

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG



**SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON PAH-SUBSTITUIERTEN DIBORENEN**

**UND**

**DIHYDROANTHRACENDIYL-VERBRÜCKTEN DIBORVERBINDUNGEN**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

**ALEXANDER OKORN**

Würzburg 2023





JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG

**SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON PAH-SUBSTITUIERTEN DIBORENEN**

**UND**

**DIHYDROANTHRACENDIYL-VERBRÜCKTEN DIBORVERBINDUNGEN**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

vorgelegt von

**ALEXANDER OKORN**

aus Schweinfurt

Würzburg 2023



Eingereicht am: .....

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

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

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

2. *Gutachter:* Prof. Dr. Udo Radius

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

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

2. *Prüfer:* Prof. Dr. Udo Radius

3. *Prüfer:* .....

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: .....

Doktorurkunde ausgehändigt am: .....



Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der Zeit von Juni 2017 bis August 2021 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.



Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

**„Synthesis and hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbon-substituted diborenes via uncatalysed hydrogenative B–C bond cleavage“**

A. Okorn, A. Jayaraman, L. Englert, M. Arrowsmith, T. Swoboda, J. Weigelt, C. Brunecker, M. Hess, A. Lamprecht, C. Lenczyk, M. Rang, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 7566–7574. DOI: 10.1039/D2SC02515A.

Weitere Beiträge zu Publikationen während der Promotionszeit:

**„Azide–alkyne cycloadditions with an electronically activated alkyne: indole formation via 1-aryl-1,2,3-triazole-derived imino carbenes“**

S. Kachel, A. Jayaraman, A. Okorn, I. Krummenacher, R. Drescher, C. Brunecker, S. Fuchs, M. Heß, T. E. Stennett, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 2331–2334. DOI: 10.1039/D1CC06975F

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



## Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
An	9-Anthryl
Äq.	Äquivalent
Ar	Aryl
ArF	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl
atm	physikalische Atmosphäre
bar	Bar
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
br	breit
<i>n</i> Bu	<i>n</i> Butyl
Bz	Benzyl
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
ca.	circa
cAAC	cyclisches (Alkyl)(amino)carben
Cat	Catechol
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CV	Cyclovoltammetrie
Cy	Cyclohexyl
d	Duplett
D <sub>0</sub>	Bindungsenthalpie
d.h.	das heißt
dapm	1,2-Bis(diarylphosphino)methan
DCD	Dewar-Chat-Duncanson
DCM	Dichlormethan
Dep	2,6-Diethylphenyl

DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
dmpm	1,2-Bis(dimethylphosphino)methan
dppm	1,2-Bis(diphenylphosphino)methan
Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl, Duryl
E	(Hauptgruppen-) Element
<i>E</i>	Energie
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
EN	Elektronegativität
$E_{pk}$	Kathodisches Peakpotential
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
exp	experimentell
Fc	Ferrocenyl
FWHM	<i>Full width at half maximum</i> /Halbwertsbreite
g	Gramm
h	Stunde
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HRMS	<i>High Resolution Mass Spectrometry</i>
Hz	Hertz
I	Stromstärke
IDep	1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)imidazol-2-yliden
IDipp	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
I-Effekt	induktiver Effekt
I <i>Pr</i>	1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden
IMe	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
IMeMe	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
Int	Intermediat
<i>iPr</i>	isoPropyl

<i>J</i>	Kopplungskonstante
J	Joule
<i>K</i>	Gleichgewichtskonstante
K	Kelvin
KC <sub>8</sub>	Kaliumgraphit
kcal	Kilokalorie(n)
L	Liter
LB	Lewis-Base
LM	Lösungsmittel
LS	Lewis-Säure
LUMO	<i>Lowest Occupied Molecular Orbital</i>
m	Multipllett
Me	Methyl
M-Effekt	mesomerer Effekt
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl, Mesityl
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter
mmol	Millimol
MO	Molekülorbital
mol	Mol
n	natürliche Zahl (mit 0)
<i>N</i>	virtuelle Kopplungskonstante
n.d.	nicht detektiert
Naph	Naphthalid
nbe	Norbornen, Bicyclo[2.2.1]hept-2-en
Neop	Neopentylglyoxolat
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Kernresonanzspektroskopie
OTf	Triflat
PAH	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Ph	Phenyl
Phe	9-Phenanthryl
Pin	Pinakolat
pm	Pikometer
ppm	<i>parts per million</i>
ppmw	<i>parts per million by weight</i>
PSE	Periodensystem der Elemente
pyr	1-Pyrenyl
R	(chemischer) Rest
Redmi	Reduktionsmittel
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SET	<i>single electron transfer</i>
SIDep	1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden
SOMO	<i>Single Occupied Molecular Orbital</i>
t	Triplett
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> Butyl
TEP	<i>Tolman Electronic Parameter</i>
Terph	2,6-Bis(2,6-diisopropylphenyl)phenyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
Tol	4-Methylphenyl, Toly
TS	Transition state; Übergangszustand
ÜM	Übergangsmetall
UV/Vis	Ultraviolettes/sichtbares Licht
V	Volt
Vol.-%	Volumenprozent
vgl.	vergleiche
xs	Überschuss
Xyl	1,6-Dimethylphenyl, Xylyl
z.B.	zum Beispiel
°	Grad

$\Delta G$	Gibbs-Energie
$\delta$	chemische Verschiebung
$\lambda$	Wellenlänge
$\Delta$	Differenz
$2c-2e^-$	zwei-Zentren-zwei-Elektronen
$3c-2e^-$	drei-Zentren-zwei-Elektronen
[18]-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
1.1	Allgemeines über das Element Bor .....	1
1.2	Diboran(4)-Verbindungen .....	3
1.3	Homodinukleare Element–Element-Mehrfachbindungssysteme .....	7
1.4	Geladene Diboran(4)-Verbindungen mit Mehrfachbindungscharakter .....	10
1.5	Neutrale Bor–Bor-Mehrfachbindungssysteme .....	12
1.6	Phosphan-stabilisierte Diborene .....	21
1.7	Reaktivität von Diborenverbindungen .....	27
1.7.1	Diborene als Reduktionsmittel .....	27
1.7.2	Koordinationschemie von Diborenen .....	29
1.7.3	Element–H- und Element–Element-Aktivierung .....	32
1.7.4	Aktivierung kleiner Moleküle .....	35
1.7.5	Cycloadditionsreaktionen .....	37
2	Ergebnisse und Diskussion .....	39
2.1	Synthese und Reaktivität von Phenanthryl- und Pyrenyl-substituierten, Phosphan-stabilisierten Diborenen .....	39
2.1.1	Synthese von PAH-substituierten 1,2-Bis(dimethylamino)diboranen(4) .....	41
2.1.2	Versuchte Darstellung von 1,2-Dimethoxy-1,2-bis(PAH)diboranen(4) .....	43
2.1.3	Synthese zweifach Phosphan-stabilsierter, PAH-substituierter Diborene .....	50
2.1.4	Darstellung von Phenanthryl- und Pyrenyl-substituierten Diborenen .....	57
2.1.5	Intramolekulare Hydroarylierungsreaktion der PAH-substituierten Diborene ...	65
2.1.6	Hydrierung der PAH-substituierten Diborene <b>48</b> , <b>113<sup>Phe</sup></b> und <b>113<sup>Pyr</sup></b> .....	69
2.1.7	Reaktionsmechanismus der Hydrierung der PAH-substituierten Diborene .....	78
2.2	Synthese von Dihydroanthracendiyl-verbrückten Diborverbindungen .....	83
2.2.1	Synthese von Dihydroanthracendiyl-verbrückten Diboranen .....	83
2.2.2	Lewis-Basen-Austauschreaktionen .....	87
2.2.3	Reduktionen der Dihydroanthracendiyl-verbrückten Diboran-Addukte .....	99
2.2.4	Reaktivität von <b>122-Br</b> gegenüber Germylenen .....	107
3	Zusammenfassung .....	109

4	Summary.....	113
5	Experimenteller Teil.....	117
5.1	Allgemeines und Arbeitstechnik.....	117
5.2	Analytikmethoden.....	117
5.3	Ausgangsverbindungen.....	119
5.4	Synthesen und Charakterisierungen .....	120
5.4.1	Synthese der Phenanthryl- und Pyrenyl-substituierten Diborene .....	120
5.4.2	Intramolekularen Hydroarylierungsreaktionen .....	134
5.4.3	Hydrierungsreaktionen .....	137
5.4.4	Synthese von Dihydroanthracendiyl-verbrückten Dibor-Verbindungen .....	140
5.4.5	Reduktionen .....	151
5.4.6	Reaktivität gegenüber Germylenen .....	152
6	Anhang.....	155
6.1	Anhang zur Einkristallröntgenstrukturanalyse.....	155
6.2	Übersicht nummerierter Verbindungen .....	161
7	Literaturverzeichnis .....	169
8	Danksagung.....	176

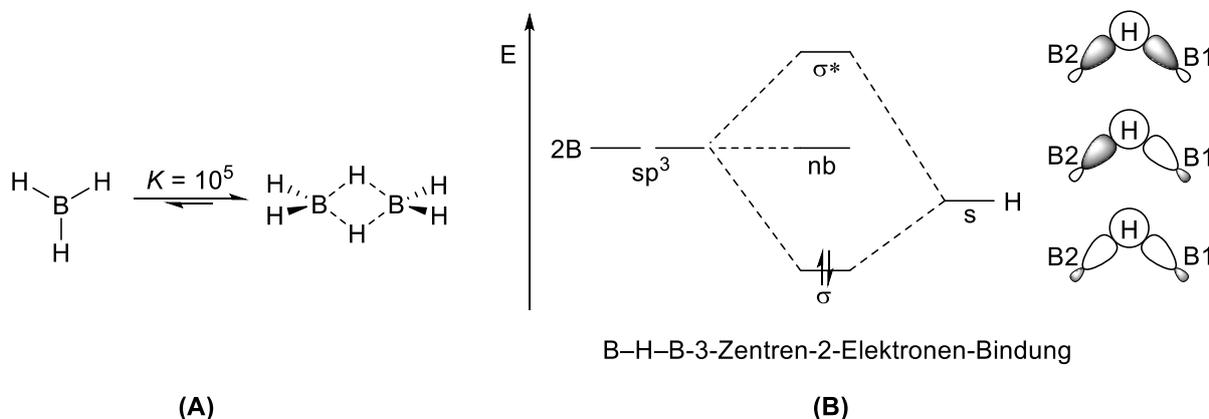
# 1 Einleitung

## 1.1 Allgemeines über das Element Bor

Das leichteste Element der 13. Gruppe des Periodensystems (PSE), das Element Bor, wurde erstmals 1808 durch die Forscher *Louis-Joseph Gay-Lussac* und *Louis Jacques Thenard* aus Frankreich, sowie unabhängig davon von *Sir Humphrey Davy* aus England entdeckt. Das relativ seltene Halbmetall mit einem Anteil von lediglich 10 ppmw an der oberen Erdkruste weist eine bemerkenswerte Sauerstoffaffinität auf, woraus resultiert, dass es in der Natur nahezu ausschließlich in Form von Oxidverbindungen vorliegt. Die wichtigsten, natürlich vorkommenden Mineralien sind Kernit ( $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) und Borax ( $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), welche die bedeutendsten Grundbausteine der industriellen Herstellung borhaltiger Materialien sind. Auch der Name des Elements deutet auf dessen Vorkommen im Borax hin, welches bereits in der Antike Verwendung fand.<sup>[1]</sup> Die erste Darstellung von amorphen Bor, wenn auch mit mäßiger Reinheit, geht auf *Moissan* 1892 zurück, welcher Dibortrioxid  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit Magnesium reduzierte.<sup>[2]</sup> Ein entscheidender Beitrag, der die Basis der heutigen Borproduktion und dessen Folgeprodukte darstellt, war die Darstellung elementaren Bors durch Reduktion von  $\text{BCl}_3$  im Lichtbogenofen von *Weintraub* mit einem Reinheitsgehalt von 99%.<sup>[3]</sup> Heutzutage findet Bor insbesondere Anwendung in der Glas- und Keramikherstellung, in Halbleitermaterialien, in der Agrarwirtschaft, in pharmazeutischen Erzeugnissen bis hin zur Nuklearindustrie.<sup>[4]</sup>

Die Besonderheit des Elements Bor resultiert aus seinen elektronischen Gegebenheiten. Diesem stehen lediglich drei Valenzelektronen zur Ausbildung von chemischen Bindungen zur Verfügung und es ist der einzige Vertreter der Triaie, welcher den Halbmetallen zuzuordnen ist. Neutrale, trivalente Monoboranverbindungen, in welchen die Boratome in der Oxidationsstufe +3 vorliegen, zeichnen sich folglich durch ein Elektronensextett sowie ein leeres  $p_z$ -Orbital am Borzentrum aus. Da dieses freie  $p_z$ -Orbital einen günstigen Angriffspunkt für Nucleophile bietet, fungieren solche Verbindungen als Lewis-Säuren und verfügen meist über ein hohes Reaktionsvermögen, was dessen Chemie maßgeblich prägt. Durch elektronische und/oder sterische Absättigung kann ein solches Elektronendefizit kompensiert und die entsprechenden Verbindungen stabilisiert werden.<sup>[5]</sup> Als prominentes Beispiel kann die Stammverbindung  $\text{BH}_3$ , welche in Reinform unter Normalbedingungen nicht isoliert werden kann, betrachtet werden. Durch Dimerisierung zur thermodynamisch stabilen Diboran(6)-Verbindung  $\text{B}_2\text{H}_6$  werden nicht-klassische drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen ( $3c-2e^-$ ) gebildet, wobei die Gleichgewichtskonstante der Dimerisierung dabei rund  $10^5$  und die Dissoziationsenthalpie des Dimers  $+163 \text{ kJ mol}^{-1}$  beträgt (**Abbildung 1, A**). Da dieser Verbindungsclassse formal weniger Valenzelektronen zur Verfügung stehen, um zu

allen Nachbaratomen klassische zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen ( $2c-2e^-$ ) zu errichten, wird diese Klasse von Molekülen häufig als Elektronenmangelverbindungen bezeichnet.



**Abbildung 1:** a) Dimerisierung von  $BH_3$  zu  $B_2H_6$  sowie b) Ausschnitt des Molekülorbitalschemas der B-H-B-Dreizentren-Zweielektronen-Bindung des Diborans(6)  $B_2H_6$ .

Bei Betrachtung des Molekülorbitalschemas ist jedoch zu erkennen, dass trotz Elektronenmangels die Verbindung keine Tendenz aufweist, Elektronen aufzunehmen, da eine Elektronenaufnahme lediglich zur Besetzung eines nicht-bindenden beziehungsweise antibindenden MOs (Molekülorbital) führt (**Abbildung 1, B**). Ferner noch können diese Verbindungen als Reduktionsmittel fungieren.<sup>[6-7]</sup> Pionierarbeiten zur Aufklärung der genauen Struktur und Bindungssituation wurden von *Stock* und *Lipscomb* getätigt, wobei letzterer schließlich 1976 mit dem Nobelpreis der Chemie ausgezeichnet wurde.<sup>[8-10]</sup>

Höhere Borane neigen außerdem dazu, Clusterstrukturen auszubilden. Zur Einteilung solcher Polyeder lassen sich die nach dem Erfinder benannten *Wade*-Regeln heranziehen, die es ermöglichen, lediglich anhand der Summenformel die Molekülstruktur vorherzusagen.<sup>[11]</sup> Eine andere Möglichkeit der Stabilisierung von Boranverbindungen ist die Einbringung von  $\pi$ -donierenden Substituenten wie Amin- und Alkoxygruppen oder auch Fluorid, welche über einen positiven, mesomeren Effekt verfügen. Hierbei kommt es zum  $\pi$ -Überlapp der freien Elektronenpaare der Reste mit dem vakanten  $p_z$ -Orbital des Borzentrums, wodurch formal ein Elektronenoktett erreicht wird. Eine ebenfalls bedeutende Rolle der Valenzabsättigung des Elektronensextetts in Boranverbindungen spielt der Einsatz von Lewis-Basen. Durch die Koordination an das trigonale Borzentrum kommt es zu einer Änderung der Hybridisierung von  $sp^2$  zu  $sp^3$ , was ebenfalls eine Geometrieänderung hin zu einer tetraedrischen Symmetrie mit sich führt. Entscheidend für solche Wechselwirkungen sind die  $\sigma$ -Donorfähigkeit der Lewis-Base sowie die Lewis-Acidität des Borans. Das bereits beschriebene  $BH_3$  kann auf diese Weise in Form eines Lewis-Säure-Basenpaares isoliert werden, so finden beispielsweise der  $BH_3 \cdot SMe_2$ -Komplex sowie der  $BH_3 \cdot THF$ -Komplex in der

organischen Chemie als Reduktionsmittel und bei Hydroborierungsreaktionen ihren Einsatz.<sup>[12-14]</sup> Bekannte Vertreter solcher Lewis-Basen sind insbesondere Phosphane und *N*-heterocyclische Carbene (NHCs). Beide verfügen in Abhängigkeit ihrer Substitution über eine beträchtliche  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptorstärke und können zusätzlich durch sterische Abschirmung zur kinetischen Stabilisierung beitragen.<sup>[5-7]</sup>

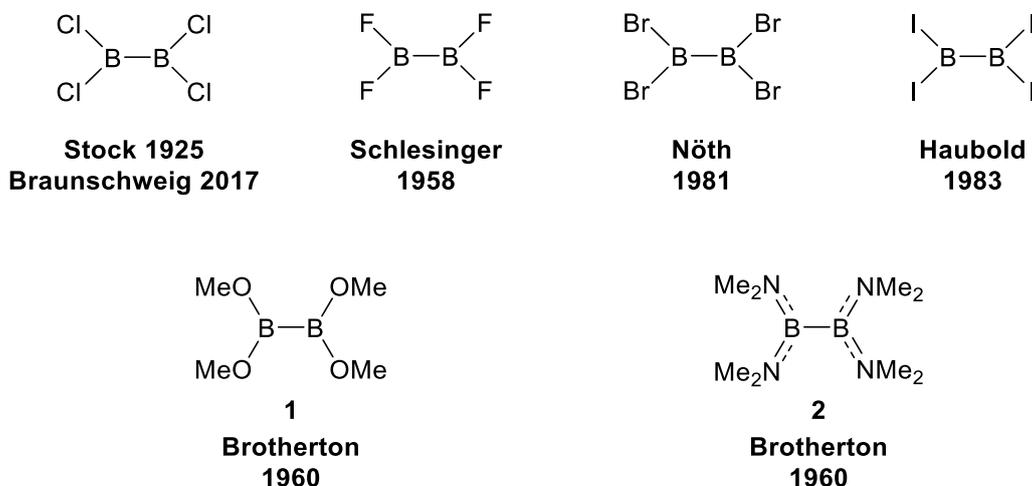
## 1.2 Diboran(4)-Verbindungen

Im Vergleich zu homoatomaren Einfach- und Mehrfachbindungen des Kohlenstoffs ist die Tendenz des Nachbarlements Bor, elektronenpräzise Verbindungen mit sich selbst einzugehen, wesentlich geringer, obschon die B–B-Bindungsdissoziationsenergie mit  $D_{0(\text{B-B})} = 293 \text{ kJ mol}^{-1}$  zwischen der von Kohlenstoff mit  $D_{0(\text{C-C})} = 345 \text{ kJ mol}^{-1}$  und der von Silicium mit  $D_{0(\text{Si-Si})} = 222 \text{ kJ mol}^{-1}$ , welche beide stabile Ketten ausbilden können, liegt.<sup>[15]</sup> Die Begründung findet sich in einer deutlich höheren Bindungsaffinität in heterodinuklearen Verbindungen mit Elementen wie beispielsweise Sauerstoff ( $D_{0(\text{B-O})} = 536 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), Stickstoff ( $D_{0(\text{B-N})} = 446 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) oder Kohlenstoff ( $D_{0(\text{B-C})} = 372 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), zu dessen Gunsten es zur Spaltung von B–B-Bindungen kommen kann.<sup>[16-17]</sup> Auch aus kinetischer Betrachtung bieten B–B-Bindungen bedingt durch die unbesetzten  $p_z$ -Orbitale einen günstigen Angriffspunkt für Nucleophile. Dies kann, wie bereits erwähnt, durch die Wahl geeigneter Substituenten mit freien Elektronenpaaren teilweise verhindert werden. Theoretische Untersuchungen verdeutlichen ebenfalls die Wichtigkeit der Kompensation des Elektronenmangels, da Boranverbindungen mit steigender Kettenlänge nicht-klassische Strukturen gegenüber einer  $sp^2$ -Hybridisierung favorisieren.<sup>[18]</sup> *Boldyrev* konnte zudem in theoretischen Studien zeigen, dass Borane ab einer Kettenlänge von vier Boratomen dreidimensionale Cluster ausbilden können, in denen es zur zusätzlichen  $\pi$ -Bindungsstabilisierung kommt.<sup>[19]</sup>

Es existieren jedoch auch, neben Derivaten mit nicht-klassischen Mehrzentrenbindungen wie in dem bereits beschriebenen  $\text{B}_2\text{H}_6$ -Molekül, Diboran(4)-Verbindungen, welche eine elektronenpräzise, klassische  $2c-2e^-$ -Bindung zwischen den Boratomen aufweisen (**Abbildung 2**). Die Stammverbindung  $\text{B}_2\text{H}_4$ , in der sich die beiden Boratome formal in der Oxidationsstufe +2 befinden, ist unter Standardlaborbedingungen nicht zugänglich. Die Existenz dieser Verbindung konnte allerdings mittels Photoionisationsmassenspektrometrie nachgewiesen werden.<sup>[20]</sup> Außerdem konnte gezeigt werden, dass die energetisch günstigste Struktur des  $\text{B}_2\text{H}_4$ -Moleküls eine  $C_{2v}$ -Symmetrie aufweist, in welcher zwei verbrückende Wasserstoffatome vorliegen.<sup>[21]</sup>

Die Darstellung einer Diboran(4)-Verbindung wurde erstmals 1925 von *Stock* durch Reduktion von flüssigem Bortrichlorid in einem Lichtbogenofen an einer Zinkelektrode realisiert. Dabei konnte Dibortetrachlorid, wenn auch durch die harschen Reaktionsbedingungen und der hohen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit nur in Spuren, nachgewiesen werden.<sup>[22]</sup> Eine gezielte Synthese von  $B_2Cl_4$  gelang *Schlesinger* 1949 durch den Einsatz von Quecksilberelektroden mittels elektrischer Glimmentladung.<sup>[23]</sup> Im gleichen Jahr präsentierte *Schumb* eine ähnliche Strategie zur Darstellung von Dibortetraiodid ( $B_2I_4$ ) durch Reduktion von  $BI_3$  mittels Hochfrequenzentladung.<sup>[24]</sup> Außerdem konnte *Timms* 1966 zeigen, dass auch Dibortetrafluorid zugänglich ist, in dem er  $BF_3$  bei 2000 °C über kristallines Bor leitete.<sup>[25]</sup>

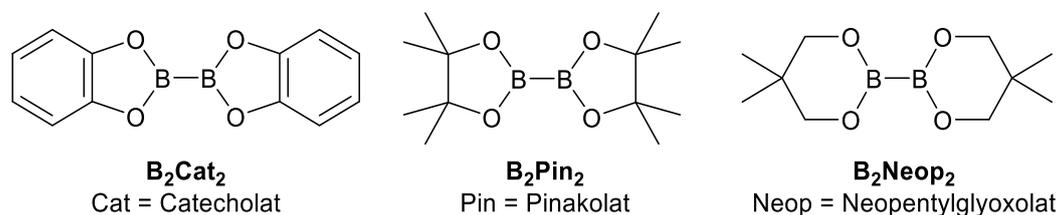
Trotz dieser Fortschritte handelt es sich bei den aufgezeigten Synthesestrategien stets um Hochenergiesynthesen, daher war es von großem Interesse, diese Verbindungsklasse auch auf klassischem, nasschemischem Wege zu synthetisieren. Erste Schritte der heutigen Diboran(4)-Chemie und der damit verbundenen Bor–Bor-Bindungsknüpfung lieferte bereits 1937 *Wiberg* und *Ruschmann*, in dem sie in einer *Wurtz-Fittig*-analogen Reaktion  $ClB(OMe)_2$  mit Natriumamalgam zu Tetramethoxydiboran(4) **1** reduzierten.<sup>[26-28]</sup> Einen weiteren Meilenstein der Synthese von Diboran(4)-Verbindungen gelang *Brotherton* 1960, als er in einer Hetero-Wurtz-Kupplung nasschemisch die Bis(dimethylamino)halogenborane  $XB(NMe_2)_2$  (X = Cl, Br) mit Natrium zu Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) **2** reduzierte.  $B_2(NMe_2)_4$  kann nicht nur in sehr großem Maßstab selektiv hergestellt werden, sondern ist zudem thermisch stabil und äußerst unempfindlich in Bezug auf Oxidation und Hydrolyse, was wiederum die Bedeutung  $\pi$ -donierender Substituenten auf die Stabilität von Boranen widerspiegelt.<sup>[29-30]</sup> Im selbigen Jahr konnte **2** zudem von *Brotherton* genutzt werden, um durch saure Alkohololyse selektiv  $B_2(OMe)_4$  (**1**) darzustellen.<sup>[31]</sup>



