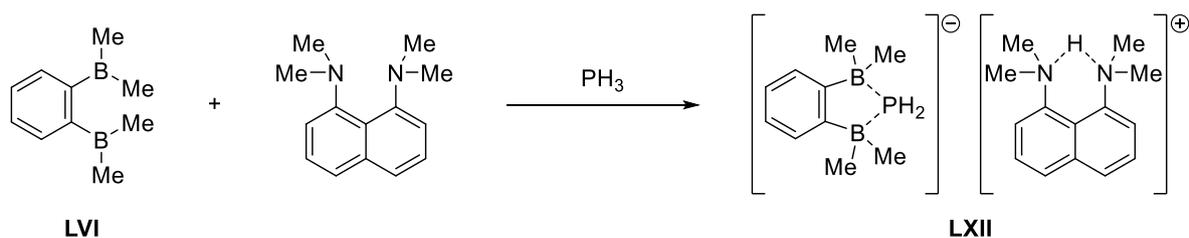
Eine Folgechemie von **XLVIII** und seinen einfachen Derivaten ist die Darstellung von fünfgliedrigen C_2B_2E -Heterocyclus. Die Gruppe um LINDLEY konnte die zweifach Mesityl-substituierte Verbindung **LIVa** mithilfe von Ammoniak zu einem C_2B_2N -Heterocyclus umsetzen (Schema 23).^[89]



Schema 23: Synthese von C_2B_2N -Heterocyclen ausgehend von **LIVa**.^[89]

Zuerst wurde das Diborylamin **LXVIII** gebildet, welches anschließend mit $n\text{BuLi}$ zum Lithium Diborylamid **LXIX** umgesetzt wurde. Ausgehend von der lithiierten Verbindung **LXIX** gelang die weitere Komplexierung eines Übergangsmetalls in Form eines Eisendiborylamidkomplexes **LXX**.^[89]

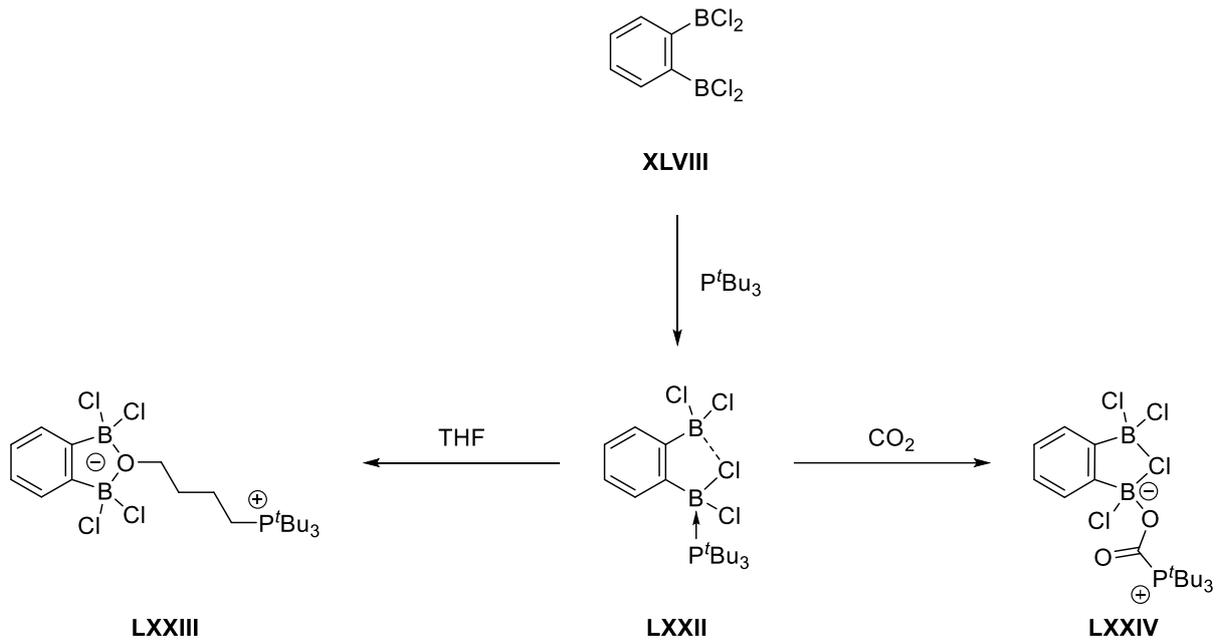
Auch die Synthese von frustrierten Lewis-Paaren (FLPs) aus einfachen **XLVIII** Derivaten ist möglich, hier am Beispiel von **LXII** durch Komplexierung von Phosphan (Schema 24).^[93]



Schema 24: Darstellung des FLPs **LXII** ausgehend von **LVI**.^[93]

Wichtig ist bei dieser Umsetzung, dass 1,8-Bis(Dimethylamino)naphthalin an der Reaktion beteiligt ist, welches aufgrund der Eigenschaft Hydridionen zu binden als „Hydrid Sponge“ bezeichnet wird. Ein weiteres FLP ist so ebenfalls durch die analoge Umsetzung von **LVI** mit dem „Hydrid Sponge“ in Gegenwart von AsH_3 möglich.^[93]

Wie bereits in *Kapitel I.1.* beschrieben, führt die Addition von Lewis-Basen zu Boranen zu einer intermolekularen Adduktbildung und damit zur elektronischen Absättigung am Boratom. Eine solche Adduktbildung an das *o*-phenylenverbrückte Tetrachlordiboran **XLVIII** konnte erstmals 2012 von STEPHAN und Mitarbeitern mithilfe eines sterisch anspruchsvollen Phosphans dargestellt und auf dessen Reaktivität untersucht werden (Schema 25).



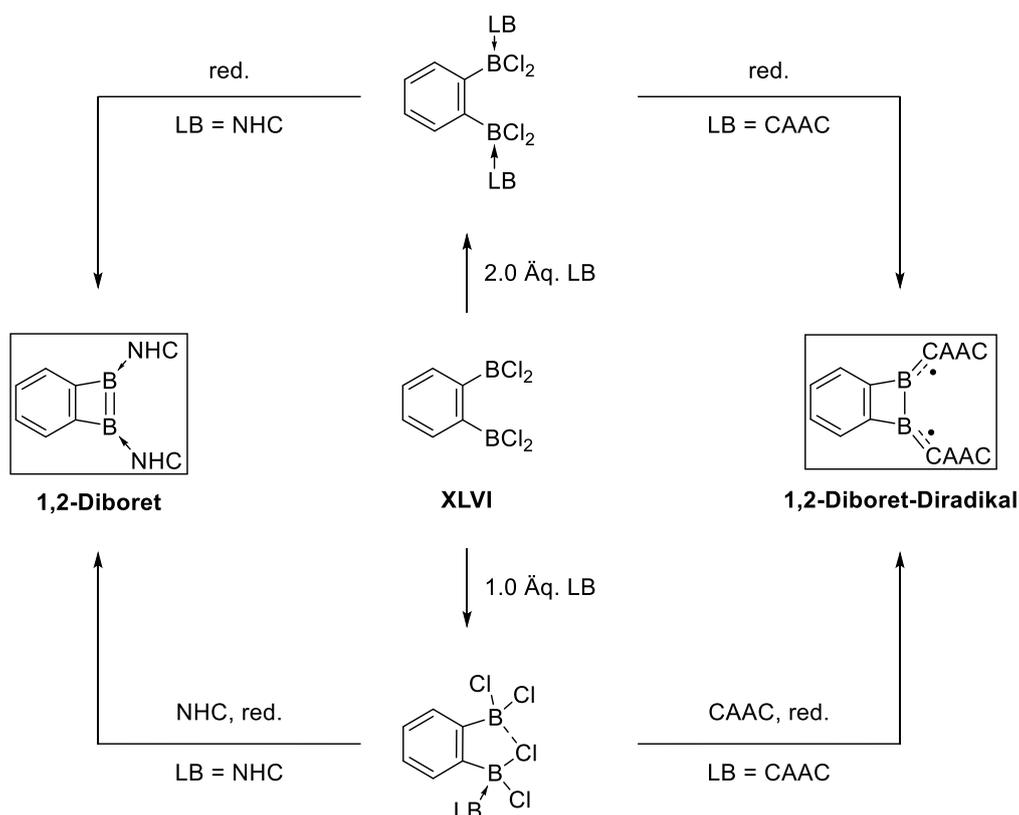
Schema 25: Synthese des Phosphan Addukts **LXXII** und anschließende Darstellung des frustrierten Lewis-Paars **LXXIII** und Aktivierung von CO_2 ausgehend von **LXXII**.^[99]

Der verbrückende Charakter des Chlorids in **LXXII** wurde in der Veröffentlichung nicht erwähnt, kann aber durch die NMR-Spektroskopie abgeleitet werden. Im Gegensatz zum Startmaterial **XLVIII** ($\delta(^{11}\text{B}) = 56.7 \text{ ppm}$) zeigt das Phosphan-Addukt **LXXII** im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei 12.9 ppm und 28.5 ppm.^[99] Dieser ^{11}B -NMR-Signalsatz weist darauf hin, dass **LXXII** ebenfalls ein verbrückendes Chloratom besitzt, da ansonsten ein ^{11}B -NMR-Signal für eine unkoordinierte BCl_2 -Gruppe bei ca. 57 ppm ähnlich wie beim Startmaterial zu erwarten ist. Die Autoren zeigten die Fähigkeit des unsymmetrischen Addukts **LXXII** THF zu aktivieren, um das reaktive zwitterionische FLP **LXXIII** zu erhalten.^[99] Zusätzlich berichtete die Gruppe von der Aktivierung von Kohlenstoffdioxid in Form einer Insertion in die Bor-Phosphor-Bindung zur Darstellung der chlorverbrückten Verbindung **LXXIV**.^[99]

II. Motivation

Da es sich bei 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**XLVIII**) um eine vielfältig funktionalisierbare Verbindung handelt, die vor fast 40 Jahren erstmals dargestellt,^[86] jedoch bis heute erstaunlich wenig untersucht wurde, soll die Bandbreite der Reaktivitäten von **XLVIII** erweitert werden. Dafür bieten sich besonders Transmetallierungsreaktionen für die weitere Funktionalisierung an den chelatisierenden Borzentren an, um bei sehr milden Bedingungen einen einfachen Zugang zu hochreaktiven Verbindungen mit räumlich nahen Borzentren erhalten zu können.

Der Hauptfokus der Arbeit besteht darin ausgehend von **XLVIII**, durch reduktive Hetero-Wurtz-Kupplung weitere hochreaktive gespannte 1,2-Diboretderivate darzustellen (Schema 26).



Schema 26: Synthese neuartiger Lewis-Basen-Addukte von **XLVIII** mit anschließender Reduktion zu 1,2-Diboretderivaten (red. = Reduktion, LB = Lewis-Base, NHC = *N*-heterocyclisches Carben, CAAC = cyclisches Alkyl(amino)carben).

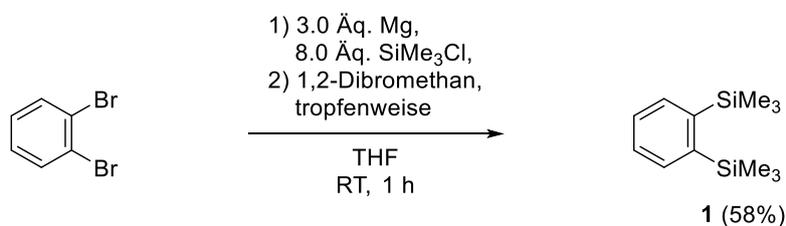
Das Vierringsystem soll entweder durch die direkte Reduktion eines zweifach Lewis-Basen-stabilisierten Addukts erfolgen oder durch Reduktion eines einfach stabilisierten Addukts in Gegenwart eines weiteren Äquivalents der Lewis-Base. Neben CAAC-Addukten sollen

ebenfalls die entsprechenden NHC-Addukte dargestellt und reduziert werden, um so einen Zugang zu einem 1,2-Diboret in erzwungener *cis*-Konformation mit geschlossener Schale zu bieten.

III. Diskussion der Ergebnisse

1. Darstellung von 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (3)

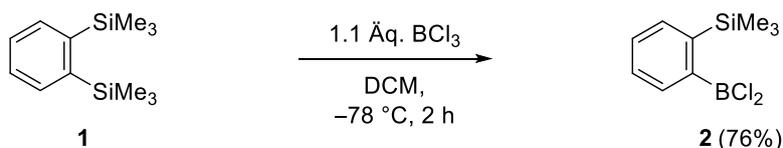
Für die Zielsetzung dieser Arbeit sollte zunächst die Synthese von 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**XLVIII** = **3**) in gängiger Schlenktechnik nachvollzogen werden, wie sie von KAUFMANN beschrieben wurde.^[86] Aufgrund der Giftigkeit von Stannanverbindungen und den von EISCH gezeigten Komplikationen in der Syntheseroute des Zinn/Bor-Austauschs,^[88] wurde der Silicium/Bor-Austausch als Darstellungsweg gewählt. Zunächst wurde dafür 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol (**1**) in einer Grignard-artigen Reaktion dargestellt (Schema 27).^[100]



Schema 27: Synthese von 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol (**1**).^[100]

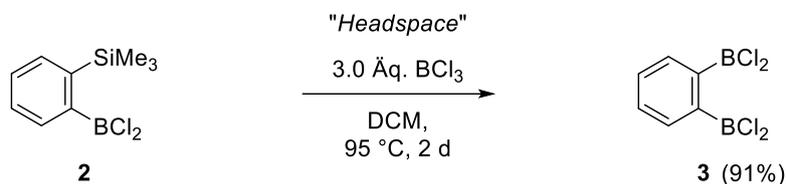
Die Besonderheit dieser, von WAGNER und Mitarbeitern etablierten, Syntheseroute liegt an der kontinuierlichen Aktivierung des Magnesiums, was durch die tropfenweise Addition von 1,2-Dibrommethan gewährleistet wird.^[100] Dadurch konnte auch bei höheren Gramm-Maßstäben eine Ausbeute von 58% für die farblose Flüssigkeit **1** erreicht werden.

Die anschließende zweistufige Synthesevorschrift von KAUFMANN^[86] gelang im ersten Schritt durch die Umsetzung von **1** mit Bortrichlorid in Dichlormethan (DCM) bei tiefen Temperaturen, wodurch die erste Trimethylsilylgruppe durch eine BCl₂-Einheit substituiert wurde und (2-Dichlorborylphenyl)trimethylsilan (**2**) in einer Ausbeute von 76% erhalten wurde (Schema 28).



Schema 28: Synthese von (2-Dichlorborylphenyl)trimethylsilan (**2**).^[86]

Während der erste Silicium/Bor-Austausch bei milden Bedingungen abläuft, wurden für die Substitution der zweiten SiMe₃-Gruppe hohe Temperaturen benötigt. Im zweiten Schritt wurde **2** mit BCl₃ in DCM für zwei Tage auf 95 °C erhitzt, wobei die Synthese in einem Dickwandschlenkkolben mit Teflonschraubverschluss durchgeführt wurde (Schema 29).



Schema 29: Darstellung von 1,2-Bis(dichloroboryl)benzol (**3**) mit „Headspace“.

Durch fraktionierende Destillation konnte 1,2-Bis(dichloroboryl)benzol (**3**) als farblose Substanz in einer Ausbeute von 91% im 20 g Maßstab erfolgreich isoliert werden. Für die Synthese des *ortho*-phenylenverbrückten Diborans **3** aus **2** ist entscheidend, dass nach Zusammenführen der Reaktanden und des Lösungsmittels die Schutzgasatmosphäre entfernt wird. Dieser so genannte „Headspace“ lässt sich durch das Einfrieren aller Komponenten und anschließendem Anlegen eines Vakuums realisieren.

Wird die Synthese bei 95 °C unter Argonatmosphäre durchgeführt, konnte nicht die Bildung von **3**, sondern lediglich die langsame Bildung von 9,10-Dichlor-9,10-dihydro-9,10-dibooanthracen (**LXII**, Schema 20) beobachtet werden. Diese Umlagerung von **3** zum Dimer **LXII** ist bereits literaturbekannt und wurde von KAUFMANN mittels Thermolyse bei 135 °C in Hexachlorbutadien dargestellt, wie in *Kapitel I.2.2.2* bereits beschrieben.^[92, 101] Weitere eigene Untersuchungen zeigten, dass in Argonatmosphäre bereits bei 60 °C eine schrittweise Umlagerung von **3** zu **LXII** stattfindet. Aufgrund dieser thermolytischen Umlagerung zu **LXII** wurde in den folgenden Reaktivitätsstudien von **3** auf die Anwendung erhöhter Temperaturen bei Schutzgasatmosphäre verzichtet.

Die Verbindung **3** zeigt im ¹¹B-NMR-Spektrum eine Resonanz bei 56.7 ppm und stimmt damit mit den Literaturdaten ($\delta(^{11}\text{B}) = 56.4$ ppm) überein.^[86] Die Literatursynthese von KAUFMANN konnte somit reproduziert, die Ausbeute verbessert und die Charakterisierung um ein ¹³C{H}-NMR-Spektrum erweitert werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **3** können neben den zu erwartenden beiden Multipletts bei einer chemischen Verschiebung in C₆D₆ von 7.39 und 6.99 ppm von **3** auch die Signale des *meta*-substituierten 1,3-Bis(dichloroboryl)benzols (**4**) bei deutlich tieferem Feld (Singulett (1H) bei

8.77 ppm, Dublett (2H) bei 7.95 ppm und Triplet (1H) bei 7.45 ppm) beobachtet werden (Abbildung 11).

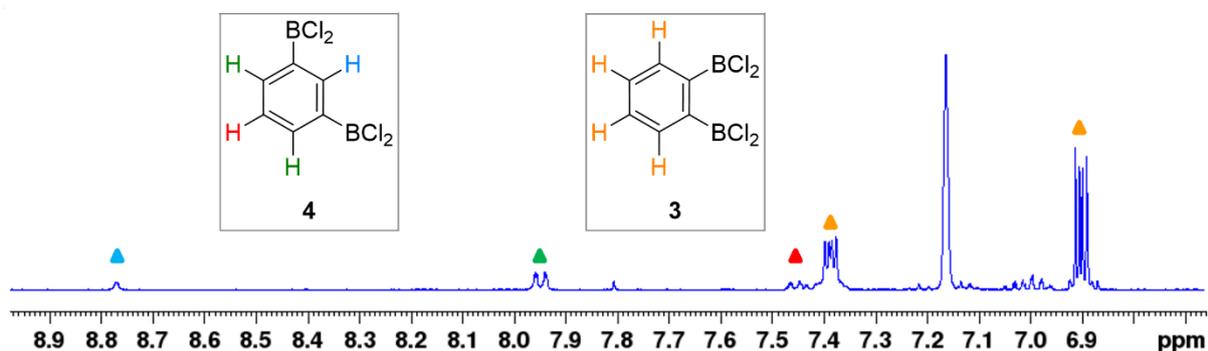
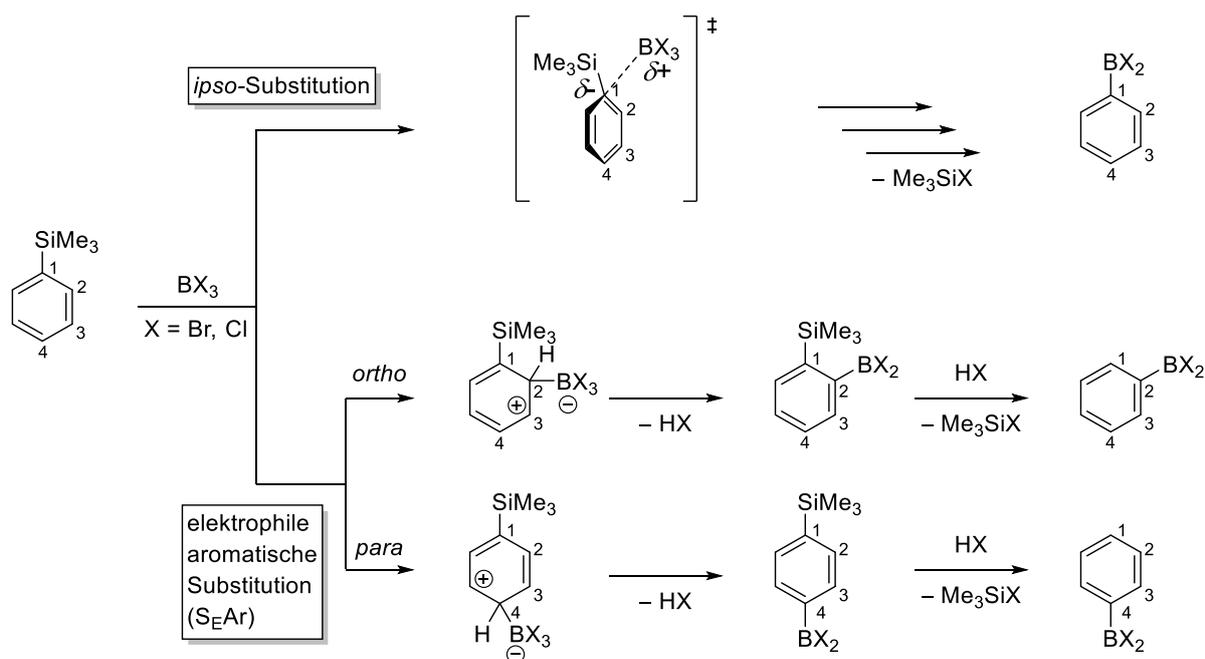


Abbildung 11: Signalsatz des 1,3-Isomers **4** (blau und grün) neben 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**3**) (orange) in C_6D_6 vorliegend.

Ein Indiz für die Bildung des 1,3-Isomers **4** könnte im Mechanismus der Kondensationsreaktion selbst liegen. Zwar ist die experimentelle Verwendung von Silicium/Bor-Austauschreaktionen schon seit Jahrzehnten etabliert, jedoch ist der tatsächliche Reaktionsmechanismus noch nicht vollständig aufgeklärt.^[102, 103] Mittels quantenchemischer Berechnungen wurden in einer aktuellen Studie der Gruppe um ZHAO mögliche Mechanismen des Silicium/Bor-Austauschs untersucht. Zwei plausible Reaktionswege wurden am Beispiel der Umsetzung von Phenyltrimethylsilan und BX_3 ($X = \text{Halogen}$) postuliert (Schema 30).^[104]

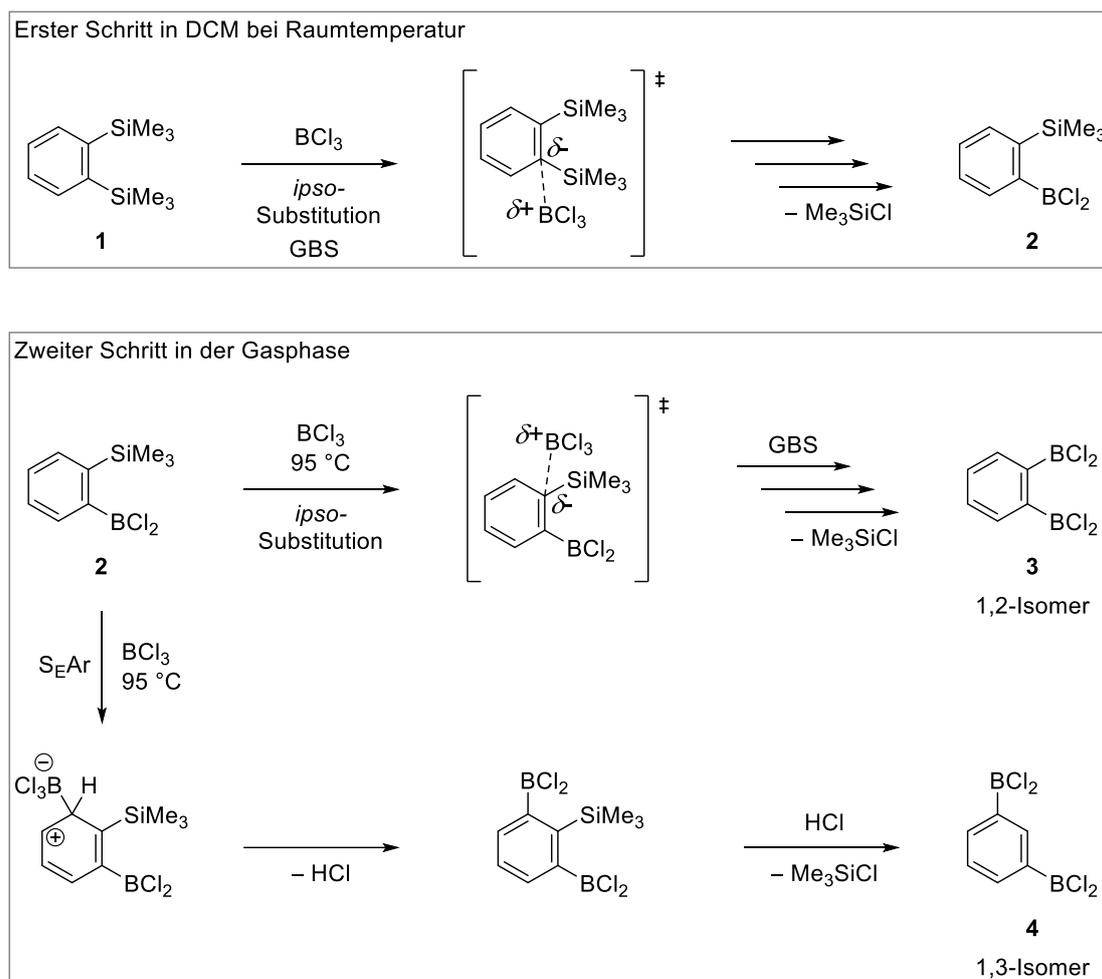


Schema 30: Zwei mögliche postulierte Reaktionswege für die Silicium/Bor-Austauschreaktion.^[104]

Der erste Reaktionsweg soll hierbei über die direkte *ipso*-Substitution ablaufen, bei welcher die Wechselwirkung zwischen der nukleophilen C–Si-Bindung und der elektrophilen B–X-Bindung die Triebkraft sein und auch die Regioselektivität bestimmen sollte. Als alternativer plausibler Reaktionspfad wurde eine elektrophile aromatische Substitution (S_{EAr}) vermutet, da die Silylgruppe einen positiven induktiven Effekt aufweist und so die *ortho*- und die *para*-Positionen des Benzolrings aktiviert. Beide postulierten Reaktionswege führen nach dem Desilylierungsschritt zum selben Produkt, da nur eine funktionelle Gruppe vorhanden ist.^[104]

Bei ihren quantenchemischen Rechnungen von Phenyl(trimethyl)silan mit BBr_3 fand die Gruppe heraus, dass die drei elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen, zum *ortho*-, *meta*- oder *para*-Produkt, endergonisch sind und über einen konzentrischen Mechanismus ablaufen. Die S_{EAr} läuft demnach nicht spontan ab, sondern benötigt sowohl in der Gasphase als auch in Lösung eine hohe Energiezufuhr. Zudem konnte bei der *ipso*-Substitution in der Gasphase gezeigt werden, dass die Eliminierung von $SiMe_3Br$ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (GBS) ist, während im Lösungsmittel (DCM) der initiale *ipso*-Angriff der GBS ist.^[104] Vergleichende Reaktionsverläufe mit BCl_3 statt BBr_3 wurden hier quantenchemisch nicht berechnet.

Werden diese Erkenntnisse der Gruppe um ZHAO nun hypothetisch auf die in zwei Schritten durchgeführte zweifache Silicium/Bor-Austauschreaktion von 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol **1** zu 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**3**) angewendet, so lässt sich vermuten, dass das Nebenprodukt **4** erst bei der zweiten Austauschreaktion gebildet wird (Schema 31).



Schema 31: Postulierte Formierung des 1,3-Isomers **4** als Nebenprodukt über die S_{EAr} in *ortho*-Position angelehnt an quantenchemischen Rechnungen der Gruppe um ZHAO.

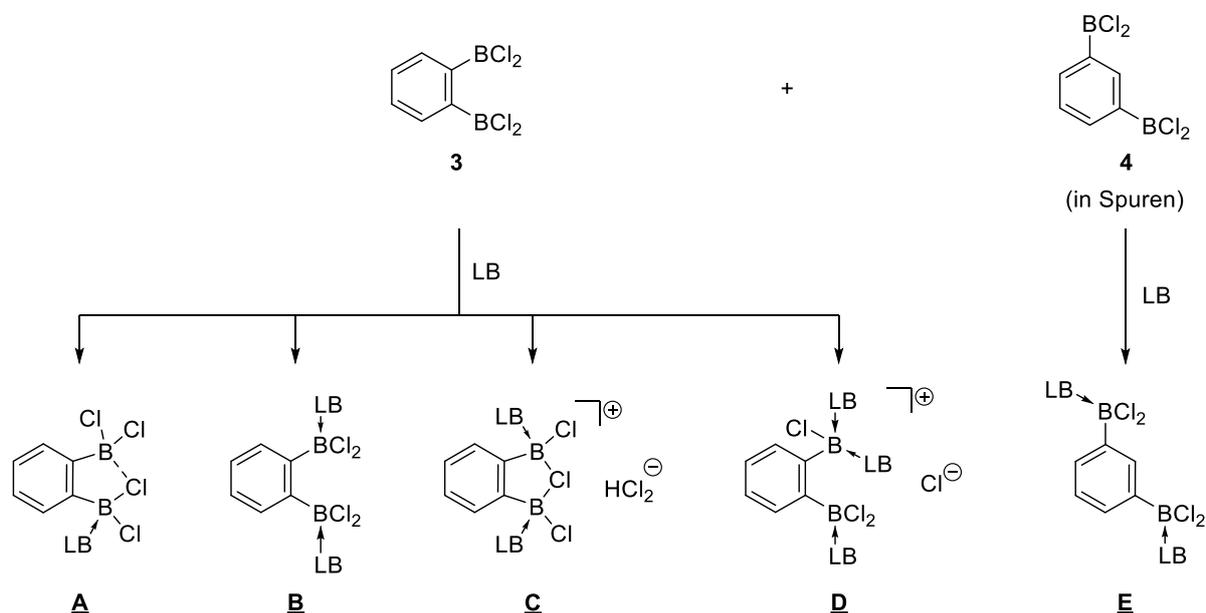
Da der erste Austausch unter milden Bedingungen in DCM stattfindet, ist der *ipso*-Angriff selbst der GBS und es wird keine Nebenreaktion beobachtet. Im zweiten Schritt wurde die Reaktion jedoch bei 95 °C durchgeführt und somit befinden sich alle Reaktanden in der Gasphase. Dies erhöht die Aktivierungsbarriere der Eliminierung von Me_3SiCl in der zweiten Austauschreaktion und macht diese zum GBS. Zwar ist die *ipso*-Substitution zum 1,2-Produkt noch immer favorisiert, jedoch scheint die erhöhte Temperatur zusätzlich die elektrophile aromatische Substitution (S_{EAr}) zu ermöglichen, weshalb der Austausch in *ortho*- oder *para*-Position zur Silylgruppe erfolgen und so das 1,3-Produkt **4** in geringen Mengen gebildet wird (hier in *ortho*-Position dargestellt).

Durch erneute Destillation von **3** konnte das entstandene 1,3-Isomer **4** auf einen Anteil von unter 3% reduziert werden. Daher ist davon auszugehen, dass in allen mit **3** durchgeführten Reaktionen geringe Spuren des 1,3-Isomers **4** präsent sind.

2. Reaktivität von 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**3**) gegenüber verschiedenen Lewis-Basen

Da die Lagerung von 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**3**) durch die Tendenz zur Umlagerung zum korrespondierenden 1,3-Isomer **4** erschwert ist, wurde die Stabilisierung der reaktiven Borzentren durch Donor-Substituenten in Betracht gezogen. Besonders Singulett-Carbene, wie NHCs und CAACs, eignen sich bekanntermaßen für ihre Stabilisierung von Borzentren.^[26, 105-107] Zudem eröffnen derartige Boran-Addukte Zugang zu weiterer Folgechemie wie beispielsweise Reduktionen zu Diborenen oder Borylradikalen.^[30, 108] Auch Donor-Liganden der dritten Hauptgruppe wie Trimethylphosphan bieten eine gute Stabilisierung des Systems.^[109]

Das 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**3**) sollte im Folgenden entweder einfach oder zweifach von Lewis-Basen (LB) wie Phosphanen, NHCs oder CAACs stabilisiert werden und so entweder zur Darstellung eines einfach stabilisierten Boran-Addukts mit Strukturmotiv **A** führen oder die Bildung eines zweifach in *ortho*-Position stabilisierten Addukts **B** ermöglichen (Schema 32).



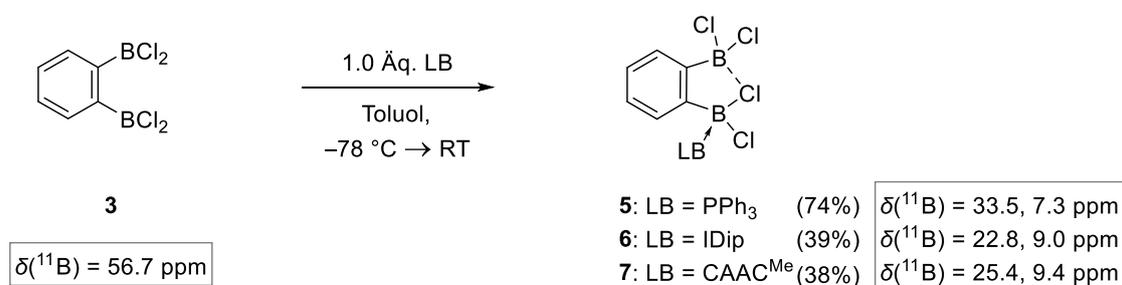
Schema 32: Allgemeine Darstellung der gewünschten Struktur motive **A** bzw. **B**, sowie der Struktur motive **C-E** durch Umsetzung von **3**, welches Spuren von **4** enthält, mit verschiedenen Lewis-Basen (LB).

Jedoch können je nach Wahl der Reaktionsbedingungen und der Aufarbeitung neben **A** und **B** drei weitere Struktur motive **C-E** realisiert werden. Hierbei muss darauf hingewiesen werden, dass das Struktur motiv **E** lediglich aus der Reaktion von Lewis-Basen mit der Verunreinigung

4 entstehen kann, welche nicht vollständig von **3** abgetrennt werden kann. Im Folgenden werden der Einfluss der Stöchiometrie, der Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen für die erhaltenen Struktur motive genauer erörtert.

2.1. Strukturmotiv A

Das Strukturmotiv A wurde durch die äquimolare Umsetzung von **3** mit Triphenylphosphan oder einem sterisch anspruchsvollen Carben wie IDip oder CAAC^{Me} erhalten. Dafür wurden die Lewis-Basen jeweils in Toluol gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam zu einer Lösung von **3** in Toluol gegeben (Schema 33).



Schema 33: Darstellung der einfachen LB-Addukte **5**, **6** und **7** mit ^{11}B -NMR-Signalen durch Umsetzung von **3** mit Lewis-Basen.

Dabei wurde die sofortige Bildung eines Niederschlags beobachtet, welcher nach Erwärmen auf Raumtemperatur über Filtration als farbloser Feststoff isoliert werden konnte. Die Ausbeuten der Verbindungen mit Strukturmotiv A sind sehr gut (**5**: 74%) bis moderat (**6**: 39% bzw. **7**: 38%). Die Umsetzung von **3** mit zwei oder mehr Äquivalenten von PPh₃ führt ausschließlich zur Bildung von **5**.

Aufgrund der geringen Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln konnten die Verbindungen **5-7** nur in chlorierten Lösungsmitteln charakterisiert werden. In den ^{11}B -NMR-Spektren von **5-7** in CD₂Cl₂ werden jeweils zwei Resonanzen beobachtet, welche im Vergleich zum Signal von **3** ($\delta(^{11}\text{B}) = 56.7\text{ ppm}$) in ein höheres Feld verschoben sind.

Für das Phosphan-Addukt **5** wird eine im Vergleich zu **3** hochfeldverschobene ^{11}B -NMR-Resonanz bei 33.5 ppm detektiert, die auf eine partielle sp³-Hybridisierung durch eine Chlorverbrückung hinweist. Das zweite Signal bei 7.3 ppm deutet auf ein vierfach koordiniertes Borzentrum hin. Diese ^{11}B -NMR-Verschiebungen sind vergleichbar mit denen vom einfachen

Phosphan-Addukt **LXXII** von STEPHAN ($\delta(^{11}\text{B}) = 22.3$ und 12.9 ppm, *Kapitel I.2.2.3*, Schema 25)^[99] und sprechen für ein einfach Triphenylphosphan-stabilisiertes, chlorverbrücktes Boran-Addukt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **5** wird ein breites Signal bei -0.5 ppm detektiert. Im ^1H -NMR-Spektrum von **5** spalten die *CH*-Gruppen des Benzorückgrat in vier statt in zwei unterschiedliche Resonanzen auf. Dies spricht ebenfalls für die unsymmetrische Natur des Addukts.

Für die Carben-Addukte **6** und **7** konnten vergleichbare ^{11}B -NMR-Resonanzen zu **5** beobachtet werden (**6**: $\delta(^{11}\text{B}) = 22.8$ ppm und 9.0 ppm, **7**: $\delta(^{11}\text{B}) = 25.4$ und 9.4 ppm), jedoch sind die Signale der partiell sp^3 -hybridisierten Boratome durch die bessere elektronische Stabilisierung Carbene noch etwas mehr hochfeldverschoben. Demnach sollte eine relativ starke Bindung zum verbrückenden Chloratom vom nicht von Lewis-Basen stabilisierten Borzentrum vorhanden sein, so dass es bei beiden Borzentren zu einer stärkeren Abschirmung kommt. Diese ^{11}B -NMR-Resonanzen liegen im Bereich der spektroskopischen Daten der literaturbekannten chlorverbrückten CAAC^{Me}-stabilisierten Diborylalken-Addukte **XVIIa** ($\delta(^{11}\text{B}) = 31.0$ und 2.3 ppm) und **XVIIb** ($\delta(^{11}\text{B}) = 29.6$ und 2.6 ppm) von BRAUNSCHWEIG (Schema 4).^[49]

Im Vergleich zum Triphenylphosphan-Addukt **5** lassen sich die IDip- und CAAC^{Me}-stabilisierten Mono-Addukte **6** und **7** nur in moderaten Ausbeuten isolieren und charakterisieren. Auch die erhöhte Zugabe der entsprechenden Lewis-Base führt nicht zu höheren Ausbeuten von **6** bzw. **7**. Auf mögliche Nebenprodukte wird in *Kapitel III.2.4* detaillierter eingegangen. Die ^1H -NMR-Spektren der einfachen Addukte **6** und **7** zeigen das gleiche unsymmetrische Aufspaltungsmuster des zentralen Benzolrings wie bei **5**.

Für das IDip-Addukt **6** kann zusätzlich das charakteristische Singulettsignal der Rückgratprotonen bei 7.22 ppm beobachtet werden. Die Septettaufspaltung der Isopropylsubstituenten im IDip-Addukt **6** weisen auf eine gehinderte Rotation der B–C_{Carben}-Bindung bei Raumtemperatur durch sterische Überfrachtung hin. Bei den chlorverbrückten CAAC^{Me}-Addukten **XVII** wurde ein identische Rotationshinderung beobachtet.^[49] Im ^1H -NMR-Spektrum des CAAC^{Me}-Addukt **7** wird hingegen für die beiden Isopropylgruppen nur ein Septett und demnach keine gehinderte Rotation der B–C_{Carben}-Bindung beobachtet

Die endgültige Strukturaufklärung gelang durch langsames Einengen der jeweiligen gesättigten DCM-Lösungen, wodurch geeignete farblose Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse der Molekülstrukturen **5-7** im Festkörper erhalten werden konnten (Abbildung 12).

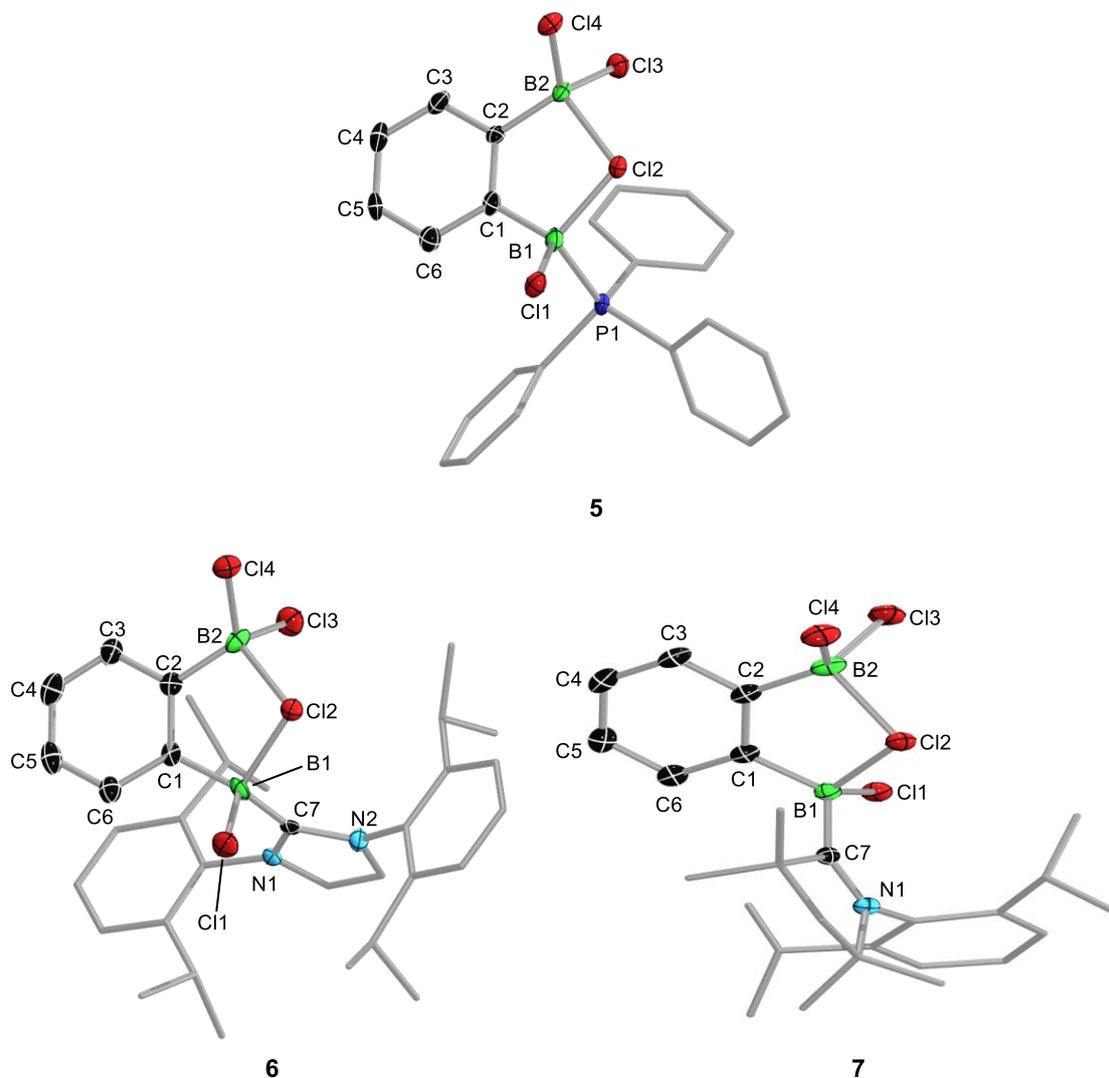


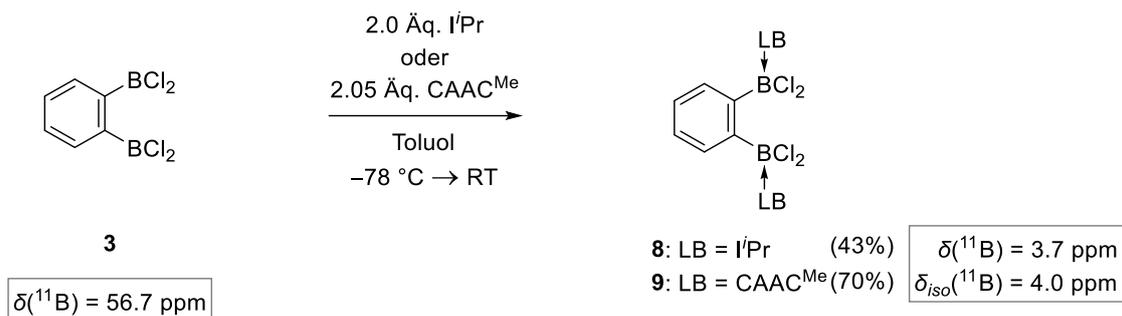
Abbildung 12: Molekülstrukturen der einfachen LB-Addukte **5** (oben), **6** (unten, links) und **7** (unten, rechts) im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome sowie auf die Ellipsoide ausgewählter Kohlenstoffatome der Phenylgruppen, des IDip-Liganden und der CAAC^{Me}-Einheit verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] für **5**: B1–C1 1.589(7), B1–P1 2.004(6), B–Cl(terminal) 1.816(6)–1.834(6), B1–Cl2 1.933(6), B2–Cl2 2.127(6), B2–C2 1.577(8), B1···B2 3.009(8), B1–Cl2–B2 95.2(2); für **6**: B1–C1 1.596(7), B1–C7 1.629(7), B–Cl(terminal) 1.813(5)–1.852(6), B1–Cl2 1.972(7), B2–Cl2 2.067(6), B2–C2 1.577(8), B1···B2 2.943(9), B1–Cl2–B2 93.5(1); für **7**: B1–C1 1.590(3), B1–C7 1.642(3), B–Cl(terminal) 1.829(3)–1.884(3), B1–Cl2 1.983(3), B2–Cl2 2.031(3), B2–C2 1.579(4), B1···B2 2.933(4), B1–Cl2–B2 93.9(1).

Die ermittelten Festkörperstrukturen zeigen einfach stabilisierte Addukte **5-7** mit einem verbrückenden Chloratom Cl2 (Strukturmotiv **A**), welche vergleichbar mit den bereits von

BRAUNSCHWEIG publizierten chlorverbrückten CAAC^{Me}-stabilisierten Alkenen **XVIIa** und **XVIIb** als Rückgrat sind (Kapitel I.1.2, Schema 4).^[49] Die B1–P1-Bindung in **5** liegt mit einer Bindungslänge von 2.004(6) Å für P–B-Einfachbindungen leicht verlängert vor (B–P 1.92 Å).^[22, 110] Die B1–C7-Bindungen liegen mit Bindungslängen von 1.629(7) Å (**6**) und 1.642(3) Å (**7**) im erwarteten Bereich von reinen Donorbindungen.^[107] Die Bindungslängen der Boratome zu den terminalen Chloratomen in **5**, **6** und **7** zeigen eine Spannbreite von B–Cl_{terminal} bei 1.81-1.88 Å. Im Gegensatz dazu liegen die Bindungslängen der Borzentren zum verbrückenden Chloratom Cl2 merklich verlängert vor mit Spannbreiten in den drei Molekülstrukturen für B1–Cl2 von 1.972(7)-1.993(6) Å und B2–Cl2 von 2.031(3)-2.127(6) Å. So wird deutlich, dass das verbrückende Halogenatom im Festkörper in allen drei Molekülen nicht etwa symmetrisch zwischen den zwei Borzentren vorliegt, sondern etwas stärker an das B1-Zentrum gebunden ist, an welches auch die Lewis-Base koordiniert ist. Es liegt keine vollständige 3c2e-Bindung, sondern eher eine dative Bindung vor und unterstreicht die größere Hochfeldverschiebung im ¹¹B-NMR-Spektrum. In allen Festkörperstrukturen nähern sich die B1–Cl2–B2 Winkel einem rechten Winkel an und ähneln damit denen der chlorverbrückten CAAC^{Me}-stabilisierten Diborylalken-Addukten **XVII** (B1–Cl2–B2 93.0-94.1°),^[111] wobei das einfach Phosphan-stabilisierte Addukt **5** mit 95.2° den größten Winkel besitzt. Der Abstand zwischen den beiden Borzentren B1 und B2 (**5**: B1...B2 3.009(8) Å, **6**: B1...B2 2.943(9) Å und **7**: B1...B2 2.933(4) Å) ist durch den gebildeten Fünfring und die dadurch erzeugte Ringspannung deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals Radien der beiden Boratome, welche 3.3 Å beträgt.^[112-114] Die erzwungene räumliche Nähe könnte eine kooperative Reaktivität oder eine B–B-Bindungsknüpfung durch Reduktion ermöglichen (siehe Kapitel III.3.1).

2.2 Strukturmotiv **B**

Die Umsetzung von **3** mit zwei Äquivalenten des NHCs *i*Pr Toluol bei –78 °C und langsamen Aufwärmen auf Raumtemperatur führte zur Bildung des farblosen 1,2-Bis(*i*Pr)-Addukts **8** mit einer Ausbeute von 43% (Schema 34).



Schema 34: Darstellung der zweifachen LB-Addukte **8** bzw. **9** mit ^{11}B -NMR-Signalen durch Umsetzung von **3** mit zwei Äquivalenten der Lewis-Basen.

Das zweifache CAAC^{Me}-Additionsprodukt **9** konnte unter nahezu identischen Reaktionsbedingungen (2.05 Äq. CAAC^{Me}) ebenfalls als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 70% isoliert werden (Schema 34). Verbindungen **8** und **9** entsprechen dem Strukturmotiv **B**, zeigen geringe Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln und neigen in DCM langsam zur Zersetzung. Dennoch gelang die NMR-spektroskopische Charakterisierung des 1,2-Bis(*i*Pr)-Addukt **8** aus Benzol, während die Charakterisierung des zweifachen CAAC^{Me}-Additionsprodukts **9** mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie erfolgte.

8 zeigt ein einzelnes ^{11}B -NMR-Signal bei 3.7 ppm, was auf das Vorhandensein einer symmetrischen Verbindung mit zwei vierfach koordinierten Borzentren hinweist und mit der ^{11}B -NMR-Resonanz von NHC-stabilisierten Dichlorphenylboran-Addukten bei ca. 1 ppm vergleichbar ist.^[107] Sowohl die ^1H -NMR- als auch die $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren weisen ebenfalls auf eine C_2 -symmetrische Struktur hin.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **9** wird eine einzelne Resonanz bei 4.0 ppm detektiert, welche sich mit dem ^{11}B -NMR-Signal von **8** deckt und im typischen Bereich von vierfach koordinierten Borzentren liegt.^[25, 107] Im ^{15}N -NMR-Spektrum von **9** wird nur ein Signal bei -164.1 ppm beobachtet, was darauf hinweist, dass sich nur ein einziges Rotamer bildet. Dies spricht dafür, dass die beiden Borzentren und die beiden Stickstoffatome von Verbindung **9** im Festkörper jeweils eine vergleichbare chemische Umgebung aufweisen. Im Vergleich dazu wird beim zweifach CAAC^{Me}-stabilisierten Bis(dibromboryl)naphthalin **XLV** aufgrund von zwei Resonanzen im ^{15}N -NMR-Spektrum bei -133.1 und -166.3 ppm davon ausgegangen, dass in **XLV** zwei Atropisomere vorliegen, welche durch eingeschränkte Rotation um die $\text{B}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Bindung unterschiedliche Ausrichtungen der CAAC^{Me}-Liganden annehmen.^[85] Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **9** konnten aufgrund der starken Verbreiterung der Signale nicht ausgewertet werden.

Neben der NMR-Spektroskopie konnte Verbindung **8** durch hochauflösende Massenspektrometrie und Einkristallröntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert werden. Durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung konnten geeignete farblose Einkristalle der Verbindung **8** gewonnen werden, während von **9** durch Abdampfen des Lösungsmittels eines Reduktionsexperiments in Diethylether (siehe *Kapitel III.3.2*) geeignete Einkristalle erhalten werden konnten (Abbildung 13).