**Abbildung 2:** Zeitliche Einordnung und Abbildung einiger wichtiger Diboran(4)-Verbindungen.

Basierend auf diesen Arbeiten gelang es in den darauffolgenden Jahren ebenfalls, die Tetrahalogendiboran(4)-Verbindungen auf nasschemischem Wege darzustellen. So beschrieb 1958 *Schlesinger* die Synthese von Dibortetrachlorid ( $B_2Cl_4$ ) aus Dibortetrafluorid ( $B_2Fl_4$ ) und Antimontrifluorid.<sup>[32]</sup> *Nöth* gelang 1981 die Darstellung von Dibortetrbromid ( $B_2Br_4$ ) durch Umsetzung von Bortribromid ( $BBr_3$ ) und Tetramethoxydiboran(4)  $B_2(OMe)_4$  (**1**) und zwei Jahre später konnte *Haubold* Dibortetraiodid ( $B_2I_4$ ) durch Halogenligandenaustausch aus Bortriiodid ( $BI_3$ ) und  $B_2Cl_4$  synthetisieren.<sup>[33-34]</sup> Es dauerte jedoch bis ins Jahr 2017, als es schließlich durch Arbeiten von *Braunschweig* gelang,  $B_2Br_4$  in einer Halogenaustauschreaktion mit  $GaCl_3$  zu  $B_2Cl_4$  umzusetzen, wodurch alle Tetrahalogendiborane(4) auch nasschemisch synthetisierbar waren.<sup>[35]</sup>

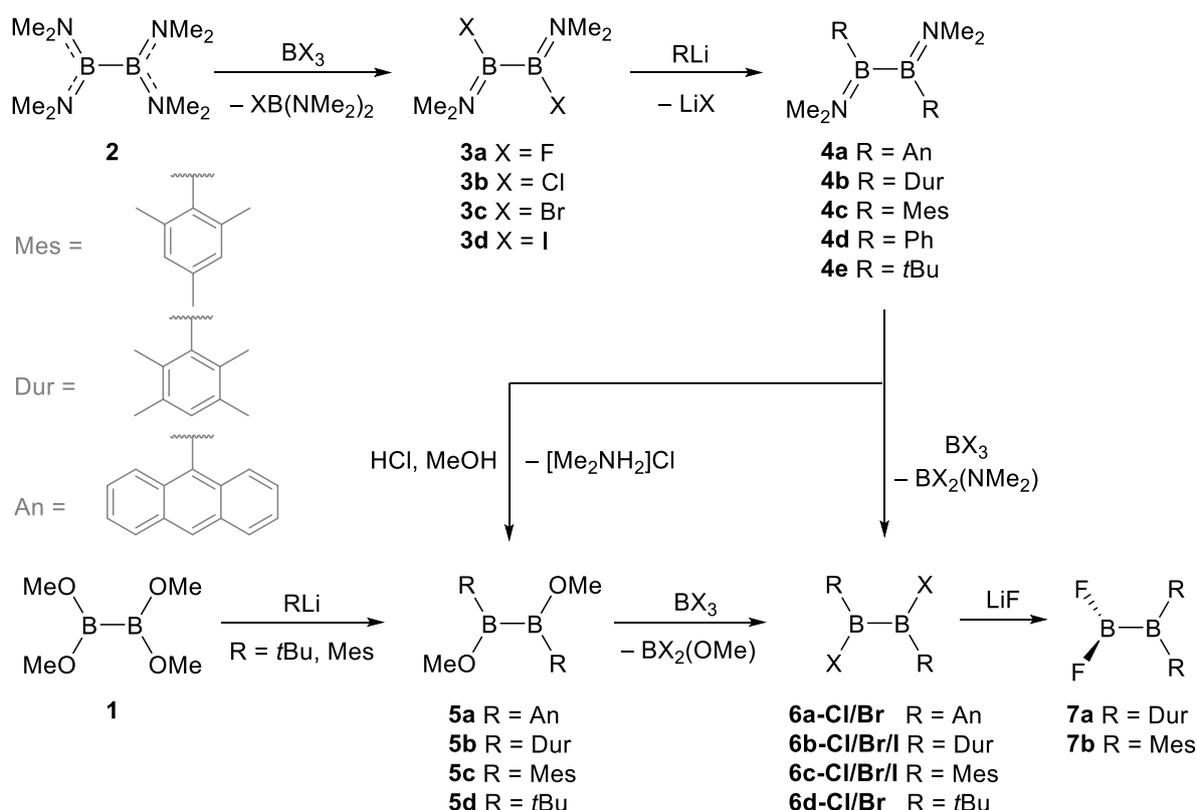
Der Syntheseschritt der sauren Alkoholyse von **2** war von enormer Bedeutung, da hierdurch zahlreiche Diboran(4)-Derivate dargestellt werden konnten, welche wichtige Substrate in Borylierungsreaktionen sind.<sup>[36]</sup> Prominente Vertreter sind vor allem  $B_2Cat_2$  (Cat = Catechol),  $B_2Pin_2$  (Pin = Pinakolat) und  $B_2Neop_2$  (Neop = Neopentylglyoxolat), welche in der organischen Chemie ideale Substrate für Kupplungsreaktionen sind (**Abbildung 3**).<sup>[37-41]</sup> So fanden sie schließlich ihren Einsatz als Borylierungsreagenzien in der Übergangsmetall-katalysierten CC-Kreuzkupplungsreaktion von *Suzuki* und *Miyaura*, welche 2010 mit dem Nobelpreis der Chemie gewürdigt wurden.<sup>[42-45]</sup>



**Abbildung 3:** Strukturformeln einiger wichtiger Diboran(4)-Vertreter in der organischen Chemie.

Die Vielfalt der Möglichkeiten zur Funktionalisierung von  $B_2(NMe_2)_4$  zeigt sich ebenfalls in der Darstellung von 1,2-Di(halogen)-1,2-di(organyl)diboranen(4) (**Schema 1**). So konnte *Nöth* bereits 1964 zeigen, dass die Umsetzung von **2** mit Trihalogenboranen  $BX_3$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) zu einer Substitution zweier Aminogruppen führt und sich auf diese Weise die 1,2-Bis-(dimethylamino)-1,2-di(halogen)diborane(4) **3a-d** darstellen lassen.<sup>[46-47]</sup> Diese können mit Lithiumorganylen (Organyl = Dur (= Duryl = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl), Mes (= Mesityl = 2,4,6-Trimethylphenyl), An (= Anthryl), Ph (= Phenyl), *t*Bu (= *tert*Butyl)) in einer Salzeliminierungsreaktion zu den entsprechenden 1,2-Bis-(dimethylamino)-1,2-di(organyl)diboranen(4) **4a-e** umgesetzt werden, welche, abgesehen von dem Phenyl-substituierten Derivat **4d**, durch das Zusammenspiel von elektronischer Absättigung der Aminfunktionen sowie sterischem Anspruch der Substituenten besonders stabil sind und in gewissem Rahmen ohne *inert*-Atmosphäre gehandhabt werden können. Weitergehend

besteht die Möglichkeit, die Verbindungen **4a-e** mittels saurer Alkoholyse zu den 1,2-Di(methoxy)-1,2-di(organyl)diboranen(**4**) **5a-d** zu konvertieren, wobei diese nun auf Grund der herabgesetzten  $\pi$ -Donorfähigkeit der Methoxyfunktionalität nicht mehr an Luft verwendbar sind. Die Verbindungen **5c/d** können außerdem durch die Reaktion von  $B_2(OMe)_4$  mit den entsprechenden Lithiumorganylen erhalten werden. Bringt man diese nun mit Trihalogenboranen zur Reaktion, werden die Methoxygruppen durch die eingesetzten Halogene ersetzt und es lassen sich die 1,2-Di(halogen)-1,2-di(organyl)diborane(**4**) **6a-d** darstellen.<sup>[48-54]</sup> Diese lassen sich zum Teil auch durch direkte Umsetzung von den Aminsubstituierten Diboranen **4a-e** mit Trihalogenboranen darstellen, der Zwischenschritt über die Methoxyverbindungen **5a-d** geht jedoch mit einer deutlich höheren Selektivität einher. Im Falle von **6b/c** konnte außerdem gezeigt werden, dass es durch den Einsatz eines Überschusses an LiF zu einem Halogenaustausch kommt, welcher interessanterweise mit einer Umlagerung einhergeht. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen 1,2-Di(halogen)-1,2-di(organyl)diboranen(**4**), welche eine  $C_{2h}$ -Symmetrie aufweisen, sitzen hier beide Fluoratome am selben Boratom, wodurch in den so entstehenden 1,1'-Difluor-2,2'-diaryldiboranen(**4**) **7a/b**  $C_{2v}$ -Symmetrie generiert wird.<sup>[55-56]</sup>



**Schema 1:** Darstellung von 1,2-Di(halogen)-1,2-di(organyl)diboranen(**4**).

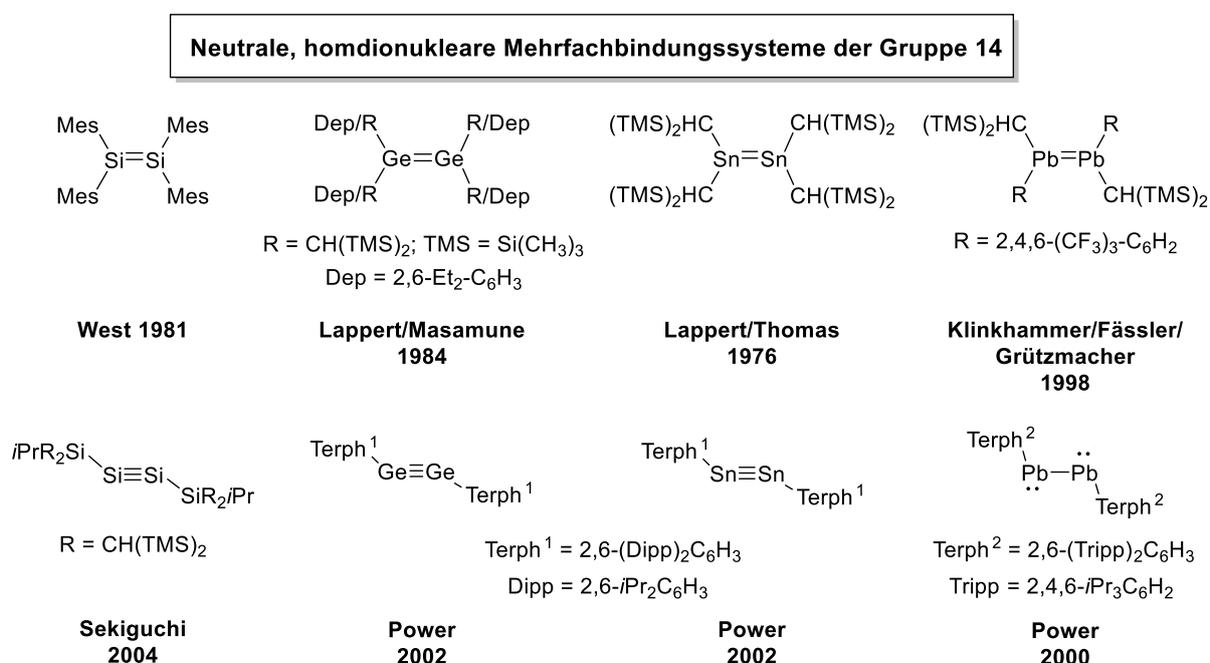
### 1.3 Homodinukleare Element–Element-Mehrfachbindungssysteme

Die Fähigkeit stabile, homodinukleare Verbindungen mit Mehrfachbindungscharakter auszubilden, ist in der Chemie nur wenigen Elementen, insbesondere den leichtesten Homologen der 14. – 16. Gruppe des PSE, vorbehalten. Das wohl prominenteste Beispiel hierfür stellt das Distickstoffmolekül dar, welches mit 78 Vol.-% den Hauptbestandteil unserer Atemluft ausmacht. Das unter Standardbedingungen reaktionsträge Gas besitzt eine außerordentlich starke Dreifachbindung mit einer Bindungsdissoziationsenergie von  $945 \text{ kJ mol}^{-1}$  und wird daher in der synthetischen Chemie häufig als Schutzgas verwendet.<sup>[1]</sup> Ein weiteres allgegenwärtiges Gas, was für das Leben auf der Erde essenziell ist, ist das Disauerstoffmolekül. Die Sauerstoffatome weisen dabei eine Bindungsdissoziationsenergie von  $498 \text{ kJ mol}^{-1}$  sowie einen Bindungsabstand von  $1.21 \text{ \AA}$  auf und sind somit durch eine Doppelbindung zu beschreiben, wenngleich das Molekül einen elektronischen Triplett-Grundzustand aufweist.<sup>[57]</sup> Die wohl größte Vielfalt an homonuklearen Mehrfachbindungssystemen sind dem Kohlenstoff zuzuschreiben, welche von enormer Bedeutung für die moderne, organische Synthesechemie sind. Veranschaulicht wird dies in der Verwendung von Molekülen mit C=C-Doppel (= Alkene) und C≡C-Dreifachbindung (= Alkine) insbesondere als Grundbausteine für Polymere und Kunststoffe.<sup>[58-60]</sup> Auch das natürliche Vorkommen insbesondere der Familie der Alkene in Pflanzen und Lebewesen scheint schier keine Grenzen zu kennen.<sup>[59-60]</sup>

Geht man jedoch zu den höheren Homologen über, so nimmt die Fähigkeit thermodynamisch stabile Mehrfachbindungen auszubilden, drastisch ab. Grund hierfür ist besonders die Zunahme der Kovalenzradien der Elemente und damit verbunden, eine höhere Diffusität der Orbitale. Zudem vergrößert sich die energetische Separierung der s und p-Orbitale, was zu einer verminderten Neigung zur Hybridisierung führt. Die Bindungsstärke solcher Element–Element-Systeme wird geschwächt und einige Vertreter tendieren zur Monomerisierung oder Oligomerisierung.<sup>[1, 61-62]</sup> Um homodinukleare Mehrfachbindungen dieser Art dennoch zugänglich zu machen, ist es erforderlich, sie durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Substituenten oder Lewis-Basen kinetisch zu stabilisieren. So konnte *West* 1981 das erste Disilen durch photolytische Reaktionsbedingungen in Form des  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$  darstellen.<sup>[63-64]</sup> Drei Jahre später gelang es sowohl *Lappert* als auch *Masamune* die ersten Verbindungen mit Ge=Ge-Doppelbindungen zu synthetisieren.<sup>[65-66]</sup> Auch die Homologen der 5. und 6. Periode konnten durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Substituenten, insbesondere TMS-Gruppen (Trimethylsilyl-), realisiert werden. So wurde das erste Distannen bereits 1976 von *Lappert* und *Thomas* beschrieben.<sup>[67]</sup> Die ersten erfolgreichen Synthesen der Plumbene gehen auf Arbeiten von *Klinkhammer*, *Fässler* und *Grützmacher* aus dem Jahr 1998 zurück, welche

somit die Gruppe der neutralen, homonuklearen Verbindungen mit Doppelbindungscharakter der Tetrele komplettierten (**Abbildung 4, oben**).<sup>[68]</sup> Anhand der Festkörperstrukturen der aufgezeigten Verbindungen wird auch der beschriebene Hybridisierungsdefekt verdeutlicht. Während Alkene nahezu ausschließlich eine planare Konformation annehmen, wird mit steigender Periode die Ausbildung einer *trans*-bent-Struktur bevorzugt.<sup>[61-62]</sup>

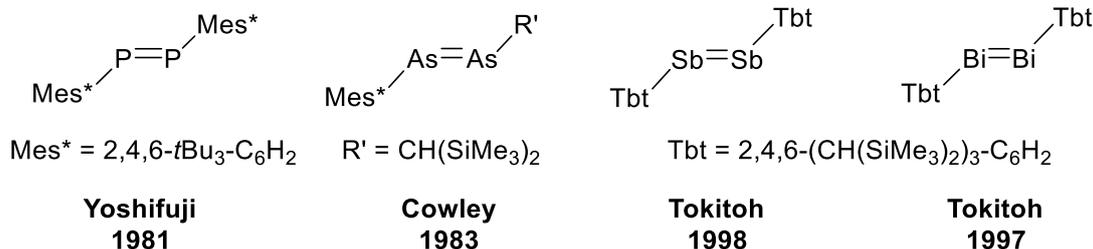
Einen weiteren entscheidenden Schritt in der Realisierung von Gruppe 14 E–E-Mehrfachbindungssystemen gelang durch Arbeiten von *Power* in den Jahren 2000 – 2002, in denen gezeigt werden konnte, dass sogar Verbindungen mit Dreifachbindungscharakter zugänglich sind. Hierbei konnten durch den Einsatz der sterisch enorm anspruchsvollen Terphenylliganden die ersten Digermine, Distannine und Diplumbine isoliert werden.<sup>[69-71]</sup> Abgeschlossen wurde die Verbindungsklasse schließlich durch die Darstellung des ersten Disilins 2004 von *Sekiguchi* (**Abbildung 4, unten**).<sup>[72]</sup>



**Abbildung 4:** Übersicht neutraler, homodinuklearer Mehrfachbindungssysteme der höheren Homologen der 14. Hauptgruppe.

Die beschriebenen, synthetischen Erfolge von neutralen, homodinuklearen Mehrfachbindungssystemen waren jedoch nicht nur den Elementen der Gruppe 14 vorbehalten. Es war ebenfalls möglich, die höheren Homologen der Gruppe 15 in Form eines Diphosphens, Diarsens, Distilbens und Dibismuthens zu charakterisieren (**Abbildung 5**).<sup>[73-76]</sup>

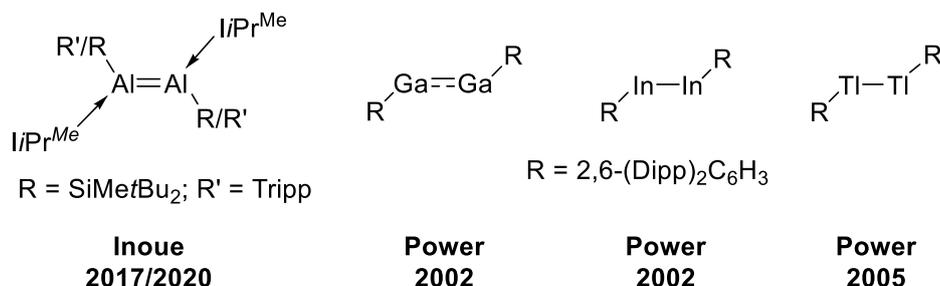
**Neutrale, homodinukleare Mehrfachbindungssysteme der Gruppe 15**



**Abbildung 5:** Übersicht neutraler, homodinuklearer Mehrfachbindungssysteme der 15. Hauptgruppe.

Zusätzlich gelang es, durch weiterführende Forschungen von *Power* aus den Jahren 2002 – 2005, erstmals auch Mehrfachbindungen der höheren Homologen der Gruppe 13 zu synthetisieren. Hierbei wurden die entsprechenden Metallhalogenide in einer Salzeliminierungsreaktion mit einem sterisch sehr anspruchsvollen Lithiumorganyl umgesetzt und reduktiv miteinander gekuppelt, wobei ein Digallen, Diinden beziehungsweise Dithalen dargestellt werden konnte.<sup>[77-79]</sup> Als schwieriger gestaltete sich dagegen die Synthese der ersten Aluminiumanaloga. Diese wurden erstmals 2017 und 2020 von *Inoue* verwirklicht, wobei das Zusammenspiel aus sterisch anspruchsvollen Substituenten und dem Einsatz von NHCs für die notwendige Stabilität sorgten (**Abbildung 6**).<sup>[80-81]</sup>

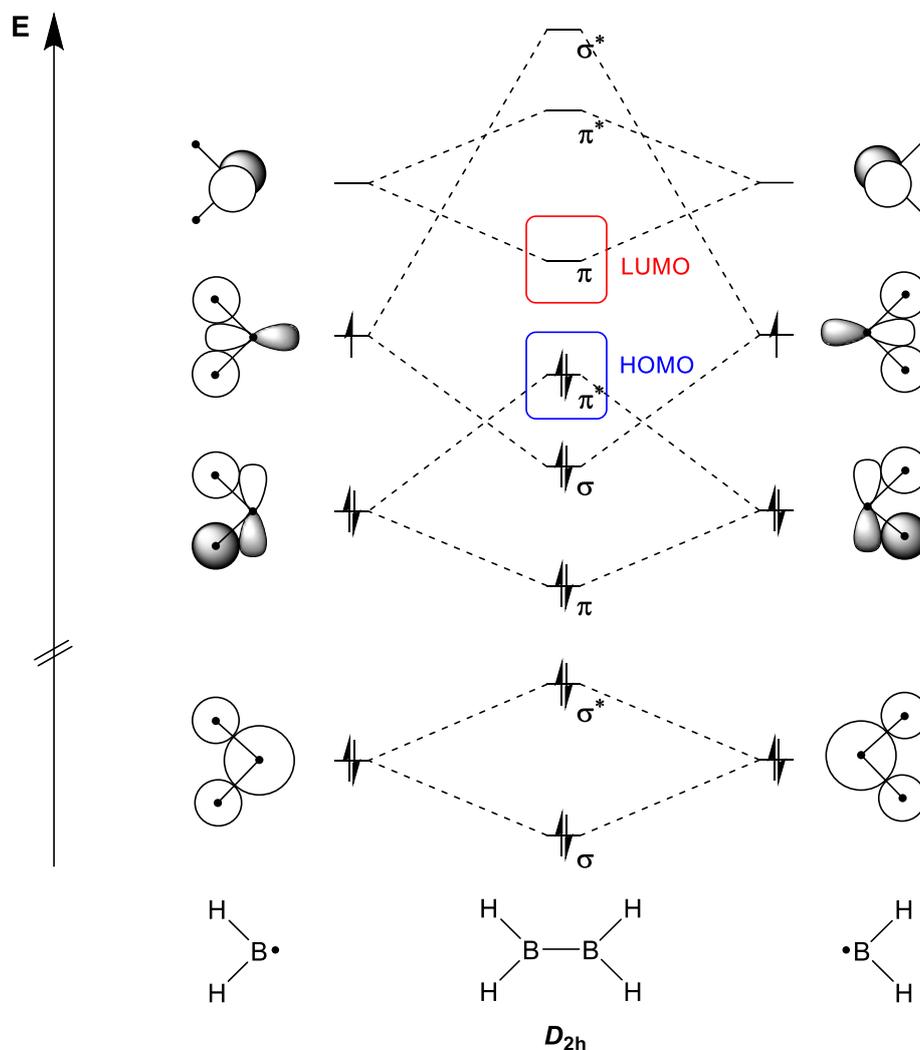
**Neutrale, homodinukleare Mehrfachbindungssysteme der Gruppe 13**



**Abbildung 6:** Übersicht neutraler, homodinuklearer Mehrfachbindungssysteme der höheren Homologen der 13. Hauptgruppe.

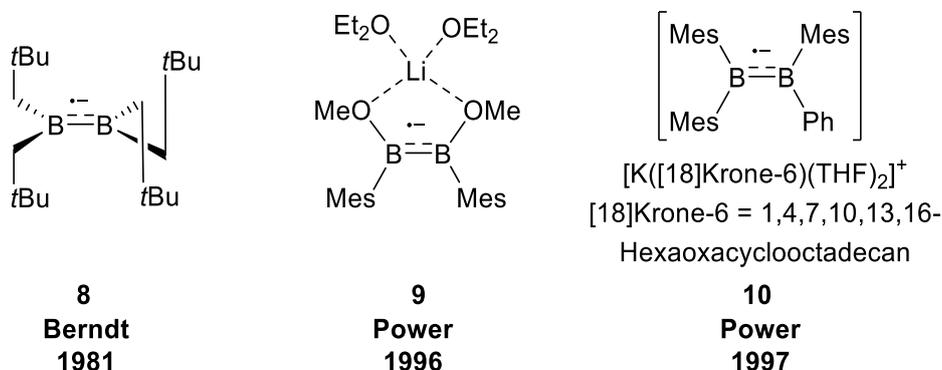
### 1.4 Geladene Diboran(4)-Verbindungen mit Mehrfachbindungscharakter

Um die Möglichkeit zur Darstellung von homodiatomaren Borverbindungen mit Mehrfachbindungscharakter zu verstehen, eignet sich ein Blick in das MO-Diagramm einer  $E_2R_4$  Spezies mit  $D_{2h}$ -Symmetrie (**Abbildung 7**). Hieraus wird ersichtlich, dass das HOMO (= *highest occupied molecular orbital*) eines Diborans(4), welches über 10 Valenzelektronen verfügt, ein antibindendes  $\pi^*$ -Orbital darstellt (blau). Das LUMO (= *lowest unoccupied molecular orbital*) hingegen, welches der Linearkombination der beiden vakanten p-Orbitale der Boratome entspricht, hat bindenden  $\pi$ -Charakter (rot). Wäre dieses Orbital populiert, würde sich daher die Bindungsordnung erhöhen und entspräche der elektronischen Situation des thermodynamisch stabilen Ethens, welches insgesamt über 12 zur Bindung beitragenden Elektronen verfügt. Dies legt daher nahe, dass die Darstellung von Dibor-Spezies mit Mehrfachbindungscharakter eng mit der Reduktionschemie einhergeht.<sup>[16, 82-83]</sup>