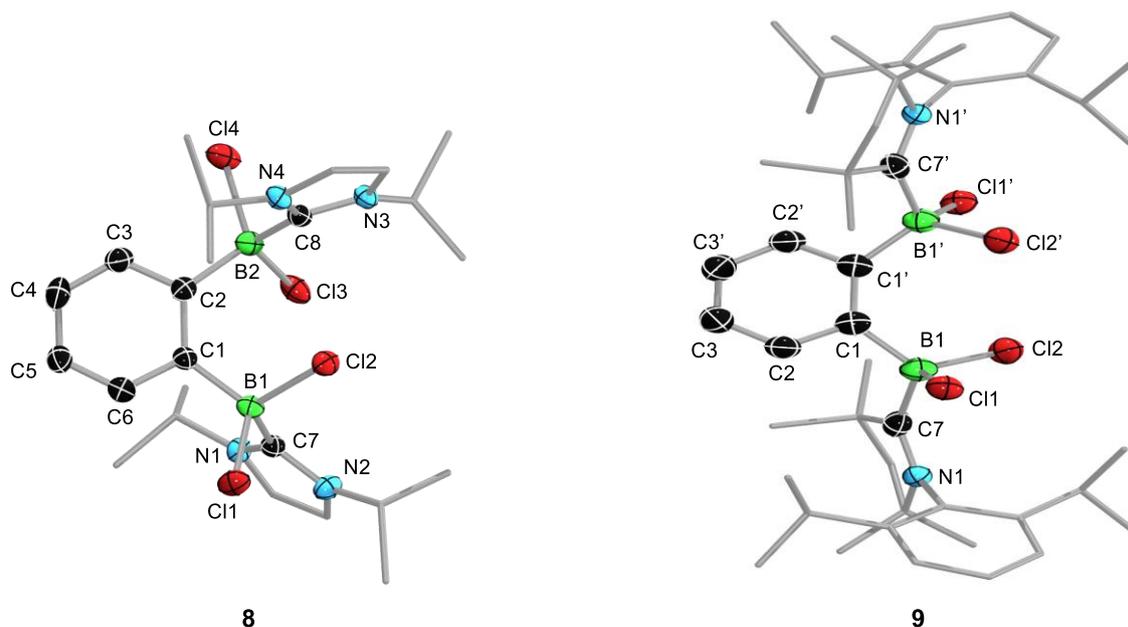


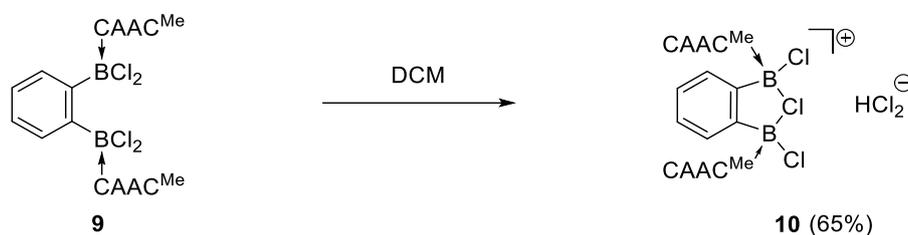
Abbildung 13: Molekülstruktur des 1,2-Bis(I'Pr)-Addukts **8** (links) und des 1,2-Bis(CAAC^{Me})-Addukts **9** (rechts) im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome, sowie auf die Ellipsoide ausgewählter Kohlenstoffatome der NHC-Einheit bzw. CAAC^{Me}-Einheit verzichtet. In der Mitte des Moleküls von **9** verläuft eine C₂-Achse, daher ist die Hälfte des Moleküls symmetriegenereiert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Atomabstände [Å] für **8**: B1–C1 1.627(9), B1–C7 1.636(8), B1–Cl1 1.935(6), B1–Cl2 1.880(6), B2–C2 1.613(7), B2–C8 1.650(7), B2–Cl3 1.874(5), B2–Cl4 1.939(6), B1···B2 3.361(9); für **9**: B1–C1 1.613(7), B1–C7 1.650(7), B1–Cl1 1.939(6), B1–Cl2 1.874(5), B1···B1' 3.361(9).

Aus der Molekülstruktur von **8** im Festkörper ist ersichtlich, dass sich die beiden NHC-Liganden im Festkörper räumlich möglichst weit voneinander entfernt orientieren. Beide Boratome sind im Gegensatz zu **5-7** tetraedrisch koordiniert. Im Vergleich zum chlorverbrückten IDip-Addukt **6** ist der Abstand zwischen den beiden Borzentren B1 und B2 mit 3.361(9) Å in Verbindung **8** durch die fehlende Ringspannung deutlich größer und nähert sich der Summe der van-der-Waals Radien der beiden Boratome (3.3 Å) an.^[112-114] Das 1,2-Bis(CAAC^{Me})-Addukt **9**

kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$, wobei eine C_2 -Achse durch die Mitte des Moleküls geht und weist vergleichbare Werte zu **8** auf.

2.3 Strukturmotiv C

Neben der Darstellung des 1,2-Bis(CAAC^{Me})-Addukts **9** gelang auch die Charakterisierung eines seiner Zersetzungsprodukte in DCM. Dafür wurde **9** mit DCM umgesetzt, wodurch die ionische Verbindung **10** als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 65% isoliert werden konnte, in welchem jedoch anteilig protoniertes CAAC^{Me} (ca. 7%) vorliegt (Schema 35).



Schema 35: Darstellung des chlorverbrückten Kations **10** aus **9** mithilfe von DCM.

Bei der Umsetzung mit DCM wurde ein Chlorid von **9** abstrahiert, wodurch eine kationische Spezies **10** gebildet wurde. Der resultierende Elektronenmangel an einem Boratom wird durch ein, an beide Borzentren gebundenes, Chloratom ausgeglichen. Das so entstandene Strukturmotiv C ähnelt dem Strukturmotiv A, das für die Verbindungen **6-7** beobachtet wurde. Als Gegenion fungiert ein Hydrogendichloridanion, dessen Bildung mechanistisch nicht aufgeklärt werden konnte. Jedoch könnte es auf die teilweise Protonolyse des Startmaterials **9** in acidem DCM zurückzuführen sein. Im ¹H-NMR-Spektrum von **10** wurde ein stark ins Tieffeld verschobenes Signal bei 14.26 ppm für das Hydrogendichloridproton detektiert.

Im ¹¹B-NMR-Spektrum wird für die beiden Boratome eine einzelne breite Resonanz bei 13.7 ppm beobachtet, die im Vergleich zu **9** und anderen chlorierten Carben-Addukten ($\delta(^{11}\text{B}) = 0\text{-}4$ ppm) stark ins Tieffeld verschoben ist.^[25,107] Damit ist sie eher vergleichbar mit dem ¹¹B-NMR-Signal des CAAC^{Me}-koordinierten Boratoms von Verbindung **7** bei 9.4 ppm und deutet auf eine symmetrische Chlorverbrückung der Boratome hin. Da für das ionische 1,2-Bis(CAAC^{Me})-Addukt **10** nur ein ¹¹B-NMR-Signal beobachtet wird, kann von einer ähnlichen chemischen Umgebung der Boratome ausgegangen werden, bei welchen die positive Ladung über beide Boratome und dem Chloratom verteilt und so eine 3c2e-Bindung vorliegt.

Durch langsames Einengen einer gesättigten DCM-Lösung konnten geeignete Einkristalle von **10** für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden (Abbildung 14).

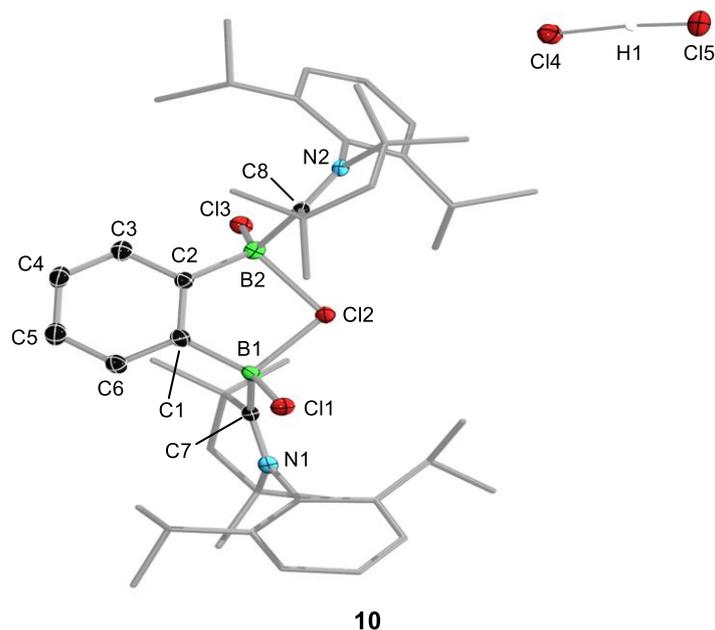


Abbildung 14: Molekülstruktur von **10** im Festkörper mit HCl_2^- als Gegenion. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome außer H1, sowie die Ellipsoide ausgewählter Kohlenstoffatome der CAAC-Einheit verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: B1–C1 1.594(5), B1–C7 1.650(5), B–Cl(terminal) 1.841(3)–1.842(3), B1–Cl2 2.015(3), B2–Cl2 2.051(3), B2–C2 1.581(4), B2–C8 1.645(4), C7–N1 1.305(3), C8–N2 1.296(3), Cl4–H1 1.71(4), Cl5–H1 1.44(4), B1···B2 3.033(4), Cl4···Cl5 3.140(1), B1–Cl2–B2 96.5(1), C1–B1–C7 118.1(2), C1–B1–Cl1 109.4(2), C1–B1–Cl2 101.2(2), C7–B1–Cl1 115.0(2), C7–B1–Cl2 105.4(2), Cl1–B1–Cl2 105.9(1), C2–B2–C8 120.0(2), C2–B2–Cl2 100.3(2), C2–B2–Cl3 110.9(2), C8–B2–Cl2 101.1(2), C8–B2–Cl3 115.8(2), Cl2–B2–Cl3 105.7(1), Cl4–H1–Cl5 174(4).

Die Molekülstruktur von **10** im Festkörper bestätigt, dass sich die Verbindung aus einem chlorverbrückten Kation und einem ungewöhnlichen, nahezu linearen Hydrogendichlorid als Anion zusammensetzt. Im Gegensatz zu HF_2^- ist HCl_2^- zwar eher selten, dennoch wird von unterschiedlichen Geometrien der Hydrogendichloridanionen im Festkörper berichtet, welche unterschiedlich stark gebunden, symmetrisch, linear oder abgewinkelt vorliegen.^[115-118] Das Wasserstoffatom H1 im Gegenion ist in der Restelektronendichte lokalisiert und wurde frei verfeinert, weshalb eine Diskussion der Lage des H1-Atoms für die Einordnung der Art des HCl_2^- -Anions möglich ist. Die beste Übereinstimmung mit nahezu linearer Geometrie des Hydrogendichloridanions wurde bei $[(4\text{-EtOC}_6\text{H}_4)\text{PCl}_3][\text{Cl-H-Cl}]$ gefunden.^[118] Dieses besitzt einen Cl···Cl-Abstand von 3.189(1) Å, einen Hydrogendichlorid-Winkel Cl–H–Cl von 170° und Abstände des Wasserstoffatoms zu den jeweiligen Chloratomen von 1.39 Å und 1.81 Å,^[118]

welche bei **10** im ähnlichen Bereich liegen (Cl \cdots Cl 3.140(1) Å, Cl4–H1–Cl5 174°, Cl5–H1 1.44(4) Å und Cl4–H1 1.71(4) Å).

Im Vergleich zu den neutralen, ebenfalls chlorverbrückten Verbindungen **5-7**, mit Strukturmotiv **A**, zeigt sich bei Verbindung **10** ein größerer Unterschied im Festkörper zwischen den Bindungslängen der beiden Borzentren zu jeweils den terminalen Chloratomen Cl1 und Cl3 und zur Chlorbrücke Cl2. Die Bindungslängen der Boratome zu den terminalen Chloratomen Cl1 und Cl3 zeigen eine Spannbreite von B–Cl_{terminal} bei 1.841-1.842 Å. Im Gegensatz dazu liegen die Bindungslängen der Borzentren zum verbrückenden Chloratom Cl2 merklich verlängert vor mit B1–Cl2 von 2.015(3) Å und B2–Cl2 von 2.051(3) Å. So wird deutlich, dass das verbrückende Chloratom im Festkörper stärker an das B1-Zentrum gebunden ist und zwar eine 3c2e-Bindung vorliegt, die B2–Cl2-Bindung allerdings verlängert und somit abgeschwächer ist. Die stark geweitete Bindungslänge zwischen B1–Cl2 bzw. B2–Cl2 deutet ebenfalls auf eine geringe Elektronendichte in den jeweiligen Bindungen hin und deckt sich damit mit den Beobachtungen im ¹¹B-NMR-Spektrum. Der Abstand zwischen den beiden Borzentren B1 und B2 ist mit 3.033(4) Å, analog zum Strukturmotiv **A**, durch den formierten Fünfring deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals Radien der beiden Boratome.^[112-114] Somit könnte durch die erzwungene räumliche Nähe eine kooperative Reaktivität oder eine B–B-Bindungsknüpfung durch Reduktion ermöglicht werden.

2.4 Nebenprodukte der Adduktsynthesen mit Strukturmotiven **D** und **E**

Wie in *Kapitel III.1* beschrieben, sind selbst nach frischer Destillation noch Spuren des 1,3-Bis(dichlorboryl)benzol (**4**) neben dem Startmaterial **3** vorhanden. Dieses 1,3-Isomer **4** reagiert bei der Darstellung der Addukte des Strukturmotivs **A** oder des Strukturmotivs **B** ebenfalls mit den Lewis-Basen zum zweifachen 1,3-Bis(CAAC^{Me})-Addukt **11** bzw. 1,3-Bis(*i*Pr)-Addukt **12** mit Strukturmotiv **E** (siehe Schema 32). Bei der Umsetzung des Startmaterials **3** mit äquimolaren Mengen an CAAC^{Me} (siehe Schema 33) zum gewünschten einfachen Addukt **7** mit Strukturmotiv **A** konnte durch eine angepasste Aufarbeitung mit Benzol das Nebenprodukt **11** isoliert werden. Da bei dieser Reaktion das 1,3-Isomer **4** bei ca. 9% vorhanden war, konnte das 1,3-Bis(CAAC^{Me})-Addukt **11** in Relation in einer Ausbeute von 88% als farbloser Feststoff aus der Benzol-Lösung isoliert werden. Dieser Umstand könnte zur geringen Ausbeute von **7** (38%) beitragen, da durch die Stöchiometrie bei der Bildung von **11**

nicht mehr ausreichend Reaktionsäquivalente an CAAC^{Me} für die Bildung von **7** in der Mischung vorliegen. Auch aus der Umsetzung von 2.05 Äquivalenten CAAC^{Me} mit **3** mit Bildung des 1,2-Bis(CAAC^{Me})-Addukts **9** (Kapitel III.2.2) konnte durch Aufarbeitung mit Benzol das analoge 1,3-Bis(CAAC^{Me})-Addukt **11** abgetrennt und erhalten werden.

Das 1,3-Bis(CAAC^{Me})-Addukt **11** zeigt eine einzelne ^{11}B -NMR-Resonanz bei 4.7 ppm, welche für das Vorhandensein von zwei sp^3 -hybridisierten Borzentren mit chemisch äquivalenter Umgebung spricht und deckt sich mit gängigen Carben-stabilisierten Chlorboran-Addukten.^[25,107] Im ^1H -NMR-Spektrum ist eine charakteristische Aufspaltung der aromatischen Protonen für einen Benzolring zu sehen, welcher *meta*-diboryliert ist (Abbildung 15).

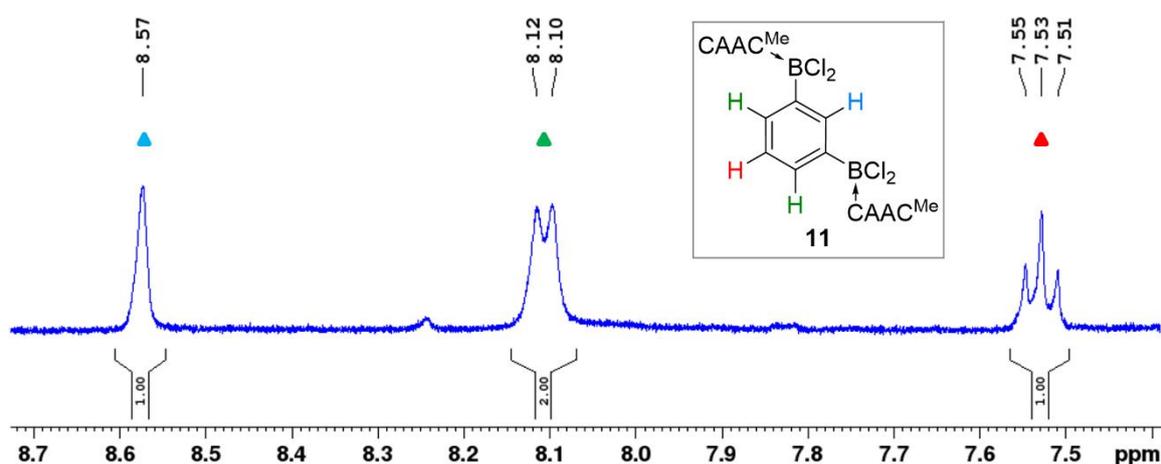


Abbildung 15: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des 1,3-Bis(CAAC^{Me})-Addukt **11** in C_6D_6 .

Der Signalsatz spaltet sich hierbei ähnlich wie bei **4** auf ein Singulett (1H) bei 8.57 ppm, ein Pseudodoublett (2H) bei 8.11 ppm und ein Pseudotriplett (1H) bei 7.53 ppm auf. Neben einer hochauflösenden Massenspektrometrie konnte die Struktur zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten farblosen Einkristalls von **11** verifiziert werden, welcher durch langsames Abdampfen einer gesättigten Toluollösung erhalten wurde (Abbildung 16).

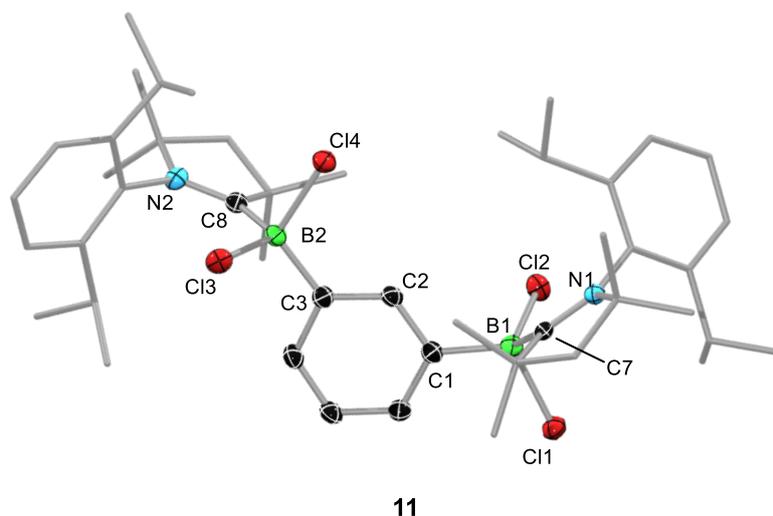
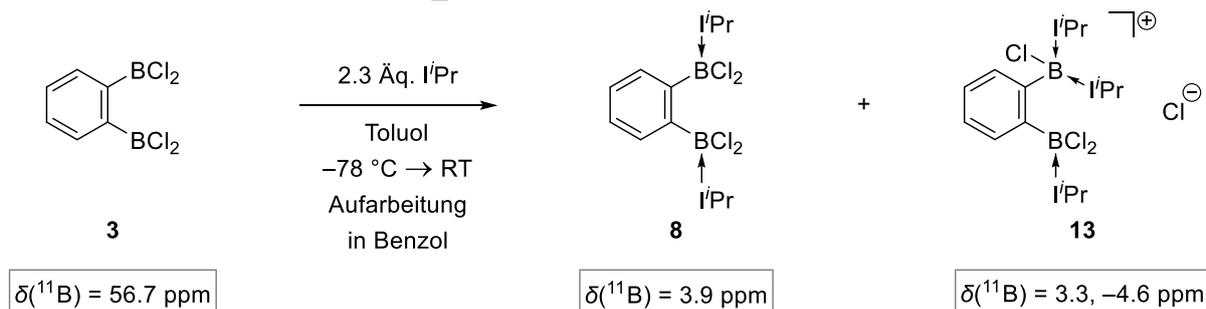
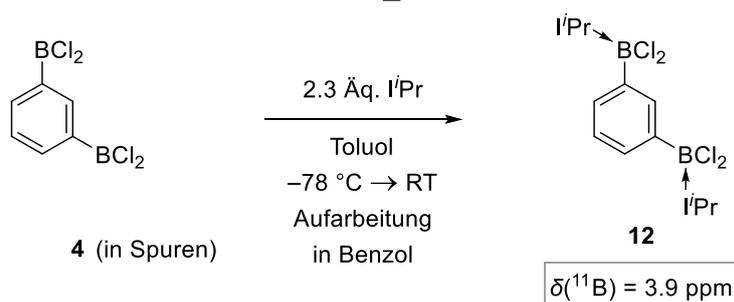


Abbildung 16: Molekülstruktur des 1,3-Bis(CAAC^{Me})-Addukt **11** im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome sowie auf die Ellipsoide ausgewählter Kohlenstoffatome der CAAC-Einheit verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1–C1 1.611(3), B1–C7 1.640(3), B1–Cl1 1.916(2), B1–Cl2 1.873(2), C1–C2 1.411(3), C2–C3 1.399(3), B2–C3 1.612(3), B2–C8 1.646(3), B2–Cl3 1.883(2), B2–Cl4 1.901(2).

Die Struktur von **11** im Festkörper zeigt, dass sich die CAAC^{Me}-Liganden so weit wie möglich voneinander entfernt orientieren. Die Bindungen zwischen den Borzentren und den jeweiligen Carbenkohlenstoffatomen (B1–C7 1.640(3) Å und B2–C8 1.646(3) Å) können als koordinative Bindungen beschrieben werden.

Die Bildung von zwei weiteren Nebenprodukten konnten bei der Umsetzung von **3** mit einem Überschuss des sterisch weniger anspruchsvollen NHCs *i*Pr beobachtet werden (Schema 36).

Nebenreaktion zu **13** mit Strukturmotiv **E**Nebenreaktion zu **8** mit Strukturmotiv **D**Schema 36: Nebenreaktionen zur Darstellung des 1,2-Bis(*i*Pr)-Addukts **8** mit einem Überschuss an NHC.

Statt das geplante 1,2-Bis(*i*Pr)-Addukt **8** selektiv zu generieren, wurde ein Gemisch mit zwei zusätzlichen Produkten, **12** und **13**, erhalten. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wurden drei Signale bei -4.6, 3.3 und 3.9 ppm detektiert, die alle auf sp^3 -hybridisierte Borzentren schließen lassen. Das ^{11}B -NMR-Signal bei -4.3 ppm ist dabei jedoch untypisch für ein Aryl(dichlor)boran-Addukt, da diese typischerweise im Bereich von 0-4 ppm beobachtet werden.^[25, 107] Das ^{11}B -NMR-Signal bei 3.9 ppm liegt im Bereich des 1,2-Bis(*i*Pr)-Addukts **8** ($\delta(^{11}\text{B}) = 3.7 \text{ ppm}$), weshalb im Produktgemisch von **12** und **13** auch **8** enthalten sein könnte, da **8** geringfügig in Benzol löslich ist. Eine selektive Auftrennung der Produkte gelang nicht, jedoch war ein Aufschluss über die Strukturen der Verbindungen **12** und **13** durch Röntgenstrukturanalyse von geeigneten Einkristallen aus derselben Benzollösung möglich (Abbildung 17).

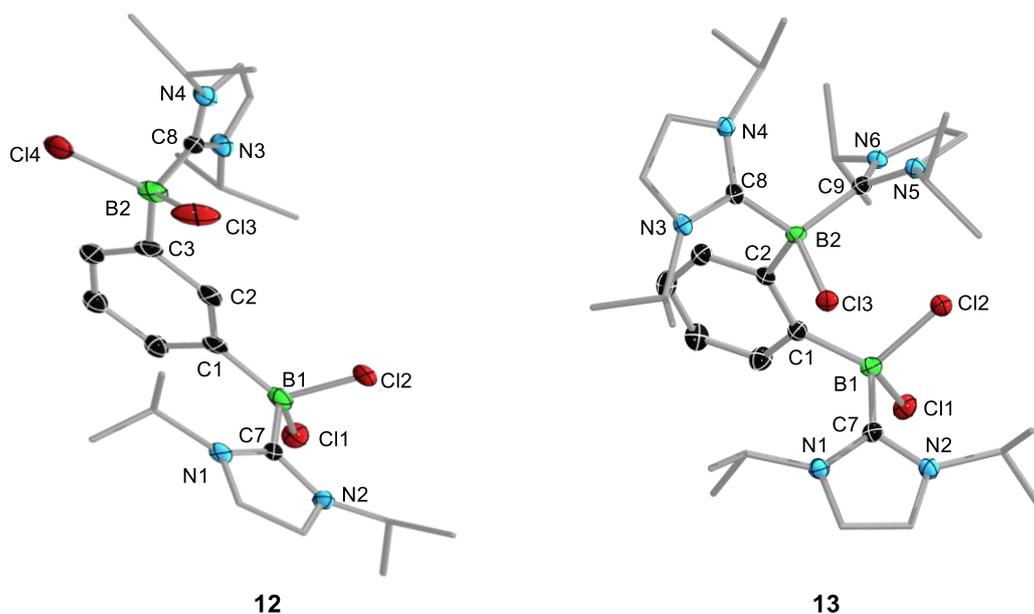


Abbildung 17: Molekülstruktur von **12** (links) und **13** (rechts) im Festkörper. Aus Gründen der Übersicht wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome, des Chlorid-Gegenions (bei **13**) sowie auf die Ellipsoide ausgewählter Kohlenstoffatome der NHC-Einheiten verzichtet. Für **12** ist eine Auswertung der Bindungslängen und -winkel ist aufgrund unzureichender Daten der Röntgenstrukturanalyse durch eine Fehlordnung über dem gesamten Molekül nicht möglich. Bei **13** repräsentieren die Schwingungsellipsoide 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Atomabstände [Å] für **13**: B1–C1 1.641(4), B1–C7 1.642(4), B1–Cl1 1.947(3), B1–Cl2 1.882(3), C1–C2 1.432(3), B2–C2 1.630(3), B2–C8 1.663(3), B2–C9 1.652(3), B2–Cl3 1.919(3), B1···B2 3.434(4).

Die Molekülstruktur von **12** entspricht dem Strukturmotiv **E** und deutet erneut auf das Vorhandensein des *meta*-substituierten Diborylbenzols **4** neben dem Startmaterial **3** hin. In der Kristallstruktur liegt das gleiche Molekül zu 9% fehlgeordnet über einem weiteren Molekül, weshalb sie nur als Strukturbeweis von **12** gilt.

Die Struktur von **13** im Festkörper zeigt ein unsymmetrisches, kationisches, dreifaches NHC-Addukt mit Chlorid als Gegenion und entspricht so dem Strukturmotiv **D**. Dieses entsteht aus der dreifachen Koordination der sterisch relativ kleinen Lewis-Base *i*Pr an das 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**3**). In **13** ist die Bindungslänge vom B1-Zentrum zum Arylrest (B1–C1 1.641(4) Å) im Vergleich zu **9** mit Strukturmotiv **B** (B1–C1 1.613(7) Å) leicht aufgeweitet. Die Bindungslängen vom zweifach stabilisierten Borzentrum B2 zu den Carbenkohlenstoffatomen C8 und C9 sind ebenfalls verlängert mit Bindungslängen von B2–C8 bei 1.663(3) Å und B1–C9 bei 1.652(3) Å, resultierend aus der Abstoßung der beiden Donoren. Der Abstand zwischen den beiden Borzentren B1 und B2 ist mit 3.434(4) Å deutlich größer als beim 1,2-Bis(*i*Pr)-Addukt **8** und damit auch größer als die Summe der van-der-

Waals Radien der beiden Boratome (3.3 \AA).^[112-114] Dies ist ebenfalls auf die größere Abstoßung der NHCs durch die dreifache Koordination an die Verbindung zurückzuführen. Eine Wechselwirkung zwischen den beiden Borzentren sollte in diesem Fall nicht möglich sein, da die Valenzschale beider Boratome mit acht Elektronen bereits vollständig gesättigt ist.

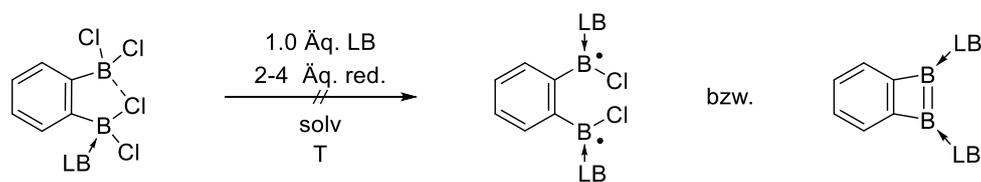
Eine dreifache Stabilisierung des 1,2-Bis(dichlorboryl)benzols (**3**) durch drei Äquivalente an Lewis-Base wurde bei vergleichbaren Reaktionen mit IDip oder CAAC^{Me} nicht beobachtet. Diese Reaktivität ist auf den geringen sterischen Anspruch von *i*Pr im Vergleich zu IDip bzw. CAAC^{Me} zurückzuführen. Bei der Darstellung des 1,2-Bis(*i*Pr)-Addukt **8** mit 2.0 Äquivalenten des NHCs konnte kein Hinweis auf die Bildung des dreifach *i*Pr-stabilisierten Addukts **13** festgestellt werden.

3. Synthese von gespannten C₂B₂-Ringsystemen

Zur Darstellung von gespannten C₂B₂-Ringsystemen sollte nun die Reaktivität der einfach bzw. zweifach Lewis-Basen-stabilisierten 1,2-Diborylbenzole gegenüber Reduktionsmitteln untersucht werden. Aufgrund des starren Benzorückgrats sollte eine Reduktion durch die erzwungene *cis*-Konfiguration zu einem B–B-Ringschluss führen. Dabei sollte aus den NHC-stabilisierten Verbindungen die Darstellung von 1,2-Diboreten möglich sein, während bei den CAAC^{Me}-stabilisierten Verbindungen die Bildung von 1,2-Diboret-Diradikalen vermutet wird (siehe Kapitel II., Schema 26).

3.1 Reduktionsverhalten der Addukte mit Strukturmotiv A

Wie in Kapitel I.1.2 beschrieben, gelang es DR. ANDREA DEIBENBERGER bereits 2019, einfach CAAC^{Me}-stabilisierte Diborylalkene **XVI**, welche vergleichbar zum Strukturmotiv A sind, in Gegenwart eines weiteren Äquivalents von CAAC^{Me} zu reduzieren, um so diradikalische Systeme **XVII** zu erhalten (Schema 4).^[49] Diese Syntheseroute ist neben der möglichen Bildung eines symmetrischen Produkts zusätzlich vielversprechend, um zwei verschiedene Lewis-Basen an die Boratome zu koordinieren, um so Zugang zu unsymmetrisch stabilisierten Diradikalen bzw. möglicherweise 1,2-Diboreten zu eröffnen. Angelehnt an diese Syntheseroute von BRAUNSCHWEIG^[49] sollten die Carben-stabilisierten Struktur motive A in Gegenwart eines weiteren Äquivalents des jeweiligen Carbens reduziert werden (Schema 37).



Schema 37: Allgemeine Reduktionsversuche der einfach LB-stabilisierten Addukte (Reduktionsbedingungen: LB = CAAC^{Me} oder IDip red. = Reduktionsmittel = Na, KC₈ oder Li-Sand, solv = Lösungsmittel = Benzol, THF oder Benzol/THF, T = Temperatur = RT, 60 °C oder 80 °C).

Zunächst wurde versucht das einfach stabilisierte CAAC^{Me}-Addukt **7** in Anwesenheit eines weiteren Äquivalents CAAC^{Me} mit Kaliumgraphit zu reduzieren. Aufgrund des starren Benzorückgrats wird hierbei ein offenes diradikalisches System wie bei **XVII** oder ein C₂B₂-Vierring mit erzwungener *cis*-Konfiguration erwartet. Allerdings konnte weder die Knüpfung

einer Bor–Bor-Bindung noch die Bildung eines diradikalischen Systems beobachtet werden. Stattdessen wurden in der Reaktionslösung verschiedene C–H-Bindungsaktivierungen des CAAC^{Me}-Liganden durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen. Weder die Variation der Reduktionsmittel wie elementares Natrium, Kaliumgraphit oder Lithium-Sand, noch das Erwärmen über mehrere Wochen führten zu einem isolierbaren Reduktionsprodukt. Dies lässt vermuten, dass die Stabilisierung durch den zweiten CAAC^{Me}-Liganden nicht schnell genug stattfinden kann, sodass bei der Reduktion eines der Borzentren schnell Nebenreaktionen stattfinden. Dies resultiert womöglich aus der räumlichen Nähe der Borzentren, da die Reduktion der einfach CAAC^{Me}-stabilisierten Diborylalkene **XVI** ohne solche Nebenreaktionen möglich ist und die Borzentren in **XVI** weiter voneinander entfernt liegen.

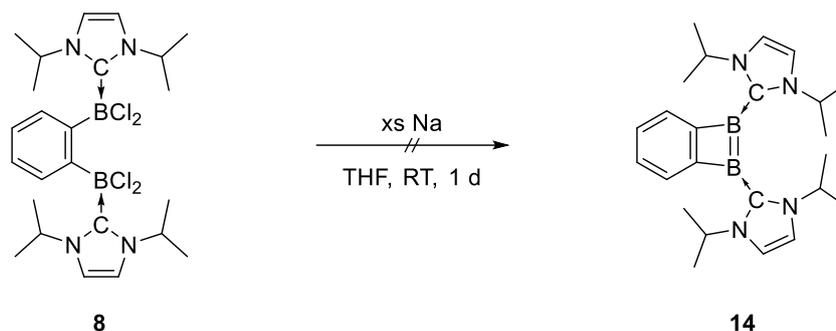
Da DR. ANDREA DEIBENBERGER in ihren Reaktivitätsstudien außerdem bei der Reduktion von einfachen NHC-Addukten von Diborylalkenen Hinweise auf eine radikalische Spezies finden konnte,^[111] sollte das IDip-stabilisierte *ortho*-Diborylbenzol **6** ebenfalls in Gegenwart eines weiteren Äquivalents IDip reduziert werden. Wie auch bei **7** blieben die Reduktionsversuche trotz Variation der Reaktionsbedingungen erfolglos. Aufgrund dessen wurden die einfach stabilisierte Addukte mit Strukturmotiv **A** als Ausgangsmaterialien für reduktive Kupplungsreaktionen ausgeschlossen und stattdessen auf die Untersuchung der Reaktivität der zweifachen Addukte mit Strukturmotiv **B** bzw. **C** fokussiert.

3.2 Reduktionsverhalten der Addukte mit Strukturmotiv **B** und **C**

Ein möglicher alternativer Weg, um gespannte C₂B₂-Ringsysteme darzustellen, beinhaltet die Reduktion der neutralen zweifach basenstabilisierten 1,2-Diborylbenzole **8** und **9** mit Strukturmotiv **B** sowie dem ionischen chlorverbrückten Analogon **10** mit Strukturmotiv **C**.

3.2.1 Versuch zur Darstellung eines gespannten 1,2-Diborets

Die Darstellung des 1,2-Diborets sollte nun aus der Reduktion des zweifach NHC-stabilisierten Bis(borans) **8** erfolgen. Die Umsetzung von **8** in THF mit elementarem Natrium führt innerhalb weniger Stunden bei Raumtemperatur zu einer intensiven Grünfärbung der Reaktionslösung (Schema 38).



Schema 38: Versuchte Reduktion von **8** zum 1,2-Diboret **14**.

Nach Filtration und Aufarbeitung konnte ein grüner Feststoff erhalten werden und die Messung eines hochauflösenden Massenspektrums bestätigte die Abstraktion aller Chloride. Es lag die Vermutung nahe, dass ein Ringschluss mit doppelter Bor–Bor-Bindungsknüpfung zum 1,2-Diboret stattgefunden haben könnte, da sowohl Diborene als auch gespannte Bor-Ringsysteme typischerweise eine intensive Färbung aufweisen.^[30, 85] Im ^{11}B -NMR-Spektrum des isolierten Produkts wurden jedoch zwei Resonanzen in einem 1:1 Verhältnis bei 12.9 ppm und 39.9 ppm detektiert, welche darauf hindeuten, dass eine unsymmetrische Verbindung dargestellt wurde.

Über das ^1H -NMR-Spektrum und Verbindungen mit ähnlichen Signalsätzen in der Literatur lässt sich für das Reaktionsprodukt **15** die unten abgebildete Struktur postulieren.^[119] Ein Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums mit Zuordnung ist in Abbildung 18 dargestellt.

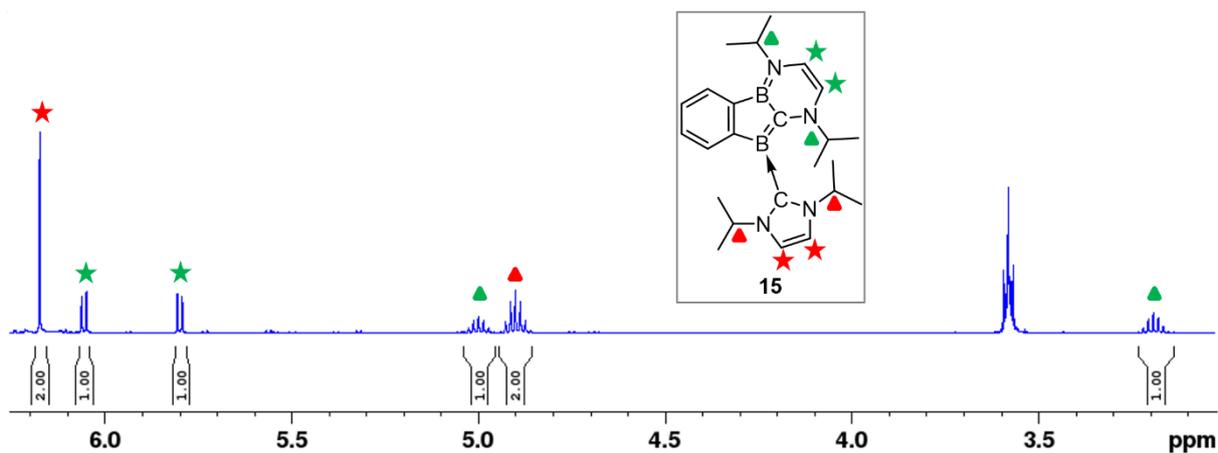


Abbildung 18: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums des vermuteten Reaktionsprodukts **15** in C_6D_6 mit Zuordnung der Signalsätze (rot und grün).

Die spektroskopischen Daten des ^1H -NMR-Spektrums bieten eine genauere Aussage über das gebildete Reduktionsprodukt **15** und verdeutlichen, dass die beiden NHC-Liganden nicht mehr

identisch im System vorliegen. Für das unverändert an das Borzentrum koordinierte NHC (hier in rot) wird das charakteristische Singulett für die beiden Protonen des Imidazolrückgrats bei 6.18 ppm und für die zwei Methingruppen der *Diisopropyl*substituenten ein einzelnes Septett bei 4.90 ppm detektiert. Im Gegensatz dazu ist der zweite *i*Pr-Signalsatz unsymmetrisch (hier in grün), da hier für das NHC-Rückgrat zwei Dubletts bei 6.01 ppm und 5.80 ppm mit Dacheffekt beobachtet werden. Ebenfalls wurde ein Aufsplitten des Septetts der beiden Methingruppen festgestellt, welche einmal als leicht ins Tieffeld verschobene Resonanz bei 5.00 ppm und einmal als eine starke Hochfeldverschiebung bei 3.19 ppm detektiert wurden.

Eine solche Veränderung im Signalsatz von NHC-stabilisierten Verbindungen, wird bei C–N-Bindungsaktivierungen mit anschließender Ringerweiterungen von NHCs beobachtet, welche bereits mit Beryllium, Bor, Aluminium und Silicium induziert werden konnten.^[120-125] Bisher sind allerdings nur wenige Verbindungen bekannt, in welchen das NHC eine Ringerweiterung zwischen zwei Borzentren eingegangen ist (Abbildung 19).^[119, 126, 127]

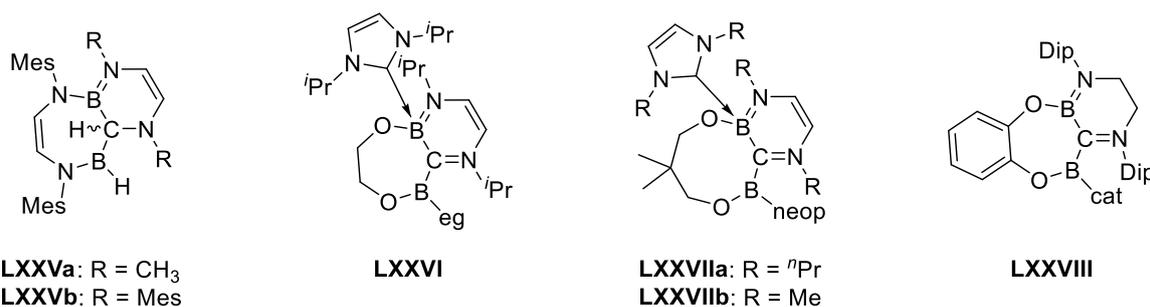


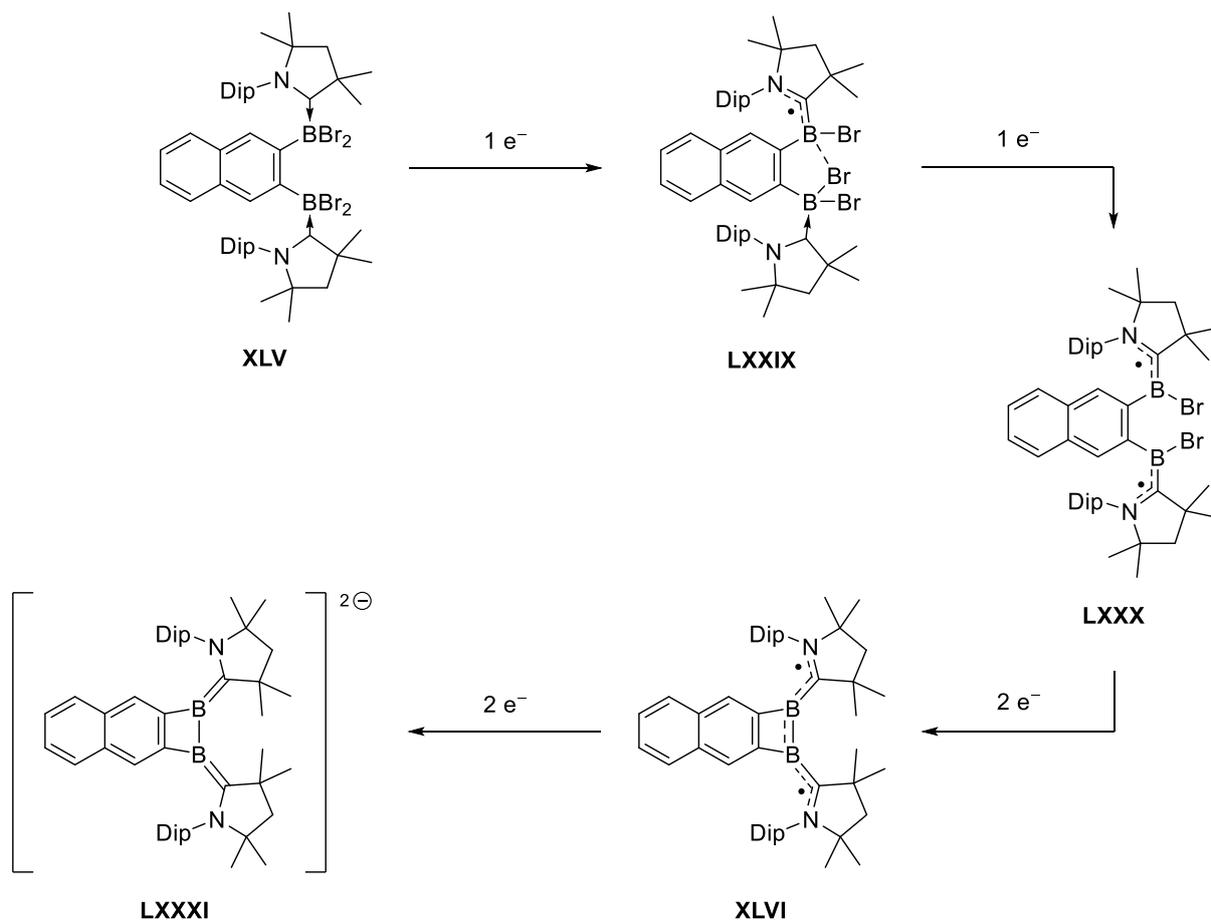
Abbildung 19: Ringerweiterungsprodukte **LXXV-LXXVIII** zwischen zwei Borzentren (eg = ethylenglycol, neop = neopentyl).^[119, 126, 127]

Im Insertionsprodukt **15** wird dem sp²-hybridisierten Boratom, welches in die C–N-Bindung insertiert ist, das ¹¹B-NMR-Signal bei 39.9 ppm zugeordnet, während die Resonanz bei 12.9 ppm auf das NHC-stabilisierte sp³-hybridisierte Boratom hinweist. Diese Signale befinden sich im relativen Bereich mit den Literaturwerten des NHC-Ringerweiterungsprodukts mit Dicatecholdiboran(4) **LXXVIII** ($\delta(^{11}\text{B}) = 7.3 \text{ ppm}$ und 26.6 ppm).^[119] Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum weist ebenfalls auf die Bildung von **15** hin. Eine abschließende Bestätigung der Struktur durch Röntgenstrukturanalyse war nicht möglich, da keine Einkristalle der Verbindung erhalten werden konnten. Der grüne Feststoff konnte mit einer Ausbeute von 85% isoliert werden.

In den literaturbekannten Fällen der Insertion zwischen zwei Borzentren, handelt es sich nicht wie in dieser Reaktion um eine Reduktion, sondern um eine Addition des NHCs zu einer vorgeknüpften Bor–Bor-Bindung (Beispiele: B₂Cat₂ oder 1,4,2,3-Diazadiborinin) und damit zu einer Insertion des Carbenkohlenstoffs in die B–B-Bindung.^[119, 126] Da das Startmaterial **8** in der Reaktion vollständig reduziert wurde, kann nur vermutet werden, dass kurzzeitig eine Bor–Bor-Bindung geknüpft wurde, in welche der Carbenkohlenstoff inseriert ist. Diese konnte jedoch nicht detektiert oder isoliert werden und scheint im Vergleich zum Insertionsprodukt **15** nicht stabil zu sein.

3.2.2 Schrittweise Reduktion der *ortho*-phenylenverbrückten zweifachen CAAC^{Me}-Addukte

Zeitgleich zur Darstellung des 1,2-Bis(CAAC^{Me})-Addukts **9** wurde in der eigenen Arbeitsgruppe durch DR. ANNALENA GÄRTNER die analoge Verbindung **XLV** mit Naphthalinrückgrat und Brom als Halogene dargestellt (Kapitel I.1.4, Schema 11). Bei Reduktionsexperimenten wurden verschiedene Reduktionsstufen isoliert bzw. detektiert.^[85] So konnte die Bildung des einfachen Borylradikals **LXXIX**, des Bis(boryl)diradikals **LXXX**, des 1,2-Diboret-Diradikals **XLVI** und des Dianions **LXXXI** als Reduktionsprodukte bestätigt werden (Schema 39).^[85]



Schema 39: Reduktionsprodukte von **XLV**.^[85]

Entsprechend wurden vergleichbare Experimente mit dem neutralen und dem ionischen 1,2-Bis(CAAC^{Me})-Addukten **9** bzw. **10** mit der kleineren Benzolverbrückung durchgeführt.

3.2.2.1 Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von **10**

Zunächst wurden mittels Cyclovoltammetrie die elektronischen Eigenschaften der kationischen chlorverbrückten Spezies **10** in DCM untersucht (Abbildung 20).

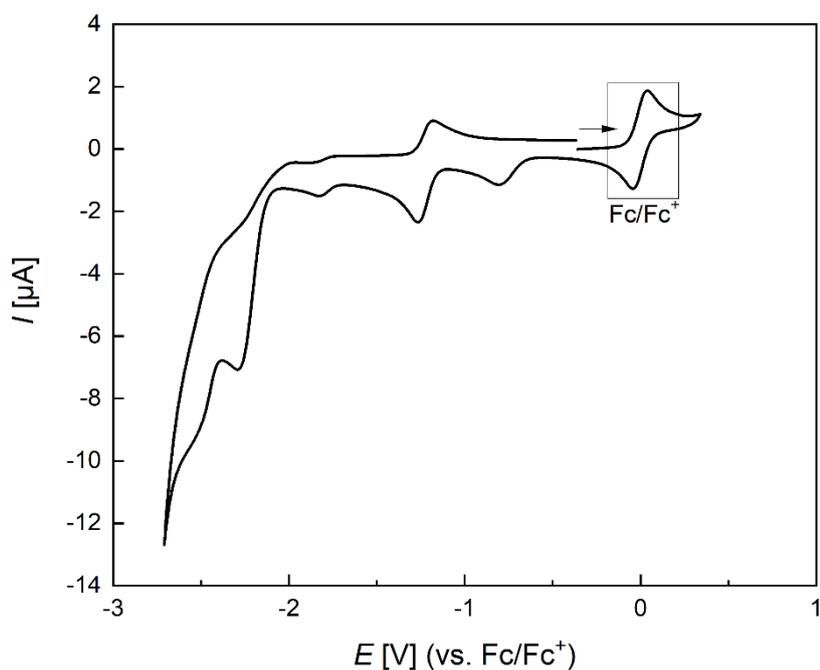
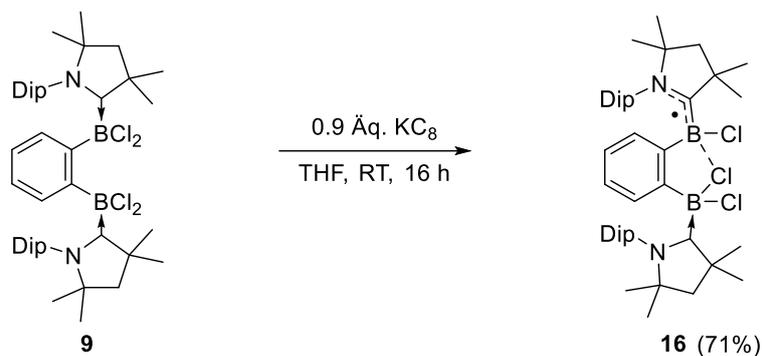


Abbildung 20: Cyclovoltammogramm von **10** in DCM bei RT gegen Ferrocen (Fc/Fc⁺) aufgetragen (Scan Rate: 250 mV s⁻¹).

Neben der Oxidationswelle des Ferrocenpaars, sind einige Reduktionspotentiale zu beobachten. Das Cyclovoltammogramm von **10** zeigt neben den irreversiblen Reduktionen bei $E_{pc} = -0.81$ V, $E_{pc} = -1.83$ V und $E_{pc} = -2.29$ V, den Anfang einer weiteren Reduktionswelle bei $E_{pc} = -2.52$ V, sowie eine teilweise reversible Reduktion bei $E_{1/2} = -1.22$ V. Des Weiteren bestätigen die insgesamt fünf Reduktionspotentiale, dass radikalische, diradikalische und anionische Spezies im Bereich der möglichen Reduktionsprodukte liegen. Die eng aneinandergereihten Reduktionsvorgänge deuten jedoch darauf hin, dass die Isolation von Intermediaten, wie bei **XLIV**, wahrscheinlich erschwert ist. Von der neutralen Spezies **9** konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit kein Cyclovoltammogramm aufgenommen werden. Bei jeder der folgenden Reduktionen war es ausschlaggebend, dass das gewählte Lösungsmittel die Feststoffe gerade so benetzt, damit eine hohe Konzentration der Reaktanden vorliegt. Bei einer zu hohen Verdünnung fand keine Reaktion statt.

3.2.2.2 Ein-Elektronen-Reduktion von **9** zum Borylradikal **16**

Zunächst wurde, analog zur Reduktion von **XLV** zum Borylradikal **LXXIX**,^[85] für die stufenweise reduktive Abstraktion der Chloride das neutrale Bis(CAAC^{Mc})-Addukt **9** mit unterstöchiometrischen Mengen von Kaliumgraphit in THF bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 40).



Schema 40: Ein-Elektronen-Reduktion von **9** zum Borylradikal **16**.

Die farblose Suspension färbte sich über Nacht gelb. Die Reaktionslösung zeigte keine Resonanzen mehr im ¹¹B-NMR-Spektrum und lediglich sehr breite Signale im ¹H-NMR-Spektrum, was ein Hinweis auf eine paramagnetische Verbindung ist. Nach Aufarbeitung konnte **16** in guten Ausbeuten von 71% als gelber, kristalliner Feststoff isoliert werden. Die Messung einer hochaufgelösten LIFDI-Massenspektrometrie legte nahe, dass ein einzelnes Chloratom erfolgreich abstrahiert wurde und demnach ein ein-Elektronen-Übergang (single-electron-transfer = SET) stattgefunden hat. Durch Röntgenstrukturanalyse von geeigneten Einkristallen konnte die Molekülstruktur von **16** im Festkörper verifiziert werden (Abbildung 21).

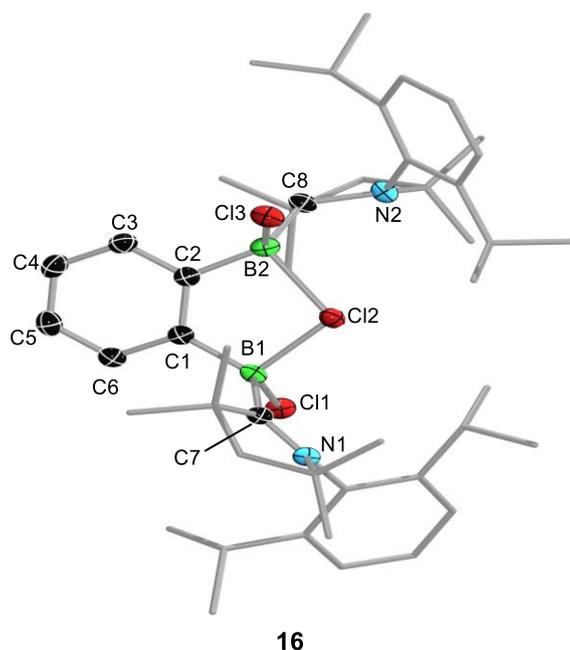


Abbildung 21: Molekülstruktur von **16** im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide ausgewählter Kohlenstoffatome der CAAC-Einheit verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: B1–C1 1.597(3), B1–C7 1.658(2), B1–Cl1 1.849(2), B1–Cl2 1.982(2), B2–C6 1.585(3), B2–C8 1.616(2), B2–Cl2 2.079(2), B2–Cl3 1.875(2), C7–N1 1.306(2), C8–N2 1.489(3), B1···B2 3.052(3). B1–Cl2–B2 97.43(8), C1–B1–C7 119.9(1), C1–B1–Cl1 111.7(1), C1–B1–Cl2 101.8(1), C7–B1–Cl1 113.5(1), C7–B1–Cl2 100.2(1), Cl1–B1–Cl2 107.7(1), C2–B2–C8 121.7(2), C2–B2–Cl2 98.6(1), C2–B2–Cl3 112.2(1), C8–B2–Cl2 109.2(1), C8–B2–Cl3 108.7(1), Cl2–B2–Cl3 104.64(9), B1–C7–N1 126.9(1), B2–C8–N2 115.3(1).

Die Molekülstruktur von **16** im Festkörper bestätigt die erfolgreiche ein-Elektronen-Reduktion eines Dichlorborylfragments zum Chlorborylradikal. Das andere Dichlorborylfragment liegt dabei unbeeinträchtigt vor. Wie auch in den Verbindungen **7** oder **10** wird das B2-Boratom durch die Verbrückung des Cl2-Atoms elektronisch abgesättigt. Die Bindungssituation am B2-Atom zeigt die schwache Bindung zum verbrückenden Chloratom deutlich mit einer B2–Cl2-Bindungslänge von 2.079(2) Å. Die B1–Cl2-Bindungslänge ist mit 1.982(2) Å wesentlich kürzer und das B1-Zentrum so stärker an das verbrückende Chlorid gebunden. Dieser Bindungslängenunterschied ist beträchtlich höher als in der ebenfalls zweifach CAAC^{Me}-stabilisierten chlorverbrückten kationischen Verbindung **10** (B1–Cl2 2.015(3) Å und B2–Cl2 2.051(3) Å). In der Struktur von **16** zeigt sich eine unterschiedlich starke Koordination der beiden CAAC^{Me}-Liganden. Die B1–C7-Bindungslänge ist mit 1.658(2) Å länger als eine B–C-Einfachbindung (B–C 1.59 Å)^[23] und kann als Donorbindung beschrieben werden.^[20, 25, 107] Währenddessen liegt die B2–C8-Bindungslänge mit 1.616(2) Å leicht

verkürzt im Vergleich zu den Addukten (**7**, **9**, **10** und **11**) vor und damit im Bereich zwischen einer partiellen π -Rückbindung und einer Donorbindung. Darüber hinaus ist im Pyrrolidinyringsystem die C8–N2-Bindungslänge mit 1.478(3) Å durch die partielle π -Rückbindung stark aufgeweitet im Vergleich zur C7–N1-Bindung (1.306(2) Å) oder zum Startmaterial (**10**: C7–N1 1.305(3) Å, C8–N2 1.296(3) Å), sodass das ungepaarte Elektron entlang des N2–C8–B2-Gerüsts stabilisiert wird. Eine derart starke Aufweitung wird beim CAAC^{Me}-stabilisierten einfachen Chlor(duryl)borylradikal **IV** (B–C 1.658(2), C–N 1.315(2) Å) nicht beobachtet,^[25] spricht aber für die unsymmetrische Koordination der CAAC^{Me}-Liganden an die Borzentren. Es kann davon ausgegangen werden, dass das freie Elektronenpaar am N2-Atom weniger π -Elektronendichte in das freie p_z -Orbital des Carbenkohlenstoffs doniert. Diese Strukturparameter unterstreichen die Bildung eines unsymmetrischen, monoradikalischen Systems, bei welchem bis zu einem gewissen Grad eine π -Rückbindung vom Boratom zum Carbenkohlenstoffatom besteht. Daher lässt sich vermuten, dass die Elektronendichte des ungepaarten Elektrons über die B2–C8–N2-Bindungen delokalisiert vorliegt.

Die radikalische Natur von **16** konnte zusätzlich mittels ESR-Spektroskopie bestätigt werden (Abbildung 22).

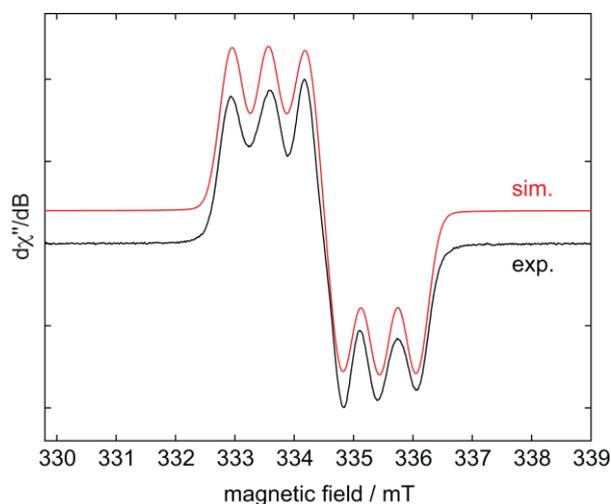


Abbildung 22: Experimentelle (schwarz) und simulierte (rot) kontinuierliche Wellen X-Band-ESR-Spektren von **16** in THF bei Raumtemperatur. Simulationsparameter: $g_{iso} = 2.0038$, $a(^{10,11}\text{B}, 2\text{B}) = 2.4$ MHz, $a(^{14}\text{N}, 2\text{N}) = 17.5$ MHz und $a(^{35,37}\text{Cl}, 1\text{Cl}) = 4.6$ MHz.

Das ESR-Spektrum in THF von **16** bei Raumtemperatur zeigt eine Aufspaltung in fünf Linien bei $g_{iso} = 2.0038$. Diese werden durch eine starke Hyperfeinkopplung mit beiden Stickstoffkernen ($a(^{14}\text{N}, 2\text{N}) = 17.5$ MHz) und durch schwächere Kopplungen mit beiden Borkernen und dem verbrückenden Chlorkern ($a(^{10,11}\text{B}, 2\text{B}) = 2.4$ MHz und

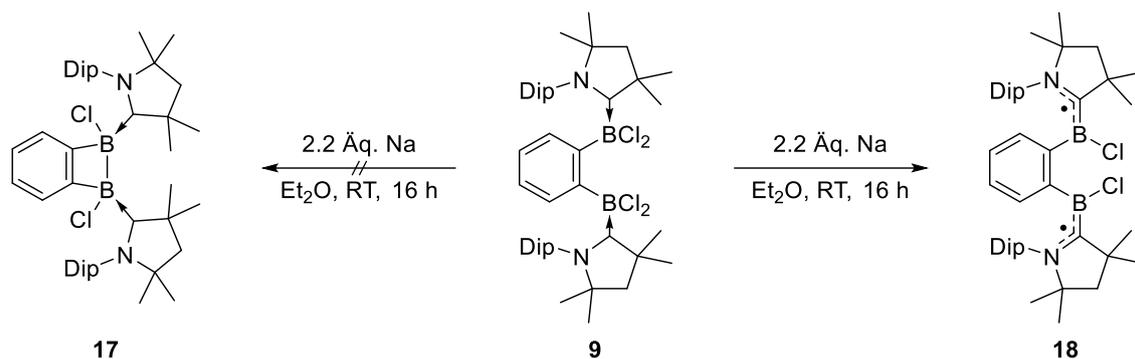
$a(^{35,37}\text{Cl}, 1\text{Cl}) = 4.6 \text{ MHz}$) hervorgerufen. Diese Hyperfeinkopplungen sind vergleichbar mit dem CAAC^{Me}-stabilisierten Chlor(duryl)borylradikal **IV**, welches ebenfalls eine starke Hyperfeinkopplung zum Stickstoffkern ($a(^{14}\text{N}) = 6.78 \text{ G} \approx 19.0 \text{ MHz}$) sowie eine schwächere Kopplung mit dem Borkern ($a(^{11}\text{B}) = 0.96 \text{ G} \approx 2.4 \text{ MHz}$) zeigt. In diesem Fall ist die Spindichte aufgrund der starken π -Akzeptorfähigkeit von CAAC^{Me} über den Carben-Liganden delokalisiert.^[25]

Das simulierte und das experimentelle ESR-Spektrum in THF weisen ebenfalls auf die Bildung des einfachen Borylradikals **16** hin, bei welchem das Radikal jedoch symmetrisch über sowohl die Bor–CAAC^{Me}-Einheiten als auch das verbrückende Chlorid verteilt vorliegt. Dies ist ein Indiz dafür, dass das Radikal in Lösung fluktuiert, während die Elektronendichte im Festkörper unsymmetrisch über eine NCB-Einheit verteilt ist. Im Gegensatz zum ESR-Spektrum von **16** wird beim analogen Borylradikal mit Naphthalin-Bbrücke **LXXIX** ein breites vier-Linien-Signal bei $g_{iso} = 2.0038$ beobachtet, bei welchem die Hyperfeinkopplung zwischen dem Stickstoff- und dem Borkern aufgrund der großen Hyperfeinkopplung zu den Bromiden ($a(^{79,81}\text{Br}) = 68 \text{ MHz}$) nicht detektiert werden konnte.^[85]

3.2.2.3 Reduktion von **9** zum Diradikal **18**

Laut Cyclovoltammogramm der ionischen Verbindung **10** (Kapitel III.3.2.2.1) sind mehrere Reduktionsereignisse durchführbar und auch die Erfahrungen mit der analogen Naphthalinverbindung **XLV** haben gezeigt, dass die Abstraktion weiterer Halogenide möglich ist. Für die Abstraktion von zwei Chloriden durch Reduktion sind zwei verschiedene Reduktionsprodukte denkbar. Entweder könnte ein Ringschluss mit einer Bor–Bor-Bindungsknüpfung zum 1,2-Dihydro-1,2-Diboret **17** stattfinden oder es wird das Diradikal **18** als Reduktionsprodukt gebildet. Das vergleichbare Diradikal **LXXX** konnte bereits durch Umsetzung von **XLV** mit 2.5 Äquivalenten KC₈ erhalten werden.^[85]

Unter identischen Reaktionsbedingungen konnte keine Reduktion von **9** zu **17** oder **18** erreicht werden, jedoch gelang die selektive zweifache Reduktion durch Variation der Reduktionsreagenzien und der Reaktionsbedingungen. So wurde **9** mit 2.2 Äquivalenten elementaren Natriums in Diethylether umgesetzt (Schema 41).



Schema 41: Zwei-Elektronen-Reduktion von **9** mit elementarem Natrium zum Diradikal **18**.

Dabei zeigte die braune Reaktionslösung keine Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum und lediglich sehr breite Signale im ^1H -NMR-Spektrum, was für das Vorliegen einer paramagnetischen Verbindung mit ungepaarten Elektronen spricht. Das schließt eine Bor–Bor-Bindungsknüpfung zum 1,2-Dihydro-1,2-diboret **17** aus und spricht stattdessen für die Gegenwart der paramagnetischen Verbindung wie dem postulierten Diradikal **18** vergleichbar mit **LXXX**. Die hochaufgelöste LIFDI-Massenspektrometrie aus der Reaktionslösung legte die Abstraktion von zwei Chloriden nahe. Die Isolation von **18** in analysenreiner Form gelang nicht, da es sich vermutlich um eine sehr reaktive Spezies handelt, die beim Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo*, zu Nebenreaktionen neigen zu scheint. Das ESR-Spektrum der Reaktionslösung bei Raumtemperatur bestätigte die Anwesenheit eines diradikalischen Systems und zeigt ein breites Signal mit einer Aufspaltung in drei Linien bei $g_{\text{iso}} = 2.0028$. (Abbildung 23).

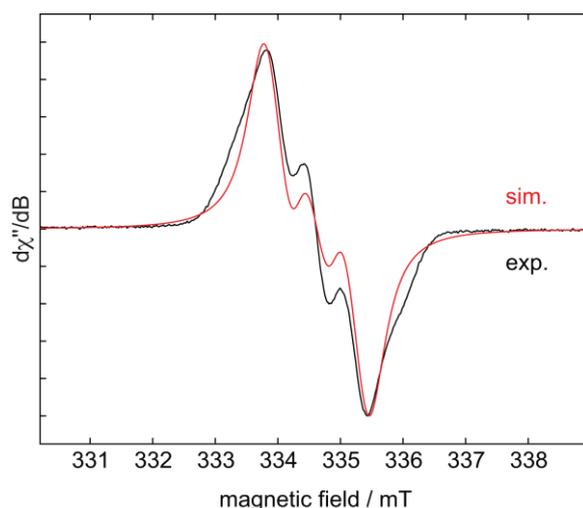


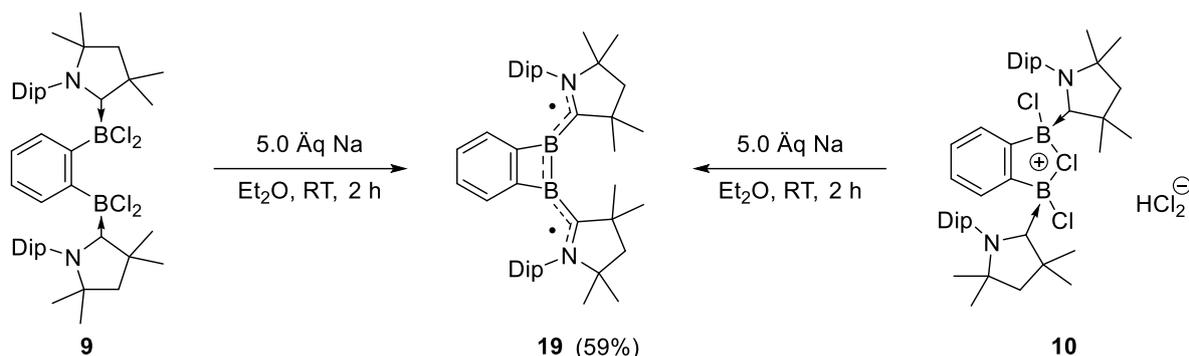
Abbildung 23: Experimentelles (schwarz) und simuliertes (rot) kontinuierliches Wellen-X-Band ESR-Spektrum von **18** in Diethylether bei Raumtemperatur mit Simulationsparameter: $g_{\text{iso}} = 2.0028$, $a(^{10,11}\text{B}, 2\text{B}) = 3.7 \text{ MHz}$ und $a(^{14}\text{N}, 2\text{N}) = 16.5 \text{ MHz}$.

Diese werden durch eine starke Hyperfeinkopplung mit beiden Stickstoffkernen ($a(^{14}\text{N}, 2\text{N}) = 16.5 \text{ MHz}$) und durch eine etwas schwächere Kopplung mit beiden Borkernen ($a(^{10,11}\text{B}, 2\text{B}) = 3.7 \text{ MHz}$) hervorgerufen. Die Hyperfeinkopplung mit dem Borkern ist im Vergleich zum einfachen Borylradikal **16** etwas stärker. Das simulierte ESR-Spektrum stimmt nicht genau mit den detektierten Banden überein, stellt jedoch eine gute Annäherung dar. Diese Abweichung könnte damit erklärt werden, dass noch ein Teil des einfachen Borylradikals **16** oder auch eine weiter reduzierte Spezies mit dem Signalsatz von **18** interferieren könnte. Im Gegensatz zu **18** zeigen die, in *Kapitel I.1.2* gezeigten, literaturbekannten *trans*-ständigen alkenverbrückten Diradikale **XVIII** im ESR-Spektrum eine Aufspaltung in sechs Linien.^[49] Die starken Hyperfeinkopplungen von **XVIIIa** bzw. **XVIIIb** mit den Borkernen deuten dabei auf eine schwache Kopplung der Elektronenspins hin (**XVIIIa**: $a(^{10,11}\text{B}, 2\text{B}) = 15.6 \text{ MHz}$, **XVIIIb**: $a(^{10,11}\text{B}, 2\text{B}) = 15.3 \text{ MHz}$).^[49] Die hingegen kleinere Borhyperfeinkopplung bei **18** spricht dafür, dass keine Wechselwirkung der beiden ungepaarten Elektronen miteinander stattfindet, trotz räumlicher Nähe der Borzentren.

3.2.2.4 Reduktion von **9** bzw. **10** zum 1,2-Diboret-Diradikal **19**

In Anlehnung an die CV-Untersuchungen und an die Reduktion vom Naphthalin-verbrückten Bis(borans) **XLV** zum grünen 1,2-Diboret-Diradikal **XLVI**,^[85] wurde im nächsten Schritt versucht, ein 1,2-Diboret-Diradikal mit Benzorückgrat darzustellen. Dafür muss eine Bor–Bor-Bindungsknüpfung stattfinden, um den gespannten zentralen C₂B₂-Ring zu generieren. Analog zur Reduktion von **XLV** wurden sowohl das neutrale als auch das kationische Bis(CAAC^{Me})-Addukt **9** bzw. **10** mit 5 Äquivalenten Li-Sand in Diethylether für drei Stunden bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Dies führte bei keiner der Reaktionen zu einem selektiven Ergebnis. Im Anschluss wurden beide Verbindungen mit einer Vielzahl an Reduktionsmitteln sowie unterschiedlicher Reaktionsbedingungen reduziert.

Die selektive vierfache Reduktion von sowohl **9** als auch **10** gelang mit 5 Äquivalenten elementarem Natrium in Diethylether bei Raumtemperatur und führte nach zwei Stunden zur Bildung des korrespondierenden CAAC^{Me}-stabilisierten 1,2-Diboret-Diradikals **19** (Schema 42).



Schema 42: Synthese des CAAC^{Me}-stabilisierten 1,2-Diboret-Diradikals **19** ausgehend von **9** bzw. **10**.

Die Reaktion verlief in einem Farbverlauf von farblos über grau zu braun zu grün zu rot. Das 1,2-Diboret-Diradikal **19** wurde als roter kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 59% isoliert. Da sich die Substanz unter Vakuum zersetzt, beinhaltete das Produkt allerdings wahrscheinlich noch anteilig Reste des Lösungsmittels.

Zusätzlich sind die 5 Äquivalente von elementarem Natrium und die Reaktionszeit genauestens einzuhalten, da eine Abwandlung der Reaktionsbedingungen zu einer Überreduktion des 1,2-Diboret-Diradikals führt. Dies machte sich mit einer sehr breiten ¹¹B-NMR-Resonanz bei 21 ppm in Et₂O bemerkbar, was auf eine diamagnetische überreduzierte Spezies hinweist, welche in *Kapitel III.3.2.2.5* detaillierter diskutiert wird. Im ¹H-NMR-Spektrum von **19** waren, wie charakteristisch für radikalische Verbindungen, nur verbreiterte Signale zu beobachten. Die hochauflösende LIFDI-Massenspektrometrie bestätigte die Vermutung der Bildung von **19** mit Detektion des Molekülsignals und einem zusätzlichen Proton. Die Verbindung ist löslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. In geringer Konzentration zersetzte sich **19** jedoch in Lösung, weshalb keine UV/Vis-Spektroskopie oder CV-Messung durchgeführt werden konnte. Röntgenkristallographische Untersuchungen bestätigen die Festkörperstruktur von **19** (Abbildung 24).

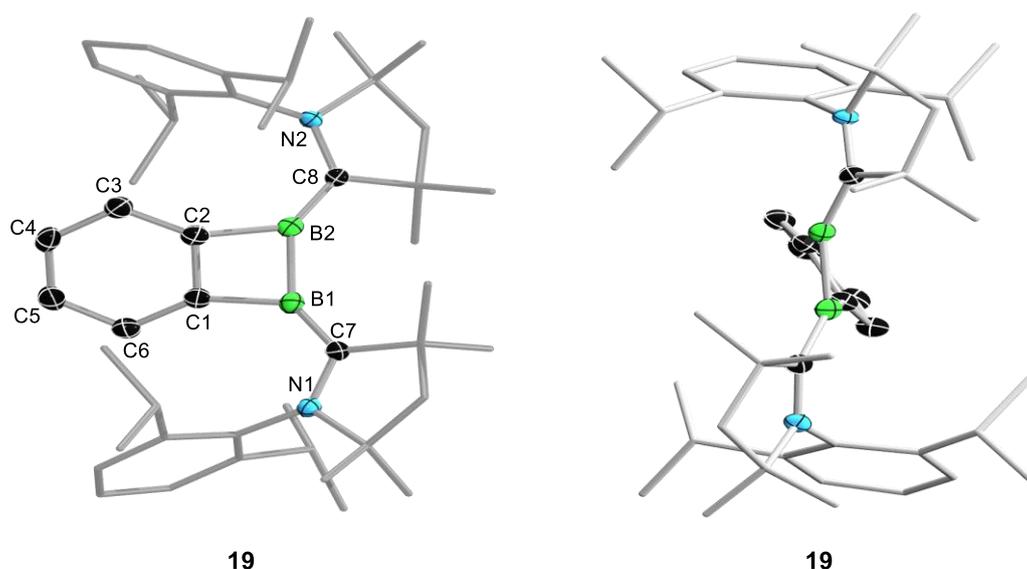


Abbildung 24: Molekülstruktur von **19** im Festkörper mit Frontansicht (links) und Seitensicht (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide ausgewählter Kohlenstoffatome der CAAC^{Me}-Einheit verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungsabstände und Torsionswinkel [°]: B1–B2 1.710(3), C1–C2 1.417(3), C2–C3 1.396(3), C3–C4 1.392(3), C4–C5 1.391(4), C5–C6 1.387(3), C6–C1 1.404(3), C1–B1 1.587(3), C2–B2 1.586(3), B1–C7 1.523(3), B2–C8 1.534(3), N1–C7–B1–C1 24.3(4), N2–C8–B2–C2 16.7(4), C1–B1–B2–C8 132.9(3), C2–B2–B1–C7 133.7(3).

Die Molekülstruktur von **19** im Festkörper zeigt einen benzanellierten und zweifach CAAC^{Me}-stabilisierten viergliedrigen 1,2-Diboretring mit einer formalen Oxidationsstufe der Borzentren von +1. Die beiden CAAC^{Me}-Liganden liegen räumlich möglichst weit voneinander entfernt vor und zeigen mit den Dip-Substituenten in Richtung des Benzorückgrats, was auch aus den kleinen Torsionswinkeln von N1–C7–B1–C1 und N2–C8–B2–C2 mit 24.3° und 16.7° hervorgeht. Die Verbindung **19** ist nicht symmetrisch, was durch die starke Ringspannung und dem großen sterischen Anspruch der flankierenden CAAC^{Me}-Liganden erklärt werden kann, weshalb der 1,2-Diboretring nicht planar, sondern verdrillt vorliegt. Stattdessen ergibt sich ein mittlerer endocyclischen Torsionswinkel von 22.0°. Im Vergleich dazu wird beim Benzodihydrodiboret **XXXVII** eine Verdrillung des C₂B-Rings von 9.8° beobachtet.^[82] Diese Verdrillung zeigt sich auch in der Geometrie der Borzentren, welche mit 354.7° und 354.9° leicht von der Planarität abweichen. Ähnlich wie beim Startmaterial ist die C1–C2-Bindungslänge (1.417(3) Å) im Vergleich zur C4–C5-Bindung (1.391(4) Å) leicht aufgeweitet, jedoch ergibt sich wieder eine durchschnittliche Kohlenstoffbindungslänge im kompletten Benzolring im charakteristischen Bereich von 1.397 Å.^[128] Der fusionierte Benzolring scheint

kaum durch die Ringspannung des C_2B_2 -Rings beeinflusst zu werden. Die endocyclischen B–C-Bindungen liegen dahingegen mit durchschnittlich 1.59 \AA im Bereich von Einfachbindungen. Die B1–B2-Bindung ist mit $1.710(3) \text{ \AA}$ kürzer als die Bor–Bor-Einfachbindung des analogen 1,2-Dihydro-1,2-Diborets **XXXVII** von KAUFMANN ($1.727(2) \text{ \AA}$)^[82], jedoch länger als die von **XLVI** (B–B $1.701(5) \text{ \AA}$)^[85] und wesentlich länger als die bisher längste bekannte B=B-Doppelbindung mit $1.679(9) \text{ \AA}$.^[129] Die Bindungslänge liegt damit mehr im Bereich von zweifach $CAAC^{Me}$ -stabilisierten Diboran-Diradikalen ($1.700(4) \text{ \AA}$ bis $1.728(2) \text{ \AA}$).^[48] Ähnlich wie bei solchen Diradikalen kann von einer partiellen π -Rückbindung vom Bor zum Carbenkohlenstoffzentrum ausgegangen werden, da die Bor–Carbenkohlenstoff-Bindungslängen B1–C7 mit $1.523(3) \text{ \AA}$ bzw. B2–C8 mit $1.534(3) \text{ \AA}$ im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegen ($d(B-C) = 1.59 \text{ \AA}$ bzw. $d(B=C) = 1.48 \text{ \AA}$).^[23] Im direkten Vergleich der Molekülstruktur von **19** mit dem Naphthalin Analogon **XLVI** zeigt sich, dass alle Bindungslängen und Bindungswinkel in einem sehr ähnlichen Bereich liegen.^[85] Dennoch liegt der C_2B_2 -Vierring im kleineren benzanellierten System **19** um 3° stärker verdrillt vor. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das etwas flexiblere Benzorückgrat den C_2B_2 -Ring weniger stark zur Planarität zwingt.

Zur weiteren Untersuchung des gespannten Vierringsystems **19** wurde ein ESR-Spektrum in Diethylether und in Pulverform bei Raumtemperatur aufgenommen (Abbildung 25).

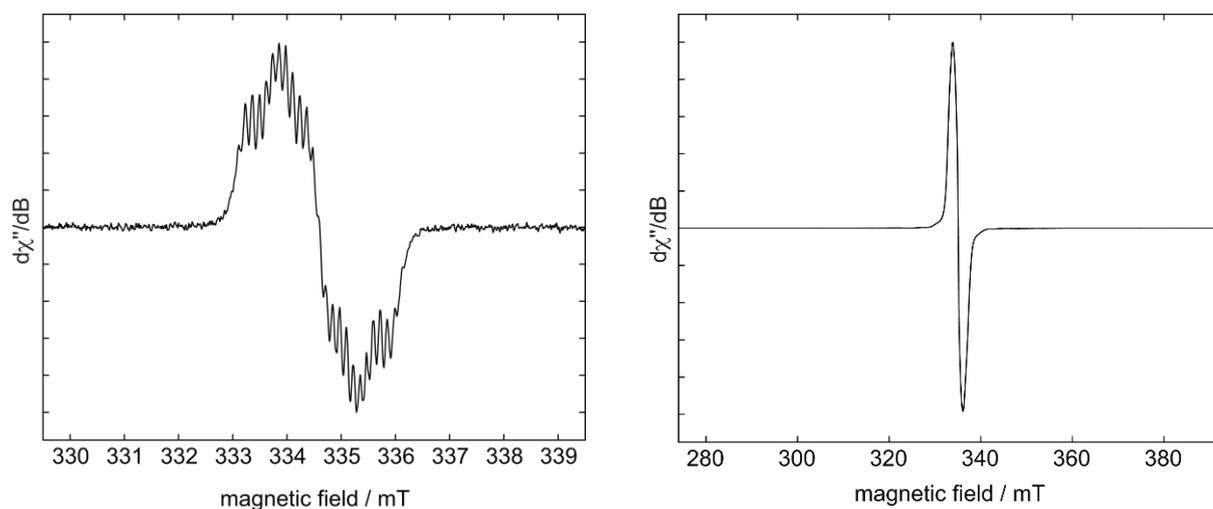


Abbildung 25: Raumtemperatur-X-Band ESR-Spektrum von **19** in Diethylether (links) und in Pulverform (rechts) mit isotropischen g Faktor von $g_{iso} = 2.0030$.

Das ESR-Spektrum von **19** in Diethylether zeigt ein breites Signal mit einer Aufspaltung in eine Vielzahl an Linien und spricht aufgrund der Symmetrie des Signals dafür, dass nur eine radikalische Verbindung vorliegt. Das komplexe Aufspaltungsmuster könnte durch Kopplung

zu den Protonen der Benzobrücke zustande kommen. Zur genaueren Untersuchung des biradikalischen Charakters wurde zusätzlich das ESR-Spektrum in Pulverform ausgewertet. Die Vergrößerung des ESR-Spektrums, sowie die Auswertung der äußeren Linien und des schwachen Halbfeldsignals, welches charakteristisch für ein Biradikal ist, sind anschaulich in Abbildung 26 dargestellt.

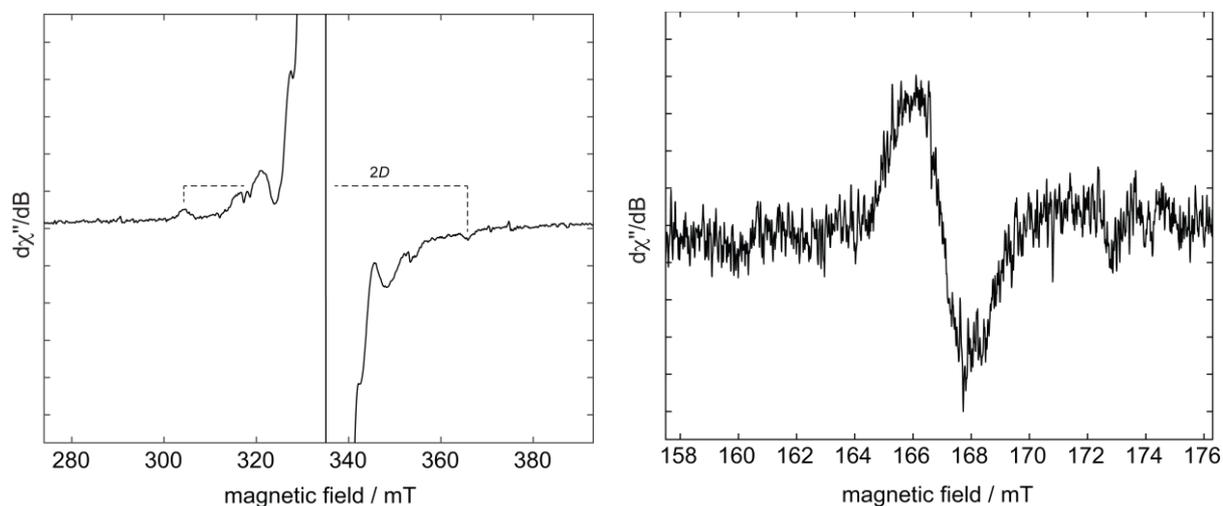


Abbildung 26: Links: Erweiterter Ausschnitt des Festkörper X-Band ESR-Spektrums von **19** bei Raumtemperatur mit schwacher Nullfeldaufspaltung und Abstand der äußersten Signale mit einem D -Wert von ca. 31 mT (ca. 840 MHz). Nach der Punkt-Dipol-Näherung entspricht dies einem Spin-Spin-Abstand von etwa 4.5 Å. Rechts: Festkörper X-Band ESR-Spektrum von **19** bei Raumtemperatur mit schwachem Halbfeldsignal.

Hinweise auf einen Triplet-Zustand liefert hierbei das schwache Halbfeldsignal und der rhombische Nullfeldaufspaltungsparameter von $D = 840$ MHz. Durch die Punkt-Dipol-Näherung kann ein Spin-Spin-Abstand von ca. 4.5 Å berechnet werden, welcher am ehesten dem Abstand der Carbenkohlenstoffatome zueinander entspricht (4.27 Å). Aufgrund dessen liegt die Spindichte wahrscheinlich zum Großteil auf den Carbenkohlenstoffatomen. Allerdings ist das ESR-Spektrum in Pulverform, durch Kontaminierung entweder durch das Diradikal **18** oder das einfache Radikal **16**, nicht analysenrein, was die Form des ESR-Spektrums leicht beeinflussen könnte.

Die theoretischen Berechnungen des 1,2-Diboret-Diradikals **19** wurde in Kooperation mit LUKAS MEIER durchgeführt.^[130] Hierbei zeigt sich, dass die Elektronik von Verbindung **19** sowohl als antiaromatisch, als auch aromatisch beschrieben werden kann und damit vergleichbar mit **XLVI** ist.

Wird das Diboret als niedervalentes Diboren mit CAAC^{Me}-Liganden als σ -Donoren definiert, so kann der viergliedrige Ring als eine 4π -antiaromatische benzanellierte 1,2-Diboret-Einheit betrachtet werden. Wird das Diboret stattdessen als ein offenschaliges System beschrieben, welches eine B–B-Einfachbindung aufweist, während die ungepaarten Elektronen jeweils delokalisiert über der Bor–Carben-Bindung vorliegen und das p_z -Orbital beider Carbenkohlenstoffatome jeweils nur einfach besetzt ist, so kann von einem formalen 2π -aromatischen 1,2-Diboret-System ausgegangen werden. Dieses liegt entweder als offenschaliges Singulett-Biradikaloid vor oder es besitzt einen elektronisch biradikalischen Triplett-Grundzustand, wie es auch bei anderen Heteroanaloga der Cyclobutadiene der Fall ist.^[131-133]

DFT-Rechnungen zeigen, dass der geschlossenschalige Singulett-Zustand hierbei mit $20.33 \text{ kcal mol}^{-1}$ energetisch wesentlich höher liegt als der offenschalige Singulett-Grundzustand (Abbildung 27).

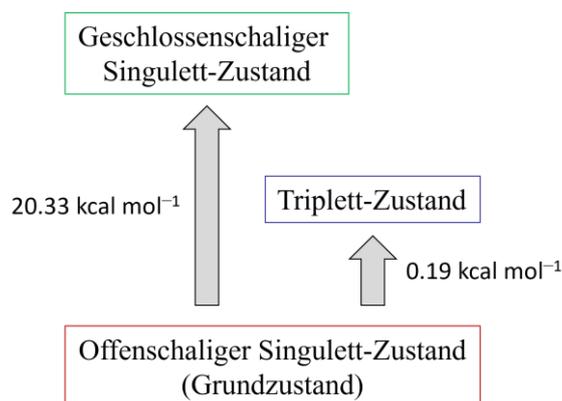


Abbildung 27: Schematisches Diagramm der elektronischen Zustände von **19** und deren relativen Energien auf DFT-Niveau ω B97X-D/6-31+G(d,p).

Der Triplett-Zustand ist mit einem Energieunterschied von nur $0.19 \text{ kcal mol}^{-1}$ wesentlich leichter zu populieren. Das ebenfalls CAAC^{Me}-stabilisierte 9,10-Diboraanthracen Biradikaloid von BRAUNSCHWEIG zeigt einen ähnlich erreichbaren Triplett-Zustand mit einem etwas geringeren Energieunterschied von nur $0.14 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[134] Bei **XLVI** ist der Energieunterschied zwischen dem offenschaligen Singulett-Grundzustand und dem Triplett-Zustand mit $0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ zwar größer, aber dennoch leicht thermisch erreichbar.^[85] Durch Multireferenzrechnungen auf dem DLPNO-NEVPT2/CASSCF(2,2)/Def2-TZVP// ω B97X-D/6-31+G(d,p) Theorieniveau konnte für **19** bestätigt werden, dass der offenschalige Singulett-Zustand tatsächlich der Grundzustand ist und eine um $0.16 \text{ kcal mol}^{-1}$ niedrigere Energie als

der Triplett-Zustand aufweist. Diese geringe Energiedifferenz von **19** zwischen dem offenschaligen Singulett-Grundzustand und dem Triplett-Zustand steht im Einklang mit dem schwachen ESR-Signal und bedeutet, dass bei Raumtemperatur ein signifikanter Anteil im Triplett-Zustand populiert ist.

Die einfach besetzten Molekülorbitale des Singulett-Biradikals sind einmal gleichphasig (SOMO1) und einmal gegenphasig (SOMO2) auf den Bor–Carben π -Bindungen lokalisiert (Abbildung 28), was typisch für CAAC-stabilisierte Borradikale ist.^[12]

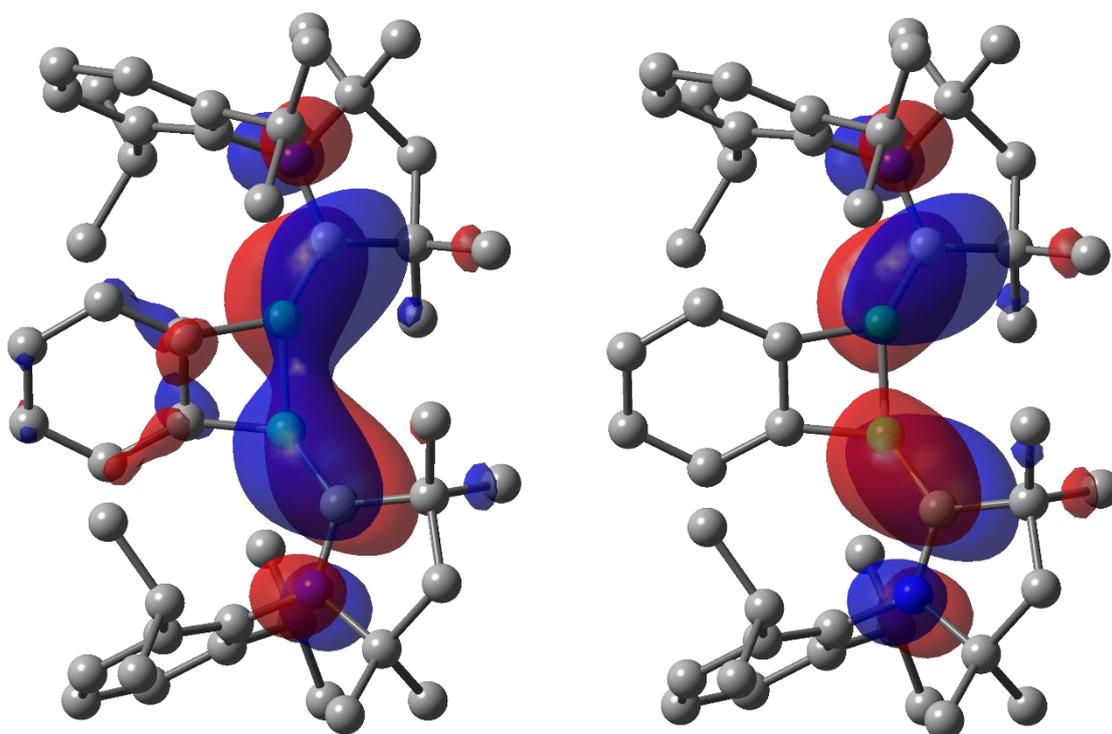


Abbildung 28. Einfach besetzte Molekülorbitale (SOMOs) des Singulett-Biradikals **19** mit deren Orbital Besetzungen (occ.) (links: SOMO1 occ. = 1.10, rechts: SOMO2 occ. = 0.90) auf DLPNO-NEVPT2/CASSCF(2,2)/Def2-TZVP// ω B97X-D/6-31+G(d,p) Niveau. Isowert: 0.03. Aus Gründen der Übersicht wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome verzichtet. Farbgebung: Kohlenstoff: grau, Bor: grün, Stickstoff blau.

Somit zeigt das SOMO1 eine π -bindende Delokalisierung entlang der B–B-Bindung sowie auf einen geringen Teil entlang des benzanellierten Systems, während beim SOMO2 eine Knotenebene zwischen den beiden Boratomen beobachtet wird. Die beiden SOMOs stimmen mit denen von **XLVI** überein.^[85]

Die Besetzungsanteile betragen hierbei 1.10 und 0.90 und ergeben einen biradikalischen Charakter von $y_0 = 0.80$ für das 1,2-Diboret-Diradikal **19**. Diese Ergebnisse decken sich größtenteils mit den DFT-Rechnungen zur Naphthalin-anellierten Verbindung **XLVI**.^[85] **XLVI** zeigt jedoch mit $y_0 = 0.62$ einen geringeren biradikalischen Charakter als **19**.

Die Untersuchung in die Spindichteverteilung von **19** in Abbildung 29 zeigt, dass die Spindichte hauptsächlich an den Borzentren und den Carbenkohlenstoffatomen lokalisiert ist.

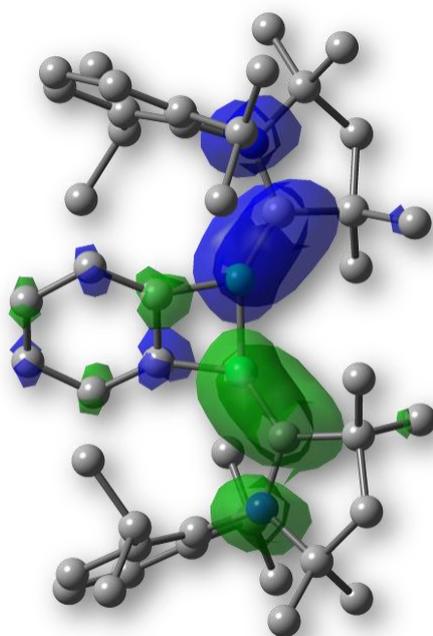


Abbildung 29: Mulliken Spindichteverteilung und die korrespondierenden Grundzustand Multiplizitäten (α -Spin = blau, β -Spin = grün) auf ω B97X-D/6-311+G(d,p)/PCM(Et₂O) Niveau. Isowert: 0.003. Aus Gründen der Übersicht wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome verzichtet. Farbgebung: Kohlenstoff: grau, Bor: grün, Stickstoff blau.

Zusätzlich wird eine Delokalisierung der Spindichte über das konjugierte System des verbrückenden Aromaten beobachtet. Dies spricht erneut für eine Kopplung der Protonen des Benzorückgrats, wie es zuvor durch die Beobachtung der komplexen Hyperfeinkopplungen im ESR-Spektrum in Diethylether (Abbildung 25, links) postuliert wurde.

Sowohl der Wiberg-Bindungsindex (WBI: 1.19) und als auch die Mayer-Bindungsordnung (MBO: 1.16) weisen darauf hin, dass die B–C_{Carben}-Bindungen einen partiellen Doppelbindungscharakter besitzen, ähnlich zu **XLVI**.^[85] Wie für diesen elektronischen Zustand erwartet, beteiligen sich in **19** die ungepaarten Elektronen nicht signifikant an der

Delokalisierung der π -Elektronen durch den Diboretvierring, was auf einen aromatischen 2π -Elektronen- statt auf einen antiaromatischen 4π -Elektronenring hindeutet.

Die (Anti)aromatizität des gespannten viergliedrigen Rings wurde durch Untersuchungen des Scanprofils der zz -Komponente der NICS_{zz} -Werte (nucleus-independent chemical shift) bestimmt (Abbildung 30).^[135, 136]

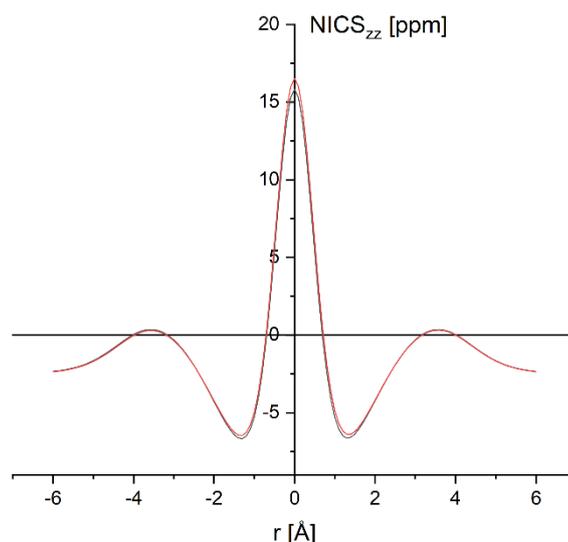


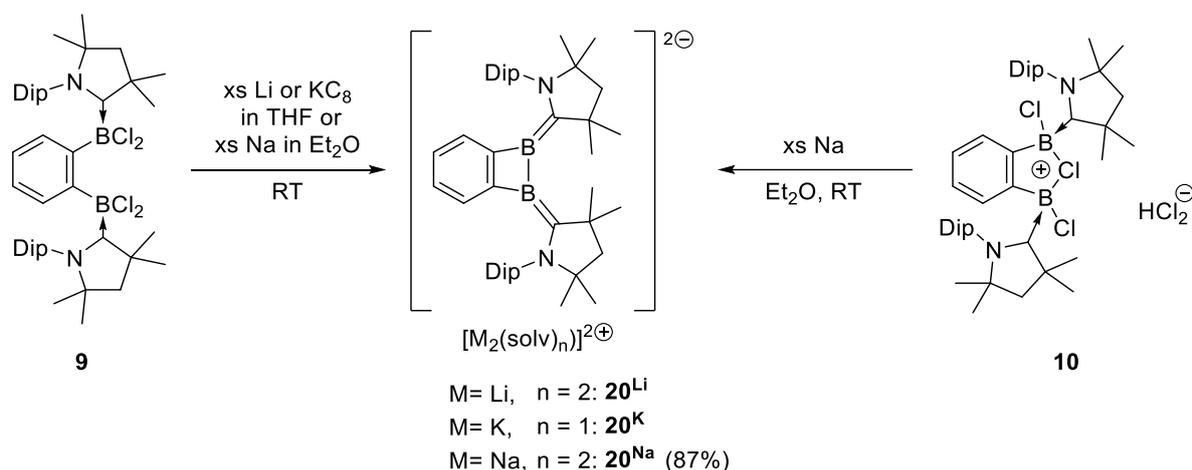
Abbildung 30: NICS_{zz} -Scanprofil des offenschaligen Singulett-Zustands von **19** auf $\omega\text{B97X-D/6-311+G(d,p)}$ und $\text{M06-2X/6-311+G(d,p)}$ Niveau.

Das NICS_{zz} -Scanprofil von **19** im offenschaligen Singulett-Grundzustand weist ebenfalls darauf hin, dass ein geringer, jedoch nicht zu vernachlässigender aromatischer Charakter im Diboretring vorhanden ist. Die $\text{NICS}_{zz}(-1/1)$ -Werte sind bei $-6.6/-6.6$ ppm wesentlich geringer als die von Benzol (-30.4 ppm) und weisen auf schwache Aromatizität hin. Dies ist im Einklang mit **XLVI**, bei welchem für den offenschaligen Singulett-Zustand $\text{NICS}_{zz}(-1/1)$ -Werte bei $-7.9/-7.6$ ppm erhalten wurden,^[85] welche ebenfalls deutlich kleiner als Benzol ausfallen, jedoch einen etwas aromatischeren Charakter als bei **19** zeigen.

19 kann somit als eine Verbindung mit offenschaligem Singulett-Biradikaloid-Grundzustand beschrieben werden, bei welcher auch der Triplett-Zustand leicht bei Raumtemperatur zugänglich ist und welche einen geringen, jedoch nicht vernachlässigbaren aromatischen Charakter besitzt.

3.2.2.5 Reduktion von **9** und **10** zum Dianion **20**

Da neben dem paramagnetischen 1,2-Diboret-Diradikal **19** über ^{11}B -NMR-Spektroskopie zusätzlich eine diamagnetische Verbindung mit einer Resonanz bei 21 ppm detektiert wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die Verbindung noch weiter reduziert werden kann. Dies ist auch in Übereinstimmung mit dem aufgenommenen Cyclovoltammogramm der kationischen Spezies **10**, in welchem eine weitere Reduktionswelle bei $E_{\text{pc}} = -2.52\text{ V}$ beobachtet wurde. Dennoch konnte bei Einsatz eines Überschusses an starken Reduktionsmitteln, wie Lithium-Sand oder KC_8 sowie Lithium-Naphthalid, keine selektive Reduktion der chlorverbrückten Verbindung **10** zu einem Dianion beobachtet werden. Wurde stattdessen ein Überschuss an elementarem Natrium in Diethylether verwendet, so konnte das korrespondierende Dianion $\mathbf{20}^{\text{Na}}$ aus der Reduktion von **10** erhalten werden (Schema 43).



Schema 43: Reduktionen von **9** bzw. **10** zu dem korrespondierenden Dianion $\mathbf{20}^{\text{M}}$.

Im Gegensatz dazu führt die Reduktion der neutralen Spezies **9** sowohl mit einem Überschuss an Lithium-Sand oder an Kaliumgraphit als auch an elementarem Natrium zum entsprechenden Dianion **20**, wobei die starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel beachtet werden sollte (Schema 43). Für die erfolgreiche Reduktion zum Dianion mit Lithium-Sand und Kaliumgraphit ist es essentiell, dass THF als Lösungsmittel verwendet wird. Diese Reduktionen liefen bei Raumtemperatur in 30 min (für $\mathbf{20}^{\text{Li}}$) bzw. 3 h (für $\mathbf{20}^{\text{K}}$) relativ schnell ab. $\mathbf{20}^{\text{Li}}$ konnte als braunroter kristalliner Feststoff, $\mathbf{20}^{\text{K}}$ als dunkelbrauner kristalliner Feststoff erhalten werden. Da das ^1H -NMR-Spektrum, wahrscheinlich aufgrund gehinderter Rotation, nur stark verbreiterte Resonanzen aufweist und Verunreinigungen nicht auszuschließen sind, wird hier keine Ausbeute angegeben. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird für $\mathbf{20}^{\text{Li}}$ ein Signal bei 26 ppm und für $\mathbf{20}^{\text{K}}$ eine Resonanz bei 24 ppm beobachtet. Dies stimmt mit der ^{11}B -NMR-Resonanz von

20^{Na} bei 22 ppm überein, welche das Nebenprodukt von **19** (Kapitel III.3.2.2.4) als das überreduzierte Dianion **20^{Na}** bestätigt. Die ¹¹B-NMR-Resonanzen liegen darüber hinaus im Bereich der dianionischen Spezies **LXXXI**, bei welcher ein Signal bei 25 ppm detektiert wird.^[85]

Für die Reduktion zu **20^{Na}** mit elementarem Natrium musste mit beiden Ausgangsverbindungen **9** und **10** Diethylether als Lösungsmittel verwendet werden und die Reaktionszeit lag bei mindestens 3 h. Hierbei konnte die schrittweise Reduktion anhand der Farbänderungen beobachtet werden. Die farblose Suspension färbte sich über grau zu braun zu grün zu rot und schließlich zu tiefrot. Der tiefrote kristalline Feststoff **20^{Na}** konnte mit einer Ausbeute von 87% selektiv erhalten werden.

Für die ¹H-NMR-Spektren von **20^M** wurden die jeweiligen Kristalle in C₆D₆ gelöst. Während das ¹H-NMR-Spektrum des Dianions **20^{Na}** eine selektive Signalaufspaltung aufweist, so zeigt sich beim Dianion **20^K** eine starke Verbreiterung der Signale besonders im aliphatischen Bereich und im Fall des Dianions **20^{Li}** verschwinden die verbeiterten Signale in der Messbasislinie. Anders als bei den in THF synthetisierten Dianionen **20^{Li}** und **20^K** kann eine genaue Zuordnung vom ¹H-NMR-Spektrum bei **20^{Na}** durchgeführt werden. Auffällig an dem System ist zum einen das Aufspaltungsmuster der aromatischen Protonen. So spalten sich diese in ein Multiplett bei 7.20 ppm für die 3,4-Phenyl- und *meta*-Dip-Methingruppen, in ein Multiplett bei 6.34 ppm für die 2,5-Phenyl-CH-Gruppen und in ein Multiplett bei 5.00 ppm für die *para*-Dip-CH-Gruppe auf. Zum anderen kann die Stabilisierung der Natriumkationen durch zwei Diethylethermoleküle beobachtet werden (Quartett (8H) bei 3.09 ppm und Triplet (12H) bei 0.93 ppm).

Alle drei Dianionen **20^M** zeigen im hochauflösenden Massenspektrum wie erwartet dasselbe Signal wie **19** durch den Verlust der Kationen und anschließender Protonierung.

Im Gegensatz zum Startmaterial **9** sind die Produkte **20^M** in allen gängigen Lösungsmitteln löslich. Es konnten geeignete Einkristalle für röntgenkristallographische Untersuchungen durch Abdampfen bei Raumtemperatur von einer gesättigten THF-Lösung für **20^{Li}**, einer gesättigten Toluollösung für **20^K** und einer gesättigten Diethyletherlösung für **20^{Na}** erhalten werden. Für eine übersichtlichere Darstellung der zentralen Einheit der Kristallstrukturen wurden, für die Ansicht von oben und von der Seite, die Lösungsmittel und CAAC^{Me}-Me/Dip-Substituenten aus dem Strukturbild entfernt (Abbildung 31).