**Abbildung 7:** Qualitative Darstellung eines MOs einer  $E_2R_4$ -Spezies mit  $D_{2h}$ -Symmetrie.

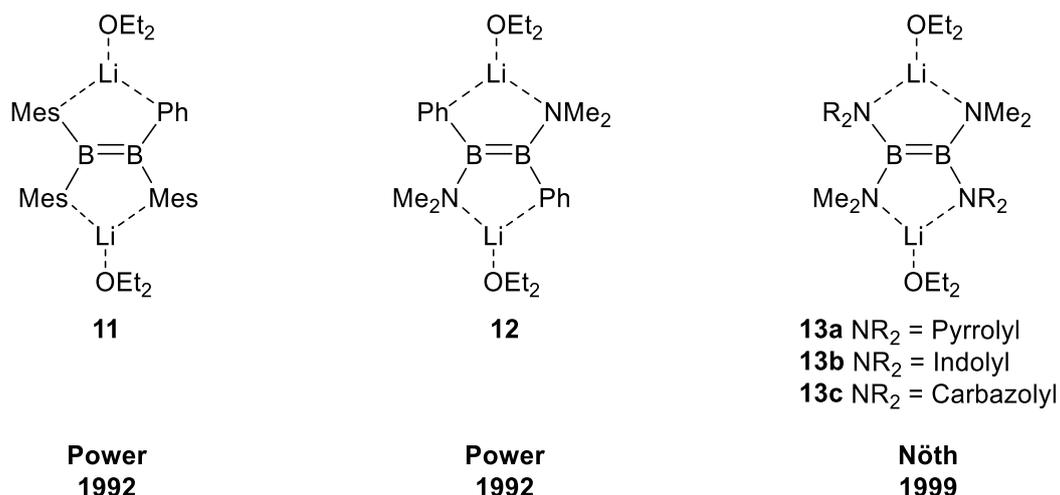
Mit diesem Konzept konnte 1981 *Berndt* erstmals eine Diborverbindung mit erhöhter Bindungsordnung in Form des bei Raumtemperatur stabilen, Radikalanions **8** darstellen und mittels ESR-Spektroskopie charakterisieren (**Abbildung 8, links**). Bei der Reaktion findet dabei ein *single-electron-transfer* (SET), also eine ein-Elektronenreduktion statt.<sup>[84]</sup>



**Abbildung 8:** Übersicht der ersten Diboranylradikalanionen mit einer formalen B–B-Bindungsordnung von 1.5.

Den ersten strukturellen Nachweis solcher Verbindungstypen und somit auch die Möglichkeit, Aussagen über Bindungslängen zu treffen, wurde jedoch erst Jahre später mit den per Röntgenstrukturanalyse bestimmten Festkörperstrukturen der Radikalanionen **9** und **10** durch *Power* erbracht (**Abbildung 8, mittig, rechts**). Die Synthese erfolgte dabei durch die Reduktion der entsprechenden Diboran(4)-Verbindungen mittels elementarem Lithium oder Kaliumgraphit (KC<sub>8</sub>). Wie zuvor postuliert, konnte dabei eine Bindungsverkürzung von 1.724(9) Å und 1.706(12) Å der entsprechenden Startmaterialien auf 1.636(7) Å (**9**) und 1.649(11) Å (**10**) ermittelt und somit eine Erhöhung der Bindungsordnung auf 1.5 bestätigt werden.<sup>[85-86]</sup>

Der gleichen Forschergruppe gelang es 1992 zudem, die ersten dianionischen Diborene **11** und **12** durch Reduktion mit einem Überschuss an Lithium zu isolieren und zu charakterisieren (**Abbildung 9, links, mittig**). Die B–B-Bindungsabstände verkürzten sich dabei jedoch nicht so drastisch wie zunächst in Hinblick auf die isolobalen Alkene erwartet, sondern lediglich von 1.706(12) Å auf 1.636(11) Å (**11**) beziehungsweise 1.714(4) Å auf 1.631(9) Å (**12**). Dies lässt sich zum einen aus der sterischen Repulsion der eingesetzten Arylsubstituenten, zum anderen durch die Coulomb-Abstoßung der negativen Ladungen erklären.<sup>[87-88]</sup>



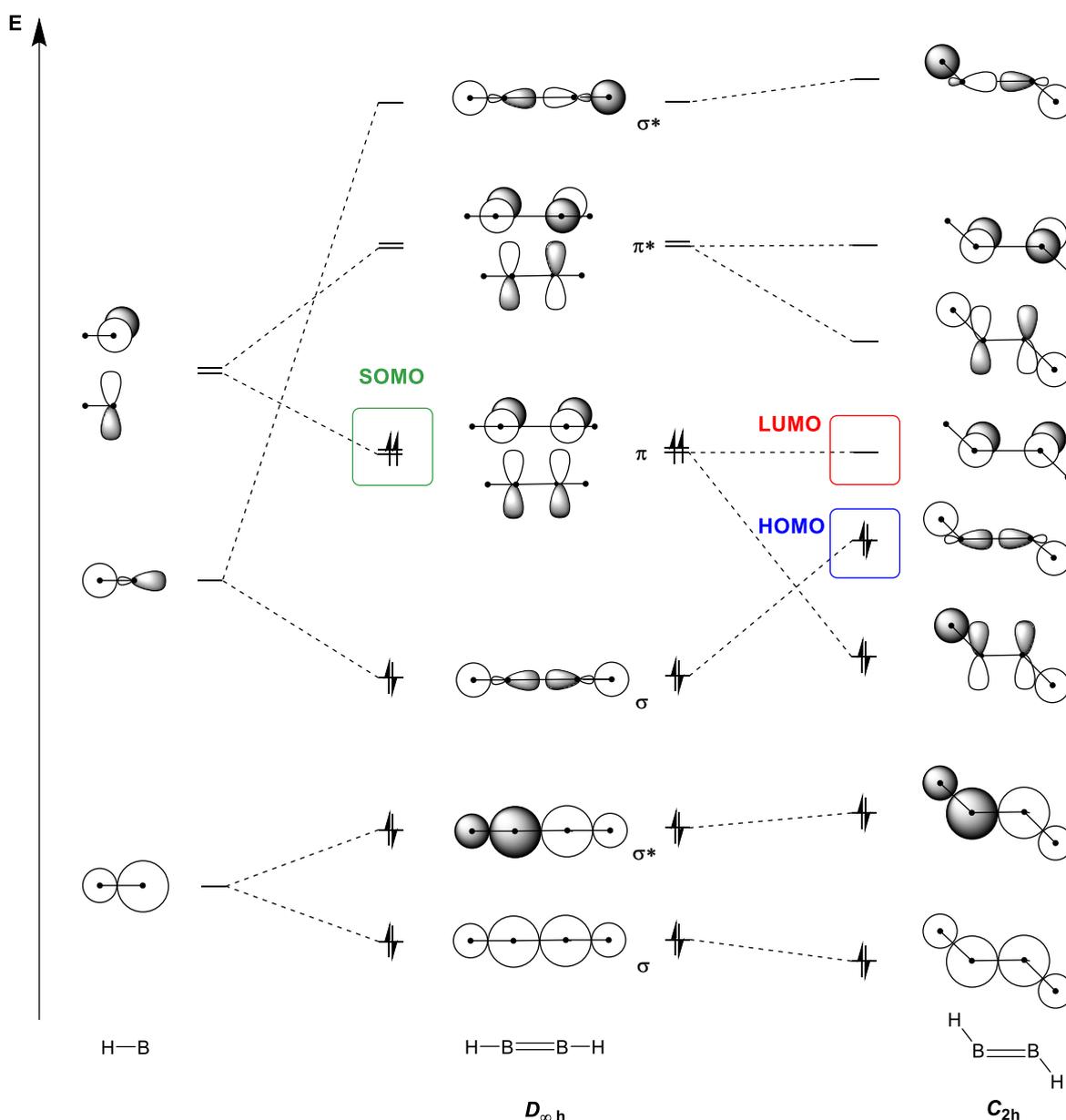
**Abbildung 9:** Übersicht dianionischer Diborenverbindungen mit formaler B–B-Bindungsordnung von 2.

Weitere Beispiele dieser Verbindungsklasse mit einer formalen B–B-Bindungsordnung von 2 konnte *Nöth* wenige Jahre später in Form der Pyrrolyl-, Indolyl- und Carbazolyl-substituierten Diborendianionen **13a-c** präsentieren (**Abbildung 9, rechts**). Auch in diesen Verbindungen wird eine erhöhte  $\pi$ -Wechselwirkung der jeweiligen Boratome deutlich, was sich verglichen mit den von *Power* vorgestellten Vertretern in leicht kürzeren B=B-Bindungslängen von 1.590(10) Å (**13a**), 1.581 Å (**13b**) und 1.568 Å (**13c**) widerspiegelt.<sup>[89]</sup>

## 1.5 Neutrale Bor–Bor-Mehrfachbindungssysteme

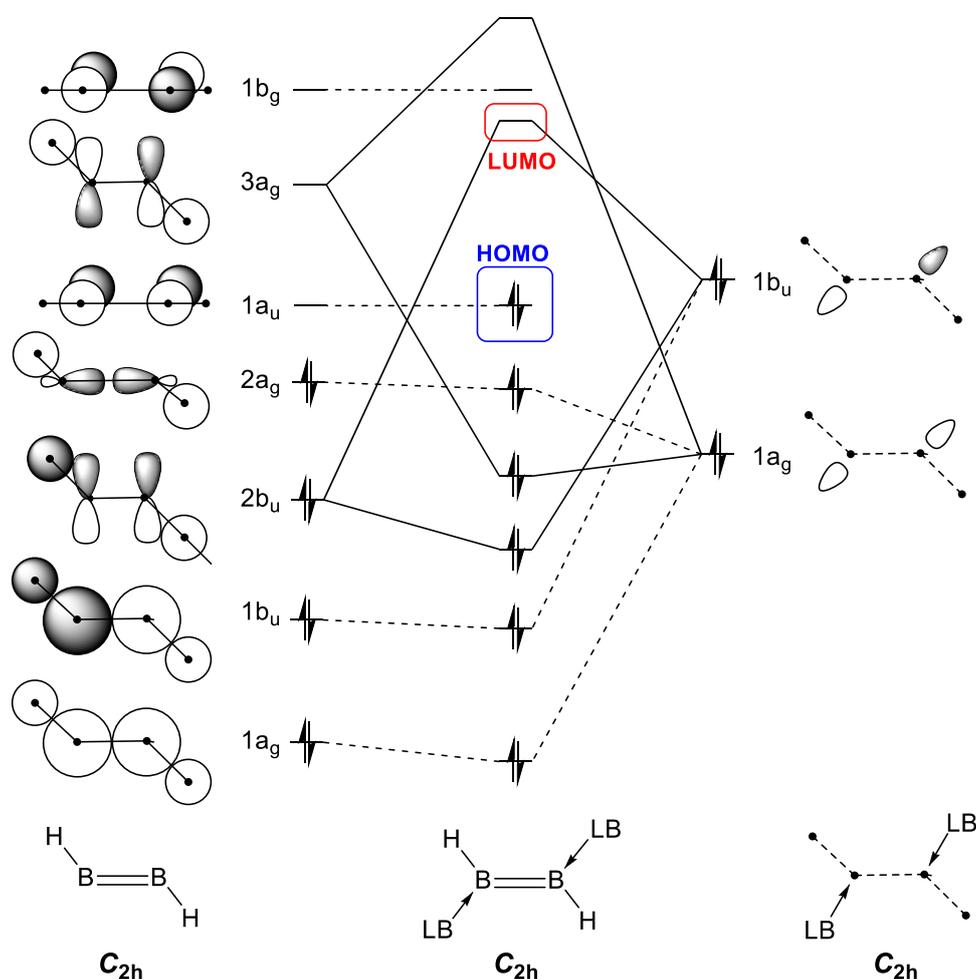
Neben den Untersuchungen von geladenen Bor–Bor-Mehrfachbindungssystemen bestand auch ein großes Interesse an der Darstellung von neutralen Diborenen. Erste Forschungsergebnisse sind auf *Schleyer* zurückzuführen, der bereits 1975 theoretische Studien zum Stammdiboren, dem B<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Molekül durchgeführt hat. Er berechnete dabei eine lineare  $D_{\infty h}$ -Symmetrie sowie einen Triplett-Grundzustand, welches somit dem Acetylen-Dikation isoelektronisch und isoster wäre.<sup>[90]</sup> Es benötigte jedoch weitere 20 Jahre, bis schließlich *Knight* den Beweis für dessen Existenz erbrachte, indem das Stammdiboren in einer Edelgasmatrix bei 4 K mittels ESR-Spektroskopie analysiert wurde, wobei sich der berechnete, biradikalische Charakter bestätigte.<sup>[91]</sup> Weitere Bekräftigung des Triplett-Grundzustandes konnte *Fischer* 2018 erbringen, in dem B<sub>2</sub>H<sub>2</sub> aus B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> mittels Fluorradikalen generiert werden konnte und dieses mittels Photoionisationsspektroskopie analysiert wurde.<sup>[92]</sup>

Die elektronischen Gegebenheiten lassen sich hierfür anhand eines MO-Schemas (Molekülorbitalschemas) einer  $E_2H_2$ -Spezies erklären (**Abbildung 10, mittig**). Mit den acht zur Verfügung stehenden Valenzelektronen eines  $B_2H_2$ -Fragments gefüllt, resultiert eine Entartung der SOMOs (= *single occupied molecular orbital*) aus den je senkrecht zueinanderstehenden p-Orbitalen der Boratome, was eine extrem reaktive, biradikalische Spezies zur Folge hat (**grün**). Geht man von der linearen Struktur mit  $D_{\infty h}$ -Symmetrie über zur gewinkelten *trans*-Konformation, so ergibt sich eine Symmetrierniedrigung hin zu  $C_{2h}$ , einhergehend mit der Aufhebung der Entartung der SOMOs (**Abbildung 10, rechts**).<sup>[16, 82-83]</sup> Das so generierte *trans*- $B_2H_2$ -Fragment verfügt demnach über einen wesentlich stabileren Singulett-Grundzustand.



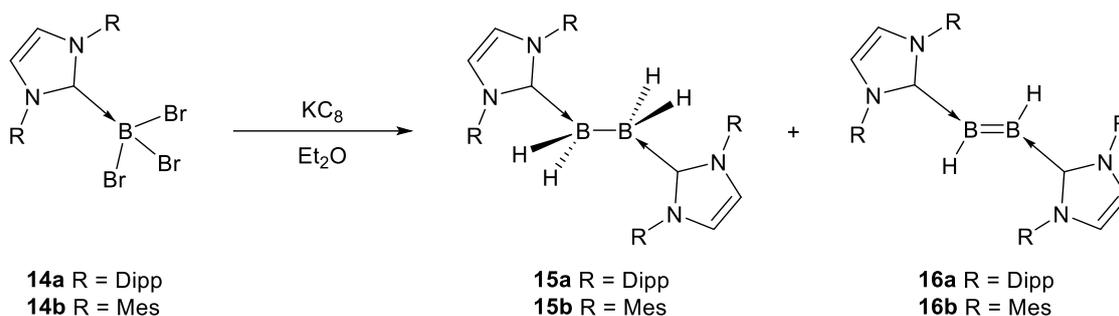
**Abbildung 10:** Qualitatives Molekülorbitalschema einer  $E_2H_2$ -Spezies mit  $D_{\infty h}$ - (mittig) und  $C_{2h}$ -Symmetrie (rechts).

Diese Konformationsänderung könnte unter anderem durch die Einführung von sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten induziert werden. Eine weitere Möglichkeit ist das Einbringen von Lewis-Basen, welche durch ihre elektronischen Gegebenheiten und ihr Substitutionsmuster das Diborenfragment sowohl kinetisch wie elektronisch stabilisieren können (**Abbildung 11**). Hierbei ermöglicht die Linearkombination der gleichphasigen  $1a_g$  und gegenphasigen  $1b_u$  Orbitale der Lewis-Base eine teilweise energetische Absenkung der entsprechenden  $B_2H_2$ -MOs mit gleicher Symmetrie. Das entstehende  $B_2H_2(LB)_2$  ist somit isoelektronisch und isoster zu Alkenen, wenngleich durch die starke  $\sigma$ -Donation der Lewis-Base das HOMO energetisch relativ hoch liegt, woraus eine höhere Reaktivität resultiert.<sup>[83, 93-94]</sup>



**Abbildung 11:** Wechselwirkung der MOs des  $B_2H_2$ -Fragments mit den Orbitalen der Lewis-Base.

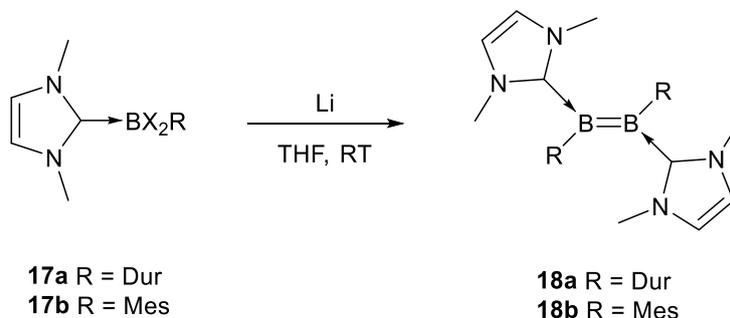
Die Möglichkeit stabile, neutrale Diborene herzustellen, bedarf daher den Einsatz von Lewis-Basen, die starke  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften aufweisen. Zusätzlich trägt ein möglichst hoher sterischer Anspruch der Lewis-Base sowie der Substituenten ebenfalls zur kinetischen Stabilität bei. Als besonders geeignete Kandidaten erwiesen sich dabei NHCs, wie *Robinson* 2007 durch die erfolgreiche Synthese der ersten neutralen Diborenverbindung **16a** demonstrieren konnte (**Schema 2**).<sup>[95]</sup>



**Schema 2:** Synthese der ersten neutralen, NHC-stabilisierten Diborene.

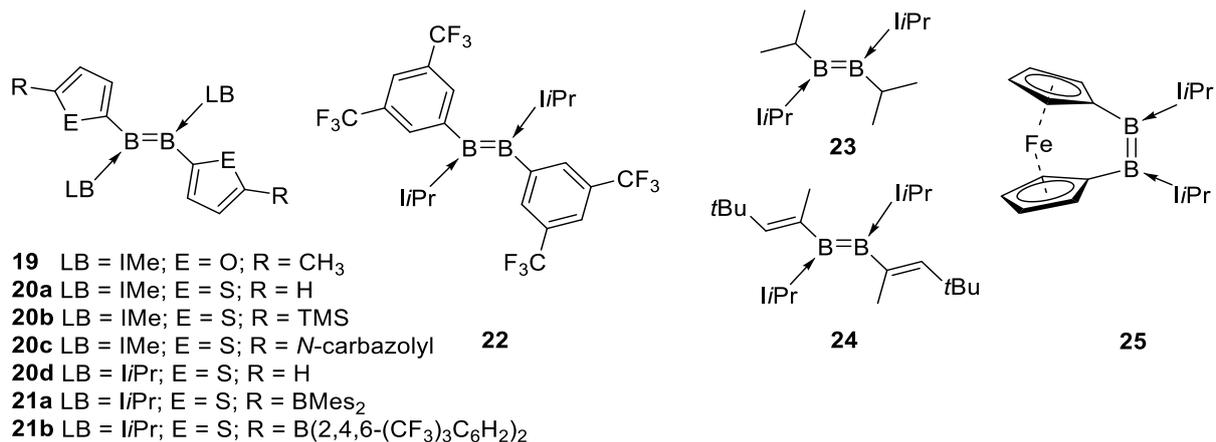
Hierbei wurde das IDipp-stabilisierte Tribromboran (IDipp = 1,3-Bis(2,6-di*i*sopropylphenyl)imidazol-2-yliden) **14a** mit dem Reduktionsmittel Kaliumgraphit ( $KC_8$ ) in Diethylether reaktiv zu dem doppelt NHC-stabilisierten Diboren **16a** gekuppelt, wobei die Ausbeute mit 12% eher gering ausfiel. Da der B–B-Bindungsknüpfung ein radikalischer Mechanismus zugrunde liegt, konnte jedoch nicht nur das NHC-stabilisierte Diboren, sondern auch das zweifach Basen-stabilisierte Diboran **15a** isoliert werden. Die Produktverbindungen trugen jeweils Wasserstoff- und keine Bromreste, da während des Reduktionsprozesses wohl sehr reaktive Radikal-Zwischenstufen entstehen, die in der Lage sind, Wasserstoffatome aus dem Lösungsmittel zu abstrahieren. Die breite  $^{11}B$ -NMR-Resonanz von **16a** mit  $\delta(^{11}B) = 25.3$  ppm sowie ein leicht verkürzter B=B-Bindungsabstand von 1.560(18) Å verglichen mit den erwähnten, dianionischen Verbindungen **11-13** (B–B: 1.568 – 1.590 Å) bekräftigen hierbei die Ausbildung einer B=B-Doppelbindung.<sup>[95]</sup> Die Bindungslänge ist zudem vergleichbar mit dem von *Schleyer* berechneten Bindungsabstand des CO-stabilisierten Diborens  $OC(H)B=B(H)CO$  mit 1.590 Å.<sup>[96]</sup> Die gleiche Gruppe stellte ein Jahr später ebenfalls das Diboren **16b**, welches von dem sterisch weniger anspruchsvollen IMes (= 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden) stabilisiert wird, mit einer leicht erhöhten Ausbeute von 16%, auf analoge Weise her.<sup>[97]</sup> Bemerkenswert hierbei war jedoch, dass **16b** im Festkörper drei verschiedene Konformere aufweist – planar, verdreht und *trans*-bent – wohingegen **16a** lediglich die durch die Isolobalität zu dem Ethenmolekül erwartete, planare Konformation zeigt. Während die B=B-Bindungsabstände der planaren (1.602(5) Å) und verdrehten Struktur (1.582(4) Å) in einem ähnlichen Bereich wie **16a** lagen, ist dieser in der *trans*-bent-Struktur (1.679(9) Å) etwas länger. Diese Polymorphie wurde von den Autoren aus einer Kombination aus Packungseffekten im Kristall, Polarität des verwendeten Lösungsmittels während der Kristallisation, intramolekularer sterischer Repulsion der NHC-Liganden sowie einem geringeren sterischem Anspruch und somit höherer Flexibilität des IMes gegenüber IDipp begründet.<sup>[97]</sup>

Einen optimierten Zugang zu NHC-stabilisierten Diborenen konnte 2012 die Arbeitsgruppe um *Braunschweig* etablieren, wobei hier die Lewis-Basen-stabilisierten Aryl(dihalogen)borane **17a/b** mittels elementarem Lithium reduktiv miteinander gekuppelt wurden (**Schema 3**).<sup>[98]</sup>



**Schema 3:** Selektive Synthese der NHC-stabilisierten Diborene **18a** und **18b**.

Die hohe Selektivität dieser Synthesestrategie, welche sich in Ausbeuten von 85% (**18a**) beziehungsweise 94% (**18b**) widerspiegelt, beruht dabei auf einer Kombination mehrerer entscheidender Faktoren. Zum einen beschleunigt der Einsatz des sterisch weniger anspruchsvollen IMe (= 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden) die Rekombination der Borfragmente und vermindert folglich die Konkurrenzreaktion der radikalischen Wasserstoffabstraktion. Zusätzlich begünstigen die eingesetzten Arylsubstituenten eine Herabsetzung der Reaktivität der intermediär gebildeten Borylradikale, indem ein gewisser Teil der zusätzlichen Ladung auf deren  $\pi$ -System delokalisiert werden kann.<sup>[99]</sup> Die Bindungsabstände der Boratome mit 1.590(5) Å (**18a**) und 1.593(5) Å (**18b**) sowie die chemischen Verschiebungen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei 24.7 ppm (**18a**) beziehungsweise 24.1 ppm (**18b**) der beiden roten Diborene sind dabei mit dem zuvor vorgestellten Vertreter **16a** von *Robinson* vergleichbar (B–B: 1.560(18) Å;  $\delta(^{11}\text{B}) = 25.3$  ppm). Basierend auf dieser optimierten Syntheseroute war es in den darauffolgenden Jahren möglich, eine Vielzahl verschieden substituierter, NHC-stabilsierter Diborene darzustellen. Hierbei bewiesen sich insbesondere IMe und das sterisch anspruchsvollere IPr (= 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden) als stabilisierende Lewis-Basen sowie Lithium und  $\text{KC}_8$  als geeignete Reduktionsmittel (**Abbildung 12**).