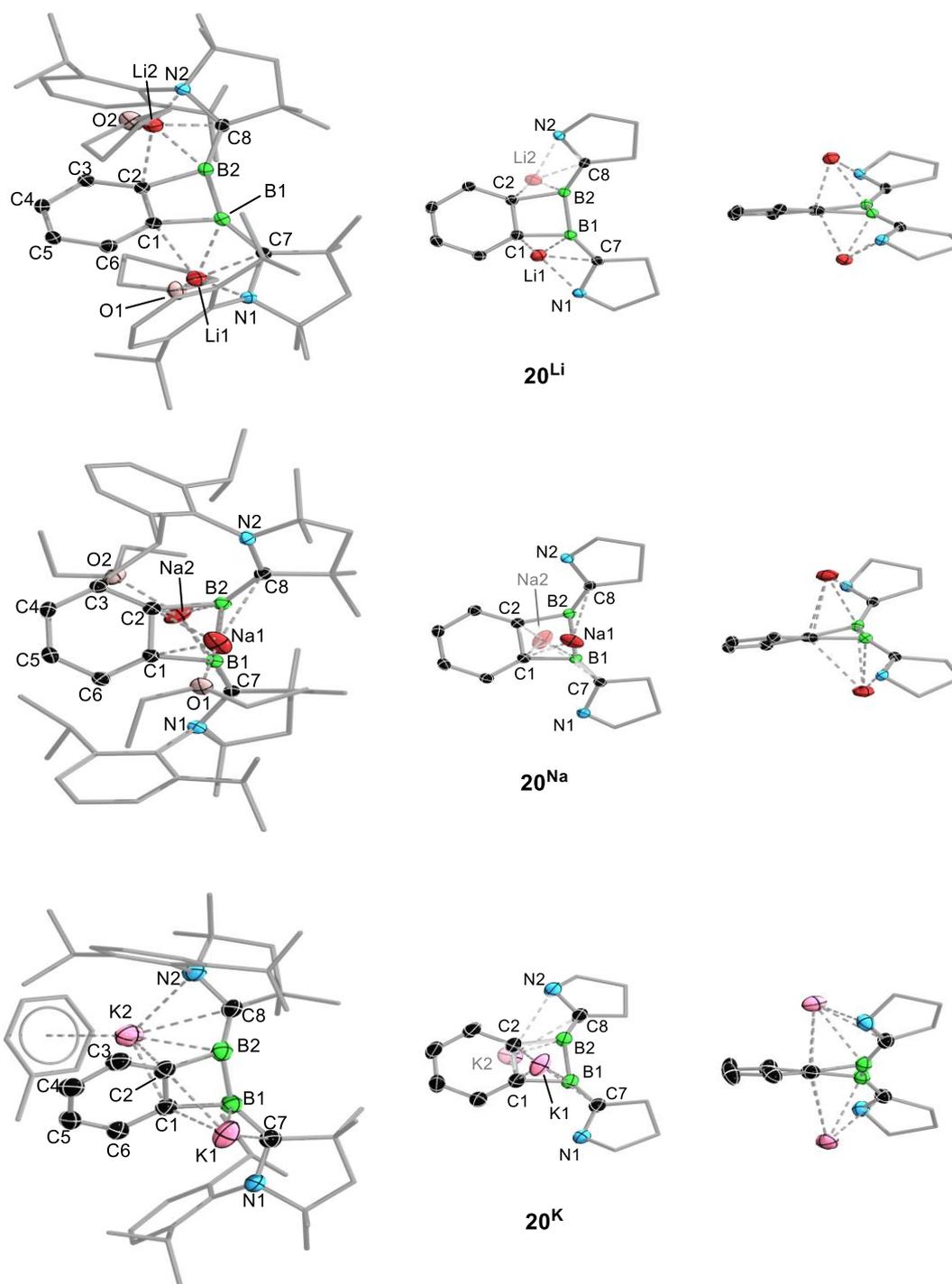
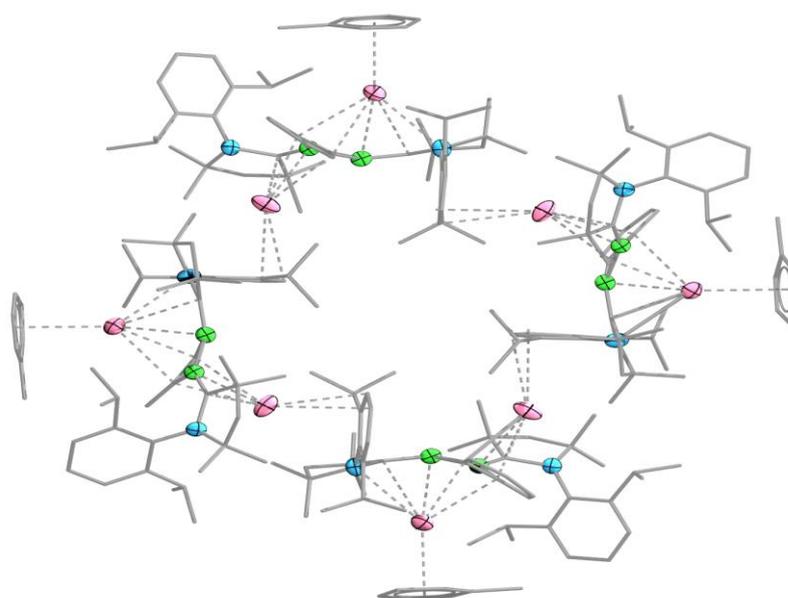


Abbildung 31: Links: vollständige Molekülstrukturen von **20^{Li}** (oben), **20^{Na}** (mittig) und **20^K** (unten) im Festkörper. Vereinfachte Darstellung der zentralen Einheit der Dianionen **20^M** mittig: Ansicht von oben auf den C₂B₂-Vierring, rechts: seitliche Ansicht auf den C₂B₂-Vierring. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide ausgewählter Kohlenstoffatome der CAAC^{Me}-Einheit verzichtet. Bei den vereinfachten Abbildungen rechts wurde darüber hinaus auf die Abbildung der koordinierenden Lösungsmittel sowie die Dip- und Methylreste des CAAC^{Me}-Liganden verzichtet.

Die Molekülstrukturen der Verbindungen 20^M zeigen drei unterschiedliche Koordinationsmuster der Kationen. Der Aufbau der Strukturen zeigt, dass die jeweiligen Kationen auf den gegenüberliegenden Seiten (ober- und unterhalb) des C_2B_2 -Rings lokalisiert sind und durch unterschiedliche Lösungsmittel stabilisiert werden. In 20^{Li} werden die Lithiumkationen durch jeweils ein THF-Molekül stabilisiert und koordinieren jeweils mit einer CBCN-Einheit. Währenddessen werden die Natriumkationen in 20^{Na} , wie schon NMR-spektroskopisch verifiziert, von jeweils einem Diethylethermolekül stabilisiert und koordinieren beide jeweils mit dem gesamten C_2B_2 -Ring, sowie mit einem Carbenkohlenstoffatom. Im Fall von 20^K hat ein Austausch des Lösungsmittels von THF zu Toluol stattgefunden. Die Struktur von 20^K im Festkörper zeigt einen Koordinationsoligomer (Tetramer), bei welchem das Kaliumkation K2 durch ein Toluolmolekül stabilisiert wird, während das K1-Atom über eine Kaliumbenzol- π -Wechselwirkung mit der Dip-Gruppe eines benachbarten Dianions interagiert (Abbildung 32).



20^K - Koordinationsoligomer

Abbildung 32: Darstellung der Verkettung von 20^K im Koordinationsoligomer.

In 20^K koordiniert das K1-Kation an zwei Kohlenstoffatome der Dip-Gruppe an *para*- und *meta*-Position, sowie an C1, C2, B1 und C7. Das K2-Atom geht einerseits eine η^6 -Koordinierung an das Toluolmolekül ein, andererseits zeigt es, ähnlich zu K1, eine Wechselwirkung mit C1, C2, B2 und C8, jedoch auch mit N2 und zwei Kohlenstoffatomen des benzenellierten Rings C3 und C6. Dies erklärt auch die stark verbreiterten Signale im 1H -NMR-Spektrum durch die eingeschränkte Flexibilität, die durch die intramolekulare Koordination entsteht.

Durch die einfachere Darstellung der Strukturen **20^M** nebeneinander wird durch die Seitenansicht (Abbildung 31, rechts) sofort ersichtlich, dass die Kationen jeweils über und unter dem gespannten C₂B₂-Vierring-System liegen. Die Größe des Kations scheint hierbei einen sichtbaren Einfluss auf die Lage der Ionen zum C₂B₂-Ring zu haben. In der Ansicht von oben auf den viergliedrigen Ring (Abbildung 31, links) ist gut zu erkennen, dass die Lithiumionen außerhalb des C₂B₂-Rings, die Natriumionen beinahe über dem Zentrum des C₂B₂-Rings und die Kaliumionen fast über der C1–C2-Bindung lokalisiert sind. Außerdem können je nach Kation π -Interaktionen zu den B–C_{Carben}-Bindungen und zu den Bor-gebundenen C1–C2-Bindungen vom Benzolring beobachtet werden. Die Seitenansicht (Abbildung 31, rechts) verdeutlicht mit einer Abweichung von der Planarität durch eine sichtbare Verdrillung des Benzol- und des C₂B₂-Rings, dass eine große Ringspannung im Dianion vorliegt. Die signifikantesten Merkmale der Molekülstrukturen von **20^{Li}**, **20^{Na}** und **20^K** im Festkörper und ihre wesentlichen Unterschiede werden aus Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2: Signifikante Strukturparameter der Verbindungen **20^{Li}**, **20^{Na}** und **20^K**.

	20^{Li}	20^{Na}	20^K
B1–B2	1.805(2) Å	1.870(3) Å	1.808(3) Å
M1···B1	2.234(3) Å	2.498(2) Å	2.916(2) Å
M1···B2	–	2.717(2) Å	–
M2···B2	2.226(3) Å	2.502(2) Å	2.915(2) Å
M2···B1	–	2.867(2) Å	–
B1–C1	1.613(2) Å	1.601(2) Å	1.600(3) Å
B2–C2	1.621(2) Å	1.607(2) Å	1.599(3) Å
B1–C7	1.471(2) Å	1.476(2) Å	1.463(3) Å
B2–C8	1.474(2) Å	1.479(3) Å	1.464(3) Å
$\Sigma\angle$ B1	356.3°	352.8°	350.7°
$\Sigma\angle$ B2	357.6°	352.3°	355.4°
C1–B1–C7–N1	0.2(3)°	9.1(3)°	12.6(3)°
C2–B2–C8–N2	1.0(2)°	8.9(3)°	9.1(3)°
Durchschnittliche endocyclische C₂B₂-Torsionswinkel	10.4°	15.8°	15.4°

Bemerkenswert ist hierbei, dass die Bor–Bor-Bindungslänge von **20^{Na}** mit 1.870(3) Å deutlich verlängert im Vergleich zu den beiden anderen koordinierten Dianionen **20^{Li}** und **20^K** vorliegt, was aus der Koordination der Natriumkationen jeweils an beide Boratome resultiert, da diese

die B–B–Bindung schwächt. Alle B–B–Einfachbindungen sind merklich länger als die des Diboret-Diradikals **19** (1.710(3) Å) und zudem auch länger als die B–B–Bindung des Diisopropylamin-stabilisierten 1,2-Dihydro-1,2-diborets **XXXVII** (1.727(2) Å) der Gruppe um KAUFMANN.^[82] Der direkte Vergleich von **20^{Li}** (B1–B2 1.805(2) Å) mit dem dianionischen Naphthalinderivat **LXXXI^{Li}** (B1–B2 1.772(6) Å)^[85] zeigt erneut, dass das starre Naphthalinrückgrat den C₂B₂-Ring mehr zur Planarität zwingt als das Benzorückgrat. Somit muss in **LXXXI^{Li}** die Bor–Bor-Bindungslänge nicht zu sehr aufgeweitet werden. Dies führt auch dazu, dass der C₂B₂-Ring im dianionischen Naphthalinderivat mit durchschnittlichen endocyclischen C₂B₂-Torsionswinkeln von 8.5° weniger verdrillt vorliegt. Im Gegensatz dazu muss die B–B–Bindung im Dianion **20^{Li}** mit Benzol als Rückgrat stattdessen etwas mehr aufgeweitet und somit geschwächt werden. Dies resultiert darin, dass der C₂B₂-Ring mit durchschnittlichen endocyclischen Torsionswinkeln von 10.4° wesentlich verdrillter vorliegt. Dennoch ist das System weitaus weniger gespannt als das 1,2-Diboret-Diradikal **19** mit dessen Verdrillung des C₂B₂-Rings von 22°. Dies kann durch das unterschiedliche Bindungsverhalten der Borzentren in den jeweiligen Verbindungen erklärt werden. Mit einer mittleren Länge der B–C_{Carben}-Doppelbindung von 1.473 Å für **20^{Li}**, 1.478 Å für **20^{Na}** und 1.464 Å für **20^K**, sind die Carbene deutlich stärker an den C₂B₂-Ring koordiniert als in **19** (mittlere B–C_{Carben} = 1.528 Å) und liegen damit im Bereich tatsächlicher Doppelbindungen von dreifach koordinierten Borzentren.^[137] Ein weiterer Bindungsunterschied zwischen **19** und **20^M** ist die aufgeweitete Bor–Kohlenstoff-Bindung im C₂B₂-Ring (**19**: B–C_{Mittelwert} 1.587 Å, **20^M**: (B–C_{Mittelwert} 1.607 Å) aufgrund der stärkeren Bindung zu den CAAC^{Me}-Liganden. Zusätzlich hat die Koordinationsart der jeweiligen Kationen einen Einfluss auf die Verdrillung Diboretrings. Das Dianion **20^{Li}** liegt, durch die Koordination an jeweils nur eine Seite des C₂B₂-Rings, am wenigsten verdrillt vor. **20^{Na}** und **20^K** liegen mit durchschnittlichen endocyclischen C₂B₂-Torsionswinkeln von 15.8° und 15.4° im Bereich zwischen **19** und **20^{Li}**.

Tendenziell nimmt in **20^M** die Abweichung der Planarität der Borzentren und die Größe der Torsionswinkel N–C–B–C mit der Größe der Kationen zu. Diese Torsionswinkel sind bei allen Dianionen eher klein, weshalb die Dip-Substituenten in die Richtung des anellierten Benzolrings zeigen. Das Dianion **20^K** weist ein leicht unsymmetrisches Verhalten auf, was auf die unterschiedliche Stabilisierung der beiden Kationen zurückzuführen ist.

Die Oxidation des Naphthalin-anellierten Dianions mit Kalium **LXXXI^K** durch Verwendung von zwei Äquivalenten [Fc][PF₆] (Fc = [(C₅H₅)₂Fe]) führte zu einem optimierten Syntheseweg zum entsprechenden 1,2-Diboret-Diradikal **XLVI**.^[85] In Anlehnung daran wurden die

Dianionen **20^M** unter den gleichen Reaktionsbedingungen oxidiert. Es konnte schnell eine Entfärbung der Reaktionslösungen beobachtet werden. Durch NMR-Spektroskopie oder hochauflösende Massenspektrometrie konnten lediglich Zersetzungsprodukte detektiert werden. Auch der Versuch, die eventuell oxidierte Spezies erneut zum Dianion **20^M** zu reduzieren, war nicht erfolgreich. Eine selektive Oxidation des benzenellierten Dianions **20^M** gelang bisher nicht.

3.2.2.6 Zuordnung der reduzierten Spezies im Cyclovoltammogramm von 10

Betrachtet man nun erneut das Cyclovoltammogramm der kationischen, chlorverbrückten Spezies **10** (*Kapitel III.3.2.2.1*) und die daraus erhaltenen fünf Reduktionspotentiale, und vergleicht sie mit den vier isolierten niedervalenten Borverbindungen **16**, **18**, **19** und **20^M**, so sollte eine Zuordnung möglich sein. Die Bildung einer intermediären Reduktionsstufe wurde demnach noch nicht beobachtet oder isoliert, weshalb die tatsächliche Struktur dieser Verbindung nur vermutet werden kann. Eine postulierte Zuordnung der jeweiligen Reduktionsstufen zum Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 33 dargestellt.

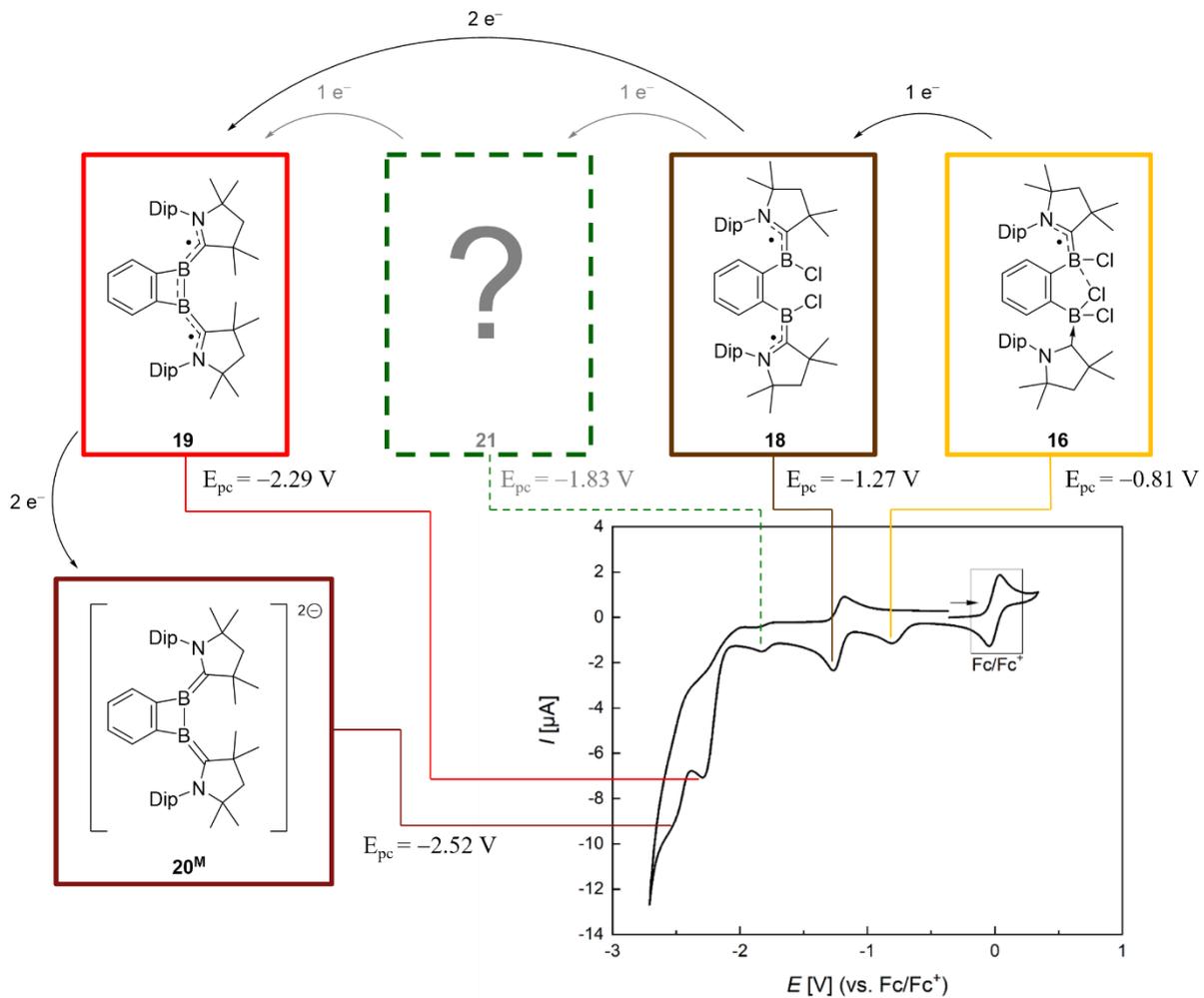


Abbildung 33: Postulierte Zuordnung der jeweiligen Reduktionspotentiale des CVs von **10** zu den isolierten Reduktionsstufen **16**, **18**, **19** und 20^{M} sowie einem unbekanntem Reduktionsprodukt **21**. Die farblichen Kästen zeigen hier die Farbe der jeweiligen Reduktionsprodukte.

Der Verlauf der Reduktionen verläuft in den von rechts nach links abgebildeten Farbstufen ausgehend vom (hier nicht abgebildeten) farblosen Ausgangsprodukt **10** über das gelbe einfache Borylradikal **16**, das braune Diradikal **18**, eine grüne, nicht bekannte Struktur **21**, das rote Diboret-Diradikal **19** und das dunkelrote bis braune Dianion 20^{M} . Die Reduktionen verlaufen anfangs über die stufenweise Abstraktion der Chloride durch ein-Elektronen-Reduktion und zum Dianion hin über eine zwei-Elektronen-Reduktion. Verbindung **21** konnte hierbei noch nicht identifiziert werden, jedoch sollte die Verbindung radikalisch sein. Es ist davon auszugehen, dass diese Reduktionsstufe höchst instabil ist und sehr schnell weiterreduziert wird, was neben den experimentellen Untersuchungen auch durch das sehr abgeflachte Minimum im Cyclovoltammogramm bei $E_{\text{pc}} = -1.83 \text{ V}$ unterstrichen wird. Zusätzlich kann angenommen werden, dass es sich um ein ein-Elektronen-Reduktionsprodukt

von **18** handelt, da die zwei-Elektronen-Reduktion direkt zum Diboret-Diradikal **19** führt. Dadurch kann vermutet werden, dass in diesem Zwischenprodukt **21** die erste Bor–Bor-Bindungsknüpfung stattfinden muss und die entstandene Verbindung durch eine weitere Halogenabstraktion nur noch ein Chlorid besitzt, weshalb ein radikalischer Charakter postuliert wird.

Eine Komproportionierungsreaktion des unlöslichen farblosen Bis(CAAC^{Me})-Addukts **9** mit dem tiefroten Dianion **20^{Na}** in wenig Benzol führte instantan zu einer Grünfärbung der Suspension, dennoch war eine Isolierung von Verbindung **21** aufgrund der hohen Empfindlichkeit (instantane Zersetzung durch Filtration in einer Glovebox in Argonatmosphäre) nicht möglich.

3.2.3 Reaktivität des 1,2-Diboret-Diradikals **19** gegenüber CO

Neben der Reduktion der Ausgangsverbindungen **9** und **10** mit elementarem Natrium in Diethylether, konnte das 1,2-Diboret-Diradikal **19** kurzzeitig auch durch die Reduktion von **9** oder **10** mit Lithium-Sand in THF dargestellt werden. Auch hier konnte die Grünfärbung der Reduktionslösung beobachtet werden. Da diese Reaktion allerdings sehr schnell verläuft und das Diboret-Diradikal **19** schnell zum Dianion **20^{Li}** weiterreduziert, wurde diese Syntheseroute nur für *in-situ*-Reaktionen verwendet.

Um einen genauen Aufschluss über die Struktur der grünen Spezies **21** zu erhalten, wurde nun versucht, die Verbindung durch eine solche *in-situ*-Reduktion mit Kohlenstoffmonoxid abzufangen. Da der Übergang von der grünen Spezies **21** zum Diboret-Diradikal **19** innerhalb von wenigen Sekunden stattfindet, muss die kalte Reaktionslösung direkt mit flüssigem Stickstoff eingefroren werden, um eine weitere Reduktion zu verhindern. Dennoch kann die Reaktion nicht komplett gestoppt werden, weshalb zwei verschiedene Reaktionsfarben beobachtet werden. In Abbildung 34 ist dieser Farbübergang der Reaktionslösung im gefrorenen Zustand durch flüssigen Stickstoff (–196 °C) in einem J. Young NMR-Rohr gezeigt.

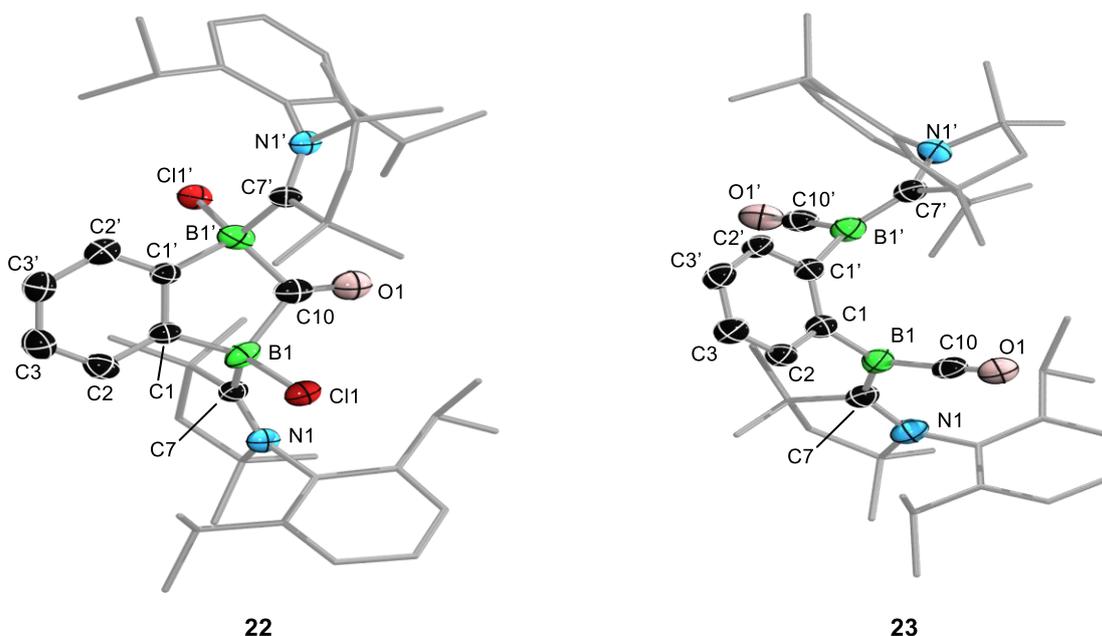
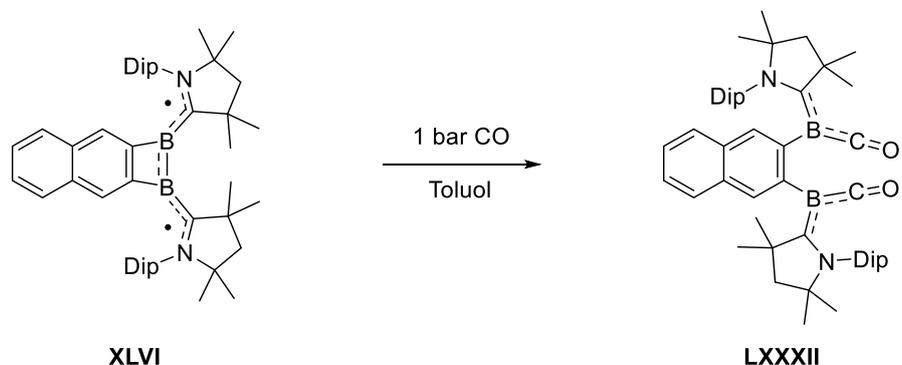


Abbildung 35: Molekülstruktur von **22** (links) und **23** (rechts) im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide ausgewählter Kohlenstoffatome der CAAC^{Me}-Einheit verzichtet. In der Mitte beider Moleküle verläuft eine Inversionsachse, daher ist jeweils die Hälfte der Moleküle symmetriegenert. Eine Auswertung der Bindungslängen und -winkel ist aufgrund unzureichender Daten der Röntgenstrukturanalyse nicht möglich.

Beide Moleküle kokristallisieren im Festkörper in der monoklinen Raumgruppe $P2/c$ und besitzen jeweils eine Drehinversionsachse. Aufgrund der Kokristallisation weisen die Daten der Strukturparameter jedoch einen hohen Fehlerbereich auf, weshalb eine Diskussion der genauen Bindungssituation nicht möglich ist und die Daten lediglich als Strukturnachweis dienen. Die Molekülstruktur von **22** im Festkörper (Abbildung 35, links) zeigt die Bildung eines carbonylverbrückten fünfgliedrigen benzannelierten C_3B_2 -Ringsystems. Die beiden Borzentren sind sp^3 -hybridisiert, da jeweils ein Chloratom an ein Borzentrum gebunden ist. Dies weist darauf hin, dass **22** aus dem Diradikal **18** entsteht und nicht aus der nächsten Reduktionsstufe **21**, da sonst durch die weitere Halogenabstraktion nur noch ein Chloridrest vorhanden sein sollte. Somit kann keine neue Aussage über die bisher unbekannte Verbindung **21** mit dem Reduktionspotential von $E_{pc} = -1.83 \text{ V}$ getroffen werden (siehe Kapitel III.3.2.2.6). Die Struktur von **23** im Festkörper (Abbildung 35, rechts) zeigt im Gegensatz dazu ein Bisborylen als Produkt.

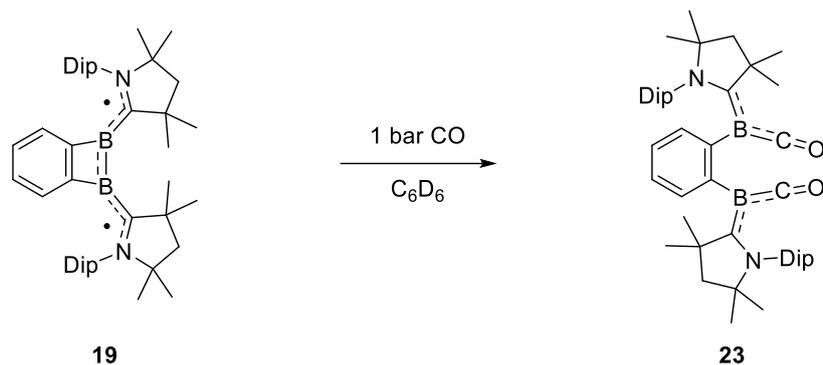
In einer Reaktivitätsstudie von BRAUNSCHWEIG mit dem Naphthalin-anellierten 1,2-Diboret Biradikaloid **XLVI**, konnte mit CO bereits die Bildung des korrespondierenden Bisborylens **LXXXII** beobachtet werden (Schema 45).^[85]



Schema 45: Synthese des Bisborylens **LXXXII** aus **XLVI**.^[85]

In dieser Verbindung ist das freie Elektronenpaar am Boratom sowohl über die CAAC^{Me}-Liganden, als auch das CO delokalisiert, was durch eine Aufweitung der C–O-Bindung bestätigt werden konnte.^[85] Ziel der Reaktion war es aufzuklären, ob sich das Diboret-Diradikal **XLVI** wie ein cyclischen Diboren oder, trotz biradikalischen Charakters, wie ein maskiertes Bisborylen verhält.^[85] Das ¹¹B-NMR-Spektrum des roten Naphthalin-anellierten Bisborylens **LXXXII** zeigt eine Resonanz bei –9.6 ppm.^[85] Diese ist vergleichbar mit einer der beiden Resonanzen bei –10.1 ppm aus der Produktmischung von **22** und **23**, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass diese dem Bisborylen **23** zugeordnet werden kann, während das Signal bei –2.4 ppm dem Fünfringsystem **22** zugewiesen wird.

Um diese Annahme zu verifizieren, wurde die Reaktivität des benzanellierten Diboret-Biradikaloids **19** gegenüber Kohlenstoffmonoxid durch eine direkte Umsetzung untersucht (Schema 46).



Schema 46: Darstellung des Bisborylens **23** durch direkte Umsetzung des Diboret-Diradikals **19** mit CO.

Die Addition von CO zum Diboret-Diradikal **19** führt wie erwartet zu einer B–B-Bindungsspaltung. Das orangene Bisborylen **23** konnte so selektiv mit einem ^{11}B -NMR-Signal bei -10.9 ppm in C_6D_6 dargestellt werden. Dies deckt sich neben der ^{11}B -NMR-Resonanz des Naphthalin-verbrückten Bisborylens **LXXXII** ebenfalls mit den Signalen von anderen bekannten CAAC^{Me} - und CO-stabilisierten Aryborylenen.^[33, 34, 58, 138-141] Ein weiteren Hinweis auf die Bindungsordnung des Kohlenstoffmonoxid-Liganden bietet die IR-Spektroskopie. Durch die CO-Streckschwingungen bei $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1978$ und 1969 cm^{-1} wurde die π -Rückbindung der Boratome zu den CO-Liganden zusätzlich verdeutlicht, welche im Gegensatz zu freiem CO ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2143$ cm^{-1})^[142] zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Dies spricht dafür, dass aufgrund der Koordination zum elektronenreichen Borzentrum, eine geringere C–O-Bindungsordnung vorhanden ist und so von einer π -Rückbindung ausgegangen werden kann.

Während bei dem Naphthalinderivat **LXXXII** im ^1H -NMR-Spektrum drei verschiedene Rotationsisomere (*Z,Z*), (*E,Z*) und (*E,E*) je nach Ausrichtung der CAAC^{Me} -Liganden zueinander sichtbar sind,^[85] wurde ein solches Aufspaltungsmuster im Benzolderivat **23** nicht beobachtet. Dieses doch eher unterschiedliche Verhaltensmuster im ^1H -NMR-Spektrum der beiden Bisborylene **LXXXII** und **23** könnte durch die höhere Flexibilität des benzanellierten C_2B_2 -Rings erklärt werden, welche aufgrund der größeren Verdrillung die freie Rotation der CAAC^{Me} -Liganden gewährleisten könnte.

Es gelang bisher nicht, das unbekannte grüne Zwischenprodukt **21** mit einem Reduktionspotential von $E_{\text{pc}} = -1.83$ V durch die *in-situ*-Reaktion von **10** mit Li-Sand in einer CO-Atmosphäre abzufangen. Stattdessen gelang die selektive Umsetzung des 1,2-Diboret-Diradikals **19** mit Kohlenstoffmonoxid zum Bisborylen **23** und damit die Bindungsspaltung der Bor–Bor-Bindung bei Raumtemperatur. Das carbonylverbrückte fünfgliedrige benzanellierte

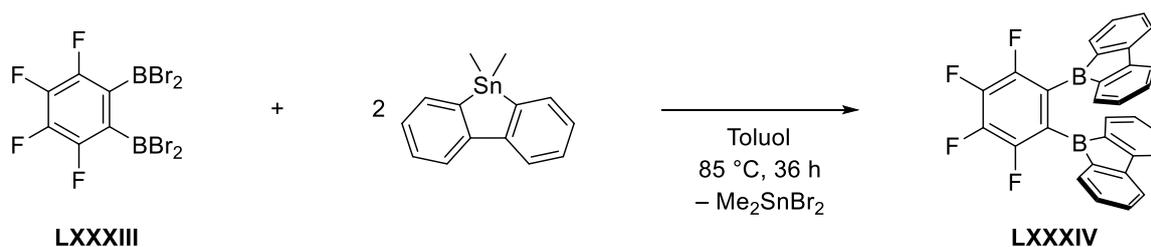
C₃B₂-Ringsystem **22** wurde nicht versucht, selektiv herzustellen, jedoch sollte die Syntheseroute von *Kapitel III.3.2.2.3* zum Diradikal **18** genutzt werden (2.2 Äq. Na, in Et₂O, 16 h), um **18** nach 16 Stunden mit 1 bar CO zu versetzen und so **22** zu erhalten.

4. Weitere Funktionalisierung von 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**3**) durch Transmetallierungsreaktionen

Wie bereits in *Kapitel 1.2.2.2* beschrieben, konnte 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**3**) durch Salzeliminierungen unter Verwendung von Stannanverbindungen funktionalisiert werden. Solche Transmetallierungsreaktionen bieten sich hier besonders an, um unter sehr milden Bedingungen durch die chelatisierenden Borzentren einen einfachen Zugang zu hochreaktiven Verbindungen mit räumlich nahen Borzentren zu erhalten. Dabei sind bei der Umsetzung von Distannanen lediglich zwei Verbindungen literaturbekannt, welche die chelatisierende Funktion der Borzentren von **3** ausnutzen. Neben SIEBERTS Ringschlussbildung zum siebengliedrigen Diborepinderivat **LX** oder zum fünfgliedrigen Diborafulven **LXI** (Schema 19), können die Borzentren der Verbindung **3** auch separat in räumlicher Nähe funktionalisiert werden. Durch eine solche zweifache Salzeliminierung konnte die Gruppe um ASHE das *ortho*-phenylenverbrückte Bisboratabenzol **LVII** (Schema 17) darstellen.^[94, 96]

4.1 Reaktivität gegenüber Dibenzostannol

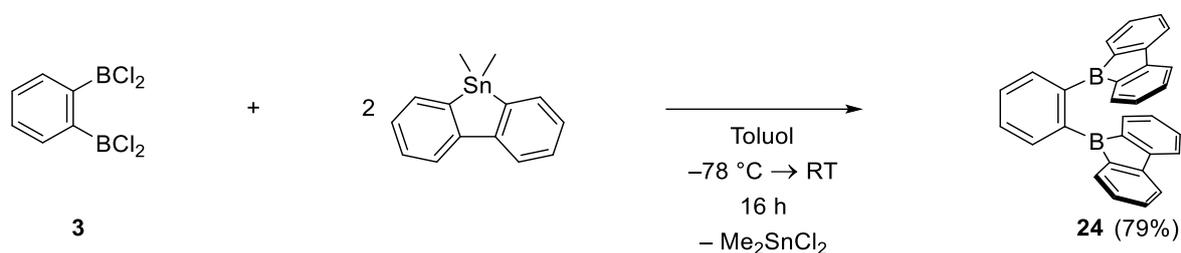
Eine weitere Reaktivität gegenüber Stannanverbindungen wurde von der Gruppe um PIERS mit dem perfluorierten 1,2-Bis(dibromboryl)benzol **LXXXIII** untersucht (Schema 47).^[143]



Schema 47: Literaturbekannte Darstellung des Bis-9-borafluorens **LXXXIV**.^[143]

Das so dargestellte Bis-9-borafluoren mit perfluorierten Benzorückgrat **LXXXIV** ist ein intensiv orangener Feststoff. Die Gruppe berichtete weiterhin, dass die beiden Chromophore im UV/Vis-Spektrum nicht miteinander koppeln und so in einer ähnliche elektronische Umgebung der Borzentren resultieren.^[143]

In Kooperation mit DR. SONJA FUCHS wurde 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**3**) mit zwei Äquivalenten von Dimethyl-9-stannafluoren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt (Schema 48).



Schema 48: Darstellung des benzoverbrückten Bis-9-borafluorens **24**.

Das zu **LXXXIV** analoge energiereichere *ortho*-phenylenverbrückte Bis-9-borafluoren **24** konnte als intensiv gelber Feststoff mit ausgezeichneter Ausbeute von 79% isoliert werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum kann eine Verschiebung der Resonanz des Startmaterials **3** bei 56.7 ppm zu einem breiten Signal bei 67 ppm beobachtet werden, welches im charakteristischen Bereich für 9-Borafluorene liegt.^[144] Die Transmetallierungsreaktion selbst ist dabei nicht von der Stöchiometrie abhängig, da auch äquimolare Mengen von **3** und vom Stannafluoren zur Bildung desselben Produkts **24** führen. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Schritt der zweiten Transmetallierung eine signifikant niedrigere Barriere als die erste hat. Im Gegensatz zum perfluorierten Vertreter **LXXXIV** benötigt die Salzeliminierungsreaktion zum elektronenreicheren Analogon **24** keine hohe Energiezufuhr durch Erhitzen. Das Trocknen der Verbindung **24** aus einer DCM-Lösung im Hochvakuum führt jedoch zur Zersetzung, was sich durch Entfärbung der intensiv gelben Lösung zeigt.

Die Struktur von Bis-9-borafluoren **24** konnte, neben weiteren NMR-spektroskopischen Untersuchungen und hochauflösender Massenspektrometrie, ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle bestätigt werden, welche durch langsames Einengen einer gesättigten Toluol-Lösung erhalten wurden (Abbildung 36).

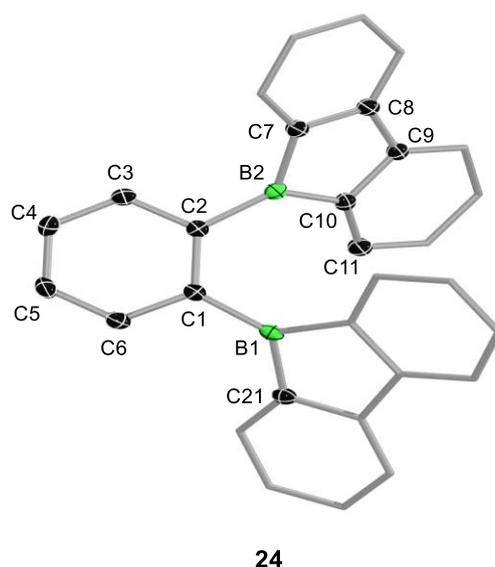
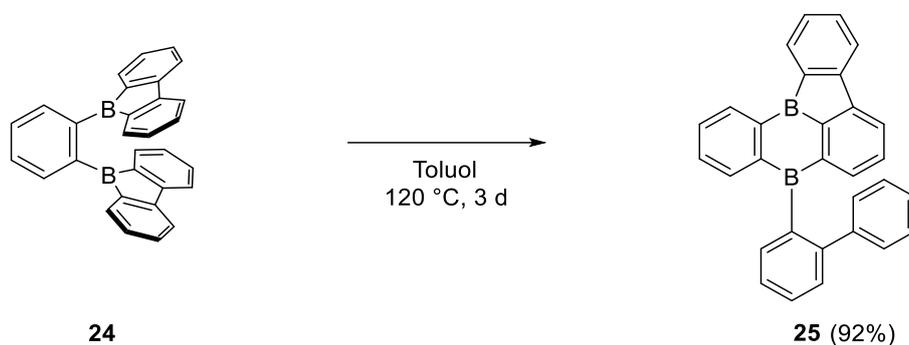


Abbildung 36: Molekülstruktur von **24** im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome, sowie einige Ellipsoide ausgewählter Kohlenstoffatome der 9-Borafluoren-Einheiten verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: C1–C2 1.426(2), C4–C5 1.386(2), B1–C1 1.551(2), B2–C2 1.554(2), B2–C7 1.571(2), B2–C10 1.568(2), C7–C8 1.417(2), C8–C9 1.487(2), C9–C10 1.416(2), B1···B2 3.186(2), B1···C10 3.252(2), B1–C1–C2 123.6(1), B2–C2–C1 124.9(1); B1–C1–C2–B2 13.2(2), C10–B2–C2–C1 43.6(2), C21–B1–C1–C2 39.2(2).

Die Molekülstruktur von **24** im Festkörper zeigt die Bildung eines zweifachen 9-Borafluorens, welches über eine *ortho*-Phenylbrücke verknüpft ist, analog zur perfluorierten Verbindung **LXXXIV** von PIERS. Die relevanten Strukturparameter der beiden Bis-9-borafluorene **24** und **LXXXIV** ähneln sich dabei stark.^[143] In der Struktur von **24** liegen das Benzorückgrat und die beiden 9-Borafluoren-Einheiten in drei verschiedenen Ebenen. Dabei liegt eine Verdrillung zur Rückgratebene von 43.6° (C10–B2–C2–C1) bzw. von 39.2° (C21–B1–C1–C2) zu den 9-Borafluorensubstituenten vor. Die beiden 9-Borafluoren-Einheiten sind ebenfalls untereinander um 13.2° (B1–C1–C2–B2) verdrillt und stoßen sich zusätzlich voneinander ab, was aus den B1–C1–C2- und B2–C2–C1-Winkeln mit 123.6° und 124.9° hervorgeht, welche etwas größer als der ideale Winkel von 120° sind. Die C1–C2-Bindungslänge ist mit 1.426(2) Å im Vergleich zur C4–C5-Bindung 1.386(2) Å stärker aufgeweitet, was auf eine leichte Deformierung des Benzolrings hinweist. Dies könnte an einem hohen sterischen Einfluss der planaren 9-Borafluoren-Einheiten liegen. Der Abstand zwischen den beiden Borzentren B1 und B2 ist mit 3.186(2) Å kleiner als die Summe der van-der-Waals Radien der beiden Boratome (3.3 Å),^[112-114] weshalb eine kooperative Reaktivität der beiden Borzentren möglich sein sollte.

Das Erhitzen des *ortho*-Bis-9-borafluorens **24** auf 120 °C für drei Tage führte laut ^1H -NMR-Spektrum zur vollständigen Umwandlung zu **25** (Schema 49).



Schema 49: Umlagerung von **24** bei 120 °C zum Diboraanthracenderivat **25**.

Bei einer UV-Bestrahlung von Bis-9-borafluoren **24** bei vier Stunden in Benzol bei Raumtemperatur wurde hingegen keine Umlagerung festgestellt.

Der leuchtend orangene Feststoff **25** zeigt ein breites ^{11}B -NMR-Signal bei 64 ppm und ist damit im Vergleich zu **24** leicht ins Hochfeld verschoben. Obwohl die beiden Borzentren nicht chemisch äquivalent sind, wird nur ein Signal detektiert. Die Verbindung konnte ohne Aufarbeitungsschritte vollständig NMR-spektroskopisch und durch hochauflösende Massenspektrometrie charakterisiert werden. Durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle konnte die Konnektivität von **25** bestätigt werden (Abbildung 37).

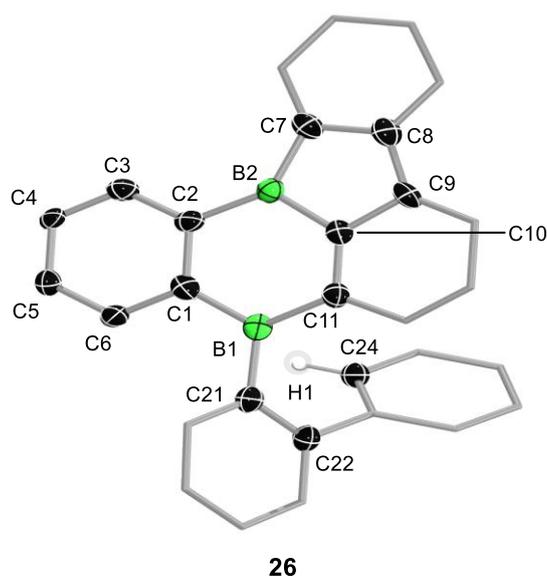
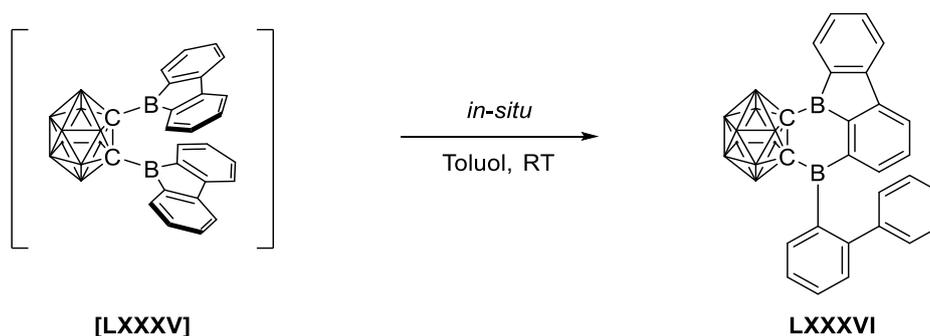


Abbildung 37: Molekülstruktur von **25** im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht wurde auf die Abbildung ausgewählter

Wasserstoffatome, sowie einige Ellipsoide ausgewählter Kohlenstoffatome der 9-Borafluoren-Einheiten verzichtet. Ausgewählte Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: C2–B2–C10 118.4(5), C10–B2–C7 104.0(5), C7–B2–C1 137.6(5), C1–B1–C21 120.6(5), C21–B1–C11 119.3(5), C1–B1–C11 120.1(5); B2–C2–C1–B1 3.3(8), C1–B1–C21–C22 58.2(6), C1–C2–B2–C7 175.4(6), C2–C1–B1–C21 178.0(5).

Die Molekülstruktur von **25** im Festkörper hat Ähnlichkeit mit Benzo[a]fluoranthren und zeigt, dass von der 9-Borafluoren-Einheit von B2 durch eine C–H-Aktivierung am Benzokohlenstoffatom C11 eine Bindung zum Borzentrum B1 geknüpft und so eine Diboraanthracen-ähnliche Untereinheit gebildet wurde. Weiterhin hat eine Ringöffnung der 9-Borafluoren-Einheit an B1 durch Protonierung des Kohlenstoffatoms C24 stattgefunden, sodass ein Biphenylsubstituent entsteht. Die Einheitszelle enthält vier symmetrieunabhängige Moleküle, welche eine große Varianz in den Bindungslängen aufweisen, weshalb auf eine detaillierte Diskussion der experimentellen Bindungslängen verzichtet wird. Die Bindungs- und Torsionswinkel variieren dahingegen nur geringfügig. Während das Boratom B1 perfekt trigonal planar vorliegt mit allen C–B–C-Winkeln bei nahezu 120° und einer Winkelsumme von 360.0°, so weist die Umgebung von B2 durch die Fusionierung eine starke Verzerrung mit C10–B2–C7 bei 102.4-104.0°, C2–B2–C10 bei 116.9-118.8° und C2–B2–C7 bei 137.5-140.6° auf, wobei die Summe der Winkel dennoch ebenfalls 360.0° beträgt. Die Biphenylgruppe ist in allen vier symmetrieunabhängigen Molekülen zwischen 58.2° und 60.7° vom borhaltigen Diboraanthracen-artigen π -System weggedreht.

Die Gruppe um MARDER konnte mit dem *ortho*-Carboran [**LXXXV**] die analoge Umlagerung zu **LXXXVI** bereits bei Raumtemperatur beobachten (Schema 50).^[145]



Schema 50: Umlagerung von [**LXXXV**] zu **LXXXVI** bei Raumtemperatur. Die nicht benannten Cluster Eckpunkte stehen für BH-Einheiten.^[145]

Daher wurden in Kooperation mit DR. JOHANNES KREBS aus der Arbeitsgruppe MARDER und in Kooperation mit XUEYING GUO aus der Arbeitsgruppe LIN quantenchemische Berechnungen

des Übergangszustands zwischen **24** und seinem Diboraanthracen-ähnlichen Umlagerungsprodukt **25** durchgeführt (Abbildung 38).^[145]

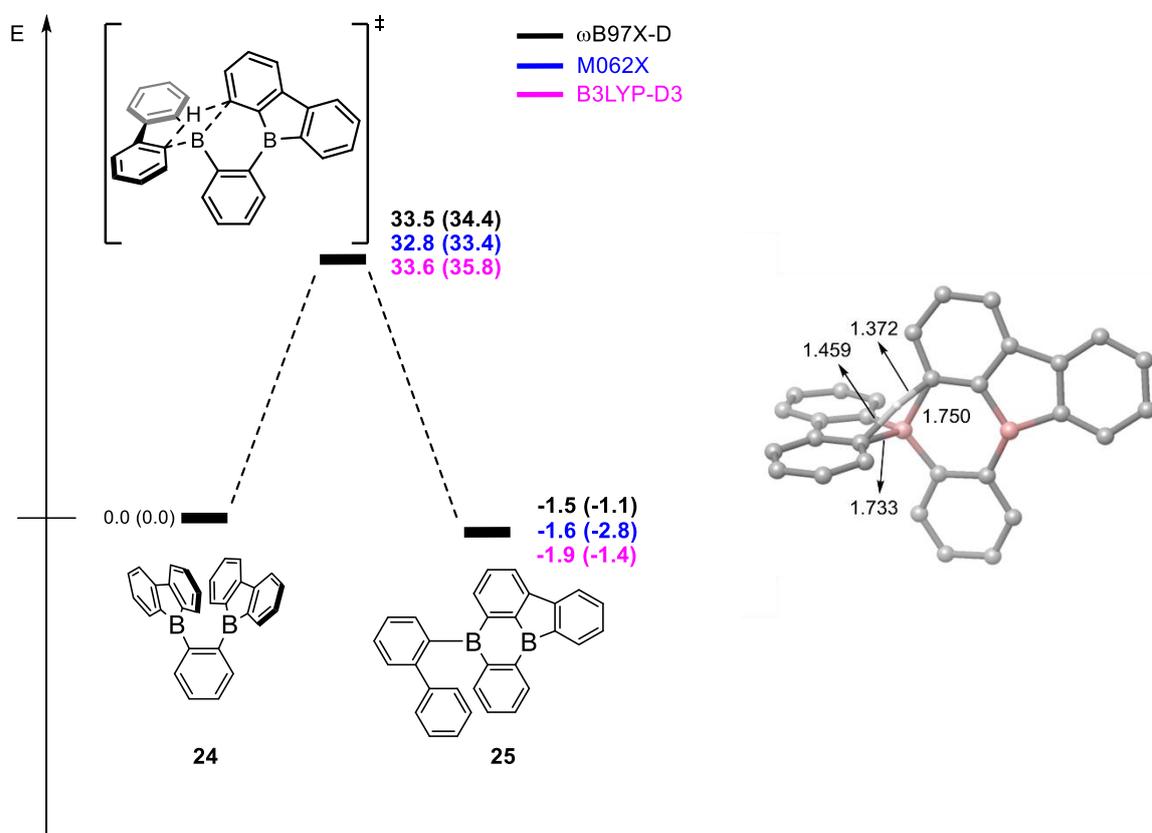


Abbildung 38: Links: Energieprofil berechnet für den Umlagerungsprozess von **24**. Die relative freie Gibbs-Energie und die elektronischen Energien (in Klammern) sind in kcal mol⁻¹ angegeben. (ω B97X-D, M062X, und B3LYP-D3(BJ)). Rechts: berechnete Übergangszustandsstruktur für den Umlagerungsprozess von **24** zu **25**, Theorieniveau: ω B97X-D. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.^[145]

Das berechnete Energieprofil zeigt auf, dass bei der Umlagerung von **24** zu **25** eine C–H-Bindungsaktivierung mit einem Wheland-artigen Übergangszustand über einen ähnlichen Mechanismus wie bei einer elektrophilen aromatischen Substitution (S_EAr) stattfindet. Es erfolgt ein Proton-Shift mit daraus resultierender BC₄-Ringöffnung, was zur Bildung eines neuen zweifach Bor-dotierten Benzo[*a*]fluoranthren-artigen planaren Systems mit Biphenylsubstituenten führt. Die errechnete Energiebarriere mit 32.8-33.6 kcal mol⁻¹ verdeutlicht die kinetische Stabilität von **24** gegenüber [LXXXV], welches beim Umlagerungsprozess eine um 7 kcal mol⁻¹ niedrigere Aktivierungsbarriere aufzeigt.^[145] Die Berechnungen bestätigten, dass erhöhte Temperaturen für die Umlagerung zu **25** benötigt wurden. Der eher geringe Energieunterschied zwischen **24** und **25** von -1.6 kcal mol⁻¹ kann auf ein mögliches Gleichgewicht hindeuten, das aufgrund der hohen Energiebarriere experimentell nicht beobachtet wurde.

Es ist bereits bekannt, dass symmetrische 9-Borafluorene unter photolytischer Behandlung fluoreszierende Eigenschaften mit Lebenszeiten von 73-249 ns aufweisen können.^[146] Begründet wird dies durch das Dipol- und Übergangsdipolmoment, welches besonders in z -Richtung orientiert ist, wobei gleichzeitig der Übergang in z -Richtung für Absorption und Emission verboten ist. Der Übergang in x - und y -Richtung ist zwar erlaubt, jedoch ist das Dipol- und Übergangsdipolmoment für 9-Borafluorene dabei eher vernachlässigbar.^[146]

Sowohl **24** als auch sein Umlagerungsprodukt **25** zeigten ebenfalls unter UV-Licht fluoreszierende Eigenschaften. Diese photophysikalischen Eigenschaften der beiden Verbindungen wurden in Kooperation mit DR. JOHANNES KREBS und DR. FLORIAN RAUCH von der Arbeitsgruppe MARDER untersucht (Abbildung 39).^[145]

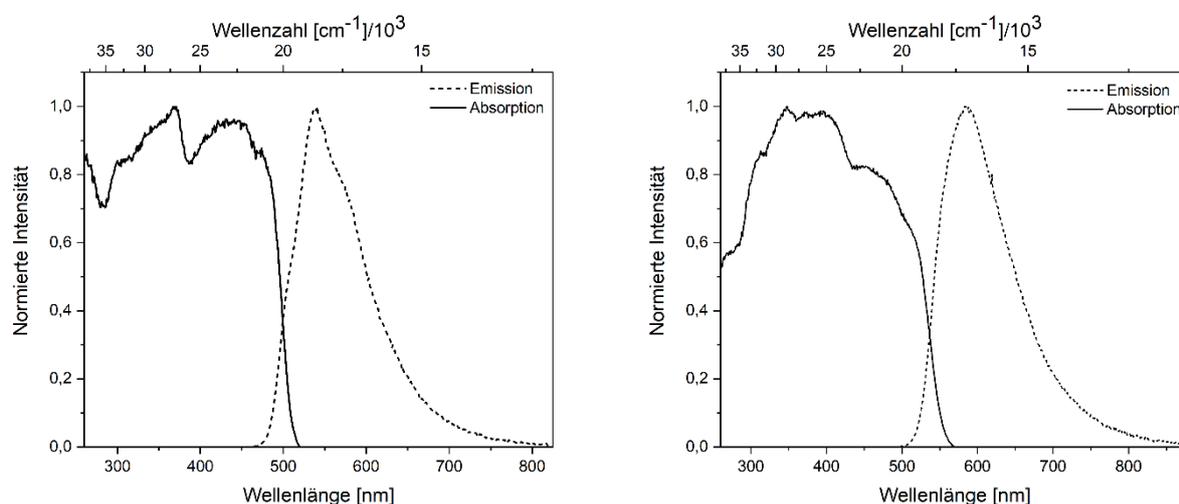


Abbildung 39: Absorptions- (durchgängige Linie) und Emissionsspektrum (gestrichelte Linie) von **24** (links) und **25** (rechts) im festen Zustand.

Das Bis-9-borafluoren **24** zersetzt sich in Lösung aufgrund der hohen Verdünnung jedoch schnell. Zwar zersetzt sich das Umlagerungsprodukt **25** in Lösung etwas langsamer, dennoch konnten in beiden Fällen kein Extinktionskoeffizient bestimmt werden. Die photophysikalischen Eigenschaften wurden daher im Festkörper untersucht. Für das Bis-9-borafluoren **24** wurden eine breite Absorption bis 500 nm mit einem Maximum bei 440 nm und ein Emissionsmaximum bei 540 nm beobachtet, welche in Übereinstimmung mit nicht Donor-stabilisierten 9-Borafluorenderivaten ($\lambda_{\text{Abs}} = 400$ und $\lambda_{\text{Em}} = 510$ nm) sind.^[147] Der Stokesshift beträgt dabei 4200 cm^{-1} . Die Quantenausbeute ist mit 0.49 die höchste, die bisher für 9-Borafluorene im festen Zustand detektiert wurde. Ähnlich wie bei anderen 9-Borafluorenderivaten, ist auch bei **24** die Fluoreszenzlebensdauer mit 126 ns sehr lang, was

ein kleines Übergangsdipolmoment impliziert. Für **24** ist dies ein Hinweis, dass eine schwache erlaubte lokalisierte Anregung an den 9-Borafluoren-Einheiten stattfindet. Die experimentellen Daten liegen in guter Übereinstimmung mit den TD-DFT-Rechnungen nach Theorielevel ω B97X-D/6-31G(d,p) in der Gasphase.^[145] Die Grenzorbitale von **24** wurden anschaulich in Abbildung 40 dargestellt.

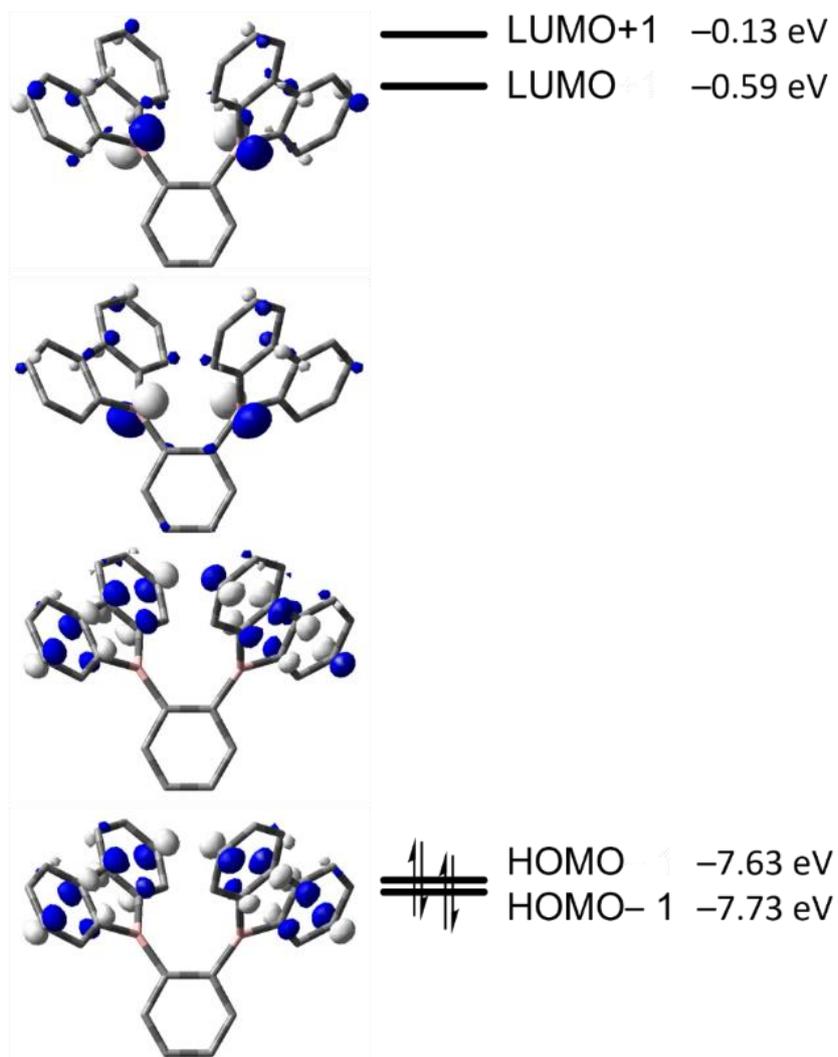


Abbildung 40: Grenzorbitale der HOMO-1, HOMO-, LUMO- und LUMO+1-Energien von **24** mit Theorieniveau: ω B97X-D/6-31G(d,p), Isowert: $\pm 0.06 [e \text{ \AA}^{-3}]^{1/2}$. Farbgebung: Kohlenstoff: grau, Bor: rosa.

Die Elektronendichte in **24** ist im HOMO-1 und HOMO jeweils am 9-Borafluorenrückgrat lokalisiert, während sie im LUMO und LUMO+1 hauptsächlich am Borzentrum liegt. Auf der *ortho*-Phenylenbrücke liegen dabei nur geringe Beiträge. Die HOMO-LUMO-Lücke ist für **24** mit 7.04 eV eher groß.

Währenddessen zeigt das Umlagerungsprodukt **25** im festen Zustand eine gewisse Ähnlichkeit zu **24** mit einer breiten Anregung bis ca. 500 nm mit Absorptionsmaxima bei 450 nm bzw. 500 nm und einer Emissionsbande bei 583 nm mit einem Stokesshift von 5100 cm^{-1} bzw. 2800 cm^{-1} . Im Gegensatz zu **24** weist die Diboraanthracen-artige Verbindung **25** eine deutliche geringere Quantenausbeute bei 0.11 mit Fluoreszenzlebenszeiten von ca. 60 ns im Festkörper auf, was auf einen schwach erlaubten Übergang hinweist. Berechnungen der kernunabhängigen chemischen Shift-Werte (NICS(1)_{zz}) auf dem Theorielevel B3LYP/6-31+G(d,p) zeigen dabei, dass die Antiaromatizität des BC₄-Rings bei 24.5 im Bereich anderer benzenellierter Borole liegt.^[146]

In **25** wurden die schwach erlaubten Übergänge mit kleinen Übergangsdipolmomenten ebenfalls durch TD-DFT-Berechnungen nach Theorielevel CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) in Hexan bestätigt.^[145] Die Grenzorbitale von **25** wurden anschaulich in Abbildung 41 dargestellt.

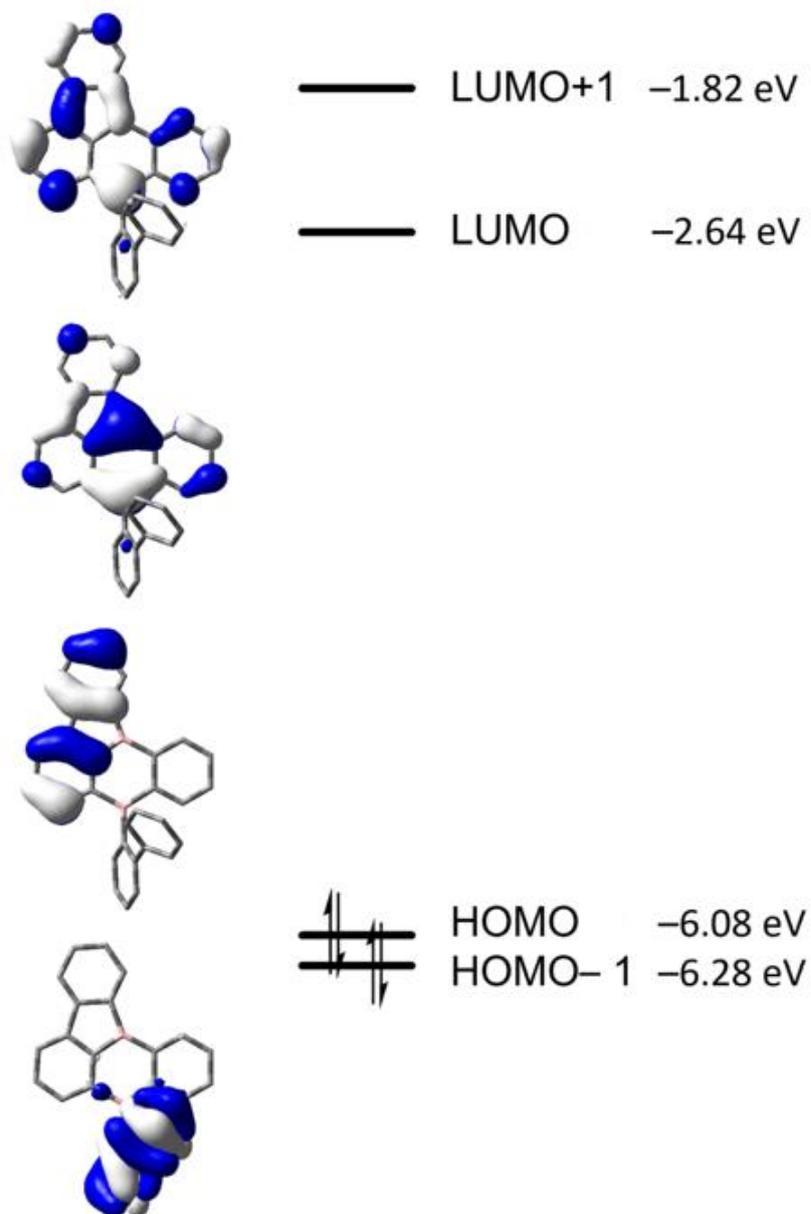


Abbildung 41: Grenzorbitale der HOMO-1, HOMO-, LUMO- und LUMO+1-Energien von **25** mit Theorieniveau: CAM-B3LYP/6-31+G(d,p), Isowert: ± 0.03 [$e \text{ \AA}^{-3}$]^{1/2}. Farbgebung: Kohlenstoff: grau, Bor: rosa.

Durch die Ähnlichkeit mit Benzo[a]fluoranthen, die zusätzlichen zwei Borzentren und den daraus resultierenden Symmetrieverlust, zeigt das Umlagerungsprodukt **25** etwas größere Übergangsdipolmomente. Auch das HOMO besitzt eine höhere Energie im Vergleich zu **24**, was auf die zunehmende Anzahl aromatischer Einheiten im System zurückzuführen sein könnte. Der HOMO-LUMO-Abstand ist somit mit 3.44 eV stark verringert im Vergleich zum Bis-9-borafluoren **24** (7.04 eV).

Es wurden weiterhin die elektronischen Eigenschaften von **24** mittels Cyclovoltammetrie in DCM untersucht (Abbildung 42).

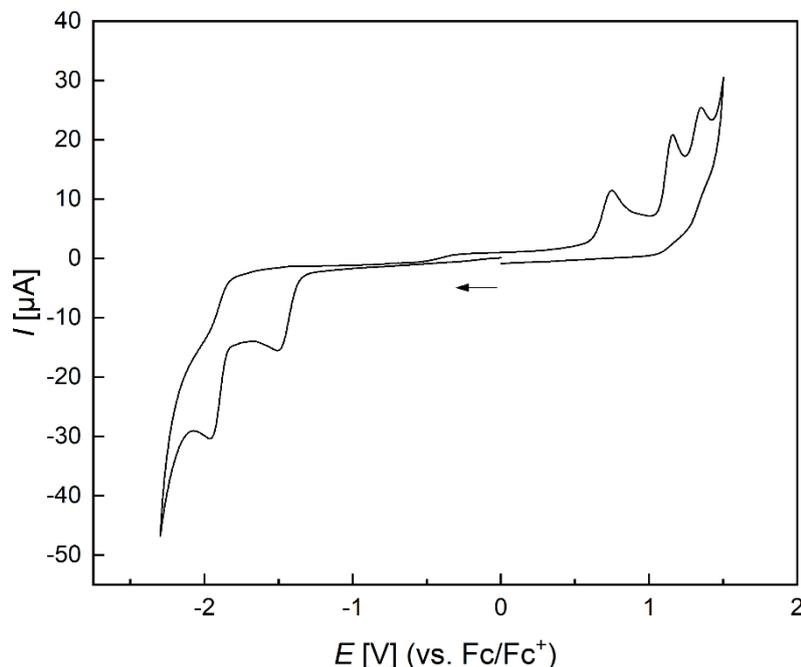
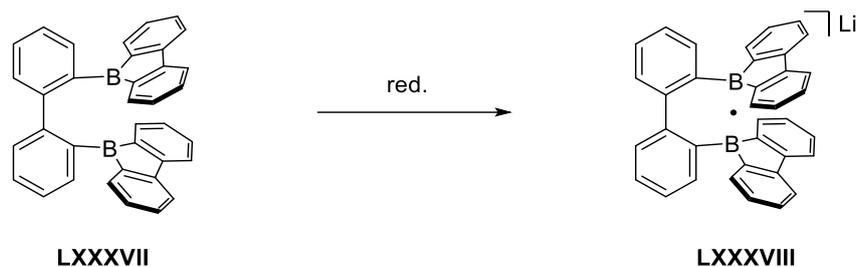


Abbildung 42: Cyclovoltammogramm von **24** in DCM bei RT gegen Ferrocen (Fc/Fc⁺) aufgetragen (Scan Rate: 250 mV s⁻¹).

Dabei zeigen sich für **24** zwei irreversible Reduktionen. Das erste Reduktionspotential bei $E_{pc} = -1.50$ V ist dabei deutlich niedriger als bei anderen 9-Borafluorenen.^[146] Die zweite irreversible Reduktion ist bei $E_{pc} = -1.96$ V. Die sichtbar voneinander getrennten Reduktionsprozesse weisen darauf hin, dass **24** eine schrittweise Reduktion, ein- oder zweifach, möglich ist. Die Reduktionspotentiale stimmen damit gut mit verwandten 1,8-Naphthalindiyl- und Methylen-verbrückten Bis(boranen) überein.^[148-151] Die 1,8-Naphthalindiyl-verbrückte Verbindung **LXXXVII** der Gruppe um WAGNER zeigte bei Reduktion mit Lithiumnaphthalid die Ausbildung eines Radikalanions **LXXXVIII** mit Bor-Bor-Einelektronen-Zweizentren σ -Bindung (Schema 51).^[149]



Schema 51: Reduktion von **LXXXVII** zum Radikalanion **LXXXVIII** B–B Einelektronen mit (red. hier: Lithiumnaphthalid).^[149]

Aufgrund der sehr vergleichbaren Struktur und der Reduktionspotentiale (**LXXXVII**: $E_{pc} = -1.49$ V, $E_{pc} = -1.75$ V)^[149] könnte eine solche Reduktion ebenfalls für **24** möglich sein, wobei der B–B-Atomabstand bei **LXXXVII** etwas kürzer ist als bei **24**.^[149]

Das Cyclovoltammogramm in DCM vom Umlagerungsprodukt **25** stimmt mit den berechneten geringen LUMO-Energien (siehe Abbildung 41) überein (Abbildung 43).

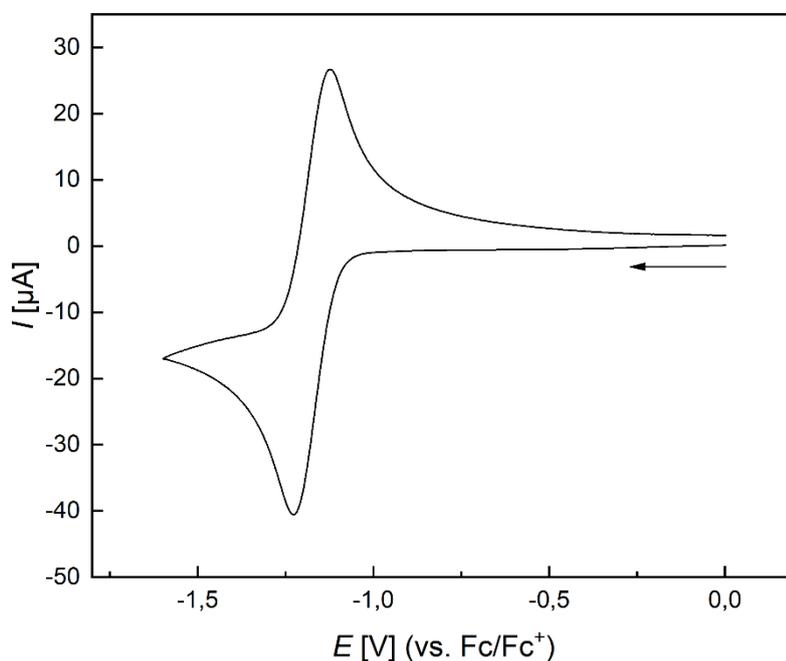


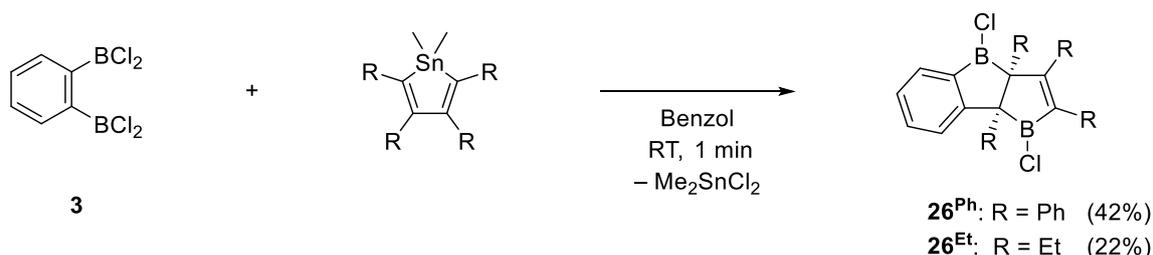
Abbildung 43: Cyclovoltammogramm von **25** in DCM bei RT gegen Ferrocen (Fc/Fc⁺) aufgetragen (Scan Rate: 250 mV s⁻¹).

Im Gegensatz zum Cyclovoltammogramm für **24** wurde für **25** lediglich eine teilweise reversible Reduktion bei $E_{1/2} = -1.17$ V beobachtet. Ein solches einzelnes Reduktionspotential,

welches zusätzlich reversibel ist, wird normalerweise bei 9,10-Diboraanthracenderivaten beobachtet.^[152-154] Aus ersten Reduktionsversuchen von **24** bzw. **25** an Raumtemperatur mit KC_8 in Benzol konnten jedoch noch keine Produkte isoliert werden.

4.2 Reaktivität gegenüber Aryl- und Alkyl-substituierten Stannolen

Da die Stöchiometrie im Fall der 9-Borafluorene, welche auch als Dibenzoborole bezeichnet werden, für die Darstellung des zweifachen *ortho*-Bis-9-borafluorens **24** mit Benzorückgrat keinen Einfluss auf das Produkt zu besitzen scheint, sollte dieser Faktor auch bei den reaktiveren Borolen als Stammverbindungen untersucht werden. Diese Transmetallierungsreaktionen wurden in Kooperation mit ANNA LAMPRECHT und JOSINA BOHLEN durchgeführt. Dafür wurden äquimolare Mengen eines Tetraphenyl- bzw. Tetraethyl-substituierten Dimethylstannols zu einer Lösung von **3** in Benzol zugegeben (Schema 52).



Schema 52: Umsetzung von **3** mit Tetraphenylstannol bzw. Tetraethylstannol.

Direkt nach Zugabe der jeweiligen Stannole färbte sich die Reaktionslösung tieflila (für **26^{Ph}**) bzw. tiefrot (für **26^{Et}**) und entfärbte sich in beiden Fällen innerhalb von einer Minute. Im ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt sich jeweils ein breites Signal bei 69 ppm, was im typischen Bereich von dreifach koordinierten Borverbindungen liegt. Anstelle eines symmetrischen Bisborols wurde eine Umlagerung des Systems unter Ausbildung von zwei fusionierten C_4B -Fünfringen beobachtet. Das mit Alkylgruppen funktionalisierte System **26^{Et}** scheint hierbei instabiler zu sein als das phenylierte Derivat, da das Anlegen von statischem Vakuum bereits zur Zersetzung der Verbindung führt. Das phenylierte Derivat **26^{Ph}** konnte jedoch ebenfalls nicht am Hochvakuum aufgearbeitet werden. Aufgrund dessen konnte das entstandene Me_2SnCl_2 nicht vollständig von den beiden Produkten entfernt werden. **26^{Et}** konnte so als nahezu farbloses Öl mit einer Ausbeute von 22% und das Aryl-substituierte Umlagerungsprodukt **26^{Ph}** als grünlicher Feststoff mit einer Ausbeute von 42% erhalten werden, wobei die Farbe auf

Verunreinigung zurückzuführen sein sollte. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der ethylierten Verbindung **26^{Et}** werden Signale mit inäquivalenter Multipliettaufspaltung der Ethylgruppen beobachtet, welche auf chirale Zentren hinweisen. Mittels langsamen Einengens einer gesättigten Benzollösung konnten geeignete Einkristalle von **26^{Ph}** zur Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden (Abbildung 44).

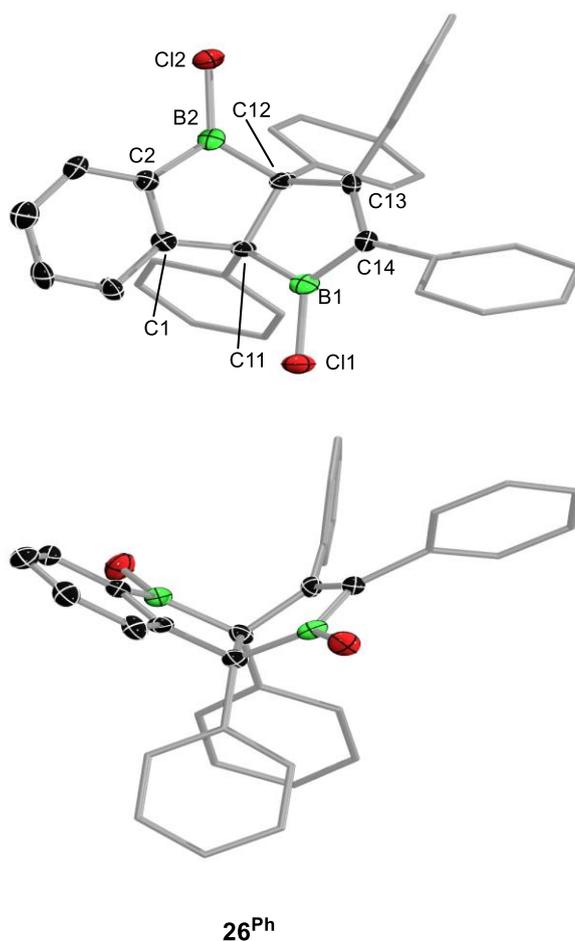
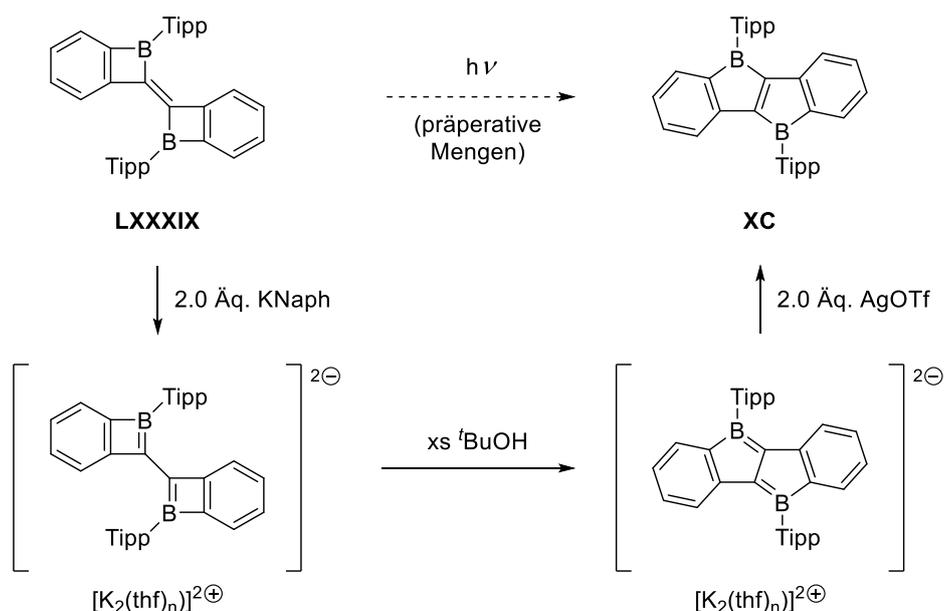


Abbildung 44: Molekülstruktur von **26^{Ph}** im Festkörper mit Frontansicht (oben) und Seitansicht (unten) zur Verdeutlichung der schmetterlingsartigen Struktur. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide ausgewählter Kohlenstoffatome der Phenyl-Einheiten verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–C2 1.399(7), C1–C11 1.541(7), C11–C12 1.613(7), C12–C13 1.552(8), C13–C14 1.369(8), B1–C1 1.562(9), B1–C14 1.515(8), B1–C11 1.773(7), B2–C2 1.520(9), B2–C12 1.595(8), B2–C12 1.746(7), B1···B2 3.530(1), C1–C11–B1 106.4(4), B2–C12–C13 106.9(4), C11–B1–C14 111.0(5), C11–B1–C11 124.4(5), C14–B1–C11 124.4(5), C2–B2–C12 108.7(5), C2–B2–C12 124.4(5), C12–B2–C12 126.9(5).

Die Molekülstruktur von **26^{Ph}** im Festkörper zeigt eine schmetterlingsartige Struktur, da sich die beiden anellierte C₄B-Fünfringe in einem mittleren Winkel von 106,6° voneinander

abwinkeln, was durch die C1–C11–B1 und B2–C12–C13-Winkel beschrieben wird. Zusätzlich wird ersichtlich, dass eine Migration des Borzentrums B1 stattgefunden hat, welches nicht mehr an den Benzokohlenstoff C1 gebunden, sondern stattdessen zwischen C11 und C12 lokalisiert ist, welche ursprünglich als Stannolrückgrat fungiert haben. Demnach hat eine B–C-Bindungsspaltung stattgefunden. Diese Umlagerung des Systems resultiert außerdem in dem Verlust der Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen C11 und C12, welche nun mit 1.613(7) Å im Bereich einer Einfachbindung liegt. Währenddessen sind die Kohlenstoffatome C13 und C14 im Fünfring weiterhin sp²-hybridisiert mit einer Bindungslänge von 1.369(8) Å. Die Umgebung der Borzentren ist mit Winkelsummen um B1 von 359.8° und B2 von 360.0° trigonal planar, so dass keine erhöhte Ringspannung auf dem System vermutet wird.

Ein solches C₁₀B₂-Gerüst mit drei anellierten Ringen ist bisher noch nicht bekannt. Jedoch ist ein polycyclisch konjugierter Boracyclus **XC** mit C₁₄B₂-Gerüst mit vier anellierten Ringen der Gruppe um PIERS bekannt, welcher ebenfalls eine schmetterlingsartige Struktur aufweist.^[155] Jedoch ist die Darstellung dieser Verbindung nicht trivial. Zwar konnten durch Photoisomerisierung des Dimers **LXXXIX** präparative Mengen von **XC** dargestellt werden, jedoch erfolgte gleichzeitig die photochemische Zersetzung von **XC**. Für eine selektive Darstellung von **XC** in drei Stufen musste das gespannte System **LXXXIX** zuerst reduziert, dann durch eine Brønsted-Säure säurekatalytisch isomerisiert und anschließend wieder oxidiert werden (Schema 53).^[155]



Schema 53: Dreistufige Syntheseroute des polycyclisch konjugierten Boracyclus **XC** (Tipp = Triisopropylphenyl, Naph = Naphthalid, Tf = Triflat).^[155]

Dies hebt hervor, wie bemerkenswert die Selektivität der einstufigen Syntheseroute von **3** zu **26** ist, bei welchem einerseits nur zwei Reagenzien benötigt werden und andererseits fast instantan innerhalb von einer Minute multiple B–C-Bindungsbrüche und -knüpfungen stattfinden. Zwar besitzt das System keine vollständige Konjugation und eignet sich demnach nicht für organische Halbleiter, dennoch ist auch die Selektivität der chiralen Zentren hervorzuheben, was die Verbindungen für pharmazeutische Anwendung interessant machen könnte.

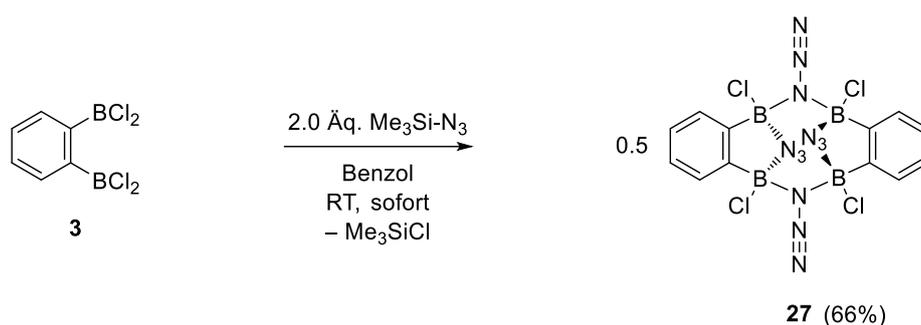
Im Gegensatz zu der Syntheseroute zum *ortho*-Bis-9-borafluorens **24**, führte die Umsetzung von **3** mit äquimolaren Mengen der jeweiligen Stannole nicht zur Ausbildung von zwei Phenyl- bzw. Ethyl-substituierten Borolen mit *ortho*-Phenylenbrücke. Stattdessen wurde die Umlagerung des Systems zu **26** beobachtet. Auch eine Erhöhung der Stöchiometrie führte selektiv zur Bildung von **26**. Diese abweichende Produktbildung bei borolartigen Systemen im Vergleich zur Ausbildung des Bis-9-borafluorens **24**, könnte hierbei durch den unterschiedlichen sterischen Einfluss von **24** und **26^{Ph}** erklärt werden. Während sich das 1,2-Bisborafluoren **24** aus drei planaren Strukturen (2× 9-Borafluoren, 1× Benzol) zusammensetzt, stehen die Reste des Umlagerungsprodukt **26** in alle Richtungen und können sich gut voneinander weg drehen. Dennoch scheint die Umlagerung auch energetisch sehr viel günstiger zu sein als eine zweite Zinn/Bor-Austauschreaktion, da der sterische Einfluss beim Tetraethyl-substituierten System **26^{Et}** zu vernachlässigen ist.

4.3 Reaktivität gegenüber Trimethylsilylazid

Die Klasse der Azide (RN₃) wurde 1864 erstmals von GRIESS durch die Synthese von Phenylazid entdeckt.^[156] Seitdem wurden die Darstellungsmethoden von Aziden immer weiterentwickelt, da das Interesse an Vertretern dieser energiereichen Moleküle immer weiter stieg.^[157] So reichen ihre Verwendungsmöglichkeiten als Präkursor für reaktive Spezies von beispielsweise Isocyanaten *via Curtius-Umlagerung* und Heterocyclen wie Triazolen *via Huisgen-Cycloaddition*.^[158, 159] Zusätzlich können auch die Stammverbindungen in Form von funktionalisierten Gruppen für Medikamente verwendet werden.^[160] Dennoch ist zu beachten, dass gerade HN₃, wie die meisten anderen Azide, eine sehr empfindliche Substanz ist, welche sich durch geringste Zufuhr von beispielsweise Hitze oder Druck in einer explosiven Freisetzung von Distickstoff zersetzen, weshalb sie ebenfalls in der Treibstofftechnologie

Verwendung finden.^[161] Als generelle Regel wurde für organische Azidverbindungen formuliert, dass die Anzahl der Stickstoffatome in der Verbindung nicht die Anzahl der Kohlenstoffatome übersteigen darf, damit keine Explosionsgefahr besteht.^[161]

Die generelle Synthesevorschrift von Azidoboranen über eine Salzeliminierung mit Halogenboranen und Trimethylsilylazid bzw. Alkalimetallaziden ist bereits gut etabliert.^[161] Analog dazu führte die Umsetzung von 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**3**) mit zwei Äquivalenten Trimethylsilylazid selektiv zur Bildung von **27** unter Eliminierung von zwei Äquivalenten Me_3SiCl (Schema 54).



Schema 54: Darstellung des stickstoffreichen Dimers **27**. Aufgrund besserer Übersichtlichkeit wurden keine formalen Ladungen in die Strukturformel eingefügt.

Direkt nach Zugabe der Reaktanden fielen farblosen Kristalle aus der Benzollösung aus und nach Abtrennung der zwei Äquivalente Me_3SiCl konnte **27** mit einer Ausbeute von 66% erhalten werden. Die weitere Substitution von Chloriden mit Azidgruppen bei Raumtemperatur war nicht möglich. Verbindung **27** ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich, mit Ausnahme von großen Mengen chlorierter Lösungsmittel. Das ^{11}B -NMR-Signal verschiebt sich vom Signal der Ausgangsverbindung **3** bei 56.7 ppm stark ins Hochfeld zu 6.9 ppm und damit in den Bereich vierfach koordinierter Boratome. Aufgrund der einzelnen Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum kann von einer symmetrischen Verbindung ausgegangen werden. Diese Annahme kann ebenfalls durch die Verschiebungen im ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigt werden. Die Dimerstruktur von **27** konnte durch röntgenspektroskopische Untersuchungen der erhaltenen Einkristalle nachgewiesen werden (Abbildung 45).

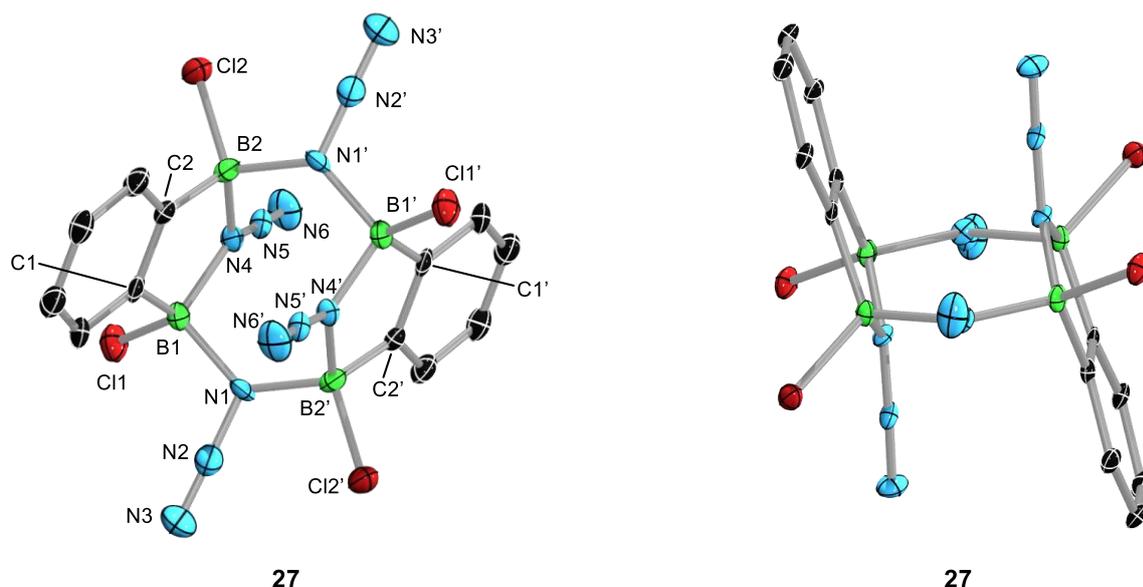


Abbildung 45: Molekülstruktur von **27** im Festkörper mit Frontansicht (links) und Ansicht auf den achtegliedrigen Ring (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome verzichtet. **27** besitzt ein Inversionszentrum, daher ist die Hälfte des Moleküls symmetriegeneriert. Dies wird an den Atomen durch (') gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–C2 1.409(7), C1–B1 1.564(8), C2–B2 1.580(7), B1–C11 1.839(7), B2–C12 1.844(5), B–N1 1.601(7)-1.609(6), B–N4 1.573(7)-1.583(6), N_{α} – N_{β} 1.264(6)-1.271(6), N_{β} – N_{γ} 1.110(6)-1.117(7), B1···B2 2.645(8), B1···B2' 2.854(8), B1···B1' 3.939(7), B2···B2' 3.843(9), N1···N4 2.531(6), N1···N4' 2.561(5), N1···N1' 4.114(6), N4···N4' 3.001(7), N_{α} – N_{β} – N_{γ} 178.2(5)-178.5(5).

Die Struktur besitzt ein Inversionszentrum, weshalb nur eine Molekülhälfte sowie die verbrückende Verknüpfung zur symmetriegenerierten Molekülhälfte diskutiert wird. Die Molekülstruktur von **27** im Festkörper zeigt die Bildung eines Dimers, dessen Hälften zweifach über das α -ständige Stickstoffatom einer Azidgruppe miteinander verknüpft sind. Dabei wurde ein lediglich aus Heteroatomen bestehender achtegliedriger, B–N-alternierender Ring geformt, bei welchem die B1–N1–B2–B1–B2-Fläche den „Boden“ und N4/N4' jeweils den „Bug“ bilden mit einer Abwinkelung von durchschnittlich 106.2°. Zusätzlich wird sichtbar, dass alle vier Azidgruppen vom Achtring weg zeigen und sich die Borzentren so in räumlicher Nähe befinden, was eine Interaktion ermöglichen könnte.^[112-114] Weiterhin ist die Bildung eines zentralen heterocyclischen Fünfrings C₂B₂N ersichtlich, da eine weitere Azidgruppe über das α -ständige Stickstoffatom N4 eine Koordination zu beiden Borzentren B1 und B2 eingeht. Die Bindungslängen beider Azidgruppen liegen im erwarteten Bereich kovalenter Bindungen mit Verbrückung zu einem Borzentrum. Die N_{α} – N_{β} -Bindungslängen sind hierbei mit durchschnittlich 1.268 Å etwas geschwächt im Vergleich zu einer N–N-Doppelbindung mit 1.24 Å, jedoch viel kürzer als eine N–N-Einfachbindung (1.44 Å).^[162] Die N_{β} – N_{γ} -

Bindungslängen mit mittleren Werten von 1.114 Å sprechen für einen erheblichen Dreifachbindungscharakter ($d(\text{N}\equiv\text{N}) = 1.10 \text{ \AA}$).^[162] Die Azide $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-N}_\gamma$ sind mit mittleren Winkeln von 178.3° nahezu linear. Aufgrund der geringen Baeyer-Spannung des Fünfrings ist der Bindungswinkel B1-N4-B2 mit $113.9(4)^\circ$ kleiner als der Bindungswinkel B1-N1-B1 mit $125.5(4)^\circ$, der beide Monomere miteinander verknüpft.

Azidgruppen können generell auch als Pseudohalogenide beschrieben werden, was durch das ähnliche Verhalten der verbrücken Azide in **27** zum verbrückenden Chlorid im bereits beschriebenen symmetrischen Fünfringsystem **10** unterstrichen wird. Die identischen kovalenten B–N-Einfachbindungen der Borzentren zu den jeweiligen verbrückenden α -ständigen Stickstoffatomen (B1-N1 1.609(6) Å, B2'-N1 1.601(7) Å, B1-N4 1.583(6) Å, B2-N4 1.573(7) Å) zeigen, dass die Azidgruppen nicht stärker an ein einzelnes Borzentrum gebunden sind, sondern mittig lokalisiert sind und $3c2e$ -Bindungen vorliegen. Alle diskutierten Kristallstrukturdaten von **27** liegen somit in sehr guter Übereinstimmung mit den bereits bekannten Trimeren $(\text{BX}_2\text{N}_3)_3$ **XCI^X** mit $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ von PAETZOLD und Mitarbeitern und dem Dimer Bis(pentafluorphenyl)borylazid **XCII** der Gruppe um KLAPÖTKE (Abbildung 46).^[163-165]

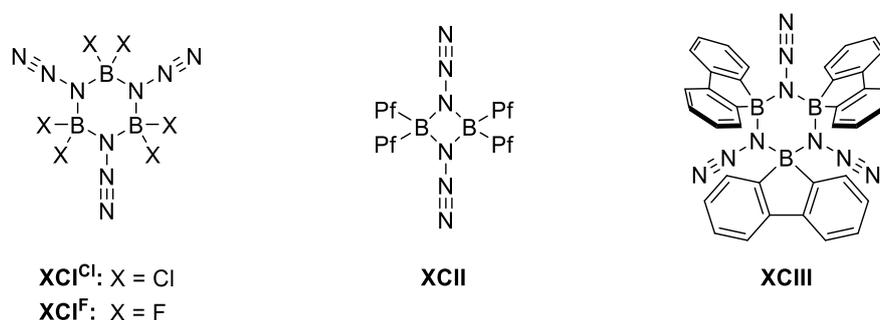


Abbildung 46: Bisherige stabile literaturbekannte Azid-verbrückte Oligomere.^[163, 165, 166] Aufgrund besserer Übersichtlichkeit wurden keine formalen Ladungen in die Strukturformeln eingefügt (Pf = Perfluorphenyl).

Das bromierte Trimer **XCI^{Br}** ist jedoch zu reaktiv für eine sichere Handhabung. Die kleine Reihe der Azid-verbrückten Azidborane konnte die Gruppe um BETTINGER 2010 mit dem 9-Azido-9-borafluoren Trimer **XCIII** erweitern.^[166]

Das Dimer **27** ist damit das erste Dimer seiner Art, welches durch die beiden Borzentren in räumlicher Nähe eine intramolekulare Azidverknüpfung aufzeigt und somit zwei verschiedene Azidbrücken in einem Molekül vorliegen. Diese somit ermöglichte vierfache Azidverknüpfung führt zu einer Art Bootstruktur des achtlgliedrigen Rings. Die $3c2e$ -Bindungssituation in allen Oligomeren zeigt dabei heterocyclische Azaborataverbindungen mit vierfach koordinierten

negativ geladenen Borzentren und positiv geladenen β -ständigen Stickstoffatomen. Aufgrund besserer Übersichtlichkeit wurden keine formalen Ladungen in die Strukturformeln eingefügt.

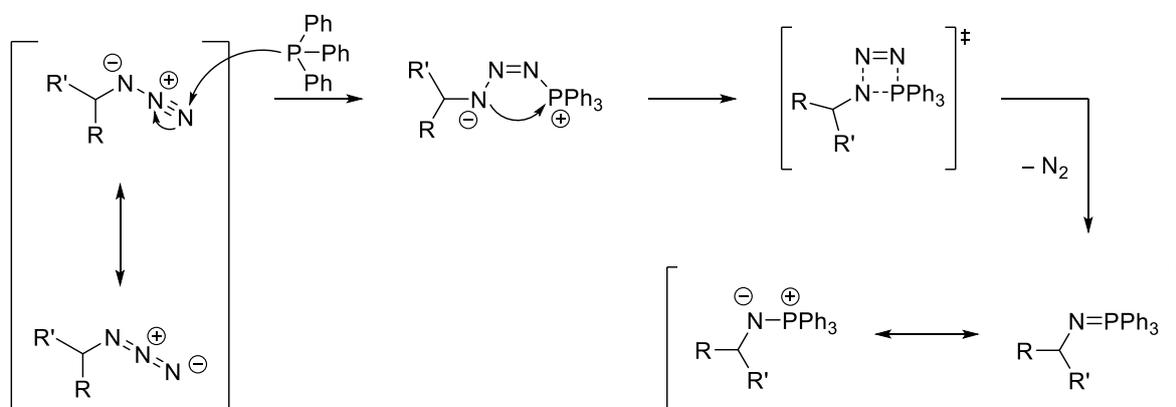
Das IR-Spektrum der energiereichen Verbindung **27** zeigt für die beiden unterschiedlich verbrückenden Azide zwei starke Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu}_{\text{as}} = 2173 \text{ cm}^{-1}$ und 2193 cm^{-1} . Auch die bisherigen dargestellten Oligomere **XCI^F** (2236 cm^{-1}),^[163] **XCI^{Cl}** (2210 cm^{-1}),^[163] **XCII** (2202 cm^{-1})^[165] und **XCIII** (2176 cm^{-1})^[166] zeigen, dass die N–N-Streckschwingung der verbrückenden Azide von der Wellenzahl etwas nach oben verschoben ist als bei monomeren Vertretern ($\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2100\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$)^[167], aufgrund der geschwächten $\text{N}_\alpha\text{--N}_\beta$ -Bindung. In einer hochauflösenden massenspektroskopischen Untersuchung wurde die Abstraktion einer Azidgruppe beobachtet.

Das Dimer **27** besitzt ebenso viele Stickstoffatome wie Kohlenstoffatome (insgesamt je 12), weshalb es, laut der Azidanteilregel in einem Molekül,^[161] im kritischen Bereich liegt und damit als thermisch empfindlicher und potentiell explosiver Stoff eingestuft wird. Prinzipiell könnte das Molekül durch die gleichzeitige Freisetzung von vier Äquivalenten Distickstoff eine heftige Explosion erzeugen, weshalb **27** nur geringen Mengen ($< 70 \text{ mg}$) synthetisiert, gelagert und verwendet wurde. Unter Schutzgasatmosphäre wurde mit wenigen Krümeln des trockenen Feststoffs **27** der Prüfprozess für potentiell explosive Azide angewandt und die Verbindung auf Empfindlichkeit gegenüber Schlag, Druck und Reibung überprüft. Das Azid-verbrückte Azidoboran **27** reagierte nicht bei diesen Tests. Die Verbindung war bei Erhitzen auf $60 \text{ }^\circ\text{C}$ als Suspension in Benzol für mehrere Stunden bis zu einem Tag stabil mit anschließender Zersetzung, was NMR-spektroskopisch verifiziert wurde. Nach vier Stunden photolytischer Behandlung in DCM zersetzte sich die Verbindung, ohne dass eine Gasentwicklung beobachtet wurde. Mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA), in Kooperation mit DR. JAN SPRENGER vom Arbeitskreis FINZE, wurde ermittelt, dass die Zersetzung des Azidoborans **27** bei $123.7 \text{ }^\circ\text{C}$ in einer heftigen Detonation durch die schlagartige Gasentfaltung in Form der Freisetzung von vier Äquivalenten Distickstoff erfolgt. Während die Addition von Aceton zu kleineren Mengen ($< 5 \text{ mg}$) keine explosive Auswirkung verursachte, konnte beim Hinzufügen von Aceton zu 20 mg trockenen Feststoffs in einem offenen J. Young NMR-Rohr eine explosionsartige Zersetzung beobachtet werden. Daher wird vermutet, dass bei Zugabe von Aceton die Gasentwicklung zu groß für den limitierten Raum ist und es so zur Detonation führte. Auf weitere Untersuchungen in dieser Richtung wurde verzichtet.

In Reaktivitätsuntersuchungen des Azidoborans **27** wurde festgestellt, dass die Verbindung, trotz Explosionsgefahr, relativ träge reagiert, solange auf hohes Erhitzen des Feststoffs verzichtet wird. Während Azido(dichlor)boran schon an feuchter Luft hydrolysiert,^[163] war bei **27** erst nach zwei Tagen an Luft eine leichte Braunfärbung der Substanz zu beobachten. Das Hydrolyseprodukt konnte dabei nicht isoliert werden, jedoch wurden zwei breite ¹¹B-NMR-Signale bei 30 ppm und 33 ppm detektiert, welche im typischen Bereich für Oxadiborole liegen.^[82] Trotz möglicher Chloridabstraktion und räumlicher Nähe der Borzentren zueinander, konnte die Verbindung womöglich aufgrund fehlender Stabilisation nicht mit elementarem Natrium oder Kaliumgraphit als Reduktionsmittel reduziert werden.

Stattdessen wurde nun versucht bekannte Azid-Reaktivität auf das Azidoboran **27** anzuwenden. Eine „Click-Reaktion“, angelehnt an die *Huisgen-Reaktion* zur Bildung von Triazolen,^[159] via [3+2]-Cycloaddition von **27** mit Tolan, Di(trimethylsilyl)acetylen, Phenylacetylen oder Acetylen gelang nicht.

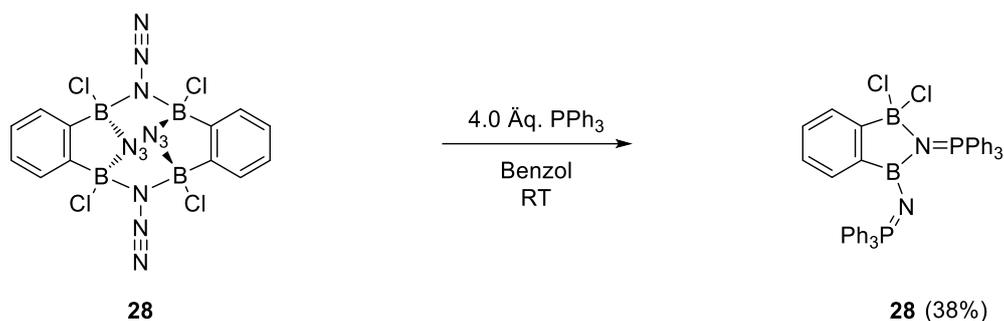
Eine weitere bekannte Reaktivität von Aziden ist die *Staudinger-Reaktion*, bei welcher tertiäre Phosphanen mit Aziden umgesetzt werden (Schema 55).^[168]



Schema 55: Mechanismus der Staudinger-Reaktion am Beispiel eines variablen Rests R am Azid (RN_3) und Triphenylphosphan.^[168, 169]

Zuerst bildet sich ein Phosphan-Addukt durch Koordination der Lewis-Base an den γ -Stickstoff des Azids, wodurch die lineare Anordnung der Azid-Kette aufgehoben wird. Anschließend wird über einen viergliedrigen *cis*-Übergangszustand konzertiert Distickstoff abgespalten und so das Phosphiniminderivat gebildet.^[168, 169]

Die darauf angepasste Reaktion von **27** mit vier Äquivalenten Triphenylphosphan in Benzol führte mit Freisetzung von Distickstoff zur Bildung des Staudingerprodukts **28** (Schema 56).



Schema 56: Darstellung des Staudingerprodukts **28** aus **27** und Triphenylphosphan.