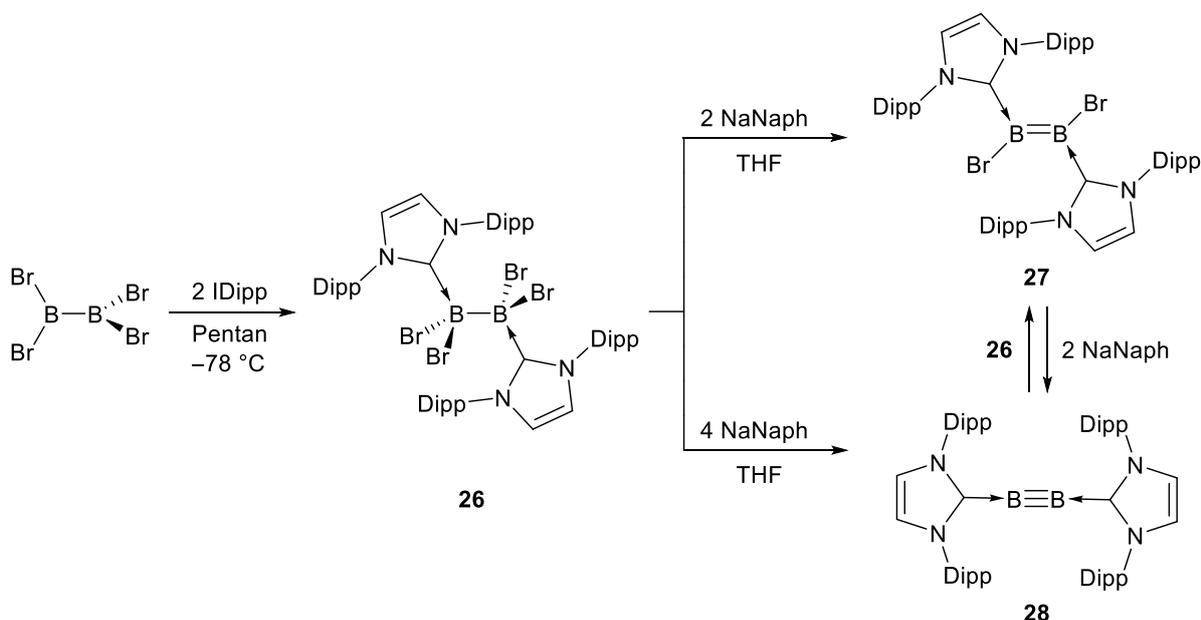


**Abbildung 12:** Strukturformeln ausgewählter NHC-stabilisierter Diboreneverbindungen.

So konnten neben rein kohlenstoffbasierten Arylsubstituenten ebenfalls Heteroaromaten wie Furanyl- (**19**) und Thienylderivate (**20**) eingeführt werden.<sup>[100-101]</sup> Interessanterweise richten sich die Furanyl- und Thienylringe in **19** und **20c/d** coplanar zur der B=B-Ebene aus und ermöglichen somit eine Delokalisation des  $\pi$ -Systems auf die Heteroarylsysteme, wohingegen sich die Duryl- beziehungsweise Mesitylsubstituenten in **18a/b** orthogonal anordnen, um vermutlich die sterische Abstoßung der *ortho*-Methylsubstituenten zu minimieren. Durch Variation der eingesetzten NHCs wurde ebenfalls gezeigt, dass diese zwar eher einen geringeren Einfluss auf die Geometrie, aber einen großen Einfluss auf die elektronischen Gegebenheiten von Thienyl-substituierten Diborenen haben.<sup>[101]</sup> Durch das Einbringen stark  $\pi$ -Elektronen akzeptierender Thiophensubstituenten konnten außerdem die Diborene **21a** und **21b** dargestellt werden, welche durch ihre  $\pi$ -Akzeptor-Donor-Akzeptorstruktur Chromophore bilden und über besondere, optoelektronische Eigenschaften verfügen.<sup>[102]</sup> Im Zuge der Diborenenforschung gelang es auch Verbindung **22** darzustellen, welche über den elektronenarmen Arylsubstituenten 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl verfügt. Hierbei konnte durch geschickte Reaktionsführung ein intermediär gebildetes Boriranderivat isoliert werden, was einen wichtigen Einblick in den Reaktionsmechanismus für die reduktive Kupplung von Diborenen ermöglichte.<sup>[103]</sup>

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Darstellung von Diborenen nicht nur auf Aryl- beziehungsweise Heteroarylgruppen beschränkt ist, sondern sich auch auf Alkyl- (**23**) und sogar Vinylsubstituenten (**24**) ausweiten ließ.<sup>[104-105]</sup> Eine Besonderheit stellt außerdem das Diborene **25** dar, welches ein verbrücktes Ferrocenrückgrat beinhaltet und damit in einer *cis*-Konfiguration vorliegt.<sup>[106]</sup> Auf Grund der Spannung dieses Dibora[2]ferrocenophans stehen die Cyclopentadienylliganden in einem relativ steilen Kippwinkel von 16.1° zueinander. Die aufgezeigten Diborene verfügen allesamt über echte B=B-Doppelbindungen, was sich in B=B-Bindungslängen von 1.577(4) Å – 1.618(6) Å verdeutlicht. Auch die gemessenen <sup>11</sup>B-NMR-Signale befinden sich mit 18.7 ppm – 29.1 ppm in einem ähnlichen Bereich.

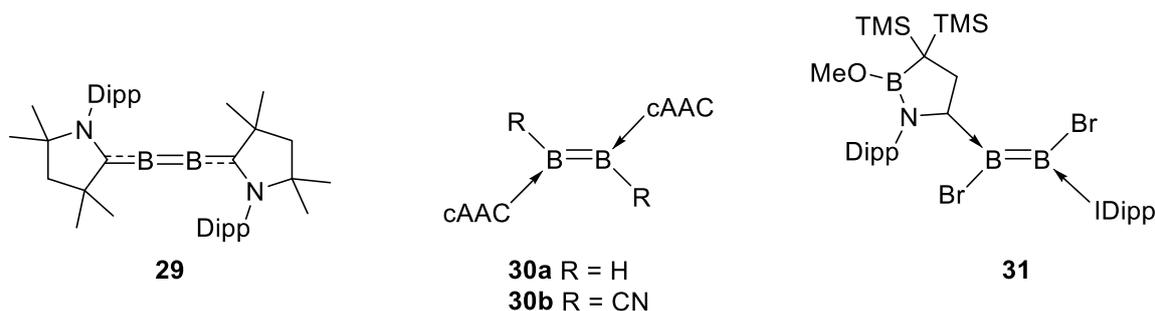
Ein alternatives Synthesekonzept zur Darstellung von homodinuklearen Mehrfachbindungssystemen des Bors wurde ebenfalls von *Braunschweig* 2012 entwickelt. Hierbei wurde das Problem der radikalischen Wasserstoffabstraktion während des Reduktionsvorgangs umgangen, indem als Startmaterial eine Diboran(4)-Verbindung gewählt wurde und somit die Bor–Bor-Bindung bereits geknüpft war. Eingesetzt wurde dabei das hochreaktive Tetrabromdiboran(4), welches zunächst bei tiefen Temperaturen mit dem sterisch anspruchsvollen IDipp zum zweifach NHC-stabilisierten Diboran-Addukt **26** umgesetzt wurde (**Schema 4**). In einer anschließenden Reduktion mit zwei Äquivalenten Natriumnaphtalid (NaNaph = Na[C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>]) konnte schließlich das Dihalogendiboren **27** synthetisiert werden.<sup>[107]</sup> Im Zuge dieser Arbeiten konnte dabei unter Verwendung von vier Äquivalenten des homogenen Reduktionsmittels NaNaph zusätzlich das erste, unter Standardlaborbedingungen stabile Diborin **28** dargestellt und charakterisiert werden, was zuvor nur durch spezielle Laserverfahren in einer Argonmatrix möglich war.<sup>[108]</sup> Außerdem können das Diboren und Diborin ineinander überführt werden, indem entweder **28** und **26** in einer Komproportionierungsreaktion zu **27** reagieren, oder **27** nochmals mit NaNaph zu **28** reduziert wird.



**Schema 4:** Synthese des Halogen-substituierten Diborens **27** sowie des ersten Diborins **28**.

Die gemessene <sup>11</sup>B-NMR Resonanz des Diborins **28** ( $\delta = 39.0$  ppm) ist dabei im Vergleich zu **27** ( $\delta = 20.0$  ppm) und den zuvor vorgestellten Diborenen zu deutlich niedrigerem Feld verschoben. Auch der B≡B-Bindungsabstand ist mit 1.449(3) Å deutlich kürzer als in dem Diboren **27** (1.546(6) Å) und bestätigt theoretische Vorhersagen einer Dreifachbindung.<sup>[94, 109]</sup> In den letzten Jahren konnte das Feld der Halogen-substituierten Diborene um eine große Anzahl erweitert und der Einfluss der eingesetzten Lewis-Base und des Halogens auf die chemischen und elektronischen Eigenschaften untersucht werden.<sup>[110]</sup>

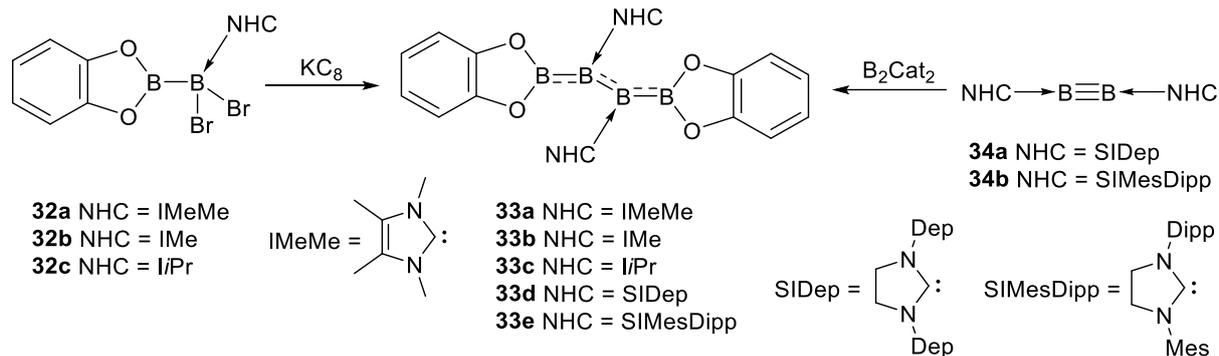
Eine weitere, interessante Möglichkeit der Darstellung von Diborenen eröffnete die Synthese des Diboracumulens **29**, welches in einer vergleichbaren Reaktion zu **28** durch Reduktion eines zweifach cyclischen Alkylaminocarben- (cAAC) stabilisierten Tetrabromdiborans(4) mit NaNaph synthetisiert wurde (**Abbildung 13, links**). Im Vergleich zu NHCs verfügen cAACs über eine stärkere  $\sigma$ -Donor- und insbesondere  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit, was sich in einer Delokalisation der Elektronendichte über die lineare C–B–B–C-Einheit in **29** und infolgedessen auch in einem verlängerten B=B-Bindungsabstand (1.489(2) Å) und einer erheblich zu tieferem Feld verschobene  $^{11}\text{B}$ -NMR Resonanz ( $\delta = 80.0$  ppm) verdeutlicht.<sup>[111]</sup>



**Abbildung 13:** Strukturformeln weiterer Lewis-Basen-stabilisierter B–B-Mehrfachbindungssysteme.

Dieses Diboracumulen **29** konnte durch Reaktion mit elementarem Wasserstoff oder *tert*-Butylnitril und anschließender Thermolyse zu den cAAC-stabilisierten Diborenen **30a** und **30b** umgesetzt werden (**Abbildung 13, mitte**).<sup>[112-113]</sup> Des Weiteren gelang 2017 der Arbeitsgruppe um *Kinjo* erstmals ein unsymmetrisches Diboren **31** darzustellen (**Abbildung 13, rechts**). Hierbei wurde zunächst ein Azaborolderivat mit  $\text{B}_2\text{Br}_4$  umgesetzt, wobei sich durch eine intramolekulare 1,2-Wasserstoffmigration zunächst ein einfaches Addukt bildet. Dieses wurde mit einem weiteren Äquivalent *IDipp* und anschließender Reduktion schließlich zu dem unsymmetrisch substituierten Diboren **31** umgesetzt.<sup>[114]</sup>

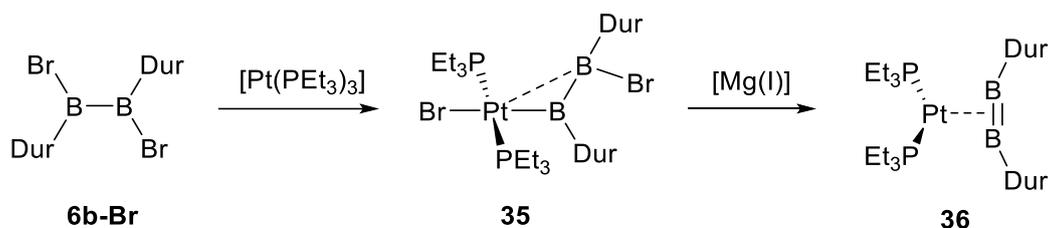
Neben den bereits beschriebenen Diborenen, welche alle über eine zweikernige, zentrale B=B-Einheit verfügen, gelang es der Gruppe um *Braunschweig* auch Diborene darzustellen, welche über eine  $\pi$ -konjugierte, zentrale  $\text{B}_4$ -Einheit verfügen (**Schema 5**). Als Ausgangsmaterialien dienten dabei die unsymmetrischen  $\text{sp}^2$ - $\text{sp}^3$ -Diboran-Addukte **32**, welche anschließend mit  $\text{KC}_8$  zu den entsprechenden Diboryldiborenen **33a-c** umgesetzt wurden. Die zwei  $\pi$ -Elektronen der B=B-Doppelbindung sind dabei über die gesamte  $\text{B}_4$ -Einheit delokalisiert, was sich anhand der etwas verlängerten, zentralen B–B-Bindungen sowie verkürzten B–B-Bindungsabständen hin zu den äußeren B–B-Bindungen verdeutlicht.<sup>[115]</sup>



**Schema 5:** Darstellung der Diboryl-Diboreneverbindungen **33a-e**.

Die analogen Systeme **33d/e** konnten zudem durch die Umsetzung der gesättigten NHC-stabilisierten Diborene **34** mit  $B_2Cat_2$  realisiert werden.<sup>[116]</sup>

Ein alternatives Konzept zur Herstellung von nicht-Lewis-Basen-stabilisierten Diboreneverbindungen konnte der Arbeitskreis *Braunschweig* 2013 mit der Synthese des Diborens **36** in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls aufzeigen (**Schema 6**).<sup>[52]</sup>



**Schema 6:** Synthese des basenfreien, Platinkomplex-stabilisierten Diborens **36**.

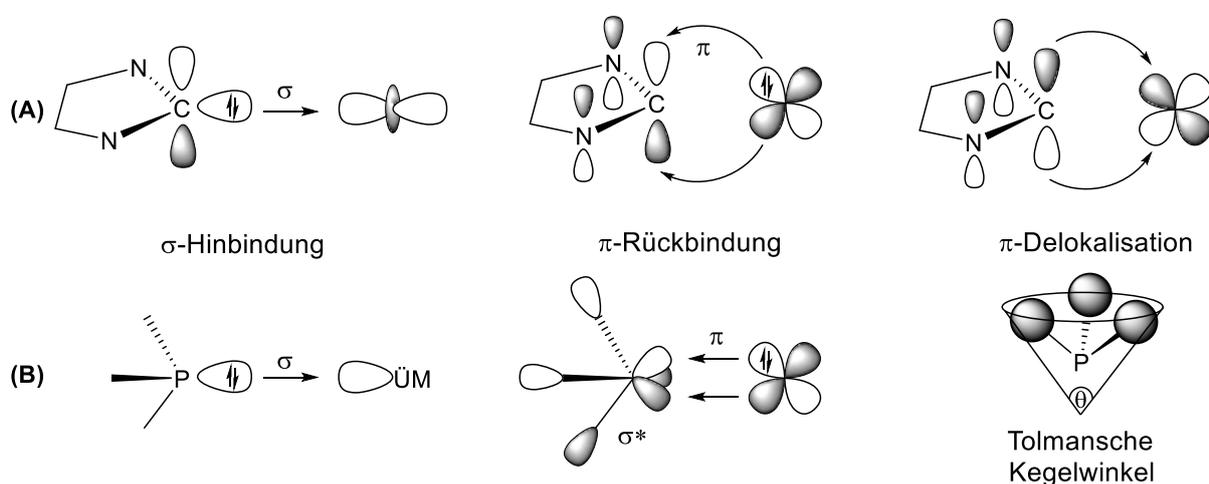
Hierzu wurde zunächst  $B_2Br_2Dur_2$  mit  $[Pt(PEt_3)_3]$  umgesetzt, wobei es zur oxidativen Addition einer B–Br-Bindung an das Metallzentrum kommt. Die anschließende Reduktion des entstandenen Platinborylkomplex **35** mittels einer  $Mg(I)$ -Spezies lieferte schließlich das basenfreie Diborene **36**. Analog der Wechselwirkung von Alkenen und Metallen lässt sich die Bindungssituation zunächst durch eine  $\sigma$ -Hinbindung der Diboreneinheit an das Metallzentrum beschreiben. Die  $\pi$ -Rückbindung jedoch erfolgt aus einem bindenden d-Orbital des elektronreichen Platinatoms in die bindenden SOMOs des Diborenelements. Die dadurch einhergehende Erhöhung der Bindungsordnung zwischen den Boratomen spiegelt sich in dem relativ kurzen Bor–Bor-Bindungsabstand von 1.510(14) Å wider. Die gemessene, chemische Verschiebung von **36** im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum von 129.9 ppm ist ähnlich der von Borylenkomplexen.<sup>[52]</sup>

## 1.6 Phosphan-stabilisierte Diborene

Das Konzept der bereits verknüpften B–B-Bindung vor dem Reduktionsschritt ermöglichte zudem die Verwendung schwächer koordinierender Lewis-Basen wie Phosphane und eröffnete die Tür für eine Vielzahl weiterer Diborene, auf welche im Folgenden näher eingegangen wird.

Wie bereits beschrieben, ist der wohl entscheidendste Faktor bei der Realisierung von Bor–Bor-Mehrfachbindungssystem der Einsatz von Lewis-Basen, die durch eine starke  $\sigma$ -Donorfähigkeit und der Flexibilität des sterischen Anspruchs solche Art von Verbindungen elektronisch wie kinetisch stabilisieren. Neben den NHCs lag daher der Fokus nahe, auch Phosphanliganden hierfür in Betracht zu ziehen. Ihre elektronischen Gegebenheiten sind vergleichbar mit denen von NHCs und sie bieten durch ihre Vielzahl an Substitutionsmöglichkeiten der organischen Reste ein breites Spektrum an diversen Einsatzgebieten.<sup>[117-121]</sup> Daher sind sie bereits insbesondere als Liganden in der Übergangsmetallchemie fest etabliert, wie sich unter anderem in dem Einsatz im *Grubbs-I*-Katalysator widerspiegelt.<sup>[122]</sup>

Zur Veranschaulichung der Wechselwirkung von NHCs und Phosphanen mit Übergangsmetallen kann das *Dewar-Chatt-Duncanson-Modell* herangezogen werden (**Abbildung 14**).<sup>[123-125]</sup>



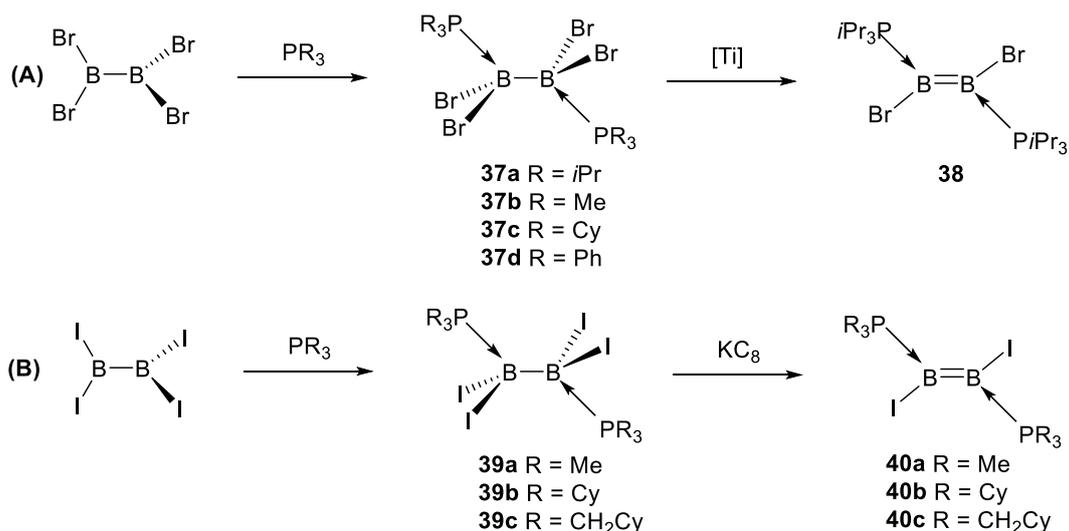
**Abbildung 14:** Elektronische Wechselwirkungen eines Metalls gegenüber einem NHC (A) und einem Phosphan (B) sowie schematische Darstellung des *Tolmanschen Kegelwinkels*.

Die Bindungssituation resultiert demnach aus einer  $\sigma$ -Hinbindung des Carbens beziehungsweise Phosphans in ein freies  $d_z$ -Orbitals des Metalls sowie einer  $\pi$ -Rückbindung eines besetzten  $d$ -Metallorbitals mit  $\pi$ -Symmetrie in ein unbesetztes Orbital der Lewis-Base. Letztere Wechselwirkung verdeutlicht dabei auch den maßgeblichen Unterschied von NHCs gegenüber Phosphanen. Während bei Carbenen die Rückbindung des Metalls in ein

bindendes  $\pi$ -Orbital erfolgt, wird bei Phosphanen hingegen die Elektronendichte von einem  $\sigma^*$ -Orbital aufgenommen, da diese über kein bindendes Grenzorbital mit  $\pi$ -Symmetrie verfügen. Die  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit von Phosphanen kann zwar durch Verwendung elektronegativer Substituenten erhöht werden, da hierdurch die energetische Lage des  $\sigma^*$ -Orbitals abgesenkt wird, dennoch fällt dieser Bindungsbeitrag schwächer als bei NHCs aus. Einen weiteren, wenn auch kleineren energetischen Vorteil einer NHC-Metallbindung folgt aus einer zusätzlichen Delokalisation von Elektronendichte aus dem  $\pi$ -System des NHCs in ein freies  $d_{\pi}$ -Orbital des Metalls.<sup>[126-127]</sup>

Die Stärke dieses synergistischen Zusammenspiels aus  $\sigma$ -Hin- und  $\pi$ -Rückbindung in Phosphanen lassen sich in den sogenannten, experimentell bestimmbaren *Tolman Electronic Parameter* (TEP) vereinigen. Hierbei wird die C–O-Bindungsstärke eines zu einer Lewis-Base *trans*-ständigen Carbonylliganden an einem Übergangsmetall mittels Infrarotspektroskopie gemessen. Ein weiterer bedeutender Faktor für das Reaktionsvermögen von Phosphanen ist der *Tolmansche Kegelwinkel*, welcher den Raumbedarf eines Phosphanliganden in Annäherung eines zylindrischen Kegels beschreibt (**Abbildung 14**). Aus Kombination dieser beiden Gegebenheiten lässt sich das Reaktionsvermögen von Phosphanliganden relativ präzise voraussagen.<sup>[127]</sup>

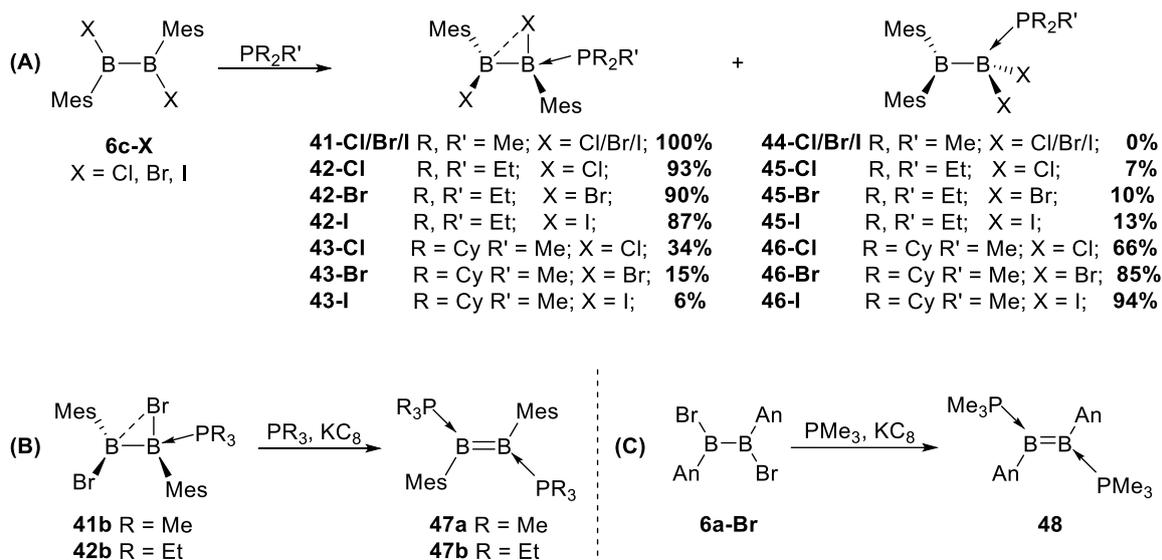
Wenn sich auch NHCs und Phosphane in ihren elektronischen Gegebenheiten ähneln, sind Phosphane grundsätzlich schwächere  $\sigma$ -Donoren wie NHCs, wobei gerade dieser Beitrag entscheidend für die Stabilisierung von Diborenverbindungen ist. Daher war es zunächst nicht möglich, die Diborensynthese ausgehend von einfachen Boran-Addukten durch reduktive Kupplung auf Phosphane zu übertragen. Es stellte sich dabei heraus, dass es entscheidend ist, dass die Bor–Bor-Bindung bereits geknüpft sein muss. Erste Arbeiten beschäftigten sich daher in Anlehnung an die Synthese des Brom-substituierten Diborens **27** mit der Umsetzung von  $B_2Br_4$  und diversen Monophosphanen, welche im Anschluss reduziert werden sollten (**Schema 7, A**). Hierbei zeigte sich, dass zunächst zwar die erwarteten zweifachen Diboran-Addukte **37a-d** synthetisch zugänglich waren, eine anschließende Reduktion jedoch nur im Falle von **37a** mittels eines speziellen Titankomplexes erfolgreich verlief und das semistabile Diboren **38** lieferte, welches per Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte.<sup>[128-129]</sup>



**Schema 7:** Synthese von Halogen-substituierten, Phosphan-stabilisierten Diborenen.

Ein selektiver Zugang zu Phosphan-stabilisierten Dihalogendiborenen gelang durch Verwendung von  $\text{B}_2\text{I}_4$ . Hierbei wurden in analoger Reaktion zunächst die zweifachen Diboran-Addukte **39a-c** erhalten, welche im Anschluss mit  $\text{KC}_8$  zu den entsprechenden Diborenen **40a-c** reduziert wurden (**Schema 7, B**). Die gemessenen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale dieser gelben Diborene wiesen dabei im Vergleich zu **38** ( $\delta = 18.0$  ppm) ungewöhnlich zu hohem Feld verschobene, chemische Verschiebungen zwischen 5 – 6 ppm auf.<sup>[130]</sup> Dieser Befund ist größtenteils auf den relativistischen Effekt des Iodatoms zurückzuführen.<sup>[131-132]</sup> Zusätzlich resultiert auf Grund der geringeren Elektronegativität des Iods sowie der schwachen  $\pi$ -Rückbindung der eingesetzten Phosphane eine hohe Elektronendichte und folglich eine erhöhte Abschirmung an den Borzentren.

Neben den gerade beschriebenen Phosphan-stabilisierten Dihalogendiborenen konnte die Arbeitsgruppe um *Braunschweig* auch eine Reihe Aryl-substituierter Diborene, welche durch verschiedene Phosphane stabilisiert werden, darstellen. Hierbei zeigte sich, dass das Strukturmotiv der zunächst benötigten Addukte stark abhängig von der Natur des eingesetzten Phosphans und Halogenatoms ist.<sup>[133-135]</sup> Dies konnte unter anderem anhand der Umsetzungen der 1,2-Halogen-1,2-dimesityldiborane(4) **6c-X** (X = Cl, Br, I) mit den Trialkylphosphanen  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PEt}_3$  sowie  $\text{PCy}_2\text{Me}$  veranschaulicht werden, wobei zwei unterschiedliche Konstitutionsisomere entstehen. Einerseits bilden sich die Halogen-verbrückten einfachen Addukte **41-43** und andererseits die Umlagerungsprodukte **44-46**, welche durch eine Phosphan-induzierte 1,2-Wanderung des Mesitylrestes und des Halogenatoms entstehen, was in Analogie zur organischen Chemie auch als „anorganische Wagner-Meerwein-Umlagerung“ bezeichnet werden kann (**Schema 8, A**).<sup>[134, 136-139]</sup>



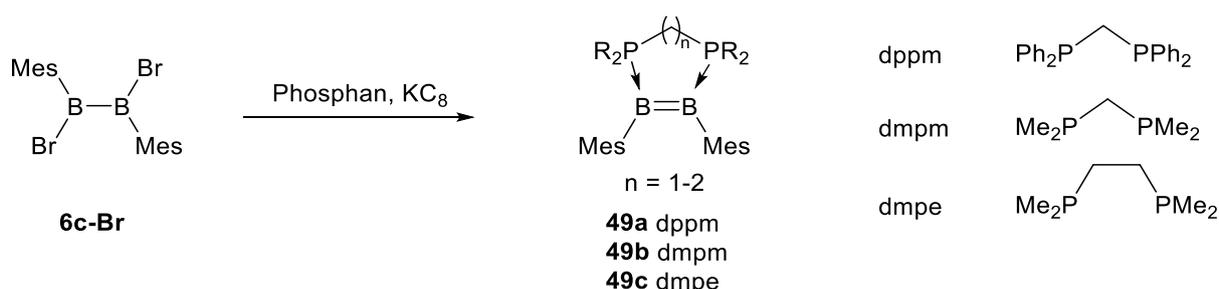
**Schema 8:** Umsetzung von 1,2-Halogen-1,2-dimesityldiboranen **6c-X** ( $X = Cl, Br, I$ ) mit diversen Trialkylphosphanen zu den Halogen-verbrückten einfachen Addukten **41-43**, sowie zu den Umlagerungsprodukten **44-46** (A); Reduktion der verbrückten Addukte **41a/b** zu den Phosphan-stabilisierten Diaryldiborenen **47a/b** (B) und Darstellung des Anthryl-substituierten Diborens **48** (C).

Wird bei der Reaktion  $PMe_3$ , welches über den geringsten, sterischen Anspruch unter den aufgezeigten Phosphanen verfügt, verwendet, so entstehen exklusiv die Halogen-verbrückten einfachen Addukte **41a-c**. Geht man zu den größeren Phosphanen über, dominiert mit steigendem, sterischem Anspruch die Präferenz zur Ausbildung der Umlagerungsprodukte **44-46**. Die gleiche Tendenz zeigt sich ebenfalls bei der Verwendung schwerer Halogene.<sup>[134]</sup>

Unter Verwendung der Halogen-verbrückten Addukte **41b** und **42b** gelang es schließlich, durch Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent Trialkylphosphan und Kaliumgraphit als Reduktionsmittel, die gelben *trans*-1,2-Bis(phosphan)-1,2-dimesityldiborene **47a/b** zu isolieren (Schema 8, B).<sup>[140-141]</sup> Wenige Jahre später gelang es Braunschweig diese Verbindungsklasse um einen weiteren Vertreter zu ergänzen. Hierbei wurde das Anthryl-substituierte Diboren **48** ausgehend von  $B_2An_2Br_2$  **6a-Br** in einer Eintopfsynthese mit einem Überschuss  $PMe_3$  und anschließender Reduktion mit  $KC_8$  synthetisiert (Schema 8, C).<sup>[49]</sup> Die B=B-Bindungsabstände der Mesityl-substituierten Diborene **47a** (1.573(6) Å) und **47b** (1.579(3) Å) sind in einem vergleichbaren Bereich, wohingegen das Anthryl-substituierte Diboren **48** eine kürzere B=B-Bindungslänge von 1.524(6) Å aufweist. Auch die chemischen Verschiebungen im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum der Mesityl-substituierten Diborene **47a** und **47b** mit 16.7 beziehungsweise 16.3 ppm sind nahezu identisch, während das Diboren **48** eine leicht zu niedrigerem Feld verschobene Resonanz bei 22.0 ppm zeigt.

Die Besonderheit des Anthryl-substituierten Diborens **48** ist die per DFT-Rechnung bestimmte, extrem kleine HOMO-LUMO-Energielücke von lediglich 1.07 eV, während für andere Phosphan-stabilisierte Diborene Werte zwischen 3.5 – 5.8 eV ermittelt wurden, was dennoch verglichen mit Ethen (7.68 eV) relativ gering ist. Das Diboren **48** besitzt somit sogar einen erheblich kleineren HOMO-LUMO-Abstand als NHC-stabilisierte Diborene mit berechneten Werten von 2.1 – 2.7 eV.<sup>[17, 49, 106, 140-141]</sup> Die zueinander parallel ausgerichteten Anthryl-Einheiten stehen zudem mit einem Torsionswinkel von 87° beinahe orthogonal zur  $\pi(\text{B}=\text{B})$ -Ebene und verhindern somit eine Konjugation der  $\pi$ -Elektronensysteme.<sup>[49]</sup>

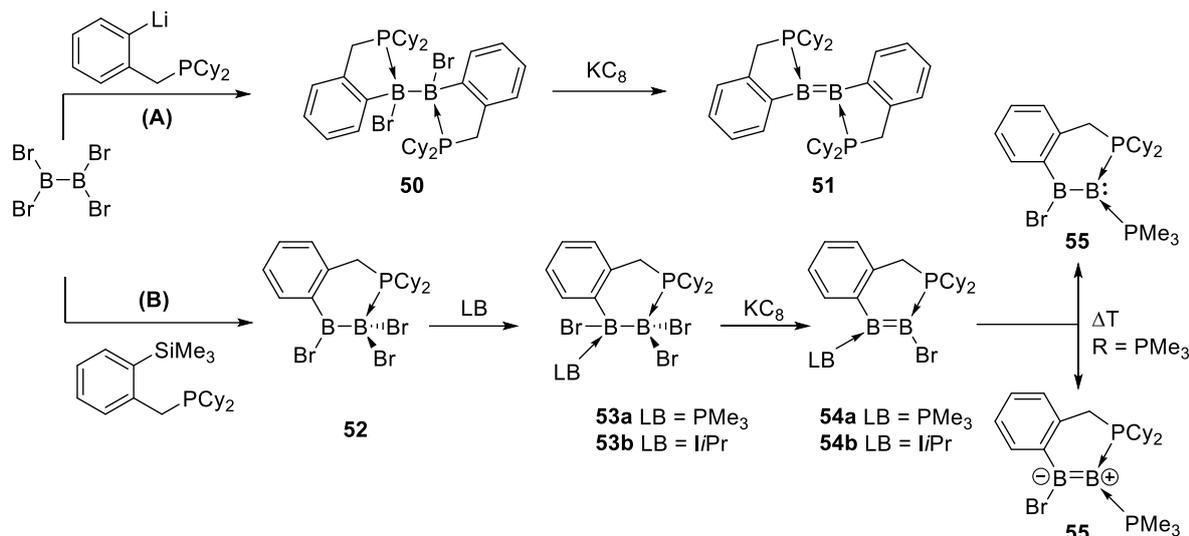
Neben den gerade beschriebenen, einfach Phosphan-stabilisierten Diborenen konnten 2015 *Braunschweig* und Mitarbeiter unter Verwendung zweizähliger Phosphanliganden ebenfalls *cis*-konfigurierte Diborene synthetisieren (**Schema 9**). Als Ausgangsstoff diente wiederum 1,2-Dibrom-1,2-dimesityldiboran(4) **6c-Br**, welches in Gegenwart der chelatisierenden Bisphospane Bis(diphenylphosphino)methan (dppm), Bis(dimethylphosphino)methan (dmpm) und 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe) mit Hilfe von  $\text{KC}_8$  zu den cyclischen Diborenen **49a-c** reduziert wurde.



**Schema 9:** Synthese der *cis*-konfigurierten Diborene **49a-c**.

Die B=B-Bindungslängen mit 1.583(2) Å (**49a**), 1.550(2) Å (**49b**) und 1.593(2) Å (**49c**) sowie die Resonanzen in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren mit 29.3 (**49a**), 24.4 (**49b**) und 18.6 ppm (**49c**) befinden sich in einem vergleichbaren Bereich wie die der aufgeführten Monophosphan-stabilisierten Diborene **47a/b** und **48** (B–B: 1.524(6) – 1.579(3) Å,  $\delta = 16.3 - 22.2$  ppm).<sup>[141-142]</sup>

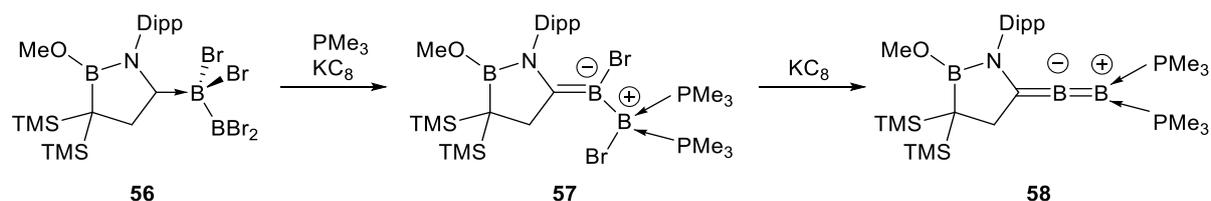
Eine weitere Klasse von chelatisierten, Phosphan-stabilisierten Diborenen konnte der Arbeitskreis *Braunschweig* mit der Synthese von Verbindung **51** aufzeigen, in welcher der Arylrest mit der Lewis-Base verknüpft ist. Hierbei wurde zunächst  $\text{B}_2\text{Br}_4$  mit in *ortho*-Position lithiiertem Dicyclohexyl(benzyl)phosphan zu dem entsprechenden zweifachen Diboran-Addukt **50** umgesetzt, welches anschließend mit  $\text{KC}_8$  zu **51** reduziert wurde (**Schema 10, A**).<sup>[143]</sup>



**Scheme 10:** Synthese des Phosphan-stabilisierten Diborens **51** (A) und Darstellung der unsymmetrischen Diborene **54a/b**, sowie die thermisch induzierte Umlagerung von **54a** zu den beiden isomeren Strukturen **55** (B).

Im Zuge dieser Arbeit gelang es dabei auch, die unsymmetrischen Diborene **54a/b** zu synthetisieren. Hierbei wurde Tetrabromdiboran(4) mit einem in *ortho*-Position silylierten Dicyclohexylphosphan zur Reaktion gebracht, wobei sich das unsymmetrische  $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Addukt **52** bildete (Scheme 10, B). Dieses konnte mit einem weiteren Äquivalent  $\text{PMe}_3$  oder  $\text{P}i\text{Pr}_3$  zu den unsymmetrischen zweifachen Addukten **53a/b** umgesetzt und anschließend mittels Kaliumgraphit zu den entsprechenden cyclischen Diborenen **54a/b** reduziert werden. Erstaunlich war hierbei die Beobachtung, dass es in Verbindung **54a** zu einer thermisch induzierten Umlagerung kommt, in welcher das Bromatom mit der Lewis-Base ausgetauscht wird. Das daraus resultierende zwitterionische Diboren **55** lässt sich durch eine andere mesomere Grenzstruktur somit auch als Boryl-substituiertes Borylen beschreiben.<sup>[144]</sup>

Einen weiteren Vertreter von unsymmetrischen, Phosphan-stabilisierten Diborenen lieferte *Kinjo* in 2017 mit dem allenischen Diboren **58** (Scheme 11). Hierbei wurde in einem ersten Schritt das *in situ* generierte  $\text{cAAC}^{\text{BOMe}}$  mit  $\text{B}_2\text{Br}_4$  zu dem einfach Lewis-Basen-stabilisierten Addukt **56** umgesetzt. Die anschließende Reaktion mit einem Überschuss  $\text{PMe}_3$  und  $\text{KC}_8$  führte zunächst zur Darstellung der zwitterionischen Verbindung **57**, welche schließlich durch weitere Reduktion das außergewöhnliche, allenische Diboren **58** bildet.<sup>[145]</sup>



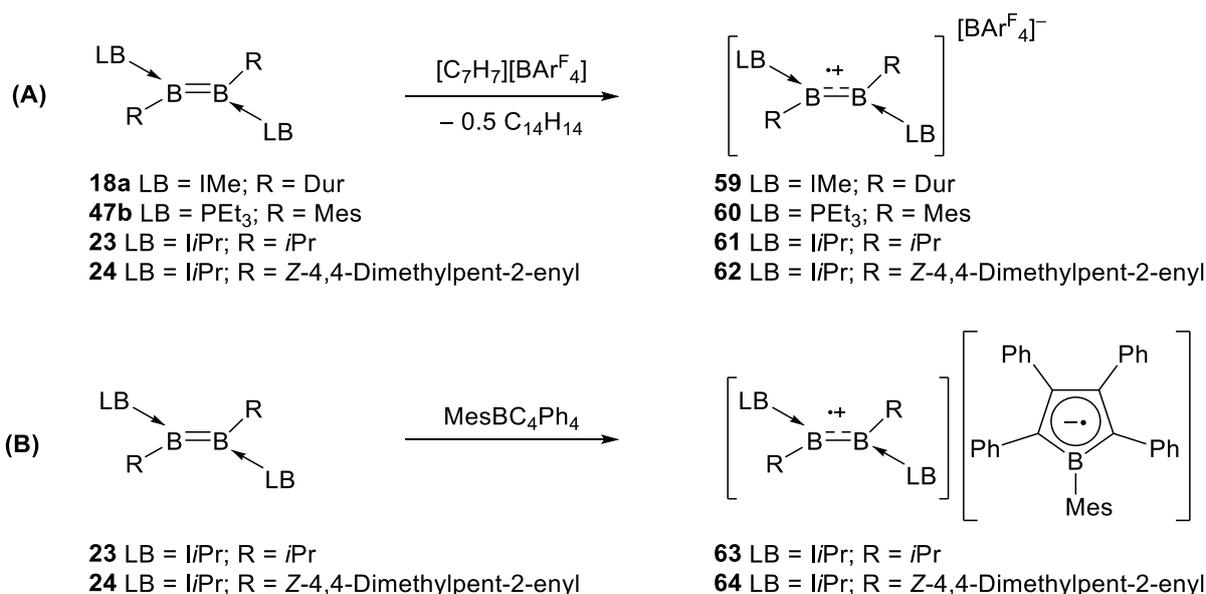
**Scheme 11:** Darstellung des unsymmetrischen, allenischen Diborens **58**.

## 1.7 Reaktivität von Diborenverbindungen

Trotz der isoelektronischen Beziehung zwischen Lewis-Basen-stabilisierten Diborenen und Alkenen sind B–B-Mehrfachbindungssysteme meist mit einer deutlich höheren Reaktivität verknüpft. Ausschlaggebend hierfür ist insbesondere die energetische Lage der Grenzorbitale. Einerseits liegt das HOMO der Diborene energetisch deutlich oberhalb dessen des Ethen-Moleküls und zusätzlich ist die HOMO-LUMO-Energielücke des Ethens doppelt bis dreimal so groß wie die von Basen-stabilisierten Diborenen.<sup>[17]</sup> Auch die eingesetzte Lewis-Base sowie das Substitutionsmuster haben einen großen Einfluss auf das Reaktionsverhalten von Diborenen, was in den letzten Jahren durch eine stetig wachsende Anzahl an Publikationen gezeigt werden konnte. Im Folgenden wird daher nun eine Übersicht einiger wichtiger Reaktionsmuster dieser Verbindungsklasse aufgezeigt.

### 1.7.1 Diborene als Reduktionsmittel

Aufgrund des Elektronenreichtums der B=B-Doppelbindung sowie des energetisch relativ hoch liegenden HOMOs können Diborene als Reduktionsmittel fungieren. Dies konnte anhand der Oxidation der Diborene **18a**, **23**, **24** und **47b** mit dem Oxidationsmittel  $[C_7H_7][BAR^F_4]$  ( $Ar^F_4 = 3,5$ -Bis(trifluormethyl)phenyl) verdeutlicht werden, wobei sich die entsprechenden Radikalkationen **59** – **62** bildeten (**Schema 12, A**). Einhergehend mit dieser Einelektronen-Oxidation kommt es wie zu erwarten zu einer leichten Aufweitung der B–B-Bindungsabstände.<sup>[105, 140, 146]</sup>



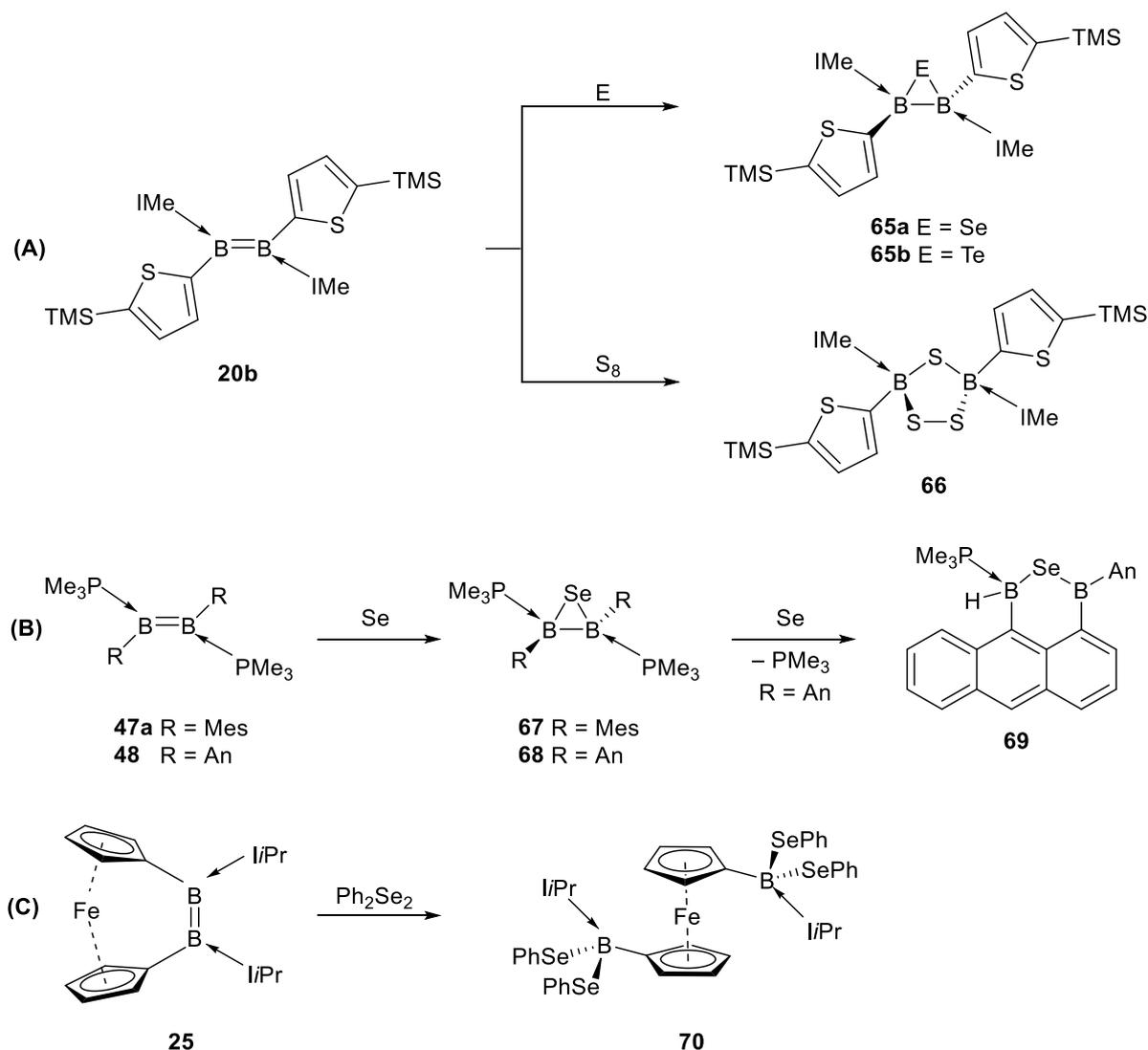
**Schema 12:** Oxidation von **18a**, **23**, **24** und **47b** mit  $[C_7H_7][BAR^F_4]$  zu den Radikalkationen **59** – **62** (A); Reaktion von **23** und **24** mit 1-Mesityltetraphenylborol zu den Radikationenpaaren **63** und **64** (B).

Auf Grund der energetisch besonders hochliegenden HOMOs von **23** und **24** und den damit verbundenen, stark negativen Reduktionspotentialen gelang es weiterhin, 1-Mesityl(tetraphenyl)borol (MesBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>) zu reduzieren, worauf es zur Bildung der Bor-zentrierten Radikalanionen-Radikalkationenpaare **63** und **64** kam (**Schema 12, B**).<sup>[105, 146]</sup>

Die reduktiven Eigenschaften von Diborenen verdeutlichen sich auch im Reaktivitätsverhalten gegenüber Chalkogenen. So reagierte das Thienyl-substituierte Diboren **20b** mit elementarem Selen und Tellur in einer zwei-Elektronenreduktion zu einem Diboraseleniran (**65a**) beziehungsweise Diboratelluriran (**65b**).<sup>[147]</sup> Bei der Umsetzung mit Schwefel dagegen kommt es zur vollständigen Spaltung der Bor–Bor-Bindung und das 1,2,4-Trithia-3,5-diborolan **66** wird gebildet, wobei hier formal eine vier-Elektronenreduktion stattfindet (**Schema 13, A**).<sup>[148]</sup>

Ein vergleichbares Reaktionsverhalten konnte auch im Falle der Phosphan-stabilisierten Diborene **47a** und **48** beobachtet werden. Diese bilden mit Selen zunächst ebenfalls stark gespannte B<sub>2</sub>Se-Heterocyclen (**67/68**).<sup>[49, 149]</sup> Das Anthryl-substituierte Diboren **48** reagiert darüber hinaus mit einem Überschuss an Selen in einer Hydroarylierungsreaktion unter vollständiger Spaltung der B–B-Bindung zu dem C–H-borylierten 1,9-Diborylanthracenderivat **69** (**Schema 13, B**).<sup>[49]</sup>

Ein weiteres Beispiel der reduzierenden Eigenschaften gegenüber Chalkogenen zeigte sich auch bei der Umsetzung des *cis*-konfigurierten Diborens **25** mit Diphenyldiselenid (Ph<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>). Hierbei findet ebenfalls ein Vierelektronenübertrag und eine Spaltung der B=B-Doppelbindung statt und es konnte das 1,1'-Bis(boryl)ferrocen **70** isoliert werden (**Schema 13, C**).<sup>[106]</sup>

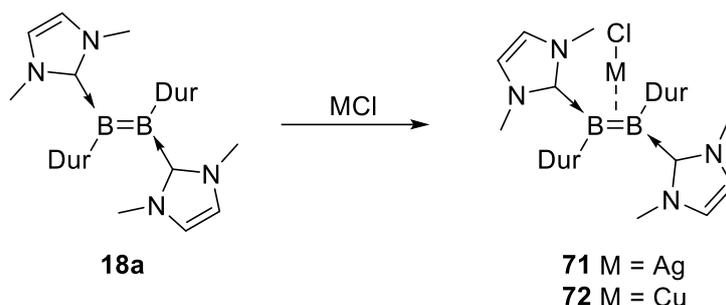


**Schema 13:** Umsetzung von **20b** mit Chalkogenen (A); Umsetzung der Phosphan-stabilisierten Diborene **47a** und **48** mit Selen sowie Folgereaktion von **68** zum Diborylanthracenderivat **69** (B); Reaktion des Dibora[2]ferrocenophans **25** mit  $Ph_2Se_2$  (C).