Dabei löste sich nach mehreren Stunden energischen Rührens die farblose Suspension vollständig in Benzol. Eine konzertierte Freisetzung von Distickstoff aller Azidgruppen wurde nicht beobachtet, was auf die Unlöslichkeit der Verbindung zurückgehen könnte. Der farblose Feststoff konnte nicht vollständig von überschüssigem PPh₃ abgetrennt werden, jedoch anteilig eine Ausbeute von 38% bestimmt werden. Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigte dabei eine breite Resonanz bei 9 ppm im Bereich vierfach koordinierter Boratome und ein breites Signal bei 35 ppm, welches mit den Signalen dreifach koordinierter Boratome übereinstimmt. Durch Röntgenstrukturanalyse von geeigneten Einkristallen aus einer DCM/Hexan-Lösung, konnte die Struktur von **28** aufgeklärt werden (Abbildung 47).

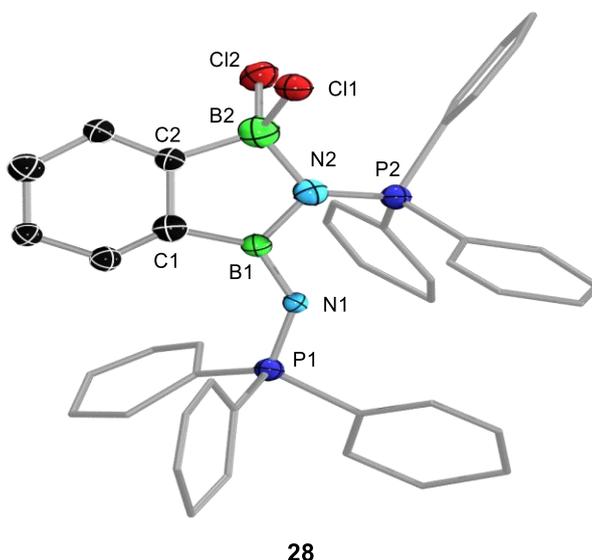


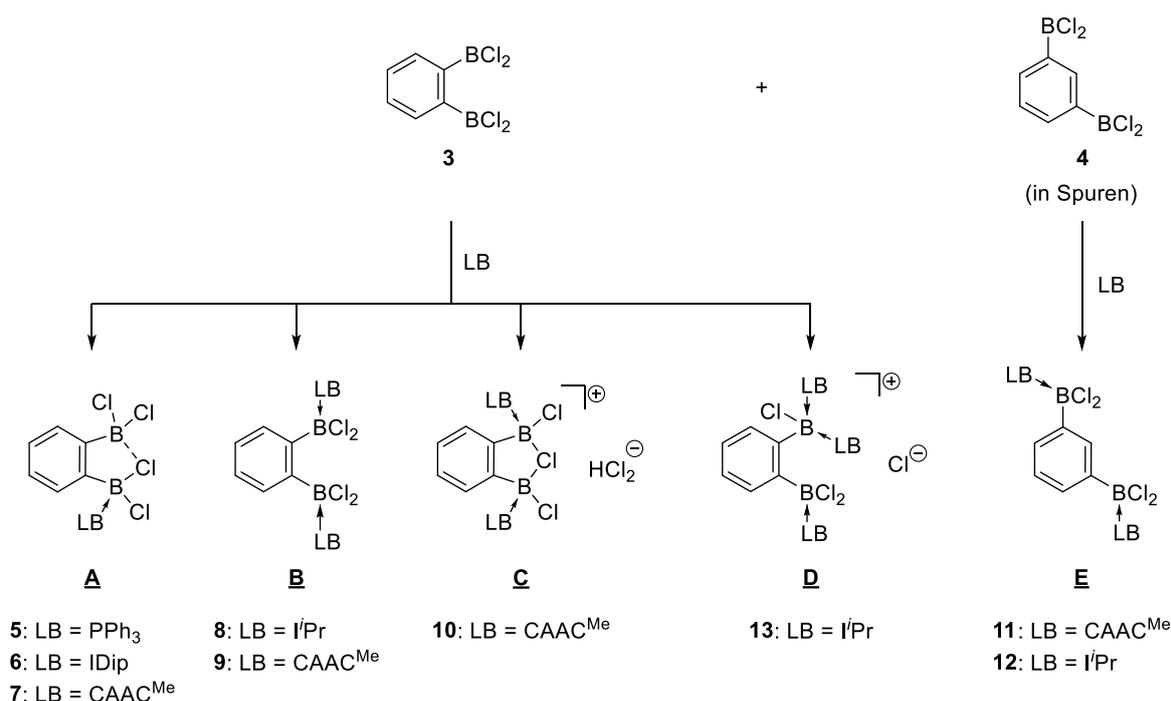
Abbildung 47: Molekülstruktur von **28** im Festkörper. Aus Gründen der Übersicht wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Phenyl-Einheiten verzichtet. Eine Auswertung der Bindungslängen und -winkel ist aufgrund unzureichender Daten der Röntgenstrukturanalyse nicht möglich.

Der Strukturnachweis von **28** im Festkörper zeigt, dass alle vier Azide von **27** an der Reaktion beteiligt waren. Neben einer Spaltung des Dimers mit resultierender Öffnung des achtegliedrigen Rings, hat zusätzlich eine Migration des Chlorids Cl1 von B1 zu B2 stattgefunden hat. Dies ermöglicht die Bildung des Phosphinimins analog zur *Staudinger-Reaktion*. Währenddessen wurde die Stickstoffbrücke über den α -Stickstoff N2 zwischen den Borzentren B1 und B2 im Fünfring nicht aufgelöst. Die Molekülstruktur der Verbindung **28** im Festkörper dient lediglich als Konnektivitätsbeweis, da die Qualität der gesammelten Daten der Röntgendiffraktometrie unzureichend ist und damit keine Diskussion der strukturellen Parameter möglich ist.

IV. Zusammenfassung

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**3**) und der Frage, warum anteilig Spuren des 1,3-Isomers **4** im Produkt enthalten sind. Dies kann durch unterschiedliche Reaktionsmechanismen für die zweite Silicium/Bor-Austauschreaktion erklärt werden, bei welcher entweder eine *ipso*-Substitution oder eine elektrophile aromatische Substitution (S_{EAr}) stattfinden kann. In der für die Reaktion benötigten Gasphase ist die Salzeliminierung der *ipso*-Substitution der GBS, weshalb anteilig ebenfalls die S_{EAr} -Substitution zum 1,3-Isomer stattfinden kann.

Im zweiten Teil der Arbeit wird auf die Lewis-Basen-Boran-Addukte **5-13** eingegangen, welche in fünf unterschiedlichen Strukturmotiven **A-E** beschrieben werden können (Schema 57).



Schema 57: Allgemeine Darstellung der Struktur motive **A-E** durch Umsetzung von **3**, welches Spuren von **4** enthält, mit verschiedenen Lewis-Basen (LB).

Dabei stellte sich heraus, dass die Verwendung von äquimolaren Mengen zur Bildung eines einfach stabilisierten Addukts (**A**: **5**, **6** und **7**) mit Chlorverbrückung führt, welches nur in chlorierten Lösungsmitteln löslich ist. Die nahezu unlöslichen zweifache Addukte **8** bzw. **9** (**B**) konnten durch Addition von zwei Äquivalenten der Lewis-Base selektiv hergestellt werden. Durch Verwendung von DCM in der Reaktion zu **B** oder durch direktes Lösen von **9** in DCM

konnte die kationische chlorverbrückte Spezies **10** (**C**) mit einer 3c2e-Bindung und einem HCl_2^- Gegenion isoliert werden. Als Nebenprodukt der Struktur motive **A** und **B** konnte durch Aufarbeitung mit Benzol aus eben dieser Lösung **11** mit Strukturmotiv **E** erhalten werden, welches aus dem, in Spuren vorliegenden, 1,3-Bis(dichlorboryl)benzol (**4**) resultiert. Die Verwendung von einem Überschuss an der sterisch eher kleinen LB *i*Pr führte dabei zu einem untrennbaren Gemisch aus **12** (**D**) und **13** (**E**), ebenfalls aus der Benzol-Lösung.

Im dritten Teil dieser Arbeit sollten gespannte und somit hochreaktive C_2B_2 -Ringsysteme wie 1,2-Diborete oder 1,2-Diboret-Dianionen durch Reduktion der erhaltenen Boran-Addukte mit Strukturmotiv **A**, **B** und **C** dargestellt werden. Dabei zeigten die Reduktionsversuche des Strukturmotivs **A** mit **6** oder **7** keine vielversprechenden Ergebnisse, während die Reduktion des zweifachen *i*Pr-Addukts **8** zum Insertionsprodukt **15** führte. Bei der Reduktion von **9** (**B**) oder **10** (**C**) gelang die stufenweise Reduktion und Darstellung des einfachen Borylradikals **16**, des Diradikals **18**, des gespannten 1,2-Diboret-Diradikals **19** sowie des ebenfalls gespannten Dianions **20^M**. Diese wurden den jeweiligen Reduktionspotentialen im CV von **10** zugeordnet (Abbildung 48). Das intermediäre Diboranradikal **21** konnte nicht beobachtet werden. ESR-spektroskopische und röntgenkristallographische Untersuchungen zeigten, dass im einfachen Borylradikal **16** das Radikal in Lösung fluktuiert, während die Elektronendichte im Festkörper unsymmetrisch über eine NCB-Einheit verteilt ist. Trotz räumlicher Nähe wird beim Diradikal **18** keine Kopplung der ungepaarten Elektronen im ESR-Spektrum detektiert. Das gespannte 1,2-Diboret-Diradikal **19** zeigt eine Verdrillung des C_2B_2 -Rings mit einem mittleren endocyclischen Torsionswinkel von 22° und einer B–B-Bindungslänge von $1.710(3) \text{ \AA}$. Durch ESR-spektroskopische Untersuchungen konnte ein Spin-Spin-Abstand von ca. 4.5 \AA berechnet werden, welcher ungefähr dem Abstand der Carbenkohlenstoffatome zueinander im Festkörper entspricht (4.27 \AA). Quantenchemische Berechnungen beschreiben **19** als Verbindung mit offenschaligem Singulett-Biradikaloid-Grundzustand, bei welcher auch der Triplett-Zustand leicht bei Raumtemperatur zugänglich ist und welche einen geringen, jedoch nicht vernachlässigbaren aromatischen Charakter besitzt. Das Dianion **20^M** zeigt je nach Gegenion (Li, Na, K) ein unterschiedliches Koordinationsverhalten und weist eine B–C_{Carben}-Doppelbindung sowie eine kleinere Ringspannung auf als das 1,2-Diboret-Diradikal **19**. Zusätzlich konnte die Reaktivität von den Diradikalen **18** bzw. **19** gegenüber CO untersucht werden, und so das carbonylverbrückte fünfgliedrige benzannelierte C_3B_2 -Ringsystem **22** bzw. das Bisborylen **23** beobachtet werden. Letzteres wurde hierbei durch Spaltung der Bor–Bor-Bindung von **19** generiert und bestätigt, dass eine erhöhte Ringspannung zu erhöhter Reaktivität des Systems führt.

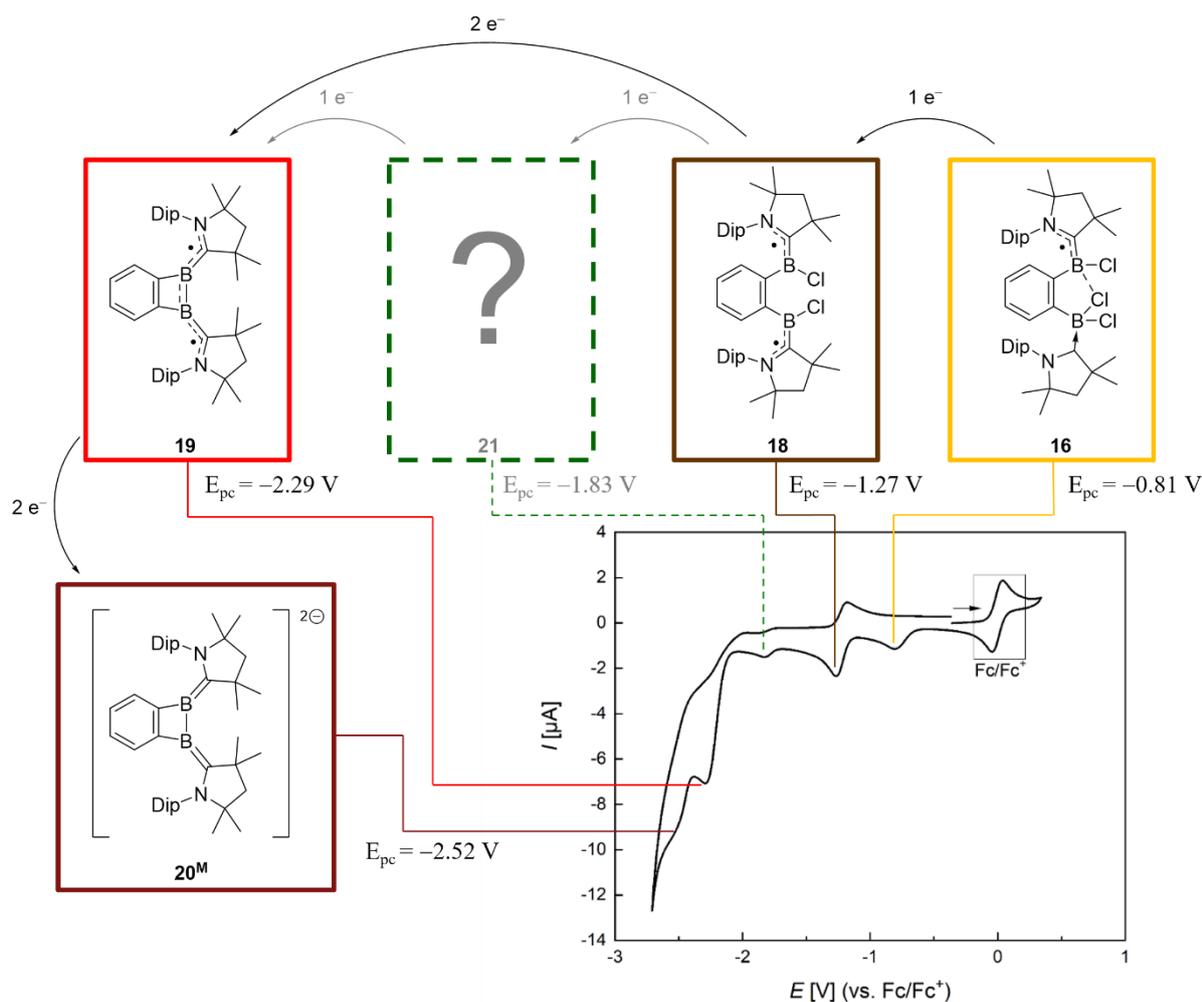
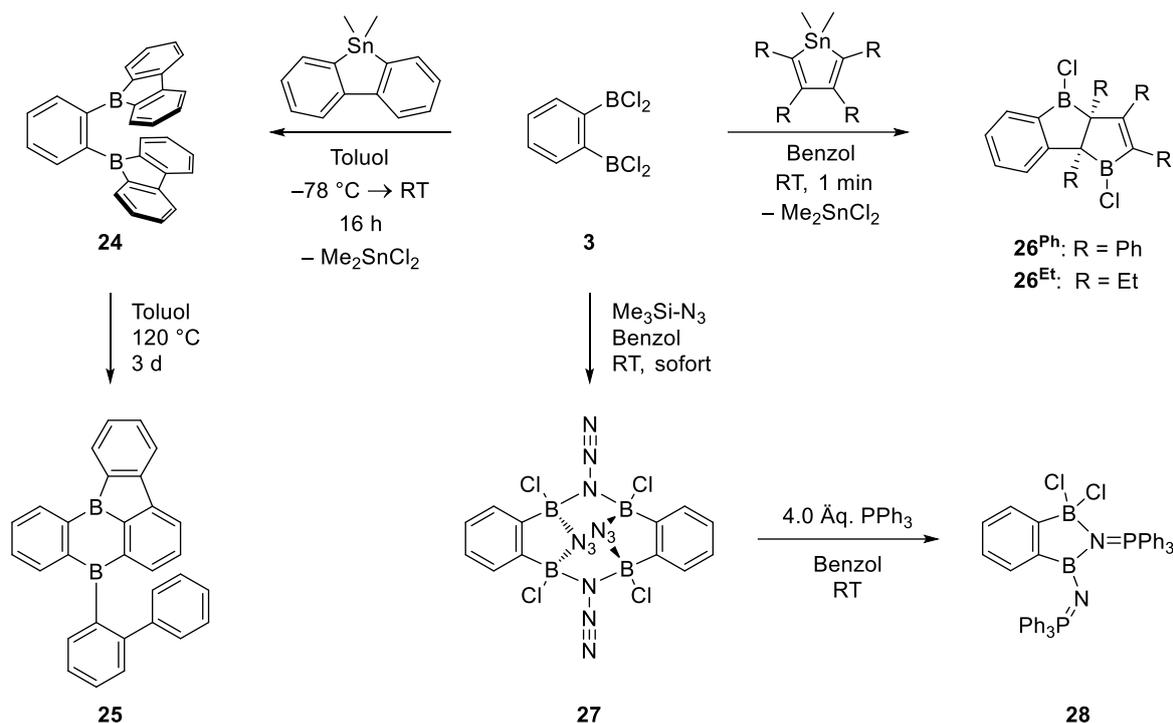


Abbildung 48: Postulierte Zuordnung der jeweiligen Reduktionspotentiale des CVs von **10** zu den isolierten Reduktionsstufen **16**, **18**, **19** und **20^M** sowie einem unbekanntem Reduktionsprodukt **21**.

Der vierte Teil dieser Arbeit handelt von der weiteren Funktionalisierung von **3** durch Transmetallierungsreaktionen (Schema 58). Die Umsetzung von **3** mit Dibenzostannol führte zur selektiven Bildung des fluoreszierenden gelben *ortho*-phenylenverbrückten Bis-9-borafluorens **24**, welches ebenfalls selektiv durch thermische Umlagerung zum ebenfalls fluoreszierenden orangen Diboraanthracen-ähnlichen Produkt **25** führt. Die benötigte Reaktionstemperatur für die Umlagerung deckt sich mit vorangegangenen quantenchemische Berechnungen. Die Fluoreszenzlebensdauer bei **24** ist mit 126 ns sehr lang und impliziert ein kleines Übergangsdipolmoment. Auch die Quantenausbeute ist mit 0.49 die höchste, die bisher für 9-Borafluorene im festen Zustand detektiert wurde. **25** weist mit Fluoreszenzlebenszeiten von ca. 60 ns im Festkörper und einer geringen Quantensaubeute bei 0.11 auf einen schwach erlaubten Übergang hin. Bei der Reduktion von **24** wird ein Radikalanion mit einer 2c1e-Bor–Bor-Bindung erwartet.



Schema 58: Salzmetathesen von **3** mit Dibenzostannol zu **24**, mit Stannol zu **26** oder mit Trimethylsilylazid zu **27**.

Die Umsetzung von **3** mit Tetraphenyl- bzw. Tetraethylstannol führte selektiv zum Umlagerungsprodukt **26**, welches eine schmetterlingsartige Struktur im Festkörper aufweist. In dieser einstufigen diastereoselektiven Syntheseroute werden nur zwei Reagenzien benötigt und innerhalb von einer Minute finden bei Raumtemperatur multiple B–C-Bindungsbrüche und -knüpfungen statt, resultierend in einem C_{10}B_2 -Gerüst mit drei anellierten Ringen und zwei chiralen Zentren. Diese simple Syntheseroute zu chiralen Bor-dotierten Polycyclen könnte möglicherweise einen Zugang für die pharmazeutische Anwendung eröffnen.

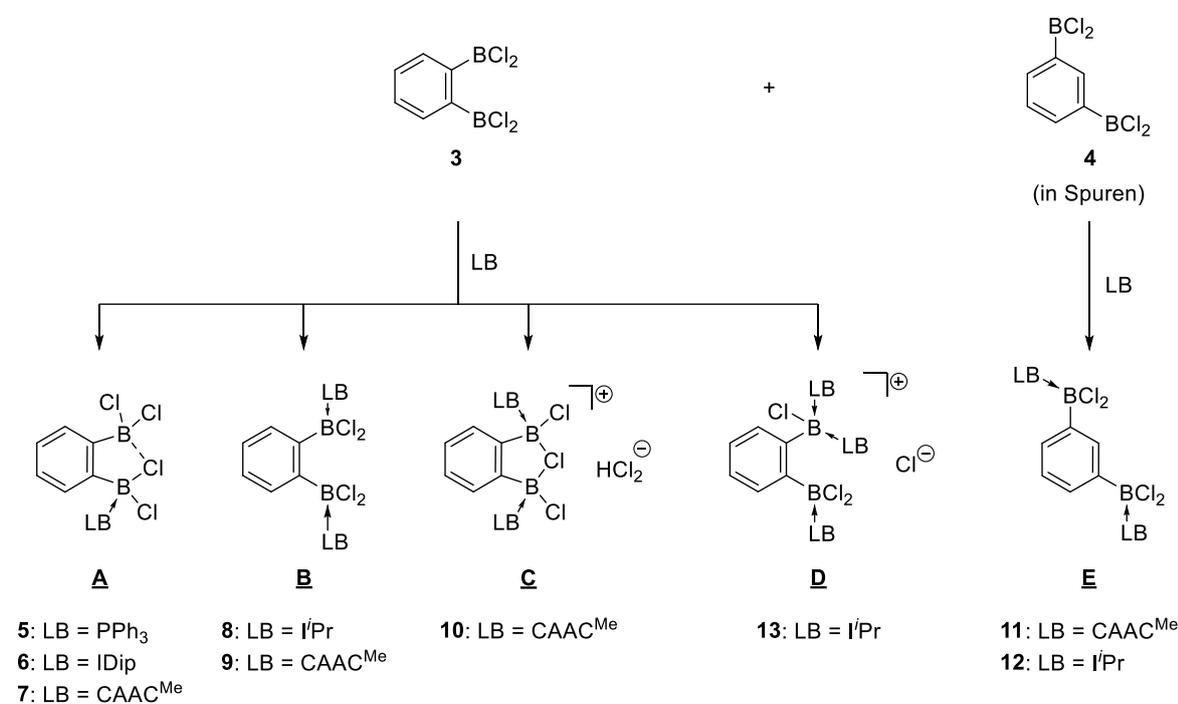
Durch Umsetzung von **3** mit Trimethylsilylazid wurde instantan ein Azid-verbrücktes Azidoboran **27** dargestellt, welches laut Azid-Anteil-Regel pro Molekül im kritischen Bereich liegt und damit als thermisch empfindlicher und potentiell explosiver Stoff eingestuft wird. Die Zersetzung des Dimers **27** wurde bei $123.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ mittels TGA in einer heftigen Detonation festgestellt. Allerdings ist **27** trotz Explosionsgefahr unter Normalbedingungen relativ reaktionsträge und hydrolysiert nur langsam an Luft. Bei Raumtemperatur wurde **27** mit Triphenylphosphan in einer Staudinger-artigen Reaktion umgesetzt, bei welcher eine Chlormigration und die Ausbildung des benzanellierten 1,2,5-Azadiborolderivats **28** stattfand.

Das *ortho*-phenylenverbrückte Diboran **3** kann demnach bei Raumtemperatur und innerhalb kurzer Zeit durch Transmetallierungsreaktionen mit Zinn- oder Silicium-Verbindungen selektiv weiter funktionalisiert und zu komplexeren Bor-dotierten Polycyclen umgewandelt werden.

V. Summary

The first chapter of this work deals with the preparation of 1,2-bis(dichloroboryl)benzene (**3**) and why there are traces of the 1,3-isomer **4** proportionally present in the product. This can be explained by different reaction mechanisms for the second silicon/boron exchange reaction, in which either an *ipso*-substitution or an electrophilic aromatic substitution (S_{EAr}) can take place. In the gas phase required for the reaction, the salt elimination of the *ipso*-substitution is the GBS, which is why the S_{EAr} substitution to the 1,3-isomer can also take place proportionally.

In the second part of the work, the Lewis base-borane adducts **5-13** were discussed, which can be described in five different structural motifs **A-E** (Scheme 1).



Scheme 1: General synthesis of structural motifs **A-E** by reacting **3**, which contains traces of **4**, with various Lewis bases (LB).

It was found that the use of equimolar amounts leads to the formation of a singly stabilized adduct (**A**: **5**, **6** and **7**) with a bridging chloride, which is soluble only in chlorinated solvents. The nearly insoluble double adducts **8** and **9** (**B**) could be selectively prepared by addition of two equivalents of Lewis base. By using DCM in the reaction to **B** or by directly dissolving **9** in DCM, the cationic chloro-bridged species **10** (**C**) with a 3c2e-bond and an HCl₂⁻ counterion could be isolated. As a by-product of the structural motifs **A** and **B**, **11** with the structural motif **E** was obtained from the benzene solution after work up, due to 1,3-bis(dichloroboryl)benzene

(**4**), which is present in trace amounts. The use of an excess of the sterically rather small LB *i*Pr led to an inseparable mixture of **12** (**D**) and **13** (**E**), also from the benzene solution.

The third chapter of this work focuses on strained and thus highly reactive C₂B₂ ring systems such as 1,2-diborete or 1,2-diborete dianions by reduction of the obtained borane adducts with structural motifs **A**, **B**, and **C**. The reduction experiments of the structural motif **A** with **6** or **7** did not show promising results, while the reduction of the double *i*Pr adduct **8** led to the insertion product **15**. The reduction of **9** (**B**) or **10** (**C**) succeeded in the stepwise reduction and synthesis of the boryl radical **16**, the diradical **18**, the strained 1,2-diborete diradical **19**, and the also strained dianion **20^M**. These were assigned to the corresponding reduction potentials in the CV of **10** (Figure 1). The intermediate diborane radical **21** could not be observed. ESR spectroscopic and X-ray crystallographic studies showed that the radical in the simple boryl radical **16** fluctuates in solution, while the electron density in the solid is distributed asymmetrically over an NCB unit. Despite the spatial proximity, no coupling of the unpaired electrons is detected in the ESR spectrum for diradical **18**. The strained 1,2-diborete diradical **19** shows the twisting of the C₂B₂ ring with an average endocyclic torsion angle of 22° and a B–B bond length of 1.710(3) Å. In ESR spectroscopic studies, a spin-spin distance of about 4.5 Å could be calculated, which corresponds approximately to the distance between the carbene carbon atoms in the solid state (4.27 Å). Quantum chemical calculations describe **19** as a compound with an open-shell singlet biradicaloid ground state, in which the triplet state is also readily accessible at room temperature and which has a minor, but not negligible, aromatic character. The dianion **20^M** shows a different coordination behavior depending on the counterion (Li, Na, K) and exhibits a B–C_{carbene} double bond as well as a smaller ring strain than the 1,2-diborete diradical **19**. In addition, the reactivity of diradicals **18** and **19**, respectively, towards CO could be investigated, and thus the carbonyl-bridged five-membered benzanellated C₃B₂ ring system **22** and the bisborylene **23**, respectively, were observed. The latter was generated here by cleavage of the boron–boron bond of **19**, confirming that increased ring strain leads to increased reactivity of the system.

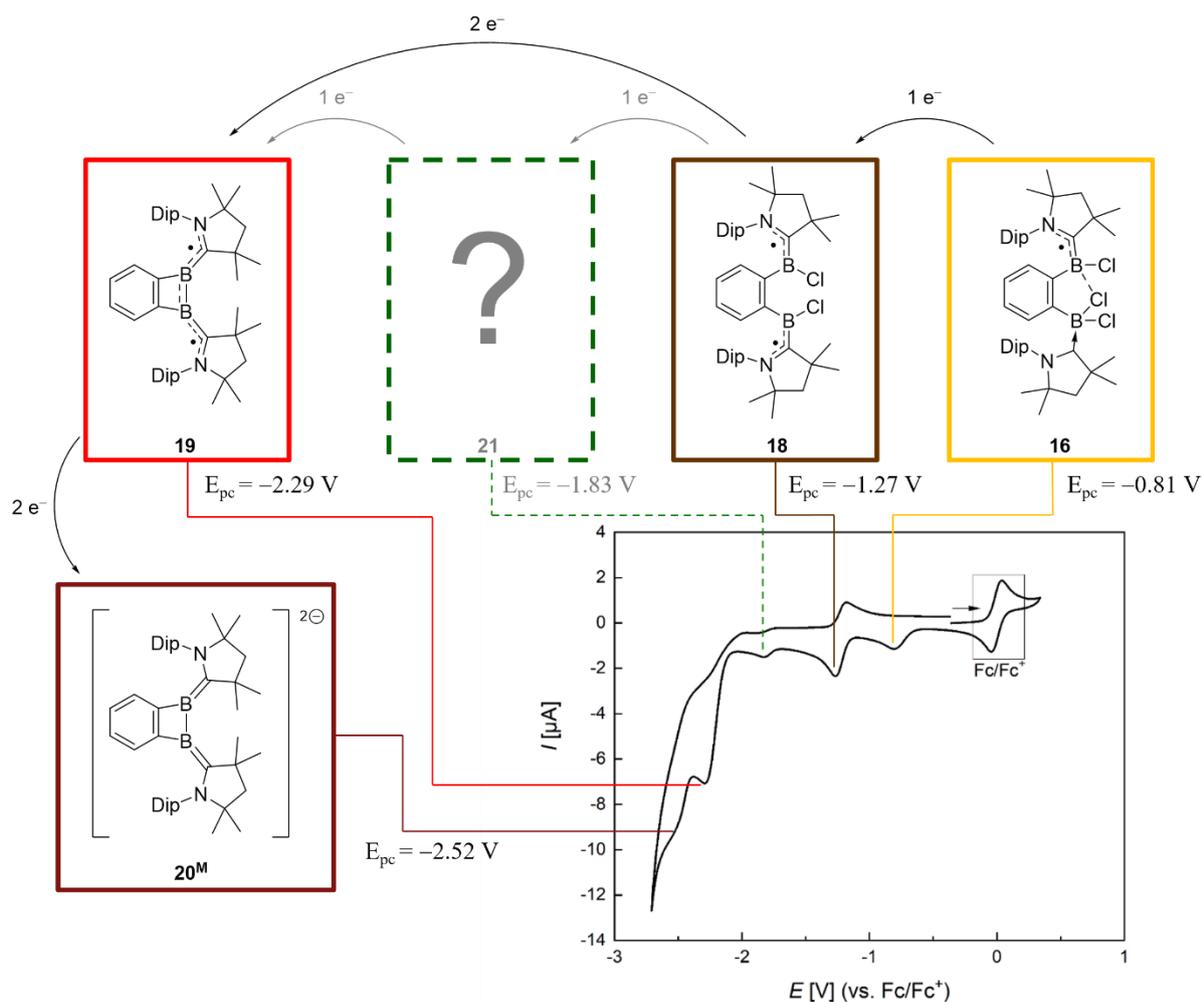
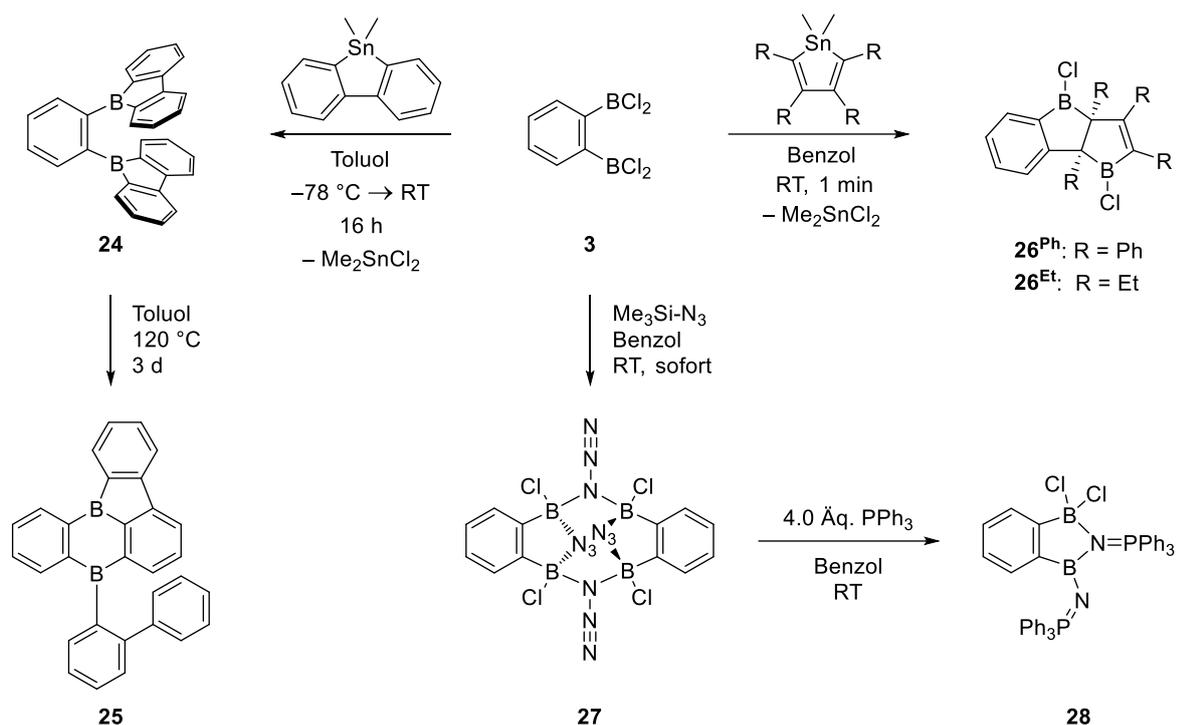


Figure 1: Postulated assignment of the reduction potentials of the CV of **10** to the isolated reduction products **16**, **18**, **19** and **20^M** as well as an unknown reduction product **21**.

The fourth chapter of this work is about the further functionalization of **3** by transmetalation reactions (Scheme 2). The reaction of **3** with dibenzostanol led to the selective formation of the fluorescent yellow *ortho*-phenylene bridged bis-9-borafluorene **24**. **24** can also selectively rearrange by thermal exposure to the likewise fluorescent orange diboraanthracene-like product **25**. The reaction temperature required for the rearrangement is consistent with previous quantum chemical calculations. The fluorescence lifetime of **24** is with 126 ns very long, implying a small transition dipole moment. Also, its quantum yield of 0.49 is the highest detected so far for 9-borafluorenes in the solid state. **25** indicates a weakly allowed transition with fluorescence lifetimes of about 60 ns in the solid state and a low quantum yield at 0.11. Reduction of **24** is expected to result in a radical anion with a 2c1e-boron–boron bond.



Scheme 2: Salt metathesis of **3** with dibenzostanol to **24**, with stanol to **26**, or with trimethylsilylazide to **27**.

The reaction of **3** with tetraphenyl- or tetraethylstanol selectively led to the rearrangement product **26**, which shows a butterfly-like structure in the solid state. In this one-step diastereoselective synthetic route, only two reagents are required and multiple B–C bond cleavages and formations take place within one minute at room temperature, resulting in a C_{10}B_2 scaffold with three annulated rings and two chiral centers. This simple synthetic route to chiral boron-doped polycycles could potentially open an access for pharmaceutical application.

Reaction of **3** with trimethylsilylazide instantaneously produced an azide-bridged azidoborane **27**, which is in the critical range and thus classified as a thermally sensitive and potentially explosive substance, according to the azide-proportion-molecule rule. Decomposition of the dimer **27** was detected at $123.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ by TGA in a violent detonation. However, despite being explosive, **27** is relatively slow to react under normal conditions and hydrolyzes only slowly in air. At room temperature, **27** was reacted with triphenylphosphane in a Staudinger-like reaction in which a chlorine migration and the formation of the benzanellated 1,2,5-azadiborol derivative **28** occurred.

Accordingly, the *ortho*-phenylene bridged diborane **3** can be selectively further functionalized and converted to more complex boron-doped polycycles at room temperature and within a short time by transmetallation reactions with tin or silicon compounds.

VI. Experimentaltteil

1.1 Allgemeine Bemerkungen

1.1.1 Arbeitstechnik

Alle Arbeiten wurden, sofern nicht anders angegeben, aufgrund der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit der meisten Verbindungen unter Argonatmosphäre (Argon 5.0) und in absolutierten, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Es wurde Standard-Schlenk- bzw. Glovebox-Technik (Firma MBraun) angewandt, wobei Reaktionen im NMR-Maßstab in J. Young-NMR-Rohren durchgeführt wurden. Lösungsmittel wurden durch Destillation mit den entsprechenden Trocknungsmitteln absolutiert und unter Argon über geeignetem Molekularsieb gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden durch drei freeze-pump-thaw Zyklen entgast und über Molekularsieb zur Trocknung gelagert.

1.1.2 Analytische Methoden

Die **NMR-spektroskopischen Experimente** wurden **in Lösung** entweder an einem *Avance 400* Spektrometer (^1H : 400.1 MHz; ^{11}B : 128.4 MHz; $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$: 162.0 MHz) oder einem *Avance 500* Spektrometer (^1H : 500.1 MHz; ^{11}B : 160.5 MHz, $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$: 125.8 MHz; $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$: 202.5 MHz) oder einem *Avance 600* (^1H : 600.2 MHz; ^{11}B : 192.6 MHz; $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$: 150.9 MHz) der Firma *Bruker* durchgeführt. Als deuterierte Lösungsmittel dienten C_6D_6 , CD_2Cl_2 und CDCl_3 . Alle ^1H -NMR-Spektren wurden ^{11}B -breitbandgekoppelt aufgenommen. Die Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur (293 K) aufgenommen. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden relativ zum Lösungsmittel kalibriert (^1H : C_6D_6 $\delta = 7.16$; CD_2Cl_2 $\delta = 5.32$. ^{13}C : C_6D_6 $\delta = 128.06$; CD_2Cl_2 $\delta = 53.84$). Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben und bezieht sich auf TMS (^1H , ^{13}C) und $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (^{11}B) als externen Standard. Kopplungskonstanten [J] sind in Hertz [Hz] angegeben. Für die Angabe der Multiplizität werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dublett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multipllett, br = breit, app = apparent. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen konnten mittels zweidimensionaler Spektroskopie (HMBC, HSQC, COSY, NOESY) eindeutig zugeordnet werden.

Die ^{11}B -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 4 mm (o. d.) ZrO_2 Rotor bei 128.4 MHz und einer Rotorgeschwindigkeit von 14.8 kHz durchgeführt. Das simulierte quadrupolare ^{11}B -NMR-Spektrum zweiter Ordnung einer Pulverprobe wurde durch *SOLA (Bruker TopspinTM)* erhalten.

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

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

Raman Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem *MultiRAM FT-Raman Spektrometer* unter Verwendung einer 1064 nm Anregungslinie eines *Nd/YAG Lasers* an kristallinen Proben in Schmelzpunktkapillaren im Bereich von $3500\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen.

Die **hochauflösende Massenspektrometrie** wurde auf einem Massenspektrometer der Firma *Thermo Scientific (Exactive Plus spectrometer)* mit einem Orbitrap-Detektor unter Verwendung unterschiedlicher Ionisationsmethoden (entsprechend angegeben) ausgeführt. Es wurden folgende Abkürzungen verwendet: ber. = berechnet, gef. = gefunden.

Die **X-Band ESR-Spektroskopie** (9.38 GHz) wurde auf einem ESR-Spektrometer der *Firma Bruker (Bruker ELEXSYS E580 CW EPR)* mit einem *Oxford Instruments Helium Cryostat (ESR900)* und einem *MercuryiTC* Temperaturregler durchgeführt. Die Simulationen der Spektren wurden über *MATLAB 8.6.0.267246 (R2015b)* und der *EasySpin 5.1.9 toolbox* angefertigt.^[170]

Die **cyclovoltammetrischen Messungen** wurden an einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentiostaten durchgeführt. Dabei wurde ein Standard-Dreielektroden-Aufbau genutzt, welcher eine Platinarbeitselektrode, einen Platindraht als Gegenelektrode sowie einen Silberdraht, welcher durch eine *Vycor*-Membran getrennt wird, verwendet. Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP) fungierte als Leitsalz. Die Cyclovoltammogramme wurden qualitativ aufgenommen, d. h. eine genaue Einwaage der gemessenen Substanz erfolgte hierbei nicht. Als interner Standard zur Referenzierung des gemessenen Potentials wurde das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar benutzt.

Die **quantitativen Elementaranalysen** (C, H, N, S) wurden mittels Verbrennungs- und gaschromatographischer Analyse am *Vario Micro Cube* der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* gemessen.

Die **thermischen Analysen** wurden mit einer *DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch)* im Temperaturbereich 25–550 °C mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ durchgeführt.

Die **photophysikalischen Messungen** wurden in Standardquarzküvetten (1 cm × 1 cm Querschnitt) durchgeführt. **UV-sichtbare Absorptionsspektren** wurden mit einem *Perkin Elmer Lambda 465 UV-sichtbaren Spektralphotometer* aufgenommen. Emissionsspektren wurden mit einem *Spektralphotometer FLSP920 von Edinburgh Instruments* aufgenommen, das mit einem Doppelmonochromator sowohl für die Anregung als auch für die Emission ausgestattet ist und im rechtwinkligen Geometriemodus arbeitet; alle Spektren wurden vollständig für die spektrale Empfindlichkeit des Geräts korrigiert. Die **Fluoreszenzquantenausbeuten** wurden mit einer kalibrierten *Ulbricht-Kugel* (Innendurchmesser: 150 mm) von *Edinburgh Instruments* in Kombination mit dem oben beschriebenen *Spektralphotometer FLSP920* gemessen. Für die Messungen in Lösung und im festen Zustand wurde als Anregungswellenlänge das Absorptionsmaximum der S5-Verbindung im jeweiligen Lösungsmittel mit der längsten Wellenlänge gewählt. Die **Fluoreszenzlebensdauern** wurden mit der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählmethode (TCSPC) mit demselben *FLSP920-Spektrometer* wie oben beschrieben aufgezeichnet.

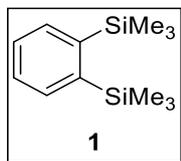
1.1.3 Ausgangsmaterialien

Die folgenden Verbindungen wurden freundlicherweise durch Mitarbeiter des Arbeitskreises BRAUNSCHWEIG zur Verfügung gestellt oder kommerziell erworben und in der erhaltenen Qualität eingesetzt: 1,2-Dibrombenzol, 1,2-Dibromethan, Mg-Späne, SiMe_3Cl , BCl_3 , PPh_3 , IDip, Li-Sand, elementares Natrium, $[\text{Fc}][\text{PF}_6]$, CO, Dimethyldibenzostannol, Tetraphenylstannol, Tetraethylstannol, Trimethylsilylazid.

Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift oder in Anlehnung daran dargestellt: 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol (**1**),^[100] (2-Dichlorborylphenyl)trimethylsilan (**2**),^[86] 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**3**),^[86] CAAC^{Me} ,^[11] IPr ,^[171] KC_8 .^[172]

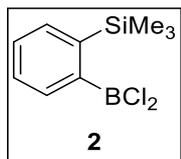
1.2 Experimentelle Vorschriften

Synthese von 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol (**1**)^[100]



Magnesium (15.5 g, 638 mmol, 3.00 Äq.) und Trimethylsilylchlorid (215 mL, 184 g, 1.70 mol, 8.00 Äq.) wurden in THF (300 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung von 1,2-Dibrombenzol (25.5 mL, 50.0 g, 212 mmol, 1.00 Äq.) in THF (50 mL) wurde sehr langsam hinzuge tropft. Es wurde darauf geachtet, dass die Reaktionstemperatur 30 °C nicht überschreitet. Anschließend wurde eine Lösung von 1,2-Dibromethan (3.67 mL, 7.96 g, 42.4 mmol, 0.2 Äq.) in THF (10 mL) langsam hinzuge tropft und erneut auf eine Reaktionstemperatur unter 30 °C geachtet. Anschließend wurde die Reaktion für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand in kaltem Wasser (200 mL) und Hexan (100 mL) aufgenommen. Die wässrige Phase wurde unfiltriert mit Hexan (3 x 50 mL) extrahiert, alle organischen Phasen vereint, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Verbindung **1** wurde nach Destillation (Siedepunkt: 57-65 °C; $8.5 \cdot 10^{-2}$ mbar) als farblose Flüssigkeit (27.5 g, 124 mmol, 58%) erhalten. Das ¹H-NMR-Spektrum von **1** stimmt mit dem in der Literatur bekannten Spektrum überein.^[100]

¹H-NMR (400.5 MHz, CDCl₃): δ = 7.67 (m, 2H, CH_{Bn}), 7.32 (m, 2H, CH_{Bn}), 0.37 (s, 18H, CH₃-SiMe₃) ppm.

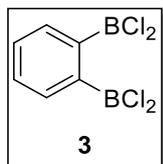
Synthese von (2-Dichlorborylphenyl)trimethylsilan (2)^[86]

Eine Lösung von 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol (**1**) (27.5 g, 124 mmol, 1.00 Äq.) in DCM (60 mL) wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und im Anschluss eine Lösung von BCl_3 in DCM (2.00 M, 68.0 mL, 136 mmol, 1.10 Äq.) langsam in der Kälte hinzugegeben. Nach Zugabe wurde die Reaktionslösung langsam auf RT gebracht und für 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. **2** wurde nach Destillation (Siedepunkt: $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei $8.5 \cdot 10^{-2}$ mbar) als farblose Flüssigkeit (21.8 g, 94.4 mmol 76 %) erhalten. Die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren von **2** stimmen mit denen in der Literatur bekannten Spektren überein.^[86]

$^1\text{H-NMR}$ (400.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.70$ (app. t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, CH_{Bn}), 7.49 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 1H, CH_{Bn}), 7.42 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$, 1H, CH_{Bn}), 0.39 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{-SiMe}_3$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 58.7$ ppm.

Synthese von 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**3**)^[86]



Die Syntheseroute wurde angelehnt an die Literatursynthese von KAUFMANN wie folgt optimiert:

In einem Dickwandschlenk wurde eine Lösung von (2-Dichlorborylphenyl)trimethylsilan (**2**) (21.8 g, 94.2 mmol, 1.00 Äq.) in DCM (40 mL) auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und eine Lösung von BCl_3 in DCM (2.00 M, 141 mL, 282 mmol, 3.00 Äq.) hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit flüssigem Stickstoff eingefroren, Vakuum angelegt und langsam auf $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Der Ansatz wurde für 2 Tage bei $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck und Destillation (Siedepunkt: $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei $8.5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde **3** als farblose viskose Flüssigkeit (20.5 g, 85.8 mmol, 91 %) erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.87\text{--}7.85$ (m, 2H, 3,6- H_{Bn}), $7.64\text{--}7.63$ (m, 2H, 4,5- H_{Bn}) ppm. (*AA'XX'* System)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 142.6$ (1,2- C_qB), 134.0 (3,6- CH_{Bn}), 132.2 (4,5- CH_{Bn}) ppm.

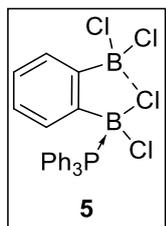
^{11}B -NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 56.7$ (s) ppm.

HRMS ASAP neg. für $[\text{C}_6\text{H}_4\text{B}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl}]^- = [\text{M} + \text{Cl}]^-$: ber.: 274.8918; gef.: 274.8919.

Sdp. $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei $8.5 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum war bislang nicht literaturbekannt.

Synthese von **5** (Strukturtyp **A**)



Zu einer Lösung von 1,2-Bis(dichloroboryl)benzol (**3**) (50.0 mg, 209 μmol , 1.00 \AA q) in Toluol (0.5 mL) wurde bei $-75\text{ }^\circ\text{C}$ langsam eine Lösung von PPh_3 (115 mg, 438 μmol , 2.10 \AA q) in Toluol (0.5 mL) getropft. Die Reaktion wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von Hexan (2 mL) bildete sich ein farbloser Niederschlag. Die Lösung wurde abfiltriert und der feste Rückstand mit Hexan ($3 \times 2\text{ mL}$) gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile der vereinten Filtrate im Vakuum wurde **5** als farbloser Feststoff (77.2 mg, 153 μmol , 74%) erhalten. Geeignete farblose Einkristalle von **5** wurden für die Röntgenstrukturanalyse durch langsames Einengen einer gesättigten DCM-Lösung erhalten. Aufgrund der Löslichkeitsprobleme in apolaren Lösungsmitteln, erfolgte die Charakterisierung der Verbindungen in CD_2Cl_2 .

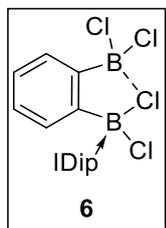
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.66$ (m, 3H, $m\text{-CH}_{\text{PPh}_3}$), 7.49 (m, 12H, $o/p\text{-CH}_{\text{PPh}_3}$), 7.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$, 1H, CH_{Bn}), 7.32 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$, 1H, CH_{Bn}), 7.03 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$, 1H, CH_{Bn}), 6.70 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$, 1H, CH_{Bn}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 149.6$ (C_qB), 143.5 (C_qB), 134.9 ($o\text{-CH}_{\text{PPh}_3}$), 134.8 ($o\text{-CH}_{\text{PPh}_3}$), 133.5 ($p\text{-CH}_{\text{PPh}_3}$), 131.5 (CH_{Bn}), 129.8 ($m\text{-CH}_{\text{PPh}_3}$), 129.7 ($m\text{-CH}_{\text{PPh}_3}$), 129.6 (CH_{Bn}), 129.3 ($i\text{-C}_q\text{-PPh}_3$), 128.7 (CH_{Bn}), 128.2 (CH_{Bn}), 122.4 ($i\text{-C}_q\text{-PPh}_3$), 121.9 ($i\text{-C}_q\text{-PPh}_3$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 33.0$ (br), 7.3 (br) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -0.5$ (br) ppm.

Synthese von **6** (Strukturtyp **A**)



Zu einer Lösung von 1,2-Bis(dichloroboryl)benzol (**3**) (20.0 mg, 83.5 μ mol, 1.00 Äq.) in Toluol (1.0 mL) wurde langsam eine Lösung von IDip (32.5 mg, 83.5 μ mol, 1.00 Äq.) in Toluol (1 mL) getropft. Es entstand sofort ein farbloser Niederschlag. Die Suspension wurde filtriert und der entstandene Feststoff mit Pentan (3×5 mL) gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde **6** als farbloser Feststoff (12.6 mg, 32.2 μ mol, 39 %) erhalten. Durch langsames Einengen einer gesättigten DCM-Lösung wurden geeignete farblose Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

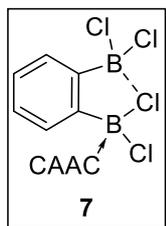
$^1\text{H-NMR}$ (400.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.71$ (m, 1H, CH_{Ar}), 7.64 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.52 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.41 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.25 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.22 (s, 2H, CH_{IDip}), 6.94 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.51 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.31 (m, 1H, CH_{Ar}), 2.66 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{-iPr}}$), 2.43 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{-iPr}}$), 1.27 (m, 18H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 1.09 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 1.07 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$)

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 22.8$ (br), 9.0 (br) ppm.

Anmerkung: Aufgrund der Löslichkeitsprobleme in apolaren Lösungsmitteln, erfolgte die Charakterisierung der Verbindungen in CD_2Cl_2 . Dies resultiert jedoch in einer teilweisen Zersetzung der Addukte durch Protonierung des Carbenkohlenstoffatoms. Ein geringer Anteil (14%) an protoniertem IDip konnte nicht entfernt werden.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{Cl}_3\text{N}_2]^+ = [\text{M} - \text{Cl}]^+$: ber. 591.2450, gef. 591.2419.

Synthese von **7** (Strukturtyp **A**)



Zu einer Lösung von 1,2-Bis(dichloroboryl)benzol (**3**) (420 mg, 1.75 mmol, 1 Äq.) in Toluol (3 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam eine Lösung von CAAC^{Me} (500 mg, 1.75 mmol, 1 Äq.) in Toluol (5 mL) getropft. Es fiel sofort ein orangener Niederschlag aus. Die Reaktion wurde 3 h gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wurde abfiltriert und mit Hexan ($3 \times 8\text{ mL}$) und anschließend Toluol ($4 \times 8\text{ mL}$) gewaschen und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der entstandene farblose Feststoff **7** konnte mit einer Ausbeute von 38% (348 mg, $663\text{ }\mu\text{mol}$) isoliert werden. Die Verbindung ist fast ausschließlich in chlorierten Lösungsmitteln löslich und löst sich nur in Spuren in C_6D_6 . Geeignete farblose Einkristalle von **7** für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Einengen von einer gesättigten Lösung in DCM erhalten werden.

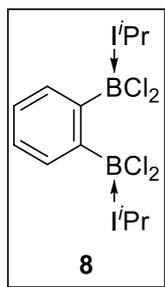
$^1\text{H-NMR}$ (400.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.50$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$, 1H, CH_{Dip}), 7.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$, 1H, CH_{Bn}), 7.34 (m, 2H, CH_{Dip}), 7.30 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$, 1H, CH_{Bn}), 7.23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar}), 7.15 (m, 1H, CH_{Bn}), 2.75 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.5\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH-}i\text{Pr}$), 2.14 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-CAAC}$), 1.41 (m, 24H, $\text{CH}_3\text{-CAAC}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 213.8$ (C_{qB}), 149.2 (C_{qB}), 147.5 (C_{qB}), 144.9 (C_{q}), 133.1 (C_{q}), 131.0 (CH_{Bn}), 130.7 (CH_{Dip}), 130.0 (CH_{Bn}), 127.9 (CH_{Bn}), 127.5 (CH_{Bn}), 125.8 (CH_{Dip}), 82.3 (C_{q}), 55.3 (C_{q}), 52.0 (CH_2), 31.3 (CH_3), 29.8 (CH), 29.3 (CH_3), 26.7 (CH_3), 25.0 (CH_3), 22.2 (CH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.7$, 9.1 ppm.