### 1.7.2 Koordinationschemie von Diborenen

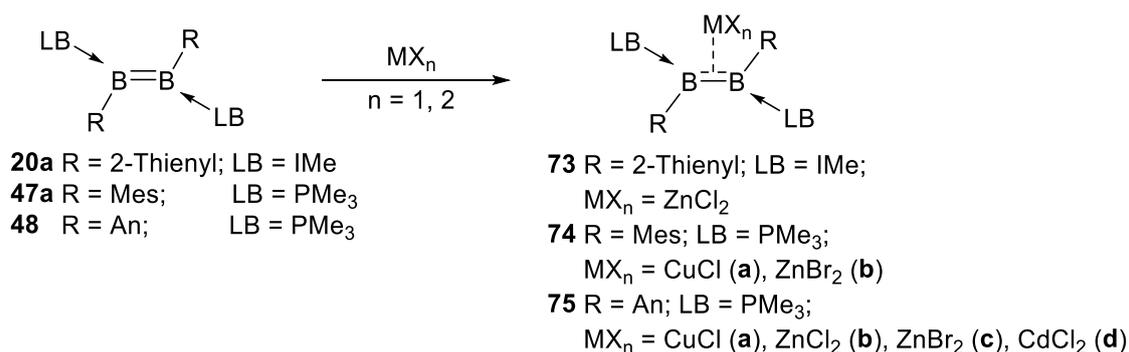
Die Koordination von Olefinen an Übergangsmetalle ist in der organischen Chemie ein enorm wichtiger Zwischenschritt der Übergangsmetall-vermittelten Polymerisation und Funktionalisierung von Olefinen. Die Bedeutung dieser Reaktion verdeutlicht sich insbesondere durch die Vergabe des Nobelpreises in Chemie für die Pionierarbeiten auf diesem Gebiet von *Ziegler* und *Natta*.<sup>[150-153]</sup> Auf Grund der elektronischen und strukturellen Ähnlichkeit zu Basen-stabilisierten Diborenen besteht daher ein großes Interesse, dieses Reaktionsmuster auch auf Diborenverbindungen zu übertragen.

Erste Ergebnisse auf diesem Gebiet konnten bereits 2012 von der Gruppe um *Braunschweig* präsentiert werden, indem es gelang, den  $\eta^2$ -Komplex **71** durch *side-on*-Koordination von Silber(I)-chlorid an die B=B-Doppelbindung des Duryl-substituierten Diborens **18a** darzustellen (**Schema 14**).<sup>[98]</sup> Während Olefin-Metall-Komplexe gängig mit dem *Dewar-Chatt-Duncanson*-Modell, also einer  $\sigma$ -Donierung des Liganden auf das Metall sowie einer  $\pi$ -Rückbindung des Metalls in ein  $\pi^*$ -Orbital beschrieben werden kann, ist die Wechselwirkung hier jedoch eher elektrostatischer Natur mit einem hohen Anteil an  $\sigma$ -Hinbindung.<sup>[124]</sup>



**Schema 14:** Koordination von Münzmetall(I)-Halogeniden an das Diboren **18a**.

Wenig später konnte durch analoge Reaktionsführung ebenfalls der Kupfer(I)-chlorid-Komplex **72** synthetisiert werden. Beide Münzmetall-Komplexe zeigten dabei interessanterweise eine unter UV-Licht induzierte Fluoreszenz, was bei vergleichbaren Olefin-Komplexen nicht beobachtet wird. Komplex **71** weist dabei eine erstaunlich hohe Fluoreszenz-Quantenausbeute von 95% auf.<sup>[154]</sup> In den darauffolgenden Jahren konnte schließlich eine Vielzahl weiterer Übergangsmetall-Diborene-Komplexe, insbesondere der Gruppe-12-Halogenide dargestellt werden (**Schema 15**).<sup>[105, 142, 155-156]</sup>



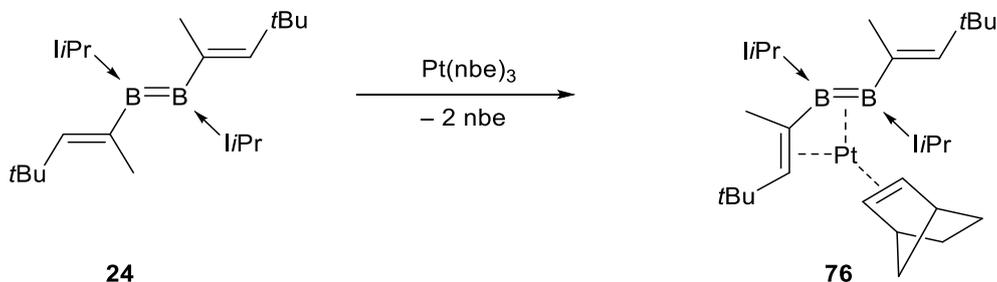
**Schema 15:** Reaktion verschiedener Diborene gegenüber Münzmetall- beziehungsweise Gruppe-12-Halogeniden.

Zudem wurde eine Vielzahl weiterer zweifach Lewis-Basen-stabilsierter Münzmetall-Diborene-Komplexe synthetisiert, welche sowohl NHC- und Phosphan-stabilisiert, Aryl- sowie Heteroaryl-substituiert, symmetrisch und unsymmetrisch, cyclisch und acyclisch sowie neutral oder kationisch waren.<sup>[157]</sup>

Die per Röntgenstrukturanalyse bestimmten Festkörperstrukturen zeigten dabei eine zu erwartende, leichte Bindungselongation um bis zu 9%. Für die Münzmetall-Diboren-Komplexe ging die  $\eta^2$ -Koordination ebenfalls mit einer chemischen Verschiebung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale zu höherem Feld von bis zu 10 ppm einher. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale der Gruppe-12-Komplexe dagegen sind bis zu 6 ppm zu tieferem Feld verschoben.

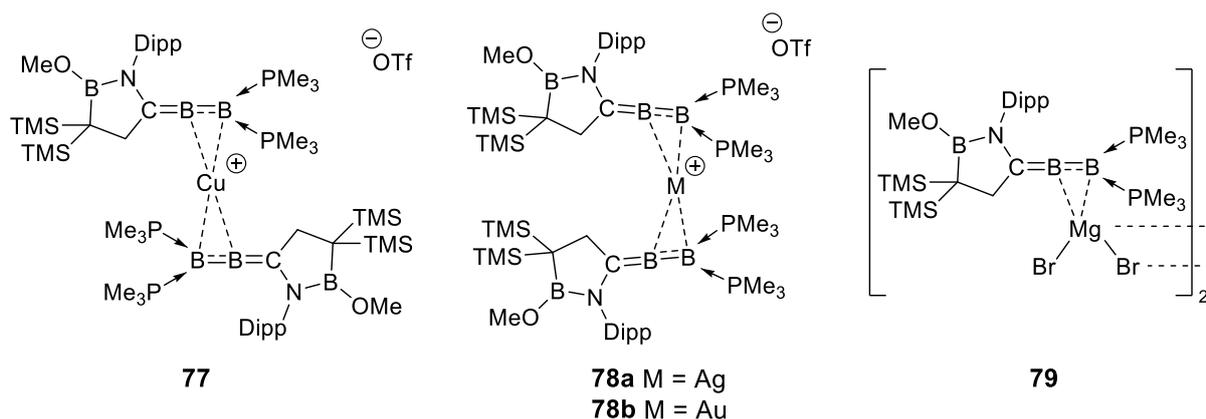
Die Bindungssituation der Cd- und Zn-Komplexe ist hier besonders bemerkenswert. Die Stabilität vergleichbarer Olefin-Komplexe ist stark abhängig von der Stärke der  $\pi$ -Rückbindung des Metalls. Metalle, die keine oder kaum effektiv d-Elektronen für eine Rückbindung zur Verfügung stellen können, formen gewöhnlich keine stabilen Komplexe, weshalb nur wenige stabile Zn(II)- und keine Cd(II)-Komplexe bekannt sind.<sup>[158-164]</sup> Die Tatsache, dass Diborene jedoch über ein energetisch sehr hochliegendes HOMO und damit eine gesteigerte  $\sigma$ -Donorfähigkeit besitzen, ermöglicht dennoch die Bildung der Gruppe-12-Diboren-Komplexe.

Der Gruppe um *Braunschweig* gelang es ebenfalls durch Umsetzung des Vinyl-substituierten Diborens **24** mit  $\text{Pt}(\text{nbe})_3$  (nbe = Norbornen = Bicyclo[2.2.1]hept-2-en) einen Platin-Komplex darzustellen (**Schema 16**). Hierbei wurden zwei Äquivalente des nbe-Liganden freigesetzt und das Produkt ist in einem  $\eta^4$ -Modus sowohl an die B=B-, als auch an eine der C=C-Doppelbindungen koordiniert.<sup>[105]</sup>



**Schema 16:** Synthese des  $\eta^4$ -Vinylidiboren-Platin-Komplexes **76**.

Unter Verwendung des unsymmetrischen Diborens **58** gelang es *Kinjo* schließlich auch neben der Darstellung der Kupfer- (**77**) und Silber-Komplexe (**78a**), den ersten Diboren-Gold-Komplex **78b** zu synthetisieren.<sup>[165]</sup> Weiterhin gelang es der gleichen Forschungsgruppe ebenfalls ein s-Block-Metall an ein Diboren zu koordinieren. Hierzu wurde **58** mit  $\text{MgBr}_2$  umgesetzt und so die dimere Verbindung **79** erhalten (**Abbildung 15**).<sup>[166]</sup>

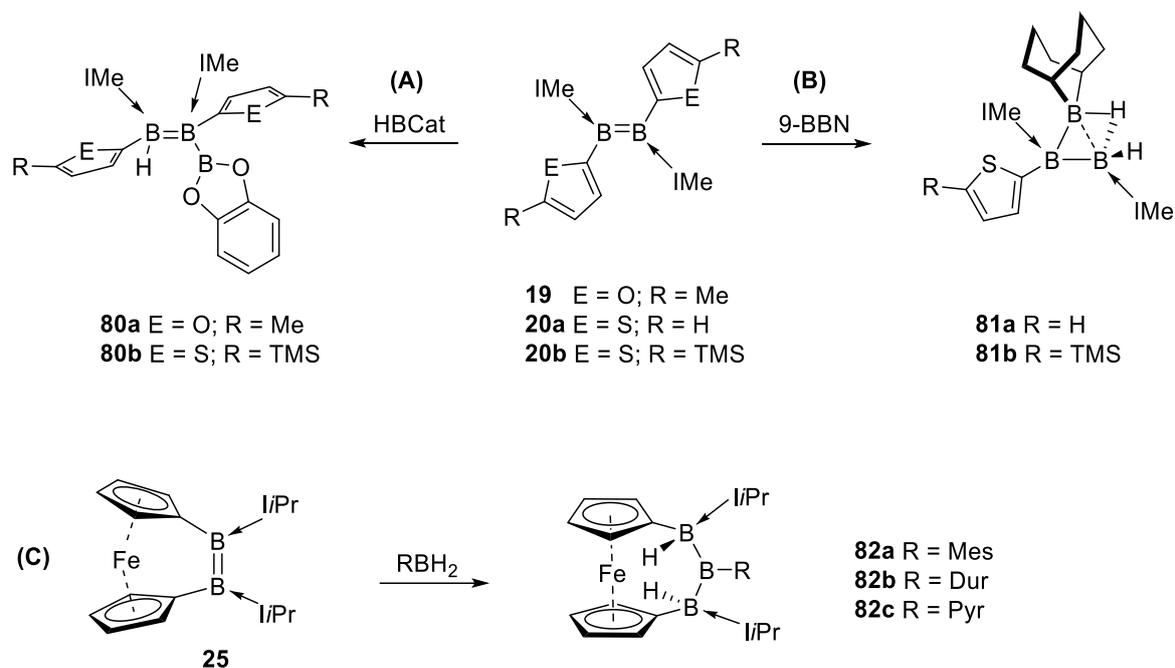


**Abbildung 15:** Strukturmodelle der Münzmetall-Komplexe **77** – **78**; Komplexierung von  $\text{MgBr}_2$  an das unsymmetrische Diboren **79**.

### 1.7.3 Element-H- und Element-Element-Aktivierung

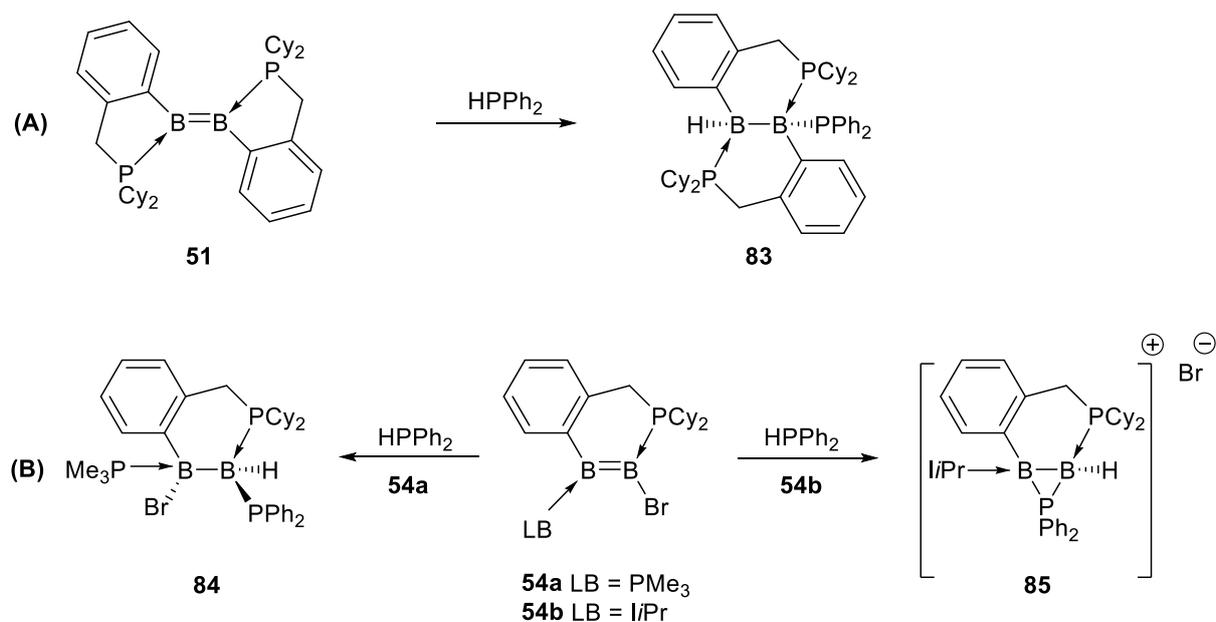
In der organischen Chemie stellt die Übergangsmetall-katalysierte Hydroborierungsreaktion von Alkenen, welche in den 1950er Jahren erstmals von *Brown* vorgestellt wurde, eine selektive und milde Strategie zum Aufbau von Bor-Kohlenstoffbindungen dar.<sup>[167-170]</sup> Die Arbeitsgruppe um *Braunschweig* konnte zeigen, dass sich dieses Synthesemuster auch auf die isoelektronischen Diborene übertragen lässt, wobei es keinen Einsatz eines Übergangsmetall-Katalysators bedarf. So liefert die Umsetzung der Diborene **19** und **20b** mit Catecholboran (HBCat) in einer 1,2-Addition der B-H-Bindung die Triborane **80a/b** (**Schema 17, A**).<sup>[100]</sup> Analog der klassischen Hydroborierung von Olefinen erfolgt hierbei eine *syn*-Addition der B-H-Einheit an die B=B-Doppelbindung.

Setzt man dagegen die Thienyl-substituierten Diborene **20a/b** mit 9-BBN (9-Borabicyclo-[3.3.1]nonan) um, bilden sich unter Spaltung einer B-C-Bindung die nicht-klassischen Triborane **81a/b**, welche nach den *Wade'schen* Regeln den *arachno*-Clustern zuzuordnen sind (**Schema 17, B**).<sup>[171-172]</sup> Die unterschiedlichen Reaktionspfade dieser Hydroborierungen lassen sich durch den erhöhten sterischen Anspruch sowie auf den größeren Elektronenmangel von 9-BBN gegenüber HBCat zurückführen. In weiteren Reaktionsstudien gelang es zudem unter Verwendung des Dibora[2]ferrocenophans **25**, bei der Umsetzung mit verschiedenen Dihydroboranen, in einer zweifachen Hydroborierungsreaktion die Triborane **82a-c** zu isolieren (**Schema 17, C**).<sup>[173]</sup>



**Schema 17:** Hydroborierungsreaktionen von **19** und **20b** mit HBCat (A); Reaktion von **20a/b** mit 9-BBN (= 9-Borabicyclo-[3.3.1]nonan) (B); Umsetzung des Dibora[2]ferrocenophans **25** mit verschiedenen Dihydroboranen zu den Triboranen **82a/c** (C).

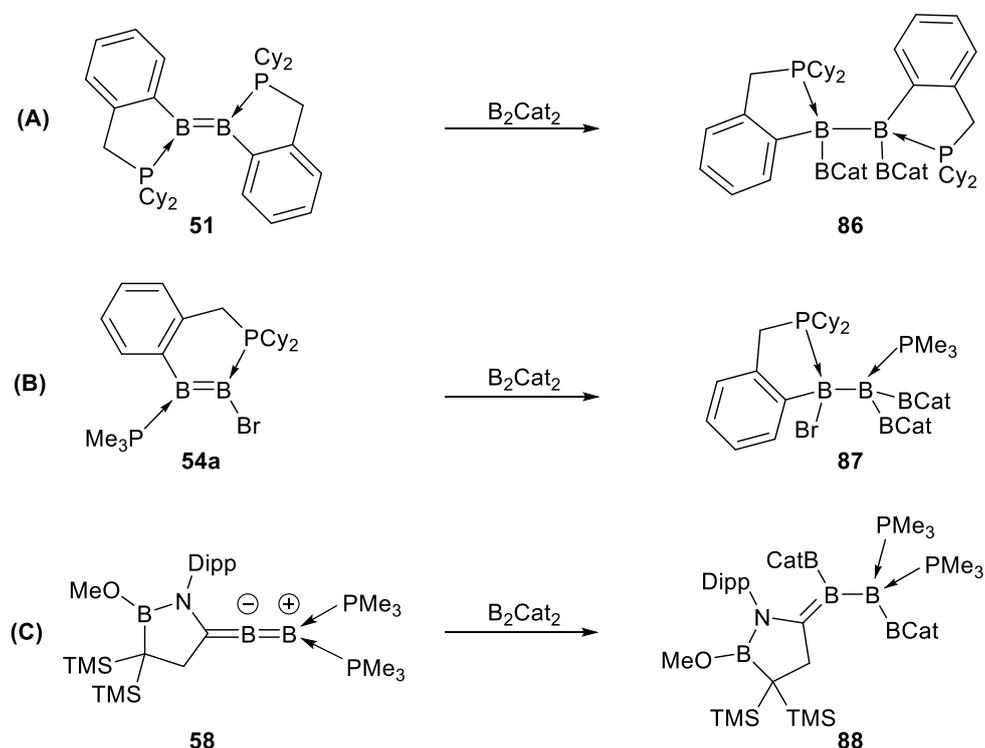
E-H-Bindungsaktivierungen sind jedoch nicht nur auf das Element Bor beschränkt, sondern können auch auf Hydrophosphane ausgeweitet werden. So wird bei der Umsetzung des Benzylphosphan-stabilisierten Diborens **51** mit  $\text{HPPh}_2$  in einer 1,2-Hydrophosphinierung das Diboran **83** gebildet (**Schema 18, A**).<sup>[174]</sup>



**Schema 18:** Hydrophosphinierung des Benzylphosphan-stabilisierten Diborens **51** (A); Umsetzung der unsymmetrischen Diborene **54a/b** mit Hydrophosphanen (B).

Anders verhalten sich dagegen die unsymmetrischen Diborene **54a/b**. Während das Diboren **54a** mit  $\text{HPPH}_2$  eine 1,1-Hydrophosphinierung unter Migration des Bromsubstituenten eingeht und Verbindung **84** isoliert wurde, kam es bei analoger Reaktion mit **54b** zur Ausbildung der kationischen Diboran(5)-Spezies **85**, welche über einen  $\text{B}_2\text{P}$ -Dreiring verfügt (**Schema 18, B**).<sup>[174]</sup>

In weiteren Reaktivitätsstudien der Diborene **51** und **54a** gelang es zudem auch apolare E-E-Bindungen zu aktivieren, was an den Umsetzungen mit  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  demonstriert werden konnte. Im Falle des symmetrischen Diborens **51** findet hierbei eine 1,2-Diborierung der B=B-Doppelbindung statt und es bildet sich eine  $\text{B}_4$ -Kette **86** aus (**Schema 19, A**). Das unsymmetrische Diboren **54a** dagegen reagiert in einer 1,1-Diborierungsreaktion zu dem Tetraboran **87**, vergleichbar mit der zuvor beschriebenen 1,1-Hydrophosphinierung (**Schema 19, B**).<sup>[175]</sup>

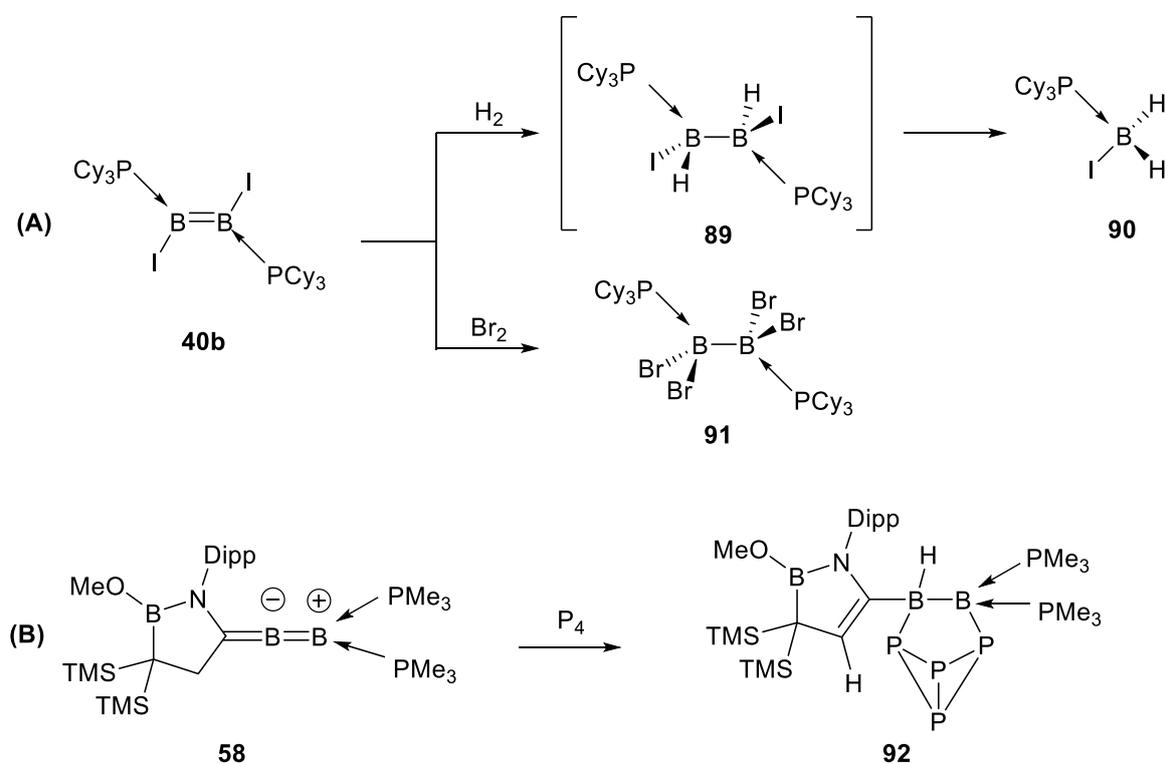


**Schema 19:** Diborierungsreaktionen des symmetrischen (A), unsymmetrischen (B) und allenischen Diborens (C) mit  $\text{B}_2\text{Cat}_2$ .

Ein weiteres Beispiel für die B–B-Bindungsaktivierung konnte *Kinjo* bei dem Einsatz des allenischen Diborens **58** zeigen (**Schema 19, C**). Hierbei kommt es analog der Reaktion des Diborens **51** zur Ausbildung einer  $\text{B}_4$ -Kette **88**.<sup>[176]</sup>

### 1.7.4 Aktivierung kleiner Moleküle

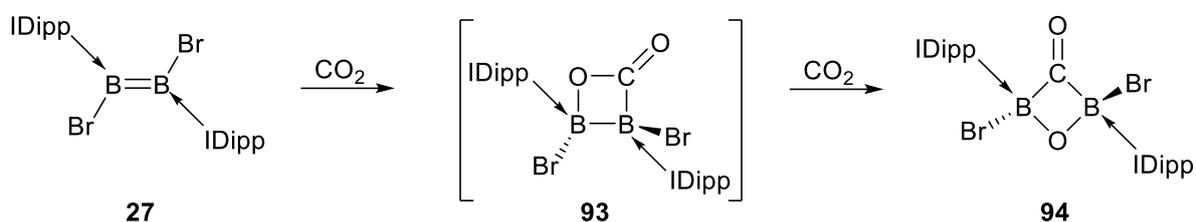
Neben den beschriebenen Spaltungen von starken E–E- und E–H- $\sigma$ -Bindungen sowie Chalcogen–Chalcogen-Bindungen bestand ein weiterer Fokus auf der Aktivierung von kleinen Molekülen. Im Rahmen dieser Forschung wurde gezeigt, dass das Diioddiboren **40b** in der Lage ist, elementaren Diwasserstoff ohne Hilfe eines Katalysators zu spalten (**Schema 20, A**). Hierbei bildet sich zunächst bei erhöhter Temperatur das 1,2-Dihydro-1,2-diioddiboran **89**. Das Hydrierungsprodukt **89** ist jedoch unbeständig und zersetzt sich nach anschließender Aufarbeitung unter vollständiger B–B-Bindungsspaltung zum Phosphan-stabilisierten Monoboran **90**.<sup>[130]</sup> Eine selektive Syntheseroute zur Hydrierung von Diborenen stellt die Transferhydrierung dar. Dies wurde mittels der Reaktionen der Diborene **19**, **20a/b** und **25** mit dem Transferhydrierungs-Reagenz  $\text{Me}_2\text{H}\cdot\text{BH}_3$  demonstriert. Dabei erfolgte die Hydrierung sowohl *cis*- als auch *trans*-ständig zur B=B-Doppelbindung, wobei sich 1,2-Dihydrodiboran-Diastereomere bildeten. Lediglich im Falle des Dibora[2]ferrocenophans **25** lief die Transferhydrierung ausschließlich *trans*-selektiv ab.<sup>[177]</sup> Setzt man **40b** mit elementarem Brom um, kommt es zum einen zu einem Iod/Brom-Austausch, sowie zu einer Bromierung der B=B-Doppelbindung und es wird schließlich das zweifach Basen-stabilisierte Tetrabromdiboran **91** erhalten.<sup>[130]</sup>



**Schema 20:** Aktivierungsreaktionen von kleinen Molekülen durch Umsetzung des Iod-substituierten Diborens **40b** mit elementarem Wasserstoff und Brom (**A**), sowie durch Reaktion des allenischen Diborens **58** mit weißem Phosphor (**B**).

Auch das allenische Diboren **58** ist in der Lage kleine Moleküle zu aktivieren, was in der Reaktion mit weißem Phosphor gezeigt werden konnte (**Schema 20, B**). Hierbei kommt es zur Spaltung einer P–P-Bindung und es resultiert das Additionsprodukt **92**, welches über eine B<sub>2</sub>P<sub>4</sub>-Käfigstruktur verfügt.<sup>[176]</sup>

Während sich die vorangegangenen Reaktionen auf die Spaltung von Einfachbindungen bezogen haben, war es ebenfalls möglich, heteroatomare E=E'-Doppelbindungen zu spalten. So bildet das Diboren **27** unter milden Bedingungen und ohne Katalysator mit Kohlenstoffdioxid in einer [2+2]-Cycloaddition zunächst das 3,4-Dibora-β-lacton **93**. Dieses instabile Zwischenprodukt reagiert jedoch unter vollständiger Spaltung einer C–O-Bindung zum 2,4-Diboraoxetan-3-on **94** weiter (**Schema 21**).<sup>[178]</sup>



**Schema 21:** Reaktion des Diborens **27** mit Kohlenstoffdioxid unter Ausbildung des Diboraoxetanons **94** via der β-Lacton-Zwischenstufe **93**.

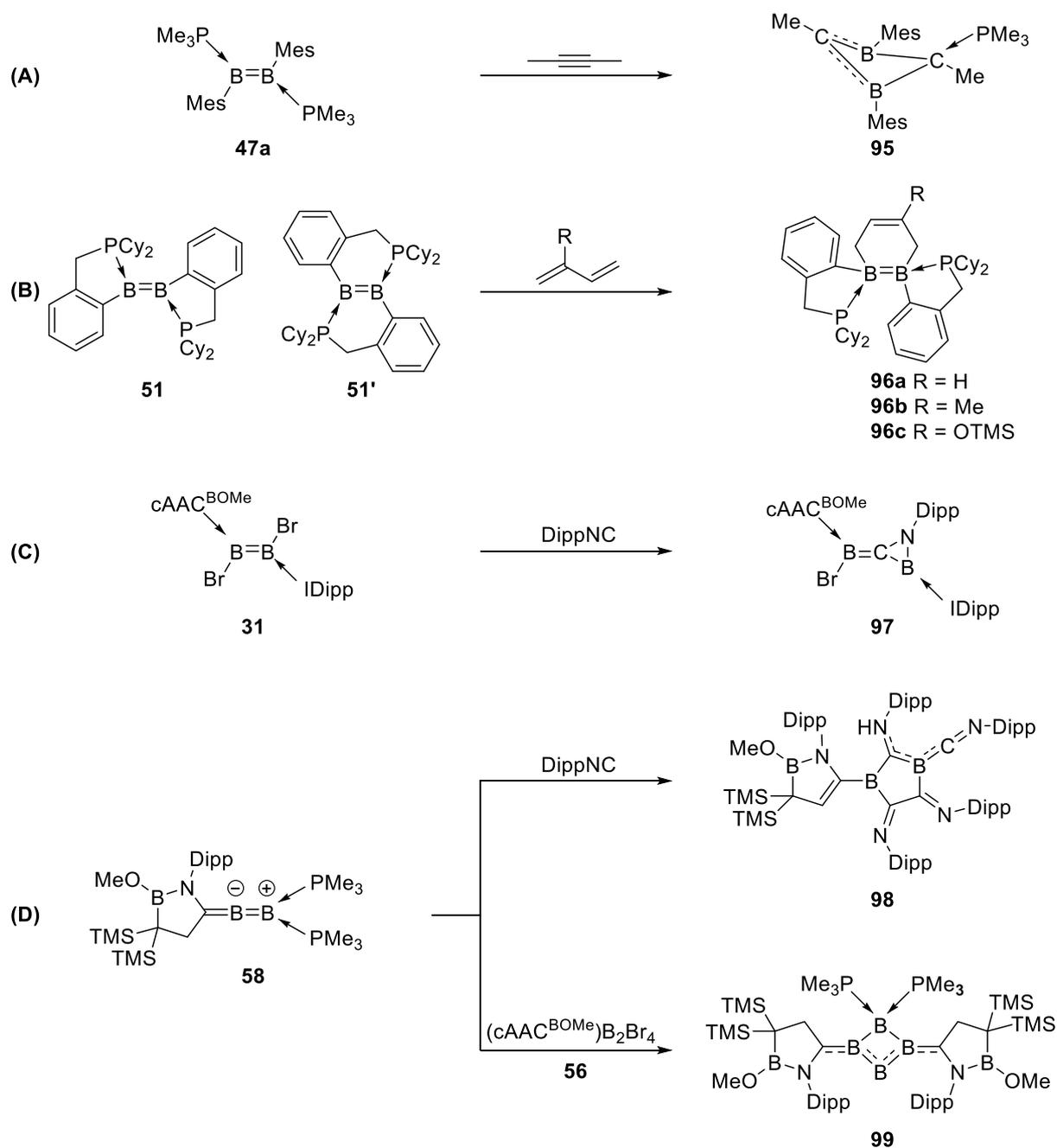
Das doppelt cAAC-stabilisierte 1,2-Dihydrodiboren **30a** ist ebenfalls in der Lage, Kohlenstoffmonoxid zu aktivieren. Je nach Reaktionsführung können dabei unterschiedliche Produkte isoliert werden. Wird die Kristallisation nach beendeter Reaktion von **30a** mit CO unter Argon-Atmosphäre durchgeführt, kommt es zur Spaltung einer B–H-Bindung und es bildet sich ein Boraketenderivat, wobei einer der cAAC-Liganden kovalent an das Boratom gebunden ist. Eine Kristallisation unter CO-Atmosphäre dagegen führt zur vollständigen Spaltung der B=B-Doppelbindung und es bildet sich ein 1-Boraketenyl-1-dihydroborylmethanon, in welchem eine CO-Gruppe an ein Boratom gebunden ist und ein zweites CO-Molekül in die B=B-Bindung insertiert ist.<sup>[179]</sup>

### 1.7.5 Cycloadditionsreaktionen

Cycloadditionsreaktionen zählen in der organischen Chemie zu einer der bedeutendsten Methoden zum Aufbau von cyclischen Kohlenstoffstrukturen. Insbesondere die *Klick-Reaktion* sowie die nach ihren Entdeckern benannte *Diels-Alder-Reaktion*, eine [4+2]-Cycloaddition, sind heute in der modernen organischen Chemie nicht mehr wegzudenken.<sup>[180-185]</sup> Vergleichbare Reaktionsmodi konnten schließlich 2016 von *Braunschweig* und Mitarbeitern erstmals auch auf Diboren-Systeme übertragen werden. Hierbei wurde Verbindung **47a** mit 2-Butin durch UV-Bestrahlung zur Reaktion gebracht, wobei unter Verlust eines Phosphanliganden das 1,3-Dihydro-1,3-Diboret **95** isoliert wurde (**Schema 22, A**). Eine analoge Reaktion zwischen einem Dialumen und Bis(trimethylsilyl)acetylen lieferte dagegen ein 1,2-Dihydro-1,2-dialumet.<sup>[186]</sup> Theoretische Untersuchungen zeigten ebenfalls, dass 1,2-Dihydro-1,2-diborete spontan zu dem thermodynamisch stabileren 1,3-Isomer umlagern.<sup>[187]</sup> Es kann daher davon aufgegangen werden, dass sich auch in dieser Reaktion zunächst durch eine [2+2]-Cycloaddition das 1,2-Isomer bildet, welches anschließend zu dem thermodynamisch stabileren Produkt **95** umlagert. Der gebildete Vierring kann als delokalisiertes 2 $\pi$ -homoaromatisches System beschrieben werden.<sup>[188]</sup>

In weiteren Studien wurde zudem gezeigt, dass neben der [2+2]-Addition auch [4+2]-Cycloadditionen mit B=B-Doppelbindungssystemen möglich sind. Verdeutlicht wurde dies durch die Reaktion der chelatisierten Diborene **51** und **51'** mit 1,3-Butadienderivaten, wobei sich die sechsgliedrigen Diboracyclohexenderivate **96a-c** bildeten (**Schema 22, B**). Trotz unterschiedlicher Konstitution der beiden Diborene lieferten die Reaktionen hierbei identische Produkte. Auf Grund des elektronenreichen Charakters der B=B-Doppelbindung kann diese Reaktion korrekterweise einer *inversen Diels-Alder-Reaktion* zugeordnet werden.<sup>[143]</sup>

Unter Verwendung der unsymmetrisch substituierten Diborene **31** und **58** gelang es weiterhin auch mit 1,2-Di(*isopropylphenyl*)isonitril (DippNC) Cycloadditionsreaktionen einzugehen. Hierbei kommt es bei Verbindung **31** zu einer vollständigen Spaltung der B=B-Doppelbindung sowie der Insertion des Nitril-Kohlenstoffatoms, wodurch die Methylencyclopropan-ähnliche Verbindung **97** generiert wird (**Schema 22, C**).<sup>[114]</sup> Setzt man dagegen das allenische Diboren **58** mit vier Äquivalenten DippNC um, bildet sich unter Freisetzung beider Phosphanliganden das 2,5-Diboracyclopentanderivat **98**.<sup>[145]</sup> Zudem lieferte die Reaktion von **58** mit (cAAC<sup>BOMe</sup>)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> den Tetraborcyclus **99** (**Schema 22, D**). Diese Verbindung wird von vier Lewis-Basen stabilisiert, wobei die gemischtvalenten Boratome des zentralen Vierrings eine durchschnittliche Oxidationsstufe von 0 aufweisen.<sup>[189]</sup>

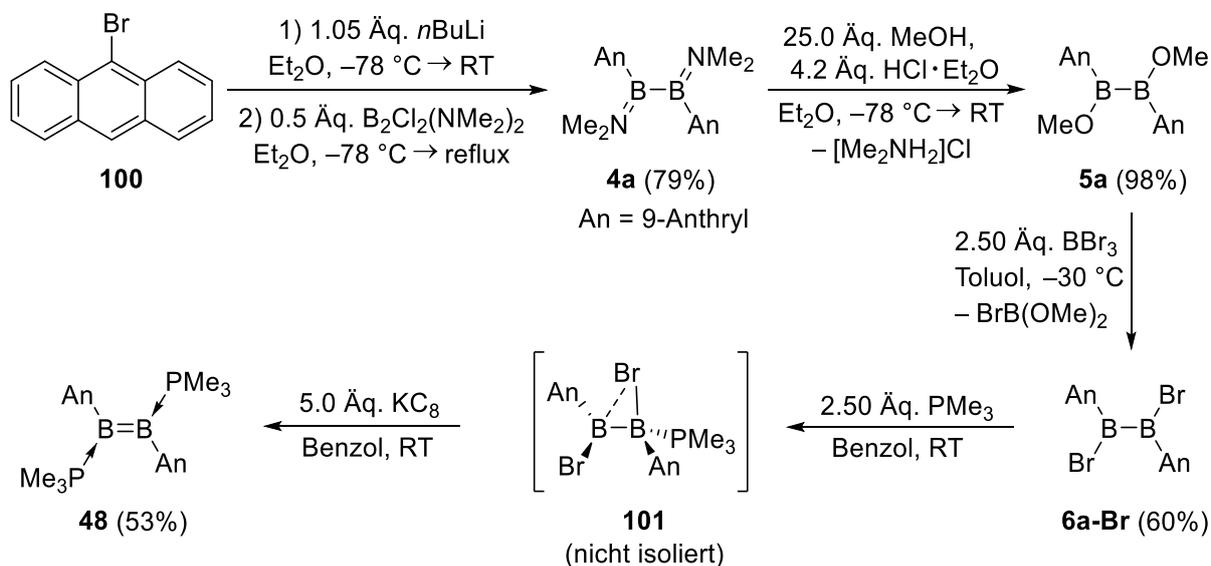


**Schema 22:** Cycloadditionsreaktionen verschiedener Diborene: **(A)** Umsetzung von **47a** mit 2-Butin zum Dihydrodiboret **95**; **(B)** [4+2]-Cycloaddition der Benzylphosphan-stabilisierten Diborenisomere **51** mit 1,3-Butadienen zu **96a-c**; **(C)** Umsetzung des asymmetrischen Diborens **31** mit DippNC zu Verbindung **97**; **(D)** Reaktion des allenischen Diborens **58** mit DippNC zum Heterocyclus **98** und mit  $(\text{cAAC}^{\text{BOMe}})_2\text{B}_2\text{Br}_4$  zum gemischt-valenten  $\text{B}_4$ -Cyclus **99**.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Synthese und Reaktivität von Phenanthryl- und Pyrenyl-substituierten, Phosphan-stabilisierten Diborenen

Ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit bestand darin zu untersuchen, ob spezielle Arylsubstituenten an Phosphan-stabilisierten Diborenen durch gewisse elektronische sowie sterische Gegebenheiten zu einem erhöhten Reaktionsvermögen führen und somit neuartige Reaktivitäten und Struktur motive zugänglich machen können. Als Grundlage hierfür diente das Anthryl-substituierte Diboren **48**.<sup>[49]</sup> Wie bereits beschrieben, können Phosphan-stabilisierte Diborene im Vergleich zu deren NHC-Analoga nicht direkt durch reduktive Kupplung der jeweiligen Lewis-Basen-stabilisierten Aryl(dihalogen)borane erhalten werden, sondern die B–B-Bindung muss bereits vor dem Reduktionsschritt geknüpft sein. Folglich können diese nur durch eine aufwendigere Mehrstufensynthese dargestellt werden. Im Falle des Diborens **48** gelingt die Einführung der 9-Anthrylsubstituenten (ab hier der Einfachheit wegen nur noch Anthryl genannt) zunächst durch eine Salzeliminierung in einer Eintopfsynthese, in der als Ausgangsverbindung 9-Bromanthracen (**100**) mit *n*BuLi in Diethylether lithiiert und anschließend mit  $B_2Cl_2(NMe_2)_2$  umgesetzt wird (**Schema 23**).

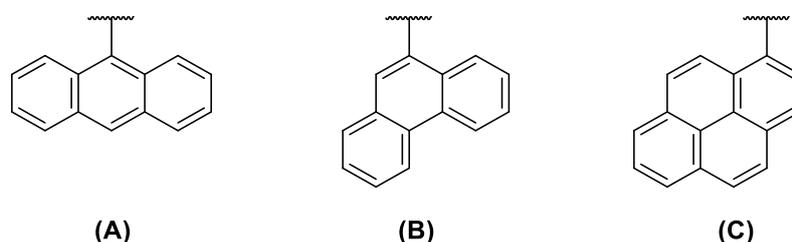


**Schema 23:** Mehrstufensynthese von 1,2-Bis(trimethylphosphan)-1,2-bis(9-anthryl)diboren **48**.

Das entstehende 1,2-Bis(9-anthryl)-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) **4a** wird anschließend durch Zugabe von Methanol und etherischer Salzsäure bei -78 °C in Diethylether zu dem 1,2-Bis(9-anthryl)-1,2-bis(dimethoxy)diboran(4) **5a** umgewandelt, welches mit Bortribromid bei -30 °C in Toluol zum entsprechenden 1,2-bis(9-anthryl)-1,2-dibromdiboran(4) **6a-Br** umgesetzt wird. Durch Zugabe von Trimethylphosphan (PMe<sub>3</sub>) wird das bromverbrückte Phosphan-Addukt **101** gebildet, welches nicht isoliert, aber NMR-spektroskopisch bestätigt

werden konnte. Die anschließende Reduktion mit Kaliumgraphit ( $KC_8$ ) in Gegenwart von  $PMe_3$  in Benzol führt schließlich zu dem 1,2-Bis(trimethylphosphan)-1,2-bis(9-anthryl)diboren **48** ( $B_2An_2(PMe_3)_2$ ) ( $An = 9\text{-Anthryl}$ ), was in einer Gesamtausbeute von rund 25% als dunkelgrüner Feststoff isoliert wurde.<sup>[49]</sup>

Die Besonderheit dieses Anthryl-substituierten Diborens ist die für Phosphan- und ebenfalls NHC-stabilisierten Diborene außerordentlich geringe HOMO-LUMO-Energielücke, welche aus der Einschiebung der  $\pi^*$ -Orbitale der Anthrylsubstituenten zwischen die Diboren- $\pi(B=B)$ -Grenzorbitale resultiert. Auf die genauen elektronischen Hintergründe dieses Befunds wird zu einem späteren Zeitpunkt präziser eingegangen. Da die Reaktivität von Diborenverbindungen maßgeblich aus der energetischen Lage ihrer Grenzorbitale resultiert, wurde daher untersucht, ob ähnliche polycyclische aromatische Kohlenwasserstoff (PAH)-Substituenten wie Anthryl ebenfalls zu solch einer besonderen elektronischen Situation führen und möglicherweise das Reaktionsvermögen erhöhen. Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Reaktivität besteht darin, Arylsubstituenten mit möglichst geringem sterischem Anspruch zu wählen, um somit kinetische Faktoren zu begünstigen. Daher wurde zunächst erforscht, ob sich die PAH-Substituenten 9-Phenanthryl und 1-Pyrenyl (ab hier der Einfachheit wegen nur noch Phenanthryl (= Phe) und Pyrenyl (= Pyr) genannt) generell für die Synthese der entsprechenden Phosphan-stabilisierten Diborene eignen. Diese verfügen neben der Koordinationsstelle über eine nicht-substituierte *ortho*-Position und sind somit sterisch weniger anspruchsvoll als die Anthrylsubstituenten des Diborens **48** (**Abbildung 16**). Außerdem verfügen sie durch die  $\pi$ -Delokalisation über vergleichbare elektronische Eigenschaften wie der Anthrylsubstituent, weshalb ihre  $\pi^*$ -Orbitale sich ebenfalls energetisch zwischen die Diboren- $\pi(B=B)$ -Grenzorbitale der entsprechenden Diborene einschieben könnten.<sup>[190-191]</sup>

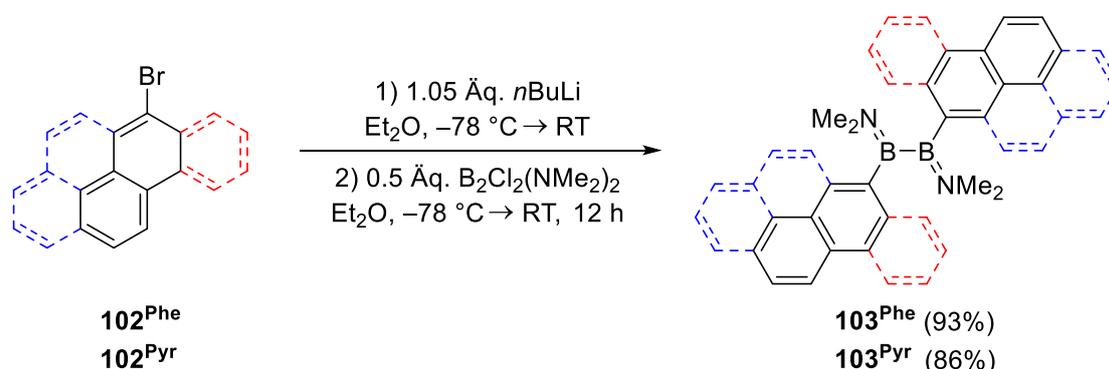


**Abbildung 16:** Strukturformeln der eingesetzten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAHs) Anthracen (**A**), Phenanthren (**B**) und Pyren (**C**).

Als stabilisierende Lewis-Base sollte ebenfalls  $PMe_3$  eingesetzt werden, da es unter den Organophosphanen über den geringsten sterischen Anspruch verfügt, und die  $\sigma$ -Donorfähigkeit von Phosphanen grundsätzlich geringer ausfällt als in NHCs, was insgesamt die Reaktivität der resultierenden Diborenverbindungen ebenfalls erhöhen sollte.

### 2.1.1 Synthese von PAH-substituierten 1,2-Bis(dimethylamino)diboranen(4)

Um die Phenanthryl- beziehungsweise Pyrenyl-substituierten Diborene darzustellen und sie miteinander vergleichen zu können, wurde zunächst versucht, die Synthese analog zu der literaturbekannten Verbindung  $B_2An_2(PMe_3)_2$  durchzuführen. Im ersten Schritt wurden daher in einer Eintopfsynthese das 9-Bromphenanthren **102<sup>Phe</sup>** beziehungsweise das 1-Brompyren **102<sup>Pyr</sup>** bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in Diethylether mit  $n\text{BuLi}$  umgesetzt und unter Rühren langsam bis auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde die Suspension erneut auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt, mit  $B_2Cl_2(NMe_2)_2$  versetzt und für 12 h bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht (**Schema 24**). Nach anschließender Aufarbeitung wurden das 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(9-phenanthryl)diboran(4) **103<sup>Phe</sup>** und 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(1-pyrenyl)diboran(4) **103<sup>Pyr</sup>** mit Ausbeuten von bis zu 93% als farbloser (**103<sup>Phe</sup>**) beziehungsweise 86% als schwach gelber (**103<sup>Pyr</sup>**) Feststoff isoliert (ab hier werden bei der Nummerierung der Verbindungen systematisch die hochgestellten Kürzel „Phe“, „Pyr“, und „An“ für die 9-Phenanthryl-, 1-Pyrenyl- beziehungsweise 9-Anthryl-substituierten Derivate verwendet).<sup>[192]</sup> Diese Reaktionen konnten ebenfalls im Multigrammmaßstab mit bis zu 30 g der PAH-Edukte durchgeführt werden, wenn auch die Ausbeuten dabei etwas geringer (70% – 75%) ausfielen.