Anmerkung: Aufgrund der Löslichkeitsprobleme in apolaren Lösungsmitteln, erfolgte die Charakterisierung der Verbindungen in CD_2Cl_2 . Dies resultiert jedoch in einer teilweisen Zersetzung der Addukte durch Protonierung des Carbenkohlenstoffatoms. Ein geringer Anteil (11%) an protoniertem CAAC^{Me} konnte nicht entfernt werden.

Synthese von **8** (Strukturtyp **B**)



Zu einer Lösung von frisch destilliertem 1,2-Bis(dichloroboryl)benzol (**3**) (1.46 g, 6.11 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (50 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam eine Lösung von $i\text{Pr}$ (1.91 g, 12.5 mmol, 2.05 Äq.) in Toluol (100 mL) getropft. Die Reaktion wurde unter Rühren langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die rötliche Suspension in Toluol wurde mit Hexan weiter ausgefällt und der filtrierte rötliche Feststoff mit Hexan ($3 \times 100\text{ mL}$) und Benzol ($3 \times 100\text{ mL}$) gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile der vereinten Filtrate im Vakuum konnte **8** als nahezu farbloser Feststoff (1.44 g, 2.64 mmol, 43%) isoliert werden. Der Feststoff ist nahezu unlöslich in allen gängigen nicht halogenierten Lösungsmitteln, konnte aber in geringen Mengen in Benzol gelöst werden. Geeignete farblose Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung erhalten.

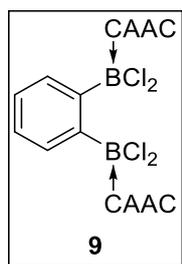
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.98$ (m, 2H, CH_{Bn}), 7.41 (m, 2H, CH_{Bn}), 6.21 (s, 4H, $\text{NCH}_{i\text{Pr}}$), 5.58 (m, 4H, $\text{CH}_{-i\text{Pr}}$), 1.06 (s, 12H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 1.05 (s, 12H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 159.2$ (C_q), 149.7 (C_q), 136.3 (CH_{Bn}), 126.7 (CH_{Bn}), 116.4 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 49.7 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 23.7 ($\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 22.8 ($\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.7$ ppm.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Cl}_3\text{N}_4]^+ = [\text{M} - \text{Cl}]^+$: ber. 507.2186, gef. 507.2181.

Synthese von **9** (Strukturtyp **B**)



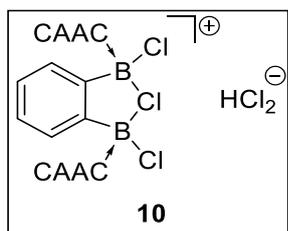
Zu einer Lösung von frisch destilliertem 1,2-Bis(dichloroboryl)benzol (**3**) (1.82 g, 7.59 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (50 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam eine Lösung von CAAC^{Me} (4.44 g, 15.6 mmol, 2.05 Äq.) in Toluol (250 mL) getropft. Die gelartige gelbe Reaktionsmischung wurde unter Rühren langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend filtriert. Der farblose Feststoff wurde mit Hexan ($3 \times 100\text{ mL}$) und Benzol ($3 \times 100\text{ mL}$) gewaschen und alle flüchtigen Bestandteile der vereinten Filtrate im Vakuum entfernt. **9** konnte als farbloser Feststoff (4.28 g, 5.27 mmol, 70%) isoliert werden. Es wurde ein Feststoff-NMR-Spektrum von **9** aufgenommen. Der Feststoff ist unlöslich in allen gängigen nicht chlorierten Lösungsmitteln und wandelt sich durch DCM in eine neue kationische Verbindung **10** um. Durch Abdampfen eines Reduktionsversuchs von **9** mit 2.2 Äquivalenten elementarem Natrium in Diethylether konnte dennoch ein Einkristall des Edukts **9** für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹¹B-NMR (RSHE/MAS, 14.8 kHz): $\delta_{\text{iso}} = 4.0$ ($C_{\text{Q}} = 1.6\text{ MHz}$, $\eta_{\text{Q}} = 0.5$) ppm

¹⁵N-NMR (CP/MAS, 10.0 kHz): $\delta = -164.1$ ppm.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{Cl}_3\text{N}_2]^+ = [\text{M} - \text{Cl}]^+$: ber. 773.4472, gef. 773.4464.

Synthese von **10** (Strukturtyp **C**)



Zu einer Lösung von frisch destilliertem 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**3**) (1.00 g, 4.18 mmol, 1.00 Äq) in Toluol (5 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam eine Lösung von CAAC^{Me} (2.38 g, 8.35 mmol, 2.00 Äq) in Toluol (10 mL) getropft. Die Reaktion wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es fiel ein gelblicher Niederschlag aus. Die Suspension wurde filtriert und der gelbliche Feststoff mit Hexan ($3 \times 10\text{ mL}$), dann mit Toluol ($3 \times 10\text{ mL}$) und anschließend mit Pentan ($5 \times 10\text{ mL}$) gewaschen. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde **10** als farbloser Feststoff (2.30 g, 2.72 mmol, 65%) erhalten. Der Feststoff ist in allen gängigen Lösungsmitteln außer DCM unlöslich. Geeignete farblose Einkristalle von **10** für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Einengen einer gesättigten DCM-Lösung erhalten. *Alternative Syntheseroute:* **9** in DCM lösen.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 14.26$ (s, HCl_2^-), 7.53 (m, 2H, CH_{Bn}), 7.38 (m, 2H, CH_{Bn}), 7.23 (m, 6H, CH_{Dip}), 2.72 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.5\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_{\text{-iPr}}$), 2.66 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.5\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_{\text{-iPr}}$), 2.17 (s, 2H, CH_{CAAC}), 2.16 (s, 2H, CH_{CAAC}), 1.54 (s (br), 6H, $\text{CH}_3\text{-CAAC}$), 1.50 (m, 8H, $\text{CH}_3\text{-CAAC}$), 1.38 (m, 28H, $\text{CH}_3\text{-CAAC}$), 1.08 (s (br), 6 H, $\text{CH}_3\text{-CAAC}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 211.8$ (C_q), 148.2 (C_q), 144.9, 144.6 (C_q), 144.4, 138.3 (C_q), 133.5 (C_q), 132.0, 131.7 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Dip}), 125.6, 125.6, 83.3 (C_q), 55.6 (C_q), 53.2 (CH_2), 49.6 (CH_2), 48.7 (C_q), 32.0 (C_q), 31.2, 30.3, 30.0, 29.9, 28.6, 28.4, 26.9, 26.8, 26.6, 25.8 (C_q), 25.4, 25.1, 25.0, (C_q), 22.1 ppm.

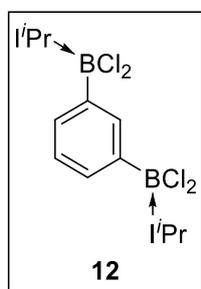
$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 14.0$ (br) ppm.

Anmerkung: Eine Verunreinigung von 7% an protoniertem CAAC^{Me} konnte nicht entfernt werden. Eine genaue Zuordnung im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektrum war nicht möglich.

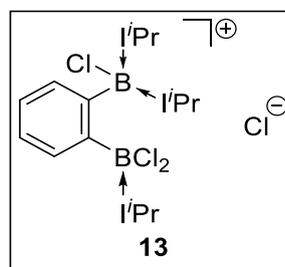
HRMS LIFDI für $[\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{Cl}_3\text{N}_2]^+ = [\text{M}]^+$: ber. 773.4472, gef. 773.4464.

Synthese von **12** und **13** (Strukturtyp **D** und **E**)

Zu einer Lösung von 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**3**) (1.00 g, 4.18 mmol, 1.00 Äq) in Toluol (50 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam eine Lösung von *i*Pr (1.47 g, 9.66 mmol, 2.30 Äq) in Toluol (100 mL) getropft. Die Reaktion wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Suspension wurde filtriert und der rötliche Feststoff mit Hexan ($3 \times 50\text{ mL}$), dann mit Toluol ($3 \times 20\text{ mL}$) und anschließend mit Pentan ($5 \times 20\text{ mL}$) gewaschen. Durch den Aufarbeitungsschritt der Synthese konnte aus der erhaltenen rosa Benzol-Lösung nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum ein Gemisch von **8**, **12** und **13** erhalten werden. Durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung konnten farblose Einkristalle von **12** und **13** für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.



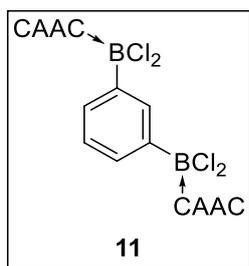
bzw.



12: $^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.9\text{ ppm}$.

13: $^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.3\text{ (br)}, -4.6\text{ (br) ppm}$.

Synthese von **11** (Strukturtyp **E**)

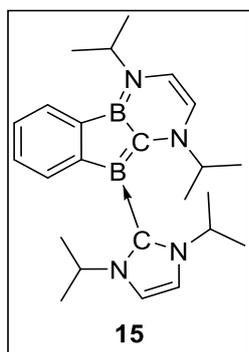


Durch den Aufarbeitungsschritt der Synthese von **7** konnte aus der erhaltenen rosa Benzol-Lösung nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum als weiteres Produkt **11** als nahezu farbloser Feststoff (112 mg, 138 μmol , 8%) erhalten werden. Da bei dieser Reaktion das 1,3-Isomer **4** bei ca. 9% vorhanden war, konnte das 1,3-Bis(CAAC^{Me})-Addukt **11** in Relation in einer Ausbeute von 88% als farbloser Feststoff aus der Benzol-Lösung isoliert werden (8% auf die gesamte Reaktion betrachtet). Durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung wurden farblose Einkristalle von **11** erhalten.

¹H-NMR (400.6 MHz, C₆D₆): δ = 8.57 (s, 1H, CH_{Bn}), 8.11 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, CH_{Bn}), 7.53 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H, CH_{Bn}), 7.09 (m, 6H, CH_{Dip}), 3.07 (m, 4H, CH-_{iPr}), 1.80 (s, 12H, CH_{3-Me}), 1.33 (s, 4H, CH_{2-CAAC}), 1.25 (s, 12H, CH_{3-Me}), 1.22 (s, 6H, CH_{3-Me}), 1.20 (s, 6H, CH_{3-Me}), 0.84 (s, 12H, CH_{3-Me}) ppm.

¹¹B-NMR (128.5 MHz, C₆D₆): δ = 4.7 (br) ppm.

HRMS LIFDI für [C₄₆H₆₆B₂Cl₃N₂]⁺ = [M – Cl]⁺: ber. 775.4443, gef. 775.4423.

Synthese von **15**

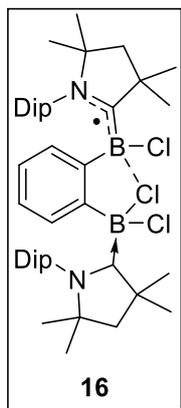
0.6 mL THF wurde zu einem Gemisch aus 200 mg (368 μmol) **8** und Lithium-Sand (21.7 mg, 3.12 mmol, 8.5 Äq.) hinzugegeben und stark bei Raumtemperatur gerührt. Die nahezu farblose Suspension färbte sich grün und nach kurzer Zeit tiefrot. Die Reaktionslösung wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abgedampft. Der grüne Feststoff **15** wurde mit Pentan gewaschen und konnte in einer Ausbeute von 85% (126 mg, 313 μmol) isoliert werden.

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.88 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.5 Hz, 1H, CH_{Bn}), 7.38 (m, 1H, CH_{Bn}), 7.12 (m, 1H, CH_{Bn}), 6.69 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, 1H, CH_{Bn}), 6.18 (s, 2H, $^{\text{N}}\text{CH}_{\text{IPr}}$), 6.01 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.3 Hz, 1H, $\text{CH}_{1,4,2\text{-Diazaborinin}}$), 5.80 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.3 Hz, 1H, $\text{CH}_{1,4,2\text{-Diazaborinin}}$), 5.00 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.3 Hz, 1H, CH^{iPr}), 4.90 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 2H, CH^{iPr}), 3.19 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 1H, CH^{iPr}), 1.35 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 6H, CH_3^{iPr}), 1.15 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 6H, CH_3^{iPr}), 0.90 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 6H, CH_3^{iPr}), 0.86 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 6H, CH_3^{iPr}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 167.9 ($\text{C}_{\text{q-Bn}}$), 142.5 ($\text{C}_{\text{q-Bn}}$), 129.2 (CH_{Bn}), 129.0 (CH_{Bn}), 121.5 (CH_{Bn}), 119.6 (CH_{Bn}), 115.9 ($^{\text{N}}\text{CH}_{\text{IPr}}$), 114.6 ($\text{CH}_{1,4,2\text{-Diazaborinin}}$), 104.1 ($\text{CH}_{1,4,2\text{-Diazaborinin}}$), 53.0 (CH^{iPr}), 5.9 (CH^{iPr}), 48.6 (CH^{iPr}), 23.6 (CH_3^{iPr}), 23.0 (CH_3^{iPr}), 22.4 (CH_3^{iPr}), 21.3 (CH_3^{iPr}) ppm.

^{11}B NMR (160.5 MHz, C_6D_6): δ = 39.9 (br), 12.9 ppm.

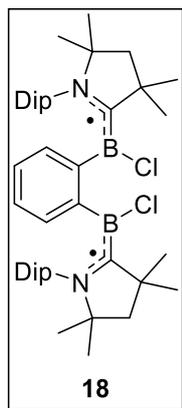
HRMS LIFDI für $[\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{N}_4]^+ = [\text{M} + \text{H}]^+$: ber. 403.3199, gef. 403.3194.

Synthese von **16**

0.6 mL THF wurde zu einem Gemisch aus 100 mg (123 μmol) **9** und Kaliumgraphit (15.0 mg, 111 μmol , 0.90 \AA q.) hinzugegeben und energisch bei Raumtemperatur gerührt. Die braune Suspension wurde nach ca. 2 h über Celite filtriert und die resultierende gelbe Lösung langsam abgedampft. **16** konnte als nahezu farbloser Feststoff isoliert werden (68.0 mg, 87.7 μmol , 71%).

¹¹B NMR (160.5 MHz, THF): silent.

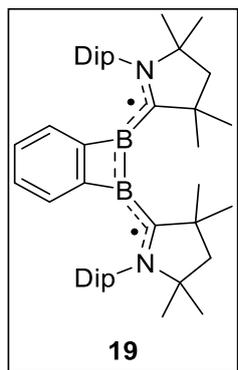
HRMS LIFDI für $[\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{Cl}_3\text{N}_2]^+ = [\text{M}]^+$: ber. 773.4472, gef. 773.4458.

Synthese von **18**

0.6 mL Diethylether wurde zu einem Gemisch aus 100 mg (123 μmol) **9** und elementarem Natrium (6.00 mg, 271 μmol , 2.20 Äq.) hinzugegeben und energisch bei Raumtemperatur gerührt. Die braune Suspension wurde nach ca. 2 h filtriert und die braune Lösung langsam abgedampft, wobei sich **18** bei vollständigem Entfernen des Lösungsmittels zersetzt.

^{11}B NMR (160.5 MHz, Et₂O): silent.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{Cl}_1\text{N}_2]^+ = [\text{M} - \text{Cl}]^+$: ber. 703.5095, gef. 703.5074.

Synthese von **19**

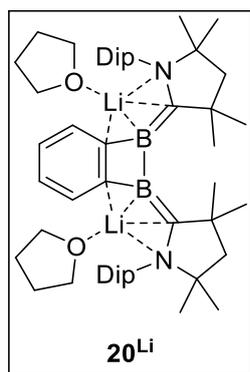
0.6 mL Diethylether wurde zu einem Gemisch aus elementarem Natrium (14.2 mg, 617 μmol , 5.00 Äq.) und 100 mg (123 μmol) **9** bzw. **10** hinzugegeben und energisch bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Suspension färbte sich erst grau, dann nach ca. 2 h grün und danach nach kurzer Zeit tiefrot. Die Reaktionslösung wurde abfiltriert und das Lösungsmittel schnell abgedampft. Der rote kristalline Feststoff **19** wurde mit einer Ausbeute von 59% (49.1 mg, 73.4 μmol) erhalten. **19** kann schnell zu **20^{Na}** überreduziert werden und ist von der überreduzierten Form aufgrund gleicher Löslichkeit nicht trennbar. Durch schnelles Einengen der gesättigten Diethylether-Lösung konnten grünschimmernde rote Einkristalle von **19** für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

*Anmerkung: Das Durchführen der Reaktion bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ führte zu keiner Umsetzung. **19** ist löslich in allen gängigen Lösungsmitteln und das Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum resultiert in der Zersetzung der Verbindung.*

^{11}B -NMR (128.5 MHz, Et_2O): silent.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{46}\text{H}_{67}\text{B}_2\text{N}_2]^+ = [\text{M} + \text{H}]^+$: ber. 669.5485, gef. 669.5479.

Synthese von 20^{Li}

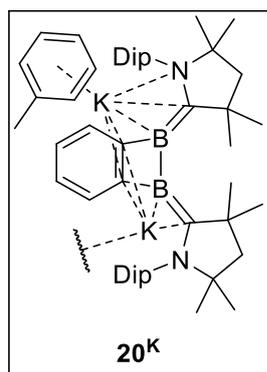


1 mL THF wurde schnell zu einem Gemisch aus 100 mg (123 μmol) **9** und Lithium-Sand (7.28 mg, 1.05 mmol, 8.50 \AA q.) hinzugegeben und die Mischung energisch bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Suspension färbte sich sofort grün und nach wenigen Sekunden weiter zu tiefrot bis braun. Nach 30 min Rühren wurde die Reaktionslösung abfiltriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Waschen mit 3 x 1 mL kaltem Hexan wurde der Feststoff mit THF (2 mL) extrahiert und langsam eingengt, um 20^{Li} als braunrote Kristalle zu erhalten. Bei Raumtemperatur konnte zwar eine deutliche Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert werden, jedoch zeigten sich im ^1H -NMR-Spektrum nur stark verbreiterte Resonanzen. Darum wird keine Ausbeute angegeben. Das Entfernen aller flüchtigen Bestandteile resultierte in der teilweisen Zersetzung der Verbindung.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 26.0$ (br) ppm.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{46}\text{H}_{67}\text{B}_2\text{N}_2]^+ = [\text{M} - 2\text{Li} + \text{H}]^+$: ber. 669.5485, gef. 669.5472.

Synthese von 20^{K}

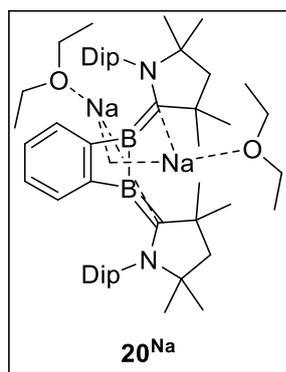


1 mL THF wurde schnell zu einem Gemisch aus 100 mg (123 μmol) **9** und KC_8 (142 mg, 1.05 mmol, 8.50 Äq.) hinzugegeben und die Mischung energisch bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Suspension färbte sich über grün zu dunkelbraun. Nach 3 h Rühren wurde die Reaktionslösung abfiltriert. Durch langsames Eindiffundieren von Pentan in Toluol konnten dunkelbraune Kristalle von 20^{K} werden. Bei Raumtemperatur konnte zwar eine deutliche Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert werden, jedoch zeigten sich im ^1H -NMR-Spektrum nur stark verbreiterte Resonanzen. Darum wird keine Ausbeute angegeben. Das Entfernen aller flüchtigen Bestandteile resultiert in der teilweisen Zersetzung der Verbindung.

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = \delta = 7.14\text{--}6.99$ (m, 10H, $\text{CH}_{\text{Toluol}}$ und CH_{Dip}), 6.21 (s (br), 2H, CH_{Bn}), 4.65 (s (br), 2H, CH_{Bn}), 3.71 (s (br), 4H, $\text{CH}_{\text{-iPr}}$), 2.11 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Toluol}$), 2.04–0.83 (m, soll 40H) ppm. ^{11}B -NMR (128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.5$ (br) ppm.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{46}\text{H}_{67}\text{B}_2\text{N}_2]^+ = [\text{M} - 2\text{K} + \text{H}]^+$: ber. 669.5485, gef. 669.5468.

Elementaranalyse ber. (%) für $\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{K}_2\text{N}_2$: C 73.94; H 8.91; N 3.75; gef. C 73.58; H 9.28; N 3.38.

Synthese von 20^{Na} 

1 mL Diethylether wurde schnell zu einem Gemisch aus 100 mg (123 μmol) **9** bzw. **10** und elementarem Natrium (14.2 mg, 617 μmol , 5.00 Äq.) hinzugegeben und die Mischung energisch bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Suspension färbte sich über grau zu grün zu rot und schließlich zu tiefrot. Nach 3 h Rühren wurde die Reaktionslösung abfiltriert. Das langsame Einengen des Lösungsmittels führte zur Isolation von tiefroten Kristallen von 20^{Na} (93.0 mg, 108 μmol , 87%).

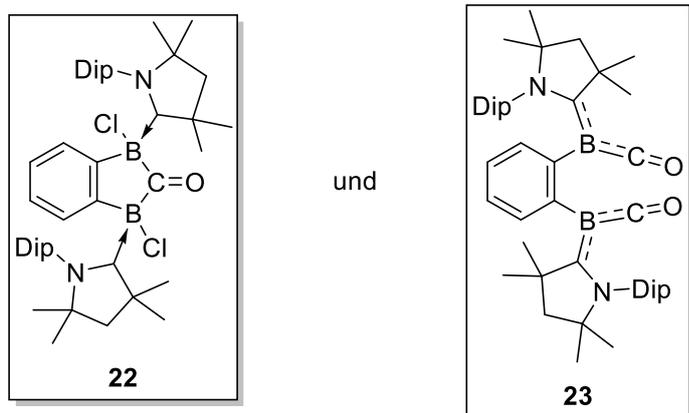
$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.23\text{--}7.16$ (m, 6H, 3,4- CH_{Bn} , 2,3- CH_{Dip}), 6.34 (m, 2H, 2,5- CH_{Bn}), 5.00 (m, 2H, 4- CH_{Dip}), 3.66 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4H, $\text{CH}_{\text{-iPr}}$), 3.09 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{-Et}_2\text{O}$), 2.16 (s, 4H, CH_2), 2.02 (s, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, CH_3^{iPr}), 1.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, iPr-CH_3), 1.21 (br s, 12H, CH_3), 0.93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 12H, $\text{CH}_3\text{-Et}_2\text{O}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, C_6D_6): $\delta = 167.8$ (C_{qB}), 149.5 ($o\text{-C}_{\text{q-Dip}}$), 149.0 ($i\text{-C}_{\text{q-Dip}}$), 148.9 ($o\text{-C}_{\text{q-Dip}}$), 128.3 (CH_{Dip}), 125.7 ($o\text{-CH}_{\text{Bn}}$), 124.4 (CH_{Dip}), 124.4 (CH_{Bn}), 122.4 ($o\text{-CH}_{\text{Bn}}$), 65.8 ($\text{CH}_2\text{-Et}_2\text{O}$), 63.0 (CH_2), 62.3 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 43.1 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 37.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 30.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 28.3 ($\text{CH}_{\text{-iPr}}$), 25.6 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$), 24.9 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$), 15.2 ($\text{CH}_3\text{-Et}_2\text{O}$) ppm.

Anmerkung: Ein geringer Anteil an freiem Diethylether konnte nicht entfernt werden, da das System sonst destabilisiert wird und sich zersetzt. Die C_{Carben} -Resonanz wurde auch nicht durch HMBC detektiert, bedingt durch die Verbreiterung der quadrupolaren Kupplung mit dem $^{10/11}\text{B}$ Kern.

$^{11}\text{B NMR}$ (192.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 22.2$ (br) ppm.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{46}\text{H}_{67}\text{B}_2\text{N}_2]^+ = [\text{M} - 2\text{Na} + \text{H}]^+$: ber. 669.5485, gef. 669.5475.

Synthese von **22** und **23**

Zu **10** (23.0 mg, 29.0 μmol , 1.00 Äq.) wurde Li-Sand (1.00 mg, 144 μmol , 5.00 Äq.) gegeben und die Feststoffe vorsichtig mit 0.5 mL THF beschichtet, ohne zu rühren. Die Reaktion wurde mit flüssigem Stickstoff eingefroren und die Argon-Atmosphäre durch Verwendung von drei *freeze-pump-thaw* Zyklen mit 1 bar Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre ausgetauscht. Währenddessen hatte sich die eingefrorene Reaktionsmischung bereits teilweise tiefgrün, teilweise tiefrot verfärbt. Die Reaktion wurde auf Raumtemperatur erwärmt und verfärbte sich dabei langsam orange bzw. braun. Nach 1 h wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der entstandene Feststoff wurde mit Pentan gelöst und vom überschüssigen Lithium-Sand durch Filtration getrennt. Der orangene Feststoff ist löslich in allen gängigen Lösungsmitteln auch bei Temperaturen von 20 °C. Durch Einengen einer gesättigten Pentanlösung konnten geeignete rote Einkristalle von kokristallisiertem **22** und **23** für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, welche nicht voneinander getrennt werden konnten.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, THF- d_8): $\delta = -2.4$ (**22**), -10.1 (**23**) ppm.

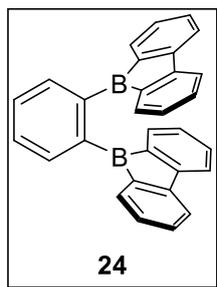
22: HRMS LIFDI für $[\text{C}_{47}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_1]^+ = [\text{M} + \text{H}]^+$: ber. 696.5356; gef. 696.5338.

Durch direkte Umsetzung von CO mit 20 mg **19** anteilig von 20^{Na} konnte direkt Verbindung **23** erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -10.9$ ppm.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2]^+ = [\text{M}]^+$: ber. 724.5305, gef. 724.5281 oder für $[\text{C}_{47}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_1]^+ = [\text{M} - \text{CO}]^+$: ber. 696.5356, gef. 696.5328.

IR (im Feststoff): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1978, 1969 \text{ cm}^{-1}$.

Synthese von **24**

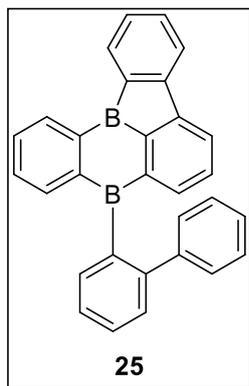
Zu einer Lösung von frisch destilliertem 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**3**) (119 mg, 495 μmol , 1.00 Äq.) in Toluol (10 mL) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam eine Lösung von Dimethyldibenzostannol (300 mg, 990 μmol , 2.00 Äq.) in Toluol (10 mL) getropft. Die Reaktion wurde unter Rühren langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile sowie Me_2SnCl_2 im Vakuum, wurde der entstandene Feststoff mit Hexan ($3 \times 20\text{ mL}$) gewaschen und erneut alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. **24** wurde als gelber Feststoff (158 mg, 393 μmol , 79 %) erhalten. Geeignete gelbe Einkristalle von **24** für die Röntgenstrukturanalyse wurde durch Einengen einer gesättigten Lösung in DCM erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.03$ (m, 2H, CH_{Ar}), 7.70 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.47 (qd, $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 0.8\text{ Hz}$, 4H, CH_{Ar}), 7.29 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 0.8\text{ Hz}$, 4H, CH_{Ar}), 7.23 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2\text{ Hz}$, 4H, CH_{Ar}), 6.95 (m, 4H, CH_{Ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 154.0$ ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 145.0 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 143.8 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 134.8 (CH_{Ar}), 134.4 (CH_{Ar}), 134.2 (CH_{Ar}), 130.7 (CH_{Ar}), 128.4 (CH_{Ar}), 120.1 (CH_{Ar}), ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 67.0$ (br) ppm.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{B}_2]^+ = [\text{M}]^+$: ber. 402.1746, gef. 402.1744.

Synthese von **25**

Eine Lösung von **24** (37.0 mg, 92.0 μmol) in Toluol wurde 3 Tage bei 120 °C geheizt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde **25** als orangener Feststoff (34.0 mg, 84.5 μmol , 92 %) erhalten. Geeignete gelbe Einkristalle von **25** für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Einengen einer gesättigten Lösung in DCM erhalten.

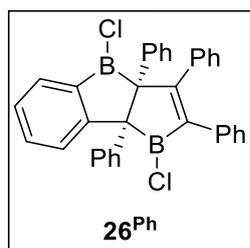
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.33 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.02 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.73 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.67 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.58 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.55 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.48 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.42 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.39 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.35 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.20 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.13 (m, 4H, CH_{Ar}), 6.98 (m, 1H, CH_{Ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 156.8 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 153.3 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 150.8 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 149.7 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 145.6 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 144.3 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 144.1 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 143.4 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 142.0 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 141.1 (CH_{Ar}), 137.5 (CH_{Ar}), 135.8 (CH_{Ar}), 135.6 (CH_{Ar}), 134.7 (CH_{Ar}), 134.0 (CH_{Ar}), 133.9 (CH_{Ar}), 132.2 (CH_{Ar}), 131.5 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 128.4 (CH_{Ar}), 127.5 (CH_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 123.4 (CH_{Ar}), 121.1 (CH_{Ar}), ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 63.9 (br) ppm.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{B}_2]^+ = [\text{M}]^+$: ber. 402.1746, gef. 402.1743.

Synthese von **26^{Ph}**



Zu einer Lösung von **3** (50.0 mg, 209 μmol , 1.00 Äq) in Benzol (0.5 mL) wurde bei Raumtemperatur 2,3,4-Tetraphenylstannol (105 mg, 209 μmol , 1.00 Äq) gegeben und das Gemisch gerührt. Das Reaktionsgemisch färbt sich tief lila und nach 2 h Rühren entfärbte es sich zu grüngelb. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im statischen Vakuum wurden 86.0 mg eines grünlichen Feststoffs erhalten. Eine Verunreinigung von 47% Zinndimethyldichlorid, laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, konnte nicht vom Produkt getrennt werden, da sich die Verbindung im Hochvakuum zersetzt, weshalb die anteilige Ausbeute von **26^{Ph}** 42% (45.6 mg, 86.8 μmol) beträgt. Geeignete farblose Einkristalle von **26^{Ph}** für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Einengen einer gesättigten Benzol-Lösung erhalten.

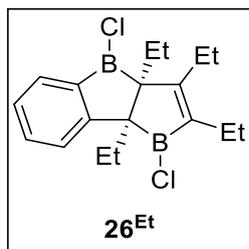
$^1\text{H NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.82$ (m, 1H, CH_{Bn}), 7.67 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, CH_{Bn}), 7.23 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.08 (m, 2H, CH_{Bn}), 7.05 (m, 3H, CH_{Ph}), 6.97 (m, 1H, CH_{Ph}), 6.84 (m, 5H, CH_{Ph}), 6.75 (m, 5H, CH_{Ph}), 6.68 (s br, 1H, CH_{Ph}) ppm.

Anmerkung: Ein Anteil an Me_2SnCl_2 bei 0.32 ppm konnte nicht entfernt werden.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 183.2$ ($\text{C}_{\text{q-Bn}}$), 164.2 (C_{q}), 147.9 ($\text{C}_{\text{q-Bn}}$), 145.2 ($\text{C}_{\text{q-Bn}}$), 142.1 ($\text{C}_{\text{q-Bn}}$), 139.7 ($\text{C}_{\text{q-Bn}}$), 138.1 ($\text{C}_{\text{q-Bn}}$), 138.0 ($\text{C}_{\text{q-Bn}}$), 136.6 (CH_{Bn}), 133.1 (CH_{Bn}), 131.8 ($\text{C}_{\text{q-Bn}}$), 131.4 (CH_{Bn}), 131.3 (CH_{Bn}), 130.1 (CH_{Bn}), 129.4 (CH_{Bn}), 129.1 (CH_{Bn}), 128.6 (CH_{Bn}), 128.5 (CH_{Bn}), 128.4 (CH_{Bn}), 128.2 (CH_{Bn}), 128.0 (CH_{Bn}), 127.8 (CH_{Bn}), 127.8 (CH_{Bn}), 127.5 (CH_{Bn}), 126.9 (CH_{Bn}), 126.6 (CH_{Bn}), 126.0 (CH_{Bn}), 77.8 ($\text{C}_{\text{q-Bn}}$), 73.1 ($\text{C}_{\text{q-Bn}}$) ppm.

$^{11}\text{B NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 68.9$ (br) ppm.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{O}_4]^+ = [\text{M} - 2\text{Cl} + 2\text{OH}]^+$: ber. 488.2113, gef. 488.2103. *Das Molekülsignal konnte nicht gefunden werden, da statt Chloriden das zweifache Hydrolyseprodukt beobachtet wird.*

Synthese von **26^{Et}**

Zu einer Lösung von **3** (25.0 mg, 104 μmol , 1.00 $\text{\AA}q$) in Benzol (0.5 mL) wurde bei Raumtemperatur 2,3,4-Tetraethylstannol (32.7 mg, 104 μmol , 1.00 $\text{\AA}q$) gegeben und das Gemisch gerührt. Das Reaktionsgemisch färbt sich tiefrot und entfärbt es sich nach 10 min zu leicht rosa. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im statischen Vakuum wurden 15 mg eines hellgelben Öls erhalten werden, Eine Verunreinigung von 49% Zinndimethyldichlorid, laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, konnte nicht vom Produkt getrennt werden, da sich die Verbindung im Hochvakuum zersetzt, weshalb die anteilige Ausbeute von **26^{Et}** 22% (7.70 mg, 23.1 μmol) beträgt.

$^1\text{H NMR}$ (400.6 MHz, C_6D_6): δ = 7.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, CH_{Bn}), 7.58 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, CH_{Bn}), 7.27 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, CH_{Bn}), 6.94 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, CH_{Bn}), 2.59 (m, 1H, $\text{CH}_{2\text{-Et}}$), 2.43 (m, 1H, $\text{CH}_{2\text{-Et}}$), 2.25 (m, 1H, $\text{CH}_{2\text{-Et}}$), 2.06 (m, 5H, $\text{CH}_{2\text{-Et}}$), 0.93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{-Et}}$), 0.90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{-Et}}$), 0.77 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{-Et}}$), 0.65 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{-Et}}$) ppm.

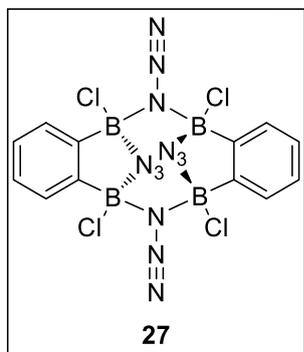
Anmerkung: Ein Anteil an Me_2SnCl_2 bei 0.31 ppm konnte nicht entfernt werden.

$^{11}\text{B NMR}$ (128.5 MHz, C_6D_6): δ = 68.8 (br) ppm.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{Cl}_2] = [\text{M}]$: ber. 332.1436, gef. 332.1430.

Synthese von 27

Warnung: potentiell explosiv bei erhöhten Temperaturen und explosives Verhalten mit Aceton



Zu einer Benzollösung (0.7 mL) von **3** (40.0 mg, 167 μmol , 1.00 Äq.) wurde äquimolar $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$ (38.5 mg, 334 μmol , 2.00 Äq.) hinzugefügt. Nach wenigen Sekunden fielen dabei farblose Kristalle aus. Das Lösungsmittel und Me_3SiCl wurde im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand mit Hexan gewaschen und vakuumgetrocknet. **27** wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 66% (56.0 mg, 111 μmol) erhalten. Geeignete farblose Einkristalle von **27** für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Einengen von DCM/Hexan erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.61$ (m, 2H, CH_{Bn}), 7.49 (m, 2H, CH_{Bn}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 145.4$ ($\text{C}_{\text{q-B-Bn}}$), 130.8 (CH_{Bn}), 129.2 (CH_{Bn}) ppm.

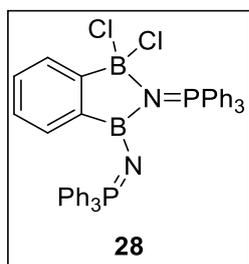
$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.9$ ppm.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{B}_4\text{Cl}_4\text{N}_9]^+ = [\text{M} - \text{N}_3]^+$: ber. 463.0060, gef. 463.0052. Das Molekülsignal konnte nicht gefunden werden, da sich die Verbindung bei der LIFDI-Bestimmung zersetzt.

Schmelzpunkt/Zersetzungspunkt 123.7 °C, Detonation.

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}(\text{N}=\text{N}=\text{N})_{\text{asym}} = 2173 \text{ cm}^{-1}$, 2193 cm^{-1} .

Synthese von **28**

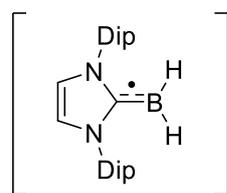
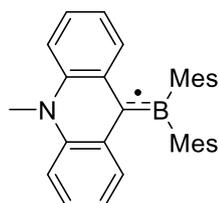
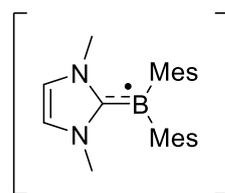
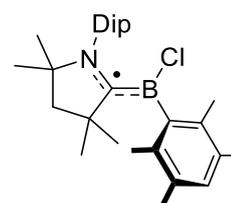
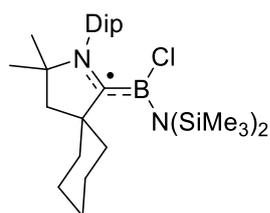
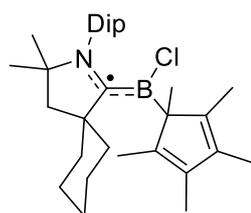
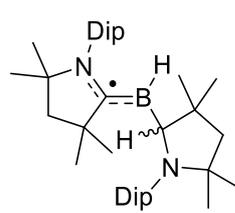
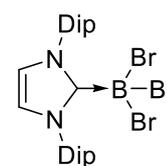
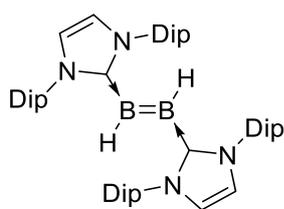
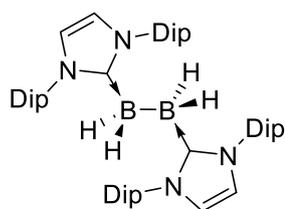
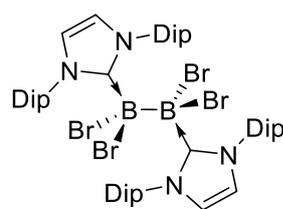
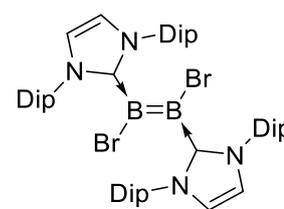
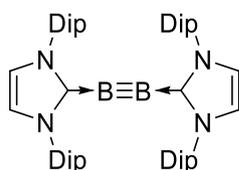
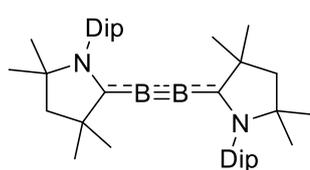
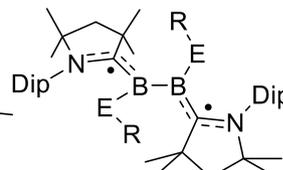


Zu einer frisch hergestellten Suspension von **27** (50.0 mg, 99.0 μmol , 1 Äq.) in Benzol (3 mL) wurden 104 mg Triphenylphosphan (396 μmol , 4 Äq.) hinzugefügt und das Gemisch über Nacht gerührt. Bei der Reaktion ging das Produkt in Lösung über. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurden 50 mg eines farblosen Feststoffs erhalten. Eine Verunreinigung von 46% PPh_3 , laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, konnte nicht vom Produkt getrennt werden, weshalb die anteilige Ausbeute von **28** 38% (27.0 mg, 37.4 μmol) beträgt. Geeignete farblose Einkristalle von **28** für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Einengen von DCM/Hexan erhalten, diese dienen allerdings nur als Konnektivitätsnachweis.

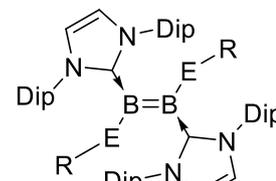
$^{11}\text{B NMR}$ (128.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 39.4$ (br), 9.3 (br) ppm.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{Cl}_1\text{N}_2\text{P}_2]^+ = [\text{M} - \text{Cl}]^+$: ber. 685.2080, gef. 685.2056.

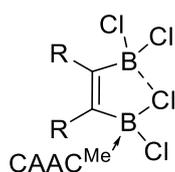
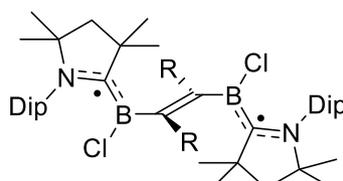
VII. Verzeichnis nummerierter Literaturverbindungen

**I****II****III****IV****V****VI****VII****VIII****IX****X****XI****XII****XIII****XIV**

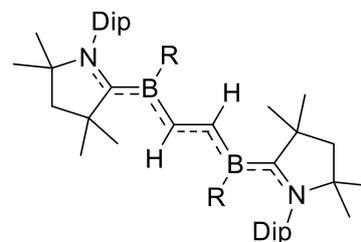
XVa: ER = SBu
XVb: ER = SPh
XVc: ER = SePh



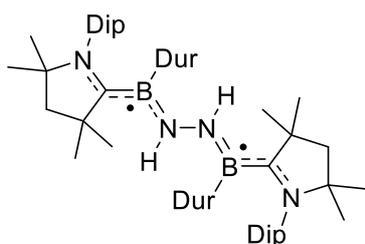
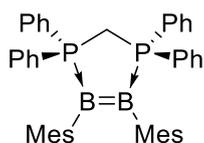
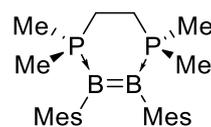
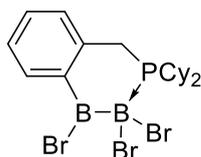
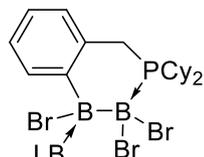
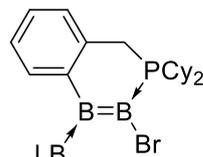
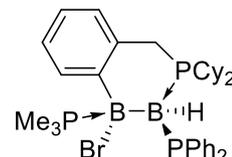
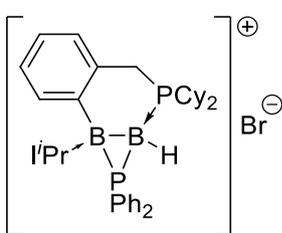
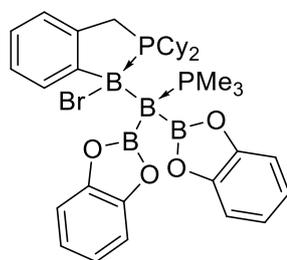
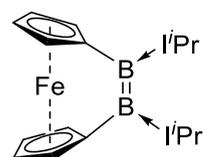
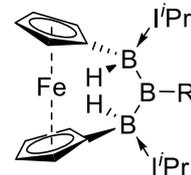
XVIa: ER = SBu
XVIb: ER = SPh
XVIc: ER = SePh

**XVII**

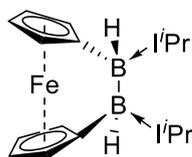
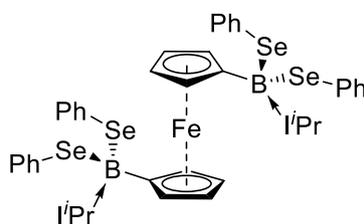
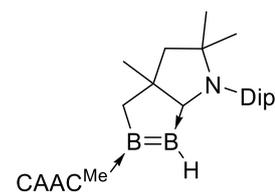
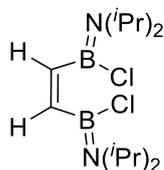
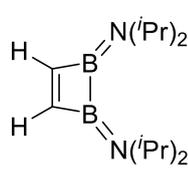
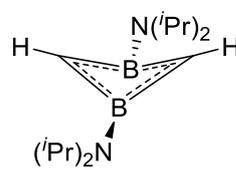
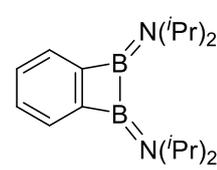
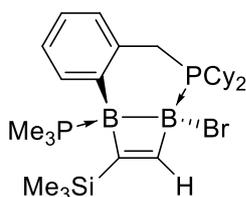
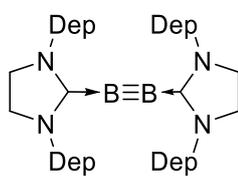
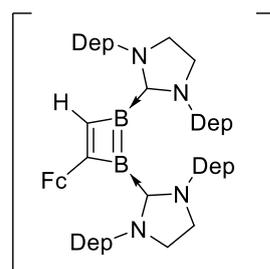
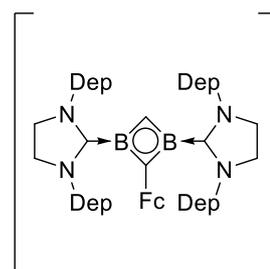
XVIIIa: R = Me
XVIIIb: R = Et

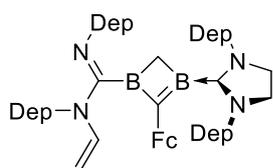
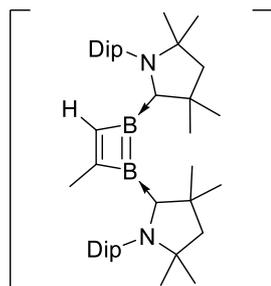
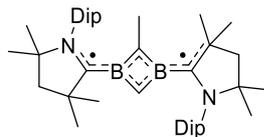
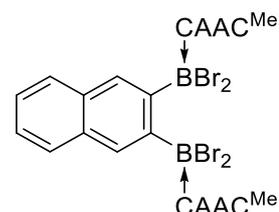
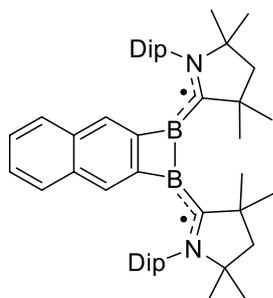
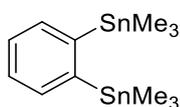
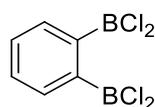
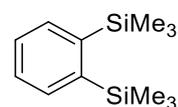
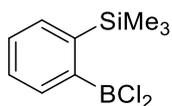
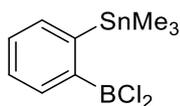
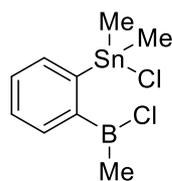
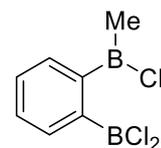
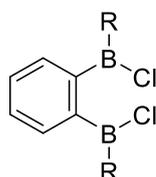
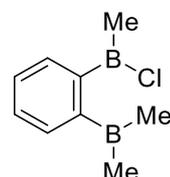
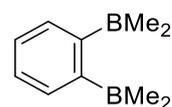
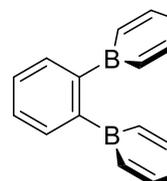
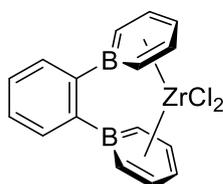
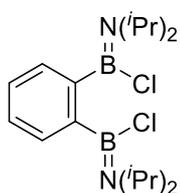
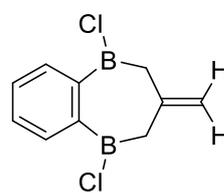
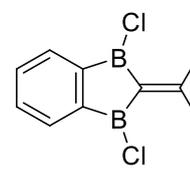
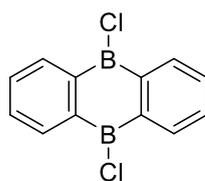
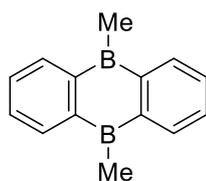
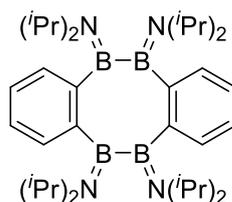
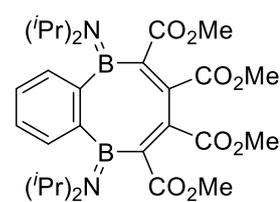


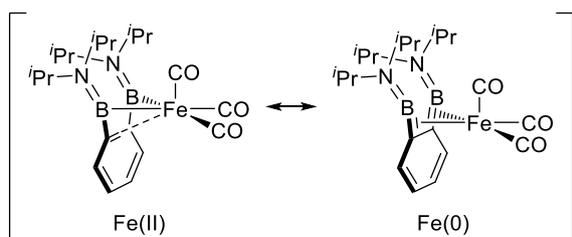
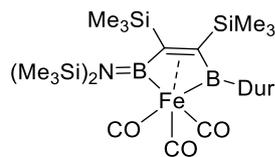
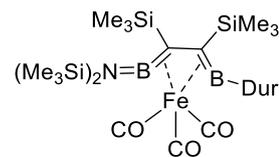
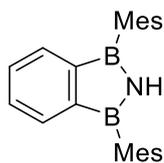
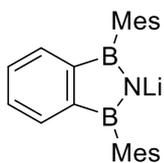
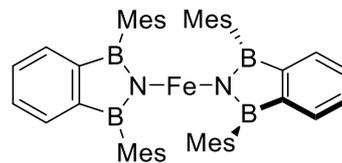
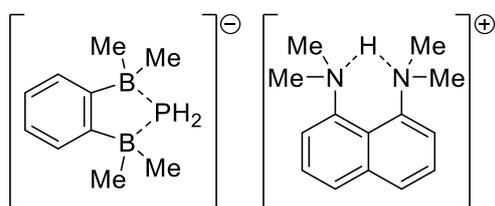
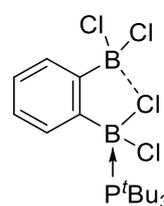
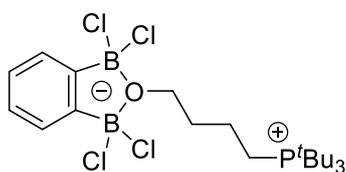
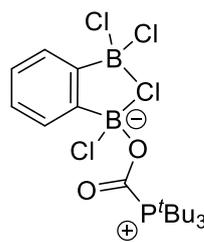
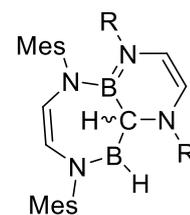
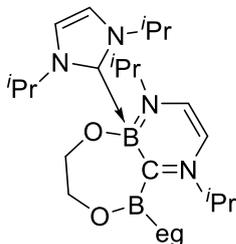
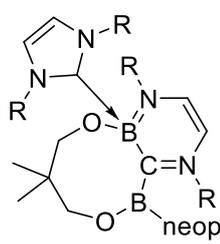
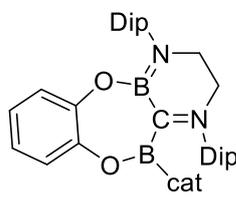
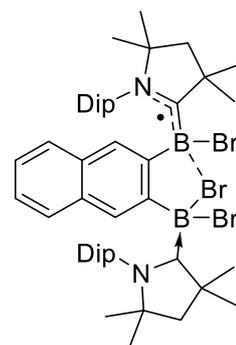
XIXa: R = H
XIXb: R = CN

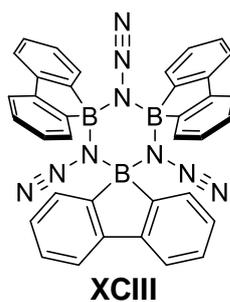
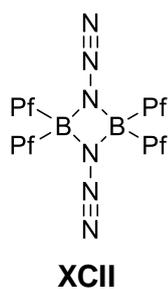
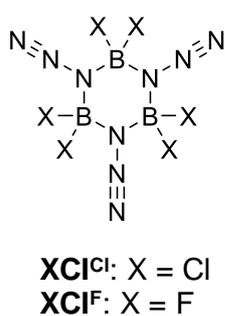
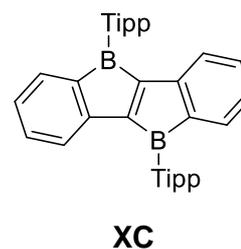
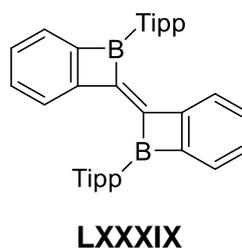
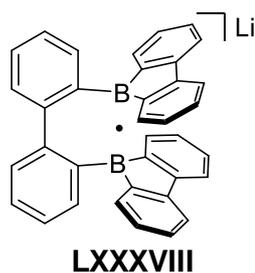
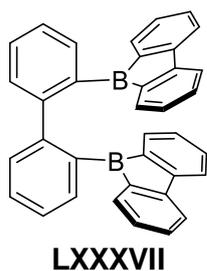
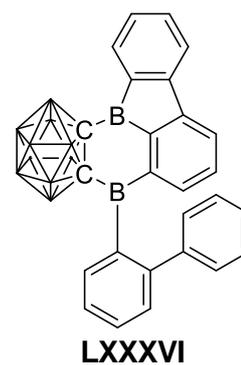
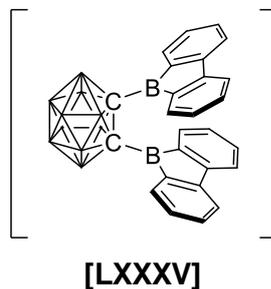
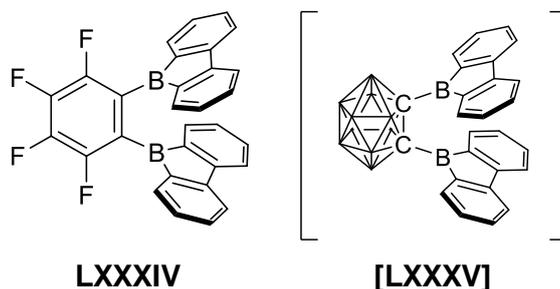
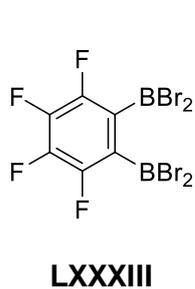
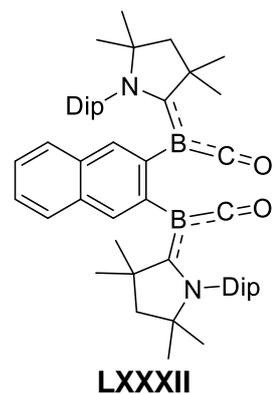
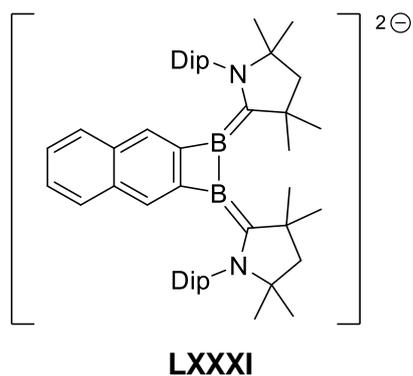
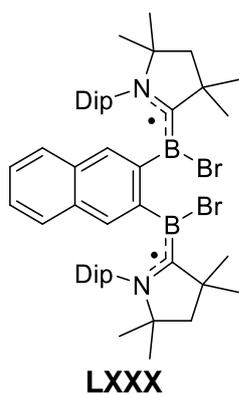

XX

XXI

XXII

XXIII

XXIVa: LB = PMe_3
XXIVb: LB = $i\text{Pr}$

XXVa: LB = PPh_2
XXVb: LB = $i\text{Pr}$

XXVI

XXVII

XXVIII

XXIX

XXXa: R = Py

XXXb: R = Mes

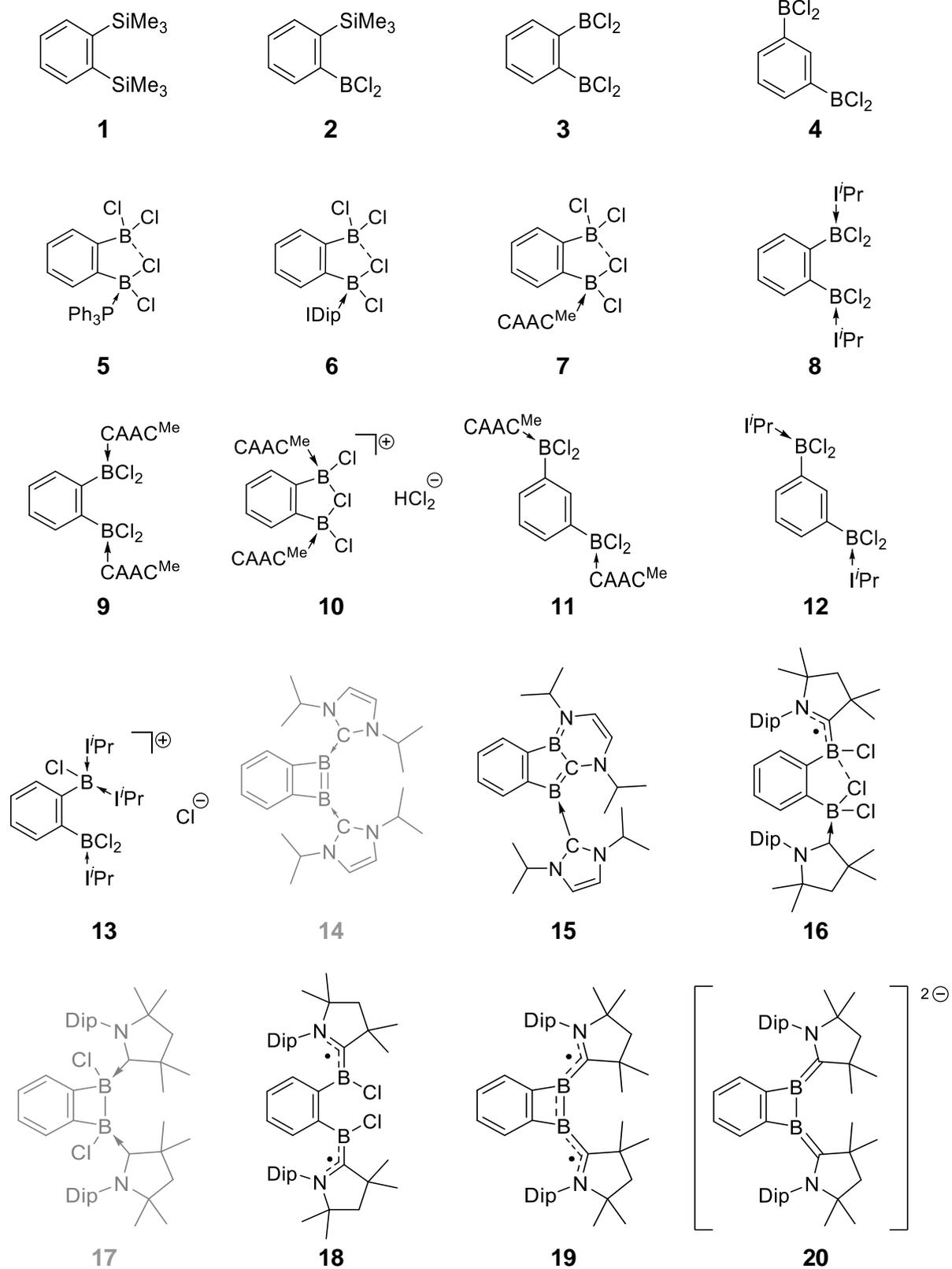
XXXc: R = Dur

XXXI

XXXII

XXXIII

XXXIV

XXXV

XXXVI

XXXVII

XXXVIII

XXXIX

XL, nicht beobachtet

XLI, nicht beobachtet

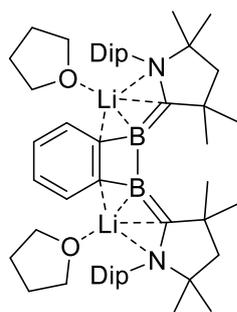

XLII

XLIII, nicht beobachtet

XLIV

XLV

XLVI

XLVII

XLVIII

IL

L

LI

LII

LIII

LIVa: R = Mes
LIVb: R = C₆F₄Cl

LV

LVI

LVII

LVIII

LIX

LX

LXI

LXII

LXIII

LXIV

LXV


LXVI

LXVIIa

LXVIIb

LXVIII

LXIX

LXX

LXXI

LXXII

LXXIII

LXXIV

LXXVa: R = CH₃
LXXVb: R = Mes

LXXVI

LXXVIIa: R = ⁿPr
LXXVIIb: R = Me

LXXVIII

LXXIX

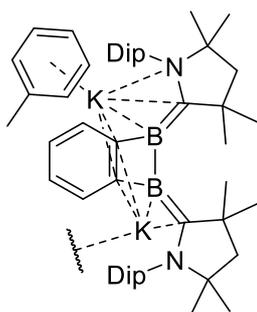


VIII. Verzeichnis nummerierter Verbindungen

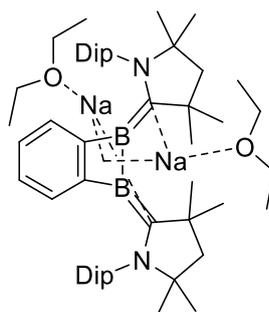




20^{Li}



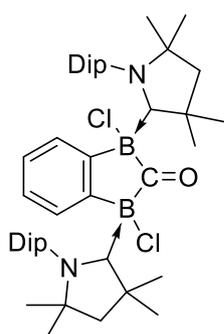
20^K



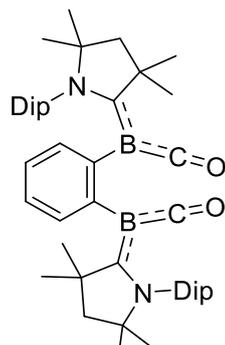
20^{Na}



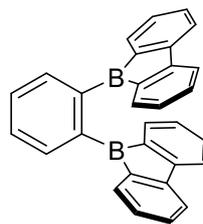
21 - unbekannt



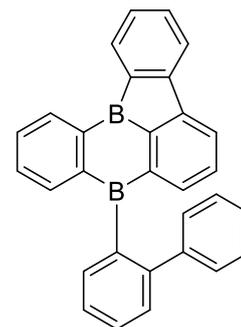
22



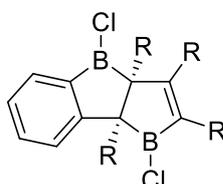
23



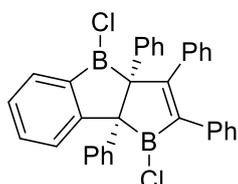
24



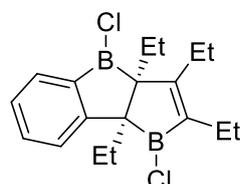
25



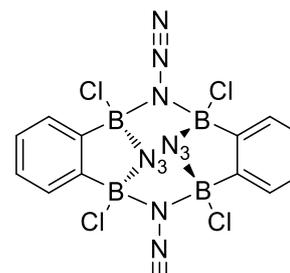
26: R = Ph, Et



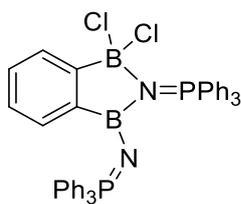
26^{Ph}



26^{Et}



27



28

IX. Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Verbindung	5	6	7
Empirische Formel	C ₂₄ H ₁₉ B ₂ Cl ₄ P	C ₃₃ H ₄₀ B ₂ Cl ₄ N ₂	C ₂₆ H ₃₅ B ₂ Cl ₄ N
Molgewicht	501.78	628.09	524.97
Temperatur (K)	100(2)	99(2)	100(2)
Wellenlänge, λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	9.280(3)	11.939(10)	16.156(5)
<i>b</i> (Å)	13.737(8)	15.019(11)	9.414(2)
<i>c</i> (Å)	18.765(10)	19.300(16)	18.865(6)
α (°)	90	82.81(3)	90
β (°)	97.66(3)	87.297(15)	110.672(19)
γ (°)	90	75.636(15)	90
Volumen (Å³)	2371(2)	3326(5)	2684.4(14)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m⁻³)	1.406	1.254	1.299
Absorptionskoeffizient (mm⁻¹)	0.578	0.381	0.457
<i>F</i>(000)	1024	1320	1104
Beugungsbereich	1.843 to 25.776°	1.064 to 26.021°	2.452 to 31.933°
Gemessene Reflexe	17876	44670	84480
Unabhängige Reflexe	4369	13125	9090
Min./Max. Transmission	0.3830/0.7453	0.5615/0.7454	0.6182/0.7463
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	4369 / 280 / 0	13125 / 755 / 0	9090 / 306 / 0
Goodness-of-fit (GOF) on <i>F</i>²	0.984	0.975	1.029
<i>R</i>-Werte [<i>I</i>>2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0675, <i>wR</i> ₂ = 0.1540	<i>R</i> ₁ = 0.0700, <i>wR</i> ₂ = 0.1074	<i>R</i> ₁ = 0.0559, <i>wR</i> ₂ = 0.1351
<i>R</i>-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.1142, <i>wR</i> ₂ = 0.1822	<i>R</i> ₁ = 0.1879, <i>wR</i> ₂ = 0.1440	<i>R</i> ₁ = 0.0905, <i>wR</i> ₂ = 0.1782
Restelektronendichte Max./Min. (e·Å⁻³)	0.608 / -0.680	0.437 / -0.424	0.658 / -0.779
Flackparameter			

Verbindung	8	9	10
Empirische Formel	C ₃₁ H ₄₄ B ₂ Cl ₄ N ₄	C ₄₆ H ₆₆ B ₂ Cl ₄ N ₂	C ₃₀ H ₄₂ B ₂ Cl ₄ N ₄
Molgewicht	636.12	810.42	622.09
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge, λ (Å)	MoK α 0.71073	CuK α , 1.54184	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	9.698(7)	15.6161(4)	9.805(11)
<i>b</i> (Å)	14.501(11)	9.7783(3)	13.103(9)
<i>c</i> (Å)	23.777(17)	27.3476(7)	25.907(19)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	91.064(2)	90
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å³)	3344(4)	4175.2(2)	3328(5)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m⁻³)	1.264	1.289	1.241
Absorptionskoeffizient (mm⁻¹)	0.381	2.833	0.382
<i>F</i>(000)	1344	1736	1312
Beugungsbereich	1.645 to 26.924°	5.338 to 74.920°	1.742 to 25.018°
Gemessene Reflexe	54041	14507	107328
Unabhängige Reflexe	7234	4122	5885
Min./Max. Transmission	0.6274/0.7454	0.960/1.000	0.4050/0.6465
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	7234 / 374 / 171	4122 / 252 / 0	5885 / 396 / 0
Goodness-of-fit (GOF) on <i>F</i>²	1.026	1.116	1.095
<i>R</i>-Werte [<i>I</i>>2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0521, <i>wR</i> ₂ = 0.1077	<i>R</i> ₁ = 0.0766, <i>wR</i> ₂ = 0.2096	<i>R</i> ₁ = 0.0638, <i>wR</i> ₂ = 0.1534
<i>R</i>-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0917, <i>wR</i> ₂ = 0.1260	<i>R</i> ₁ = 0.0952, <i>wR</i> ₂ = 0.2194	<i>R</i> ₁ = 0.0761, <i>wR</i> ₂ = 0.1636
Restelektronendichte Max./Min. (e·Å⁻³)	0.481 / -0.369	0.866 / -0.595	0.596 / -0.514
Flackparameter	-0.06(5)		

Verbindung	11	12	13
Empirische Formel	C ₅₃ H ₇₄ B ₂ Cl ₄ N ₂	C ₃₀ H ₄₂ B ₂ Cl ₄ N ₄	C ₃₄ H ₅₄ B ₂ Cl ₆ N ₆
Molgewicht	902.56	622.09	781.15
Temperatur (K)	99.99(10)	100(2)	103(2)
Wellenlänge, λ (Å)	CuK α 1.54184	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem		Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_12_12_1$	$P\bar{1}$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	10.58088(13)	9.805(11)	10.995(3)
<i>b</i> (Å)	15.0567(2)	13.103(9)	12.911(2)
<i>c</i> (Å)	16.84729(17)	25.907(19)	14.800(3)
α (°)	103.9341(10)	90	74.035(11)
β (°)	90.5889(9)	90	86.207(16)
γ (°)	101.8352(11)	90	80.366(13)
Volumen (Å³)	2544.59(5)	3328(5)	1990.9(7)
Z	2	4	26
Berechnete Dichte (Mg·m⁻³)	1.178	1.241	1.303
Absorptionskoeffizient (mm⁻¹)	2.374	0.382	0.464
<i>F</i>(000)	968	1312	824
Beugungsbereich	2.7077 to 77.6308°	1.742 to 25.018°	1.879 to 26.732°
Gemessene Reflexe	35350	107328	48599
Unabhängige Reflexe	10517	5885	8458
Min./Max. Transmission	0.628/1.000	0.4050/0.6465	0.4712/0.7456
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Parameter / Einschränkungen	10517 / 529 / 14	5885 / 396 / 0	8458 / 445 / 0
Goodness-of-fit (GOF) on F^2	1.082	1.095	1.017
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0481$, $wR_2 = 0.1300$	$R_1 = 0.0638$, $wR_2 = 0.1534$	$R_1 = 0.0460$, $wR_2 = 0.1042$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0531$, $wR_2 = 0.1342$	$R_1 = 0.0761$, $wR_2 = 0.1636$	$R_1 = 0.0708$, $wR_2 = 0.1178$
Restelektronendichte Max./Min. (e·Å⁻³)	1.053 / -0.943	0.596 / -0.514	0.443 / -0.407
Flackparameter		0.44(13)	

Verbindung	16	19	20 ^{Li}
Empirische Formel	C ₄₉ H ₇₄ B ₂ Cl ₃ N ₂	C ₄₆ H ₆₆ B ₂ N ₂	C ₆₂ H ₉₈ B ₂ Li ₂ N ₂ O ₄
Molgewicht	819.07	668.62	970.92
Temperatur (K)	100(2)	100.00(11)	100.00(10)
Wellenlänge, λ (Å)	Cu $\kappa\alpha$, 1.54184	Cu $\kappa\alpha$ 1.54184	Cu $\kappa\alpha$ 1.54184
Kristallsystem	Triklin		
Raumgruppe	$\bar{P}1$	$P2_1/c$	$Pbcn$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	12.1063(2)	13.8578(3)	29.0869(3)
<i>b</i> (Å)	12.2167(2)	17.4398(4)	14.7935(2)
<i>c</i> (Å)	16.7570(3)	17.2654(6)	26.7494(3)
α (°)	69.520(2)	90	90
β (°)	82.6670(10)	102.684(3)	90
γ (°)	85.9860(10)	90	90
Volumen (Å³)	2301.85(7)	4070.8(2)	11510.2(2)
Z	2	4	8
Berechnete Dichte (Mg·m⁻³)	1.182	1.091	1.121
Absorptionskoeffizient (mm⁻¹)	2.051	0.453	0.507
<i>F</i>(000)	886	1464	4256
Beugungsbereich	2.832 to 75.009°	3.269 to 68.244°	3.039 to 68.243°
Gemessene Reflexe	44204	42682	60945
Unabhängige Reflexe	9136	7430	10519
Min./Max. Transmission	0.65446/1.00000	0.909/1.000	0.717/1.000
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	9136 / 522 / 0	7430 / 467 / 0	10519 / 757 / 250
Goodness-of-fit (GOF) on F^2	1.041	1.011	1.039
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0386,$ $wR_2 = 0.0950$	$R_1 = 0.0548,$ $wR_2 = 0.1155$	$R_1 = 0.0472,$ $wR_2 = 0.1218$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0476,$ $wR_2 = 0.0991$	$R_1 = 0.0975,$ $wR_2 = 0.1326$	$R_1 = 0.0633,$ $wR_2 = 0.1312$
Restelektronendichte Max./Min. (e·Å⁻³)	0.297 / -0.379	0.223 / -0.222	0.473 / -0.295
Flackparameter			

Verbindung	20 ^K	20 ^{Na}	22 & 23
Empirische Formel	C ₅₃ H ₇₄ B ₂ K ₂ N ₂	C ₅₄ H ₈₆ B ₂ N ₂ Na ₂ O ₂	C ₉₅ H ₁₃₂ B ₄ Cl ₂ N ₄ O ₃
Molgewicht	838.96	862.84	1492.18
Temperatur (K)	100.00(10)	100.01(10)	100(2)
Wellenlänge, λ (Å)	Cu κ_{α} 1.54184	Cu κ_{α} 1.54184	Cu κ_{α} 1.54184
Kristallsystem			Monoklin
Raumgruppe	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	$\bar{P}1$	<i>P</i> 2/ <i>c</i>
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	42.8936(2)	11.3160(2)	20.4539(5)
<i>b</i> (Å)	42.8936(2)	12.6875(2)	15.8908(3)
<i>c</i> (Å)	11.12220(10)	20.2610(2)	17.0278(4)
α (°)	90	105.4830(10)	90
β (°)	90	97.1240(10)	107.486(2)
γ (°)	90	109.0190(10)	90
Volumen (Å³)	20463.3(3)	2578.25(7)	5278.8(2)
<i>Z</i>	16	2	2
Berechnete Dichte (Mg·m⁻³)	1.089	1.111	0.939
Absorptionskoeffizient (mm⁻¹)	1.880	0.638	0.867
<i>F</i>(000)	7264	944	1616
Beugungsbereich	2.914 to 68.247°	3.832 to 74.996°	2.265 to 75.947°
Gemessene Reflexe	397501	53210	70079
Unabhängige Reflexe	9375	10432	10534
Min./Max. Transmission	0.017/0.279	0.621/1.000	0.510/1.000
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	9375 / 614 / 186	10432 / 579 / 0	10534 / 504 / 0
Goodness-of-fit (GOF) on <i>F</i>²	1.061	1.117	1.079
<i>R</i>-Werte [<i>I</i>>2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0468, <i>wR</i> ₂ = 0.1282	<i>R</i> ₁ = 0.0493, <i>wR</i> ₂ = 0.1000	<i>R</i> ₁ = 0.0845, <i>wR</i> ₂ = 0.2676
<i>R</i>-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0616, <i>wR</i> ₂ = 0.1379	<i>R</i> ₁ = 0.0615, <i>wR</i> ₂ = 0.1047	<i>R</i> ₁ = 0.1130, <i>wR</i> ₂ = 0.2912
Restelektronendichte Max./Min. (e·Å⁻³)	0.205 / -0.501	0.258 / -0.285	0.571 / -0.562
Flackparameter			

Verbindung	24	25	26 ^{Ph}
CCDC	2174245	2174246	
Empirische Formel	C ₃₀ H ₂₀ B ₂	C ₃₀ H ₂₀ B ₂	C ₃₄ H ₂₄ B ₂ Cl ₂
Molgewicht	402.08	402.08	482.53
Temperatur (K)	100(2)	100.00(11)	100(2)
Wellenlänge, λ (Å)	MoK α 0.71073	CuK α 1.54184	CuK α 1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>Pna</i> 2 ₁
Abmessungen der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	10.040(3)	9.81472(6)	13.0142(3)
<i>b</i> (Å)	14.612(6)	30.3107(2)	12.5146(4)
<i>c</i> (Å)	14.451(4)	16.86116(12)	19.1376(7)
α (°)	90	90	90
β (°)	90.177(9)	90.0056(6)	90
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	2120.0(12)	5016.04(6)	3116.89(17)
<i>Z</i>	4	8.00	5
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.260	1.187	1.285
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.070	0.496	2.076
<i>F</i> (000)	840	1880	1256
Beugungsbereich	1.982 to 26.732°	5.24 to 150.63	4.221 to 75.123°
Gemessene Reflexe	40200	255080	17575
Unabhängige Reflexe	4510	20250	5870
Min./Max. Transmission	0.6632/0.7342	0.4822/0.6841	0.25351/1.00000
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	4510 / 289 / 0	20250/1/1154	5870 / 397 / 1
Goodness-of-fit (GOF) on <i>F</i> ²	1.076	1.039	1.032
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0443, <i>wR</i> ₂ = 0.1026	<i>R</i> ₁ = 0.0575 <i>wR</i> ₂ = 0.1560	<i>R</i> ₁ = 0.0605, <i>wR</i> ₂ = 0.1314
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0527, <i>wR</i> ₂ = 0.1072	<i>R</i> ₁ = 0.0638 <i>wR</i> ₂ = 0.1629	<i>R</i> ₁ = 0.0751, <i>wR</i> ₂ = 0.1380
Restelektronendichte Max./Min. (e·Å ⁻³)	0.327 / -0.259	0.39/-0.28	0.299 / -0.408
Flackparameter		0.10(11)	0.047(16)

Verbindung	27
Empirische Formel	C ₁₂ H ₈ B ₄ Cl ₄ N ₁₂
Molgewicht	505.32
Temperatur (K)	103(2)
Wellenlänge, λ (Å)	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>	
a (Å)	8.413(9)
b (Å)	10.499(10)
c (Å)	12.309(10)
α (°)	85.29(2)
β (°)	77.43(4)
γ (°)	85.00(5)
Volumen (Å³)	1054.9(17)
Z	14
Berechnete Dichte (Mg·m⁻³)	1.600
Absorptionskoeffizient (mm⁻¹)	0.539
$F(000)$	508
Beugungsbereich	1.699 to 25.346°
Gemessene Reflexe	7839
Unabhängige Reflexe	3832
Min./Max. Transmission	0.5620/0.7452
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Parameter / Einschränkungen	3832 / 317 / 45
Goodness-of-fit (GOF) on F^2	0.885
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0572,$ $wR_2 = 0.1284$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1179,$ $wR_2 = 0.1604$
Restelektronendichte Max./Min. (e·Å⁻³)	0.336 / -0.391
Flackparameter	

X. Literatur

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, **2007**.
- [2] S. M. Berger, M. Ferger, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 7043-7058.
- [3] T. Kushida, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2013**, *32*, 6654-6657.
- [4] 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*, 8362-8366.
- [5] D. Cao, H. Zhao, F. P. Gabbaï, *New. J. Chem.* **2011**, *35*, 2299-2305.
- [6] D. S. Jones, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **2003**, *51*, 3133-3134.
- [7] W. N. Lipscomb, *Science* **1977**, *196*, 1047-1055.
- [8] W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 985-988.
- [9] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [10] M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046-10068.
- [11] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705-5709.
- [12] T. Taniguchi, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 8995-9021.
- [13] S. H. Ueng, M. M. Brahmi, E. Derat, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10082-10083.
- [14] J. C. Walton, M. M. Brahmi, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, D. P. Curran, E. Lacôte, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10312-10321.
- [15] S.-H. Ueng, A. Solovyev, 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*, 11256-11262.
- [16] L. Weber, E. Dobbert, H.-G. Stammer, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 705-710.
- [17] T. Matsumoto, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2009**, *28*, 4252-4253.
- [18] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085-2088.
- [19] 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*, 9166-9169.

- [20] P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704-4707.
- [21] C.-W. Chiu, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1723-1725.
- [22] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1987**, S1-S19.
- [23] C. D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3020-3030.
- [24] M. F. Silva Valverde, P. Schweyen, D. Gisinger, T. Bannenberg, M. Freytag, C. Kleeberg, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1135-1140.
- [25] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7360-7363.
- [26] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159-13163.
- [27] J.-S. Huang, W.-H. Lee, C.-T. Shen, Y.-F. Lin, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, C.-W. Chiu, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12427-12434.
- [28] S. Hagspiel, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Hermann, V. Paprocki, R. Drescher, I. Krummenacher, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 551-555.
- [29] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069-10073.
- [30] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96-115.
- [31] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, P. Bissinger, H. Braunschweig, T. Dellermann, T. Kupfer, C. Lenczyk, D. K. Roy, M. Schäfer, C. Schneider, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 266-273.
- [32] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11271-11275.
- [33] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14287-14292.
- [34] A. Stoy, J. Böhnke, J. O. C. Jiménez-Halla, R. D. Dewhurst, T. Thiess, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5947-5951.
- [35] P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas, R. D. Dewhurst, A. Damme, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4362-4366.
- [36] J. T. Goettel, H. Braunschweig, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 184-200.
- [37] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903-904.
- [38] W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235-2236.
- [39] W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368-375.

- [40] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241-3244.
- [41] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412-12413.
- [42] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1925**, *58*, 643-657.
- [43] P. Dominguez-Molano, G. Bru, O. Salvado, R. J. Maza, J. J. Carbó, E. Fernández, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 13361-13364.
- [44] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510.
- [45] K.-s. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7253-7255.
- [46] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420-1422.
- [47] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082-9085.
- [48] 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, *Nature Communications* **2018**, *9*, 1197.
- [49] A. Deissenberger, E. Welz, R. Drescher, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1842-1846.
- [50] P. Schmid, F. Fantuzzi, J. Klopff, N. B. Schröder, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, V. Engel, B. Engels, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 5160-5170.
- [51] M. Härterich, B. Ritschel, M. Arrowsmith, J. Böhnke, I. Krummenacher, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 18339-18345.
- [52] M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, H. Braunschweig, *Science* **2018**, *359*, 896-900.
- [53] R. Keese, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 73-73.
- [54] K. B. Wiberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 312-322.
- [55] T. Dudev, C. Lim, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4450-4458.
- [56] P. Bissinger, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, R. D. Dewhurst, S. Endres, H. Kelch, T. Kramer, I. Krummenacher, C. Schneider, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15917-15920.
- [57] T. E. Stennett, J. D. Mattock, I. Vollert, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4098-4102.
- [58] J. Böhnke, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10368-10373.

- [59] R. D. Dewhurst, E. C. Neeve, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9594-9607.
- [60] T. E. Stennett, A. Jayaraman, T. Brückner, L. Schneider, H. Braunschweig, *Chemical Science* **2020**, *11*, 1335-1341.
- [61] T. E. Stennett, R. Bertermann, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15896-15901.
- [62] M. Dömling, M. Arrowsmith, U. Schmidt, L. Werner, A. C. Castro, J. O. C. Jiménez-Halla, R. Bertermann, J. Müssig, D. Prieschl, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9782-9786.
- [63] U. Schmidt, L. Werner, M. Arrowsmith, A. Deissenberger, A. Hermann, A. Hofmann, S. Ullrich, J. D. Mattock, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 325-329.
- [64] H. Braunschweig, I. Krummenacher, C. Lichtenberg, J. D. Mattock, M. Schäfer, U. Schmidt, C. Schneider, T. Steffenhagen, S. Ullrich, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 889-892.
- [65] W. Lu, A. Jayaraman, F. Fantuzzi, R. D. Dewhurst, M. Härterich, M. Dietz, S. Hagspiel, I. Krummenacher, K. Hammond, J. Cui, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202113947.
- [66] B.-L. Lu, L. Dai, M. Shi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3318-3339.
- [67] M. A. A. Walczak, T. Krainz, P. Wipf, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1149-1158.
- [68] F. Wang, S. Yu, X. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6462-6477.
- [69] T. A. Shah, P. B. De, S. Pradhan, S. Banerjee, T. Punniyamurthy, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 4520-4533.
- [70] B. Biletskyi, P. Colonna, K. Masson, J.-L. Parrain, L. Commeiras, G. Chouraqui, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 7513-7538.
- [71] M. Murakami, N. Ishida, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 264-299.
- [72] K. J. Shea, J. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4846-4855.
- [73] P. D. Bartlett, R. Banavali, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6043-6050.
- [74] F. Allouti, W. Siebert, H. J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7631-7637.
- [75] M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4206-4210.
- [76] 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*, 9506-9515.
- [77] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 371-372.
- [78] P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2773-2779.

- [79] S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. van der Kerk-van Hoof, G. J. M. van der Kerk, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 48-48.
- [80] A. Krämer, J.-K. Uhm, S. E. Garner, H. Pritzkow, W. Siebert, in *Z. Naturforsch., Vol. 45b*, **1990**, pp. 1019-1021.
- [81] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 769-770.
- [82] D. E. Kaufmann, R. Boese, A. Scheer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2349-2351.
- [83] T. Brückner, M. Arrowsmith, M. Heß, K. Hammond, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6700-6703.
- [84] E. Welz, J. Böhnke, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, B. Engels, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12580-12591.
- [85] A. Gärtner, L. Meier, M. Arrowsmith, M. Dietz, I. Krummenacher, R. Bertermann, F. Fantuzzi, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 21363-21370.
- [86] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 901-905.
- [87] A. B. Evmim, D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 952.
- [88] J. J. Eisch, B. W. Kotowicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 761-769.
- [89] W. K. Brown, K. K. Klausmeyer, B. M. Lindley, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 867-870.
- [90] J. Ruhl, N. Oberhof, A. Dreuw, H. A. Wegner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *n/a*, e202300785.
- [91] C. Becker, P. C. Trapp, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 6565-6575.
- [92] W. Schacht, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 139-152.
- [93] C. Becker, J. Schwabedissen, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 6547-6564.
- [94] A. J. Ashe, J. W. Kampf, M. W. Schiesher, *Organometallics* **2003**, *22*, 203-206.
- [95] G. Knörzer, H. Seyffer, H. Pritzkow, W. Siebert, in *Z. Naturforsch., Vol. 45b*, **1990**, *45*, 985-988.
- [96] A. Feßenbecker, H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2273-2278.
- [97] R. A. Thornton, B. M. Lindley, *Organometallics* **2023**.
- [98] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, A. Damme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7839-7842.
- [99] M. J. Sgro, J. Dömer, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7253-7255.
- [100] A. Lorbach, C. Reus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 3443-3449.

- [101] S. N. Kessler, M. Neuburger, H. A. Wegner, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011, 3238-3245.
- [102] W. Haubold, J. Herdtle, W. Gollinger, W. Einholz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, 1-8.
- [103] P. A. Deck, T. S. Fisher, J. S. Downey, *Organometallics* **1997**, 16, 1193-1196.
- [104] C. S. Qiu, N. P. Qiu, C. Flinn, Y. Zhao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, 25, 6714-6725.
- [105] J. Hahn, C. Keck, C. Maichle-Mössmer, E. von Grotthuss, P. N. Ruth, A. Paesch, D. Stalke, H. F. Bettinger, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 18634-18637.
- [106] 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, 8612-8622.
- [107] H. Braunschweig, C. Claes, A. Damme, A. Deißberger, R. D. Dewhurst, C. Hörl, T. Kramer, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 1627-1630.
- [108] T.-T. Liu, J. Chen, X.-L. Chen, L. Ma, B.-T. Guan, Z. Lin, Z.-J. Shi, *Chem. Eur. J.* **2022**, n/a.
- [109] W. Keller, L. G. Sneddon, W. Einholz, A. Gemmler, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2343-2346.
- [110] P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 449-460.
- [111] A. Deißberger, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2019**.
- [112] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
- [113] J. K. Badenhoop, F. Weinhold, *J. Phys. Chem.* **1997**, 107, 5422-5432.
- [114] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5806-5812.
- [115] F. Kaufler, E. Kunz, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1909**, 42, 2482.
- [116] E. F. Westrum, K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 1940-1949.
- [117] R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 4568-4569.
- [118] J. L. Atwood, S. G. Bott, C. M. Means, A. W. Coleman, H. Zhang, M. T. May, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 467-470.
- [119] M. Eck, S. Würtemberger-Pietsch, A. Eichhorn, J. H. J. Berthel, R. Bertermann, U. S. D. Paul, H. Schneider, A. Friedrich, C. Kleeberg, U. Radius, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 3661-3680.
- [120] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2098-2100.
- [121] S. M. I. Al-Rafia, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 13810-13820.
- [122] D. Schmidt, J. H. J. Berthel, S. Pietsch, U. Radius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8881-8885.

- [123] M. R. Momeni, E. Rivard, A. Brown, *Organometallics* **2013**, *32*, 6201-6208.
- [124] H. Schneider, A. Hock, R. Bertermann, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12387-12398.
- [125] S. Würtemberger-Pietsch, H. Schneider, T. B. Marder, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13032-13036.
- [126] T. Thiess, S. K. Mellerup, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 13572-13578.
- [127] S. Pietsch, U. Paul, I. A. Cade, M. J. Ingleson, U. Radius, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9018-9021.
- [128] J.-i. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1956-1960.
- [129] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298-3299.
- [130] L. Meier, *unpublished results* **2023**.
- [131] V. Bonačić-Koutecký, J. Koutecký, J. Michl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 170-189.
- [132] J. Michl, V. Bonačić-Koutecký, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 7559-7585.
- [133] V. Bonacic-Koutecky, K. Schoeffel, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6140-6146.
- [134] C. Saalfrank, F. Fantuzzi, T. Kupfer, B. Ritschel, K. Hammond, I. Krummenacher, R. Bertermann, R. Wirthensohn, M. Finze, P. Schmid, V. Engel, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19338-19343.
- [135] A. C. Tsipis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8244-8261.
- [136] J. O. C. Jiménez-Halla, E. Matito, J. Robles, M. Solà, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4359-4366.
- [137] R. Borthakur, V. Chandrasekhar, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *429*, 213647.
- [138] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, J. Mies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13801-13805.
- [139] H. Braunschweig, I. Krummenacher, M.-A. Légaré, A. Matler, K. Radacki, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1802-1805.
- [140] M. Dietz, M. Arrowsmith, A. Gärtner, K. Radacki, R. Bertermann, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 13526-13529.
- [141] M. Rang, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, I. Krummenacher, E. Beck, R. Witte, A. Matler, A. Rempel, T. Bischof, K. Radacki, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2963-2968.
- [142] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 5. Aufl., Walter de Gruyter GmbH & Co KG, **2014**.
- [143] P. A. Chase, L. D. Henderson, W. E. Piers, M. Parvez, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *Organometallics* **2006**, *25*, 349-357.

- [144] X. Su, T. A. Bartholome, J. R. Tidwell, A. Pujol, S. Yruegas, J. J. Martinez, C. D. Martin, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 4147-4192.
- [145] J. Krebs, A. Häfner, S. Fuchs, X. Guo, F. Rauch, A. Eichhorn, I. Krummenacher, A. Friedrich, L. Ji, M. Finze, Z. Lin, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 14165-14178.
- [146] F. Rauch, S. Fuchs, A. Friedrich, D. Sieh, I. Krummenacher, H. Braunschweig, M. Finze, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12794-12808.
- [147] J. He, F. Rauch, M. Finze, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 128-147.
- [148] A. Hübner, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10576-10579.
- [149] A. Hübner, A. M. Diehl, M. Diefenbach, B. Endeward, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4832-4835.
- [150] A. Hübner, T. Kaese, M. Diefenbach, B. Endeward, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3705-3714.
- [151] J. D. Hoefelmeyer, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9054-9055.
- [152] C. Hoffend, M. Diefenbach, E. Januszewski, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13826-13837.
- [153] C. Hoffend, F. Schödel, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15394-15405.
- [154] C. Reus, S. Weidlich, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12892-12907.
- [155] J. F. Araneda, W. E. Piers, M. J. Sgro, M. Parvez, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3189-3196.
- [156] J. P. Griess, A. W. V. Hofmann, *Philos. Trans. R. Soc.* **1997**, *154*, 667-731.
- [157] J. H. Boyer, F. C. Canter, *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 1-57.
- [158] T. Curtius, *J. prakt. Chem.* **1894**, *50*, 275-294.
- [159] M. Breugst, H.-U. Reissig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 12293-12307.
- [160] N. B. Westwood, R. T. Walker, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 13391-13404.
- [161] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188-5240.
- [162] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 511-520.
- [163] P. I. Paetzold, M. Gayoso, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 1173-1180.
- [164] U. Müller, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1971**, *382*, 110-122.
- [165] W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, *Chem. Commun.* **2000**, 667-668.

- [166] S. Biswas, I. M. Oppel, H. F. Bettinger, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4499-4506.
- [167] P. Paetzold, R. Truppat, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1531-1539.
- [168] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635-646.
- [169] W. Q. Tian, Y. A. Wang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4299-4308.
- [170] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42-55.
- [171] M. Niehues, G. Kehr, G. Erker, B. Wibbeling, R. Fröhlich, O. Blacque, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 192-203.
- [172] D. Savoia, E. Tagliavini, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5344-5348.

XI. Danksagung

Zuerst gilt mein besonderer Dank meinem Doktorvater **PROF. DR. HOLGER BRAUNSCHWEIG**. Danke, **HOLGER**, für dein Vertrauen, deiner offenen Tür, den hervorragenden Arbeitsbedingungen und für die Möglichkeit, dass ich meine Dissertation in deinem Arbeitskreis anfertigen durfte. Es war eine sehr schöne Zeit hier, die ich nicht missen möchte.

Außerdem geht ein dickes und großes Dankeschön an **BIRGIT ZEPKE** für lösungsorientierte Hilfestellungen in jeglichem organisatorischen Chaos und noch viel mehr Dank für die lustigen Gespräche vor neben und hinter dem Schreibtisch. Ein ähnliches Kompliment kann ich dabei auch **CORNELIA WALTER** geben, welche meiner Laune immer einen Schubs in die gute Richtung gab. Vollendet wurde die administrative Unterstützung mit **KATHARINA RICHTER**, welche ebenfalls mit auf den positiven auflockernden Zug aufgesprungen ist. Ich danke euch dafür.

Danke auch **DR. RÜDIGER BERTERMANN**, **MARIE-LUISE SCHÄFER** und **LAURA WOLZ** für die Durchführung von NMR-Experimenten, sowie **LISELOTTE MICHELS** und **SABINE TIMMROTH** für die Messung von Elementaranalysen. Ebenso möchte ich mich bei **BERTHOLD FERTIG**, **WOLFGANG OBERT**, **MANFRED REINHART**, **BERNHARD WERNER**, **ALFRED SCHERTZER**, **STEPHAN KÖPER** und **GERTRUD WUNDERLING** bedanken für die Unterstützung bei den täglichen Herausforderungen des Laboralltags. Natürlich auch ein großes Danke **CHRISTOPH MAHLER** für unzählige HRMS-Messungen und Trockeneisabgaben.

Nicht zu vergessen sind **KAI HAMMOND** und **CARINA HEER**. Ich danke euch beiden neben der Anfertigung von Unmengen an CAAC-Salz auch für die generelle Hilfe bei jeglichen Kleinigkeiten. **KAI**, vielen Dank dir, dass ich immer zu dir kommen konnte, wenn mal wieder was bei dem PE-Reaktor seltsam war. Auch fand ich es mega lustig, wenn wieder irgendein komischer Quatsch, ich meinen natürlich hochwertigen musikalischen Beitrag, im Hintergrund lief, wenn ich Praktikanten durch eure Box peitschen musste.

Ein weiteres großes Dankeschön geht an **LUKAS MEIER** und **DR. JOHANNES KREBS** für das Anfertigen von Rechnungen, die meine Arbeit definitiv bereichert haben. Besonders den Arbeiten von **JOHANNES** bin ich sehr dankbar, denn nur durch ihn konnten wir es uns gemeinsam auf dem Erstautorenplatz unseres Papers quetschen... eh bequem machen. Auch meinen weiteren Kooperationspartnern **DR. SONJA FUCHS**, **DR. FLORIAN RAUCH**, **ANNA**

LAMPRECHT, JOSINA BOHLEN, DR. JAN SPRENGER und **XUEYING GUO** möchte ich für das gute Gelingen danken.

Zusätzlich möchte ich meiner Kaffeepausengruppe im AK Marder danken. Jegliche skurrilen Diskussionen über die richtige Art Kiwis zu essen, wie man Messer richtig bedrohlich hält oder natürlich alles, was mit TGIF zu tun hatte, war einfach grandios mit euch, **SARINA, FLO, JOHANNES** und viele weitere.

Ich danke meiner Corona-Gang... also all meinen Praktikanten, die ich während des Wahnsinns der Coronazeit betreuen durfte: Meinem armen Bacheloranden **LEON GEIBLER**, der entweder von 6-13 Uhr oder 13-20 Uhr arbeiten „durfte“ und meinen PraktikantInnen **DANIELA LAUTZ** und **MAXIMILIAN KIRCHNER. MAXI**, schön dass du den Weg von der OC in die AC gefunden hast, pass auf Wasser in der Line auf. Das ist nicht so gut, hab ich gehört.

Ein fetter riesengroßer Dank geht an meine drei Korrekturleser **DR. SONJA FUCHS, DR. TORSTEN THESIS** (das schreibt man so, ganz bestimmt) und **DR. MERLE ARROWSMITH**. Vielen Dank, dass ihr euch die Zeit genommen habt durch das niedergeschriebene Chaos meiner Gedanken zu stöbern und so, durch gezieltes Umsortieren, einen nicht-sprunghaften roten Faden hervorheben konntet – seht ihr? Manchmal war es zu viel. Besonders dir, **MERLE**, „SWEET TOOTH“, danke ich für dein geduldiges Erklären, aber auch für den freundschaftlichen Umgang und das gemeinsame Kuchen stibitzen und die Mittagspause zusammen.

Im gleichen Zug möchte ich das höchste Lob – quasi ein *summa cum laude* – an unsere Macher schlechthin, die Denk- und Papermaschinen **DR. MERLE ARRWOSMITH, DR. IVO KRUMMENACHER, DR. RIAN DEWHURST** und **DR. KRZYSZTOF RADACKI** aussprechen.

IVO, danke für Zeit, die du für mich investiert hast, bei ESR-spektroskopischen Messungen, bei CV-Messungen oder auch für die Diskussion der Daten. Motto: verständlich und chillig.

KRZYSZ „ALS ICH WAR JUNG UND HUBSCH“, dir gilt mein besonderer Dank. Als damals mein Laptop einen unfreiwilligen „Bluescreen“-Crack im Display abbekommen hat, hast du mit mir die Invasion der AK-PCs gestartet. Es sind doch jetzt echt viele, zu welchen man Admin ist und was zu tun hat. Nebenher regelst du auch sonst alles technische und hast mir sowohl das Feld als x-Ray Minion eröffnet, als auch das für quantenchemische Rechnungen... obwohl ich zu letzterem schon wieder alles vergessen habe. Abgesehen davon bedanke ich mich für jegliche Zeit, die du dir für mich genommen hast. Ich habe unser freundschaftliches Chillen bei Kaffee,

Mittagessen oder Feierabendbier sehr genossen. Hier möchte ich ein Zitat von Fabi reinbringen, weil ich das sehr treffend finde: *„Du hast mir vor allem auch gezeigt, dass Alter immer nur eine Frage der Einstellung ist“*. Nur... Pass auf, dass du deine Formulierungen in den Griff kriegst und nicht wieder allen Leuten von deinen (nennen wir sie) „Kurzfilmen“ erzählst – sowas will niemand hören. :P

Big Hugs to my international companions the “FOOD FLAVOR EXPLOSION MASTERS” **DR. SHABANA KAHN** and **DR. KOUSHIK SAHA**. We only had a limited time together (was it 20 min? ;)), but I am so happy, that I can call you my friends. Distance is nothing, if connected by stars.

Ich vermisse mein gaaaaanz altes Labor 02.002: **REGI, STEFFI, ALEX O., SAMY** und **ANNA L.**, mit denen mich auch noch nach 2 Jahren nach der Auflösung eine tiefe Freundschaft verbindet. Da zählt auch **SONJA** als 02.002 Ehrenmitglied dazu. Ich habe die vielfältige musikalische Laborzeit und das wertschätzende lustige Miteinander einfach nur genossen. War ne geile Zeit, aber schon auch voll in Ordnung, dass eine neue Zeit kommt. Abwechslung tut ja auch mal gut.

Ich danke außerdem der **KOMPLETTEN ARBEITSGRUPPE** für die Verschönerung meiner Doktorarbeitszeit. Die Feiern mit euch, das Plauschen zwischen zwei Türen, gemeinsame verbrachte Abende in der Stadt oder an der Uni, Ausflüge wie das Skifahren (+ bzw. –), Bamberg oder Rimini haben die Zeit einfach so viel schöner und lustiger gemacht und das Ganze aufgelockert.

Ich bedanke ich mich auch bei meiner 11 Uhr Mittagessen Gruppe. Allen voran möchte ich hier **SONJA, SAMY, LEO, NELE** UND **ANDI** nennen. Bei der Kaffeerrunde war dann auch noch **MARCO** am Start. Super entspannt und man konnte sich immer darauf verlassen, dass **ANDI** Wraps isst. Nicht zu vergessen ist hier auch die 12 Uhr Mittagessen Gruppe mit **CONNY, THERESA, SIMON, MAMI, ROB** UND **EVA**, zu welcher ich jeder Zeit spontan switchen durfte und seit der Gründung des Hawaii-Toast-Freitags auch meine offizielle Pausengruppe nennen darf... also ein Mal im Monat. Außer der ZiMoToHa wird doch noch eingeführt.

Eine quasi ähnliche Truppe ist auch bei unglaublich lustigen Abendaktionen vertreten. Ich danke euch für die vielen Sekt-Dienstage (ich meine DANKE, dass ich die stattdessen mit **Bier** genießen darf), den Nutella Roquefort-Abend (wieso bedank ich mich für so ekelhaftes Zeug?), den Backabenden, den Weizen-Mojito-Abenden, den Weizen-Aperolo-Abenden, den Weizen...-Abenden und noch so einigen anderen Aktionen. Moneyboy awaits us.

Ich danke dir **THERESA**, dass wir auf einer Wellenlänge sind. Die ab und zu „Morgenspaziergänge“ mit der süßen Lari und nem guten Kaffee oder n bisschen zusammen Dancen sind da noch ein Plus. Abgesehen davon, vielen Dank für die schönen Urlaube zusammen mit „SO EINEM FEUERBALL, JONGER“ **CONNY**.

CONNY flenzt sich in meine Danksagung, wie er sich auch in den Chemcup Pool geflenzt hat... und das vollkommen zurecht. Danke dir für den vielen Nonsense, die Musik und die „Musik“, das Rumchillen, das Eisessen, das Verstehen, das Von-der-Uni-Runterlaufen, für den Backstein, für Helicopter- oder Straba-Sprachnachrichten und für die vielen spontanen Ringparkbank-Aktionen. Gönn dir nen Chüüühnerchnubbl.

Ich danke **TORSTEN, ANDI** „DIRTY“ und **LUKAS** für das damalige wöchentliche Zeitverbringen in DER Spelunke schlechthin: *Salvatore Grombühl 11*. Bella und Chefs. So viel merkwürdiges Zeug wie da, kann man doch gar nicht erleben. Alleine hab ich mich da jetzt schon seit 2 Jahren nicht mehr hingetraut ;) Danke besonders dir, **TORSTEN**, dass auch, nachdem du weggezogen bist, die gemeinsamen IPA-, Bier- und Schlemmerabende (leider inklusive exzessivem Katertag) immer noch stattfinden können. Danke, dass du mich zusammen mit **ERI** wieder zum Klettern gehen pusht, trotz kaputten Fuß, Rücken, etc. – such dir irgendein defektes Körperteil aus. Und danke auch für die anderen Pushs, sei es Zuhören, Bestärken oder Ablenken. Du hast sehr viel zu dieser Arbeit beigetragen.

REGI und **MELLY**, mit euch ists vom gemeinsamen Sporteln zum gemeinsamen Chillen übergegangen und ich genieße beide Richtungen. **STEFFI & KAUZ, ALEX & ANNA**, Weinwanderungen, Federweissen- oder Kochabende – mit Chilli – einfach gediegen. **SAMY & LEO**, ich erinnere mich hier an einige wundervolle Grillabende, Zocken, JGA, etc. :). **ROBIN & JASMIN, SARINA**, unser unregelmäßige Mittwochstreff ist für mich immer ein Backflash in eine frühere Zeit und der Zocker-Mittwochstreff schmeißt mich dann eher in eine AOE Atmosphäre, das ist auch gut :). **MIRA**, du bist so fern, aber das okay, dann besuch ich dich umso lieber in einem coolen Land, auch wenn das Land inzwischen der Pott zu sein scheint ;). Ich danke euch allen für das Auflockern meines Alltags!

Ich möchte auch meiner Telefoncrew danken, die mich aus der Ferne unterstützt und mir zeigt, dass jeder Mensch Situationen und Dinge unterschiedlich wahrnimmt, was mir einiges an Druck genommen hat. Danke, dass ich mich auf euch verlassen kann, **ALONA** und **KAJA. KC**.

Noch jemand, der mich immer unterstützt ist **BOERNI**. Dude, was ist eigentlich los mir dir? Schlaf doch mal ne Runde. Wie kann man nur so ein effizientes Arbeitstier, Feiertier, Chilltier, Esstier sein? Get it? S-Tier. Ich bin dankbar so für unsere Freundschaft. Sie gibt mir so viel. Aber schauen wir mal was wird. Wir freuen uns.

SONJARRRRR, dir gebührt DER Dank in dieser Arbeit, die es ohne dich nicht geben würde. Du weisst einfach genau, wie du mich wieder zurück auf den Boden stellst, wenn meine Seele mal wieder einen „aufNimmerwiedersehen“ macht. So oft hast du mich wieder aufgebaut und mich bestärkt. Abgesehen davon haben wir auch eine grandiose uuunglaublich spaßige Zeit beim gemeinsamen Kochen, gemeinsamen Essengehen, gemeinsamen Reisen, gemeinsamen Feiern, gemeinsamen Trololololen, gemeinsamen Zocken, gemeinsamen Brainstorming, gemeinsamen hypothetischem Quatsch... du weisst schon, gemeinsam halt. Ich bin so glücklich über unsere unglaublich tiefe Verbundenheit (übrigens gemeinsam, nicht einseitig). Danke Danke Danke! Dazu geht noch ein kleiner Teil an deine ebenfalls lustige Hälfte **MARCO**, der auch fester Bestandteil meiner Montageabende ist.

Liebe **MAMA & PAPA**, wo soll ich da denn überhaupt anfangen? Danke für Alles. Eure uneingeschränkte Unterstützung in jeder Lebenssituation ist wundervoll. Ich kann mit jedem kleinen Problemchen zu euch kommen und ihr habt auflockernde Worte oder aktive Vorschläge für mich übrig. Das nenn ich Verlass. Und noch dazu ist es einfach schön mit euch Zeit zu verbringen. Und Insider haben wir auch noch?!? „Du hast gar nicht hingeschaut“. Da würde ich sagen habe ich einen Jackpot erwischt. Dankeschön fürs Sein und Seinlassen. Vielen Dank an meine wundervolle Familie, die mich auf meinem Weg bestärkt, egal wo ich hinlaufe, **ERIK, JENS** und **GUIDO** und **ALLI, CATA** und **KATHRIN**. Jeder und jede einzelne von euch hat sich Zeit für mich genommen und mich mit offenen Armen empfangen, wenn ich mit oder ohne Probleme zu euch gekommen bin. Ich danke euch von Herzen.