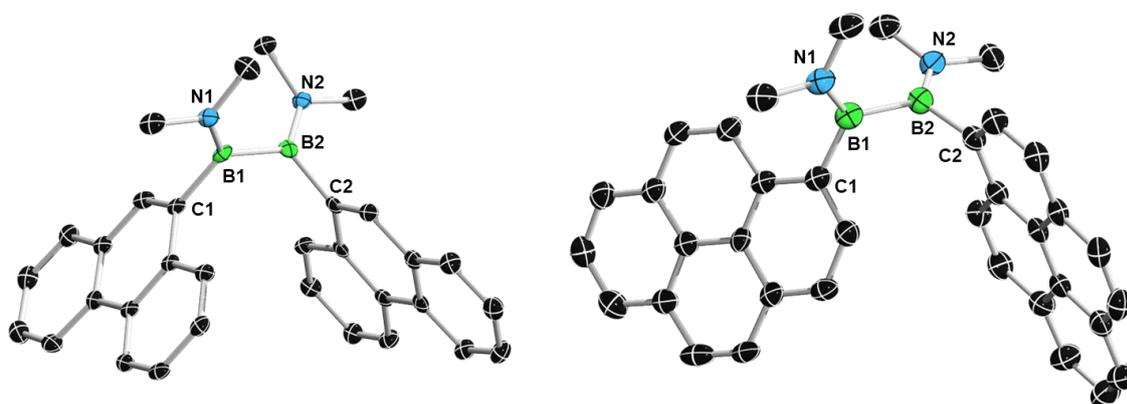


**Schema 24:** Eintopfsynthese der 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(PAH)diborane(4) **103<sup>Phe</sup>** und **103<sup>Pyr</sup>**. (Ab hier werden die Phenanthrylsubstituenten in rot und die Pyrenylsubstituenten in blau dargestellt)

Die erhaltenen Diborane(4) **103<sup>Phe</sup>** und **103<sup>Pyr</sup>** wurden mit Hilfe von NMR-Spektroskopie, HRMS (= *high resolution mass spectroscopy*) sowie Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren zeigen jeweils ein Signal bei 51.3 ppm (**103<sup>Phe</sup>**) und 50.5 ppm (**103<sup>Pyr</sup>**), welche in einem vergleichbaren Bereich wie die der literaturbekannten Verbindungen  $B_2An_2(NMe_2)_2$  **4a** mit 52.1 ppm, sowie  $B_2Mes_2(NMe_2)_2$  **4c** mit 50.2 ppm liegen.<sup>[48-49]</sup> Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der beiden Verbindungen zeigen für die Wasserstoffatome der Aromaten extrem verbreiterte Resonanzen, was auf eine gehinderte Rotation der Arylreste in Lösung hinweist. Um eine Aufschärfung der Resonanzen und somit Rückschlüsse auf Kopplungskonstanten zu erhalten, wurde ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in

deutertem Toluol bei niedriger Temperatur ( $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) aufgenommen, was allerdings zu keiner verbesserten Auflösung führte. Für die Verbindung **103<sup>Phe</sup>** werden zwei Multipletts im Bereich von 8.68 ppm – 8.44 ppm (4 H) und 7.85 ppm – 6.86 ppm (14 H) und für Verbindung **103<sup>Pyr</sup>** lediglich ein stark verbreitertes Multiplett im Bereich von 7.99 ppm – 7.68 ppm (18 H) detektiert, welche den Arylprotonen zuzuordnen sind. Die Methylgruppen der Aminsubstituenten spalten jeweils in zwei Singulets mit je sechs Protonen bei 3.07 ppm und 2.36 ppm für das Diboran(4) **103<sup>Phe</sup>** und 3.21 ppm sowie 2.44 ppm für das Diboran(4) **103<sup>Pyr</sup>** auf, was auf eine stark gehinderte Rotation um die B=N-Bindung, sowie deren Doppelbindungscharakter hindeutet. Auch diese chemischen Verschiebungen stimmen gut mit den Werten der Vergleichsverbindung **4a** bei 3.24 ppm und 2.39 ppm überein.

Zur Strukturaufklärung wurden durch langsame Gasphasendiffusion von Hexan in gesättigte Benzollösungen der Verbindungen **103<sup>Phe</sup>** und **103<sup>Pyr</sup>** ebenfalls geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten (**Abbildung 17**).



**Abbildung 17:** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **103<sup>Phe</sup>** (links) und **103<sup>Pyr</sup>** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **103<sup>Phe</sup>**: B1–B2 1.709(3), B1–C1 1.596(3), B2–C2 1.590(3), B1–N1 1.393(3), B2–N2 1.404(3); **103<sup>Pyr</sup>**: B1–B2 1.719(3), B1–C1 1.592(3), B2–C2 1.602(3), B1–N1 1.398(2), B2–N2 1.379(2).

In **Tabelle 1** ist eine Übersicht ausgewählter Bindungslängen im Vergleich zu den Diboran(4)-Verbindungen  $\text{B}_2\text{An}_2(\text{NMe}_2)_2$  **4a** und  $\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{NMe}_2)_2$  **4c** abgebildet. Die B–B-Bindungslängen liegen mit 1.709(3) Å (**103<sup>Phe</sup>**) und 1.719(3) Å (**103<sup>Pyr</sup>**) im typischen Bereich von B–B-Einfachbindungen neutraler Diborane(4), welche rund  $1.70 \pm 0.02$  Å betragen.<sup>[48, 51, 85, 88, 193]</sup> Sie stimmen somit gut mit denen der verwandten Verbindungen **4a** und **4c** überein, welche einen B–B-Bindungsabstand von 1.713(4) Å beziehungsweise 1.717(5) Å aufweisen.<sup>[48-49]</sup> Die B–N-Bindungsabstände liegen mit Werten von 1.393(3) Å und 1.404(3) Å (**103<sup>Phe</sup>**) beziehungsweise 1.398(2) Å und 1.379(2) Å (**103<sup>Pyr</sup>**) im Bereich von B=N-Doppelbindungen. Die B–C-Bindungsabstände von 1.596(3) Å und 1.590(3) Å (**103<sup>Phe</sup>**)

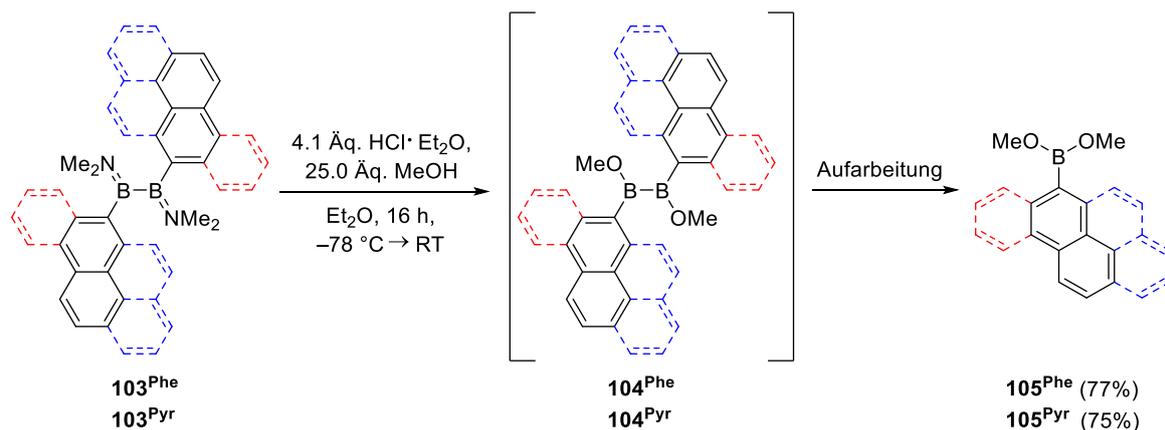
beziehungsweise 1.592(3) Å und 1.602(3) Å (**103<sup>Pyr</sup>**) sind B–C-Einfachbindungen zuzuordnen.<sup>[194]</sup> Somit stimmen alle Strukturparameter der neu synthetisierten Diboran(4)-Verbindungen **103<sup>Phe</sup>** und **103<sup>Pyr</sup>** sehr gut mit den vergleichbaren Verbindungen **4a** und **4c** überein.

**Tabelle 1:** Übersicht ausgewählter Bindungslängen [Å] von **103<sup>Phe</sup>** und **103<sup>Pyr</sup>** im Vergleich zu den Diboran(4)-Verbindungen B<sub>2</sub>An<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **4a** und B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **4c**.

Bindung	<b>103<sup>Phe</sup></b>	<b>103<sup>Pyr</sup></b>	<b>4a</b>	<b>4c</b>
<b>B1–B2</b>	1.709(3)	1.719(3)	1.713(4)	1.717(15)
<b>B1–N1</b>	1.393(3)	1.398(2)	1.395(3)	1.385(13)
<b>B2–N2</b>	1.404(3)	1.379(2)	1.394(3)	1.397(13)
<b>B1–C1</b>	1.596(3)	1.592(3)	1.601(3)	1.604(13)
<b>B2–C2</b>	1.590(3)	1.602(3)	1.591(3)	1.584(15)

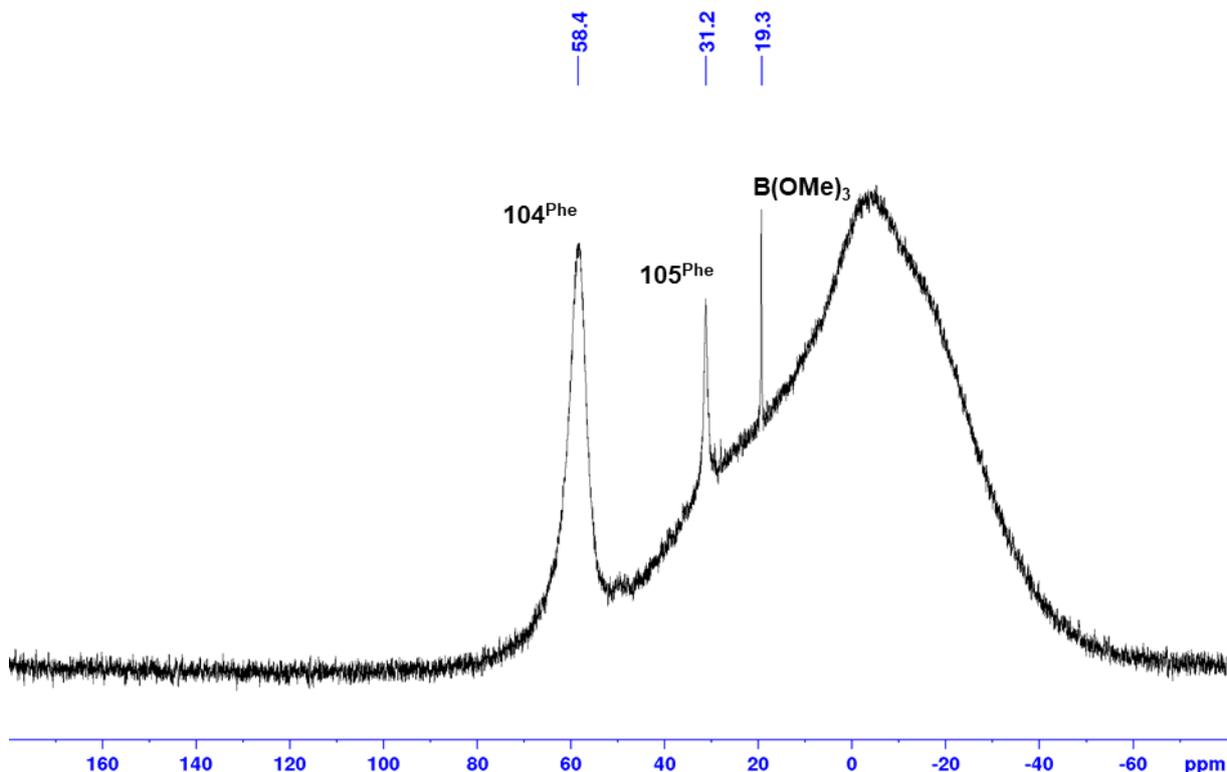
### 2.1.2 Versuchte Darstellung von 1,2-Dimethoxy-1,2-bis(PAH)diboranen(4)

Im nächsten Reaktionsschritt sollten nun die Dimethylamino- durch Methoxysubstituenten ersetzt werden. Beide Substituenten weisen einen +M-Effekt sowie einen –I-Effekt auf. Da Aminliganden jedoch wesentlich stärkere Elektronendonoren sind, wird die B–B-Bindung der entsprechenden 1,2-Dimethoxydiborane(4) weniger gut stabilisiert, was ein gesteigertes Reaktionsvermögen der Produkte zur Folge hat. Auch dieser Reaktionsschritt wurde zunächst in Analogie zur Literatur durchgeführt.<sup>[49, 54-55]</sup> Die beiden 1,2-Diaminodiborane(4) **103<sup>Phe</sup>** und **103<sup>Pyr</sup>** wurden in Diethylether bei –78 °C mit 25 Äquivalenten Methanol und 4.1 Äquivalenten etherischer Salzsäure umgesetzt und für 16 h bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht (**Schema 25**). Nach anschließender Aufarbeitung wurden jedoch nicht die gewünschten 1,2-Diaryl-1,2-bis(dimethoxy)diborane(4) **104<sup>Phe</sup>** und **104<sup>Pyr</sup>** erhalten, sondern lediglich die Monoborane **105<sup>Phe</sup>** und **105<sup>Pyr</sup>** isoliert, welche mittels <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie charakterisiert wurden.<sup>[192]</sup>



**Schema 25:** Versuchte Darstellung der 1,2-Diaryl-1,2-bis(dimethoxy)diborane(4)  $104^{\text{Phe}}$  und  $104^{\text{Pyr}}$ , welche stattdessen die Dimethoxy(aryl)borane  $105^{\text{Phe}}$  und  $105^{\text{Pyr}}$  ergibt.

Eine vorherige Reaktionskontrolle mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie zeigte hierbei sowohl bei der Synthese des Phenanthryl- als auch des Pyrenyl-substituierten Diborans(4) je drei Signale mit vergleichbaren, chemischen Verschiebungen. Ein charakteristisches  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktion des Phenanthryl-substituierten Diborans(4)  $103^{\text{Phe}}$  ist in **Abbildung 18** dargestellt.



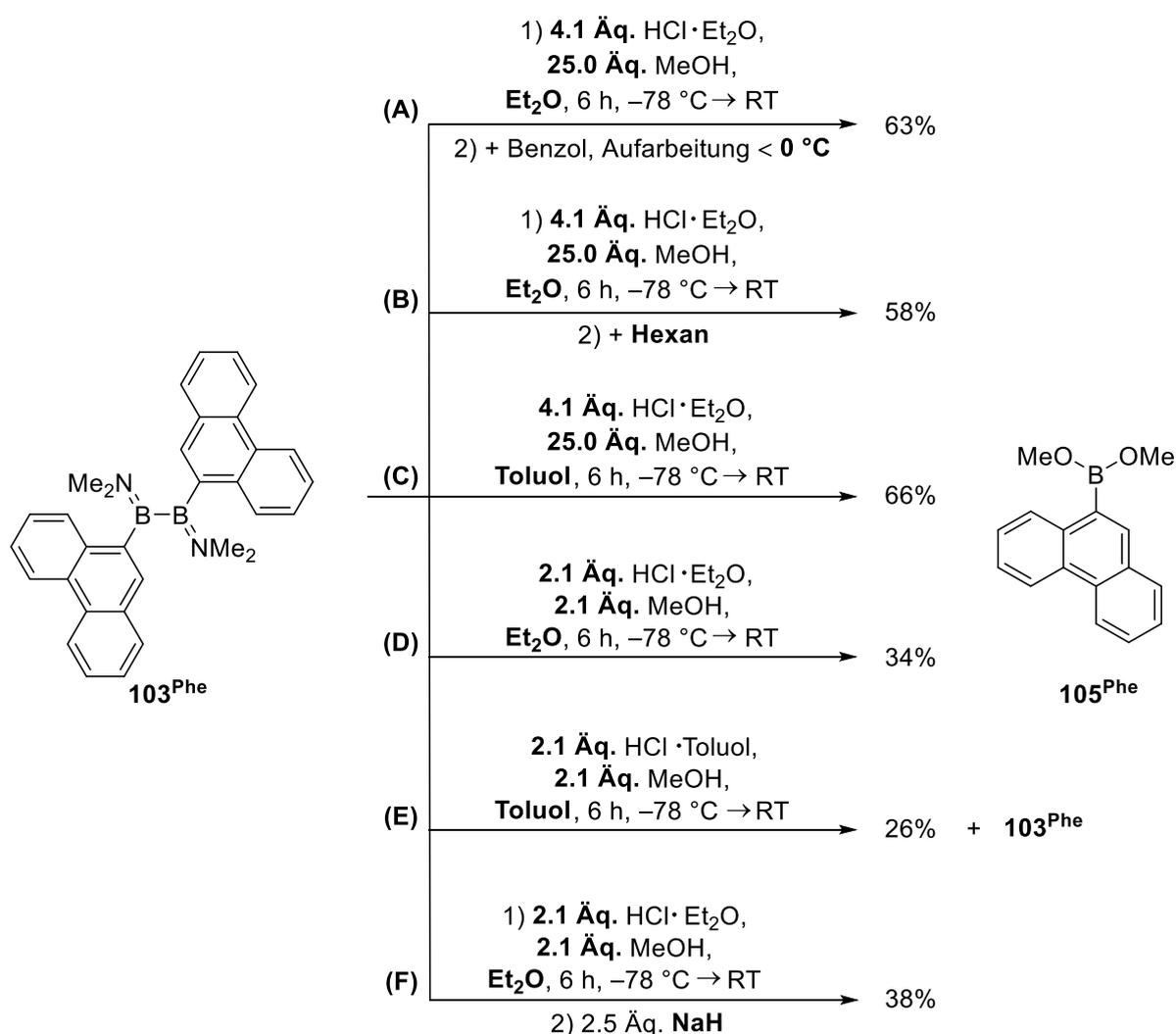
**Abbildung 18:** *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Darstellung des 1,2-Dimethoxy-1,2-bis(9-phenanthryl)diborans(4)  $104^{\text{Phe}}$  vor dem Aufarbeitungsschritt.

Das Hauptsignal bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 58.4$  ppm deutet darauf hin, dass sich zunächst das gewünschte Produkt **104<sup>Phe</sup>** gebildet hat, da die Vergleichsverbindungen  $\text{B}_2\text{An}_2(\text{OMe})_2$  **5a** und  $\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{OMe})_2$  **5c** eine chemische Verschiebung von 64 ppm beziehungsweise 61 ppm aufweisen.<sup>[49, 54]</sup> Außerdem fand ein vollständiger Umsatz des Startmaterials **103<sup>Phe</sup>** ( $\delta(^{11}\text{B}) = 51.3$  ppm) statt. Die Resonanz bei 31.2 ppm kann der Monoboranspezies **105<sup>Phe</sup>** zugeordnet werden, da vergleichbare Verbindungen wie  $\text{PhB}(\text{OMe})_2$  **105<sup>Ph</sup>** und  $\text{NaphB}(\text{OMe})_2$  **105<sup>Naph</sup>** (Naph = 1-Naphthyl) Signale bei 28.1 ppm – 28.8 ppm (**105<sup>Ph</sup>**) beziehungsweise 30.6 ppm (**105<sup>Naph</sup>**) aufweisen.<sup>[195-197]</sup> Das Signal mit der geringsten Intensität bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 19.3$  ppm lässt auf die Bildung von  $\text{B}(\text{OMe})_3$  schließen.<sup>[198]</sup> Die Bildung der Monoboran-Spezies **105<sup>Phe</sup>** könnte durch den Einsatz von überschüssigem Methanol, welches die nukleophilen Borzentren angreifen und das Diboran spalten kann, begründet werden. Beim Entfernen des Lösungsmittels (Diethylether) konnte kurz vor vollständiger Entfernung bei Verbindung **104<sup>Phe</sup>** ein Farbwechsel der Reaktionslösung von Farblos zu Gelb, beim Pyrenyl-substituierten Diboran(4) **104<sup>Pyr</sup>** ein Farbwechsel von Gelb zu Orange beobachtet werden. Nach der Extraktion mit Benzol und anschließender Aufarbeitung zeigten die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren jeweils nur noch das Signal bei rund 31 ppm, was auf eine selektive Umwandlung der Diborane(4) **104<sup>Phe</sup>** und **104<sup>Pyr</sup>** zu den Monoboranen **105<sup>Phe</sup>** und **105<sup>Pyr</sup>** hindeutet.

Da die Synthesen nach Literaturvorschrift nicht zu den gewünschten 1,2-Dimethoxy-1,2-bis(PAH)diboranen(4) **104<sup>Phe</sup>** und **104<sup>Pyr</sup>** führten, wurden nachfolgend verschiedene Veränderungen der Reaktionsbedingungen getestet. Hierfür wurde unter anderem das Lösungsmittel, die Stöchiometrie, die Temperatur und auch die Methodik der Aufarbeitung variiert (**Schema 26**). Vorversuche hierzu ergaben, dass die gewünschten Diboran(4)-Verbindungen **104<sup>Phe</sup>** und **104<sup>Pyr</sup>** vor dem Entfernen des Lösungsmittels für mindestens eine Woche in Lösung stabil sind. Zudem zeigte sich, dass eine Reaktionsdauer von sechs Stunden vor dem Aufarbeitungsschritt genügt, um einen vollständigen Umsatz der Startmaterialien **104<sup>Phe</sup>** und **104<sup>Pyr</sup>** zu erzielen, weshalb alle folgenden Ansätze für sechs Stunden zur Reaktion gebracht wurden. Außerdem verhielten sich beide Verbindungen nahezu identisch, mit Ausnahme einer deutlich geringeren Löslichkeit der Pyrenyl-substituierten Verbindungen. Daher wurden folgende Optimierungsversuche nur unter Verwendung des Phenanthrylliganden durchgeführt.

Im ersten Schritt wurden zunächst die Aufarbeitungsschritte geändert, während die Reaktion analog wie zuvor beschrieben, durchgeführt wurde (**A**). Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie bestätigte hierbei den vollständigen Umsatz des Startmaterials sowie die Bildung des gewünschten Diborans(4) **104<sup>Phe</sup>** (58 ppm), des Monoborans (31 ppm) und  $\text{B}(\text{OMe})_3$  (19 ppm). Da ein Farbumschlag und somit die Zersetzung des Diborans(4) erst kurz vor dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels beobachtet wurde, wurde die

Reaktionsmischung unter Vakuum auf ein Drittel eingengt und eine gleiche Menge Benzol hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung dekantiert und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum bei unter 0 °C entfernt, um einer eventuellen Wärmeempfindlichkeit vorzubeugen. Hierbei konnte jedoch ausschließlich das Monoboran **105<sup>Phe</sup>** isoliert werden. In einem weiteren Versuch unter den gleichen Bedingungen wurde die Benzol-Diethylether-Lösung nach der Extraktion auf die Hälfte eingengt und anschließend mit Hexan versetzt, um das gewünschte Diboran(4) **104<sup>Phe</sup>** auszufällen (**B**). Nach dem Abnehmen der überschüssigen Lösung und anschließendem Trocknen des ausgefallenen Feststoffs im Vakuum konnte allerdings ebenfalls nur noch das Monoboran **105<sup>Phe</sup>** mittels <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.



**Schema 26:** Verschiedene Ansätze und Reaktionsbedingungen zur Darstellung des 1,2-Dimethoxy-1,2-bis(9-phenanthryl)diborans(4) **104<sup>Phe</sup>**, welche ausschließlich zur Isolation des Dimethoxy(phenanthryl)borans **105<sup>Phe</sup>** führten.

Eine weitere mögliche Ursache der Instabilität des gewünschten Produktes **104<sup>Phe</sup>** könnte in der Empfindlichkeit gegenüber Alkoholen begründet liegen. Da Diethylether mit 35 °C einen geringeren Siedepunkt als Methanol mit 65 °C hat, kommt es beim Entfernen des Lösungsmittels zu einer Konzentration des überschüssigen Methanols, was wiederum zum Bindungsbruch der B–B-Bindung führen könnte.<sup>[199]</sup> Um diese Problematik zu umgehen, wurde in einer analogen Reaktion statt Diethylether Toluol, was über einen Siedepunkt von 111 °C verfügt, als Lösungsmittel verwendet, um so unter Vakuum zuerst Methanol zu entfernen (**C**). Jedoch wurde auch hierbei wieder ein Farbwechsel von Farblos zu Gelb beobachtet und nach anschließender Aufarbeitung lediglich das Monoboran **105<sup>Phe</sup>** isoliert. Um eine mögliche Problematik durch den Einsatz von überschüssigem Methanol auszuschließen, wurde in weiteren Versuchen Methanol und etherische Salzsäure in stöchiometrischen Mengen (je 2.1 Äquivalente) eingesetzt (**D**). Auch hierbei zeigte eine Reaktionskontrolle mittels <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie die Bildung des gewünschten Diborans(4) **104<sup>Phe</sup>** als Hauptprodukt und einen vollständigen Umsatz des Edukts **103<sup>Phe</sup>**. Nach anschließender Aufarbeitung konnte jedoch wiederum ausschließlich Verbindung **105<sup>Phe</sup>** isoliert werden, wenn auch im Vergleich zu den vorherigen Umsetzungen in deutlich niedrigerer Ausbeute. Folglich ist es entgegen der Synthese der literaturbekannten Verbindung B<sub>2</sub>An<sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub> **5a** nicht nötig, die Reaktanden im Überschuss einzusetzen. Allerdings deutet sich hierbei auch an, dass zusätzlich zu einer möglichen Methanol-induzierten B–B-Bindungsspaltung in **104<sup>Phe</sup>** weitere Neben- oder Zersetzungsreaktionen stattfinden, da für einen vollständigen Umsatz zu der Monoboranspezies **105<sup>Phe</sup>** vier Äquivalente Methanol nötig wären. Bekräftigt wird diese Vermutung, da das Startmaterial **103<sup>Phe</sup>** vor dem Aufarbeitungsschritt vollständig reagiert hatte, die Gesamtausbeute an Monoboran **105<sup>Phe</sup>** jedoch lediglich 34% betrug.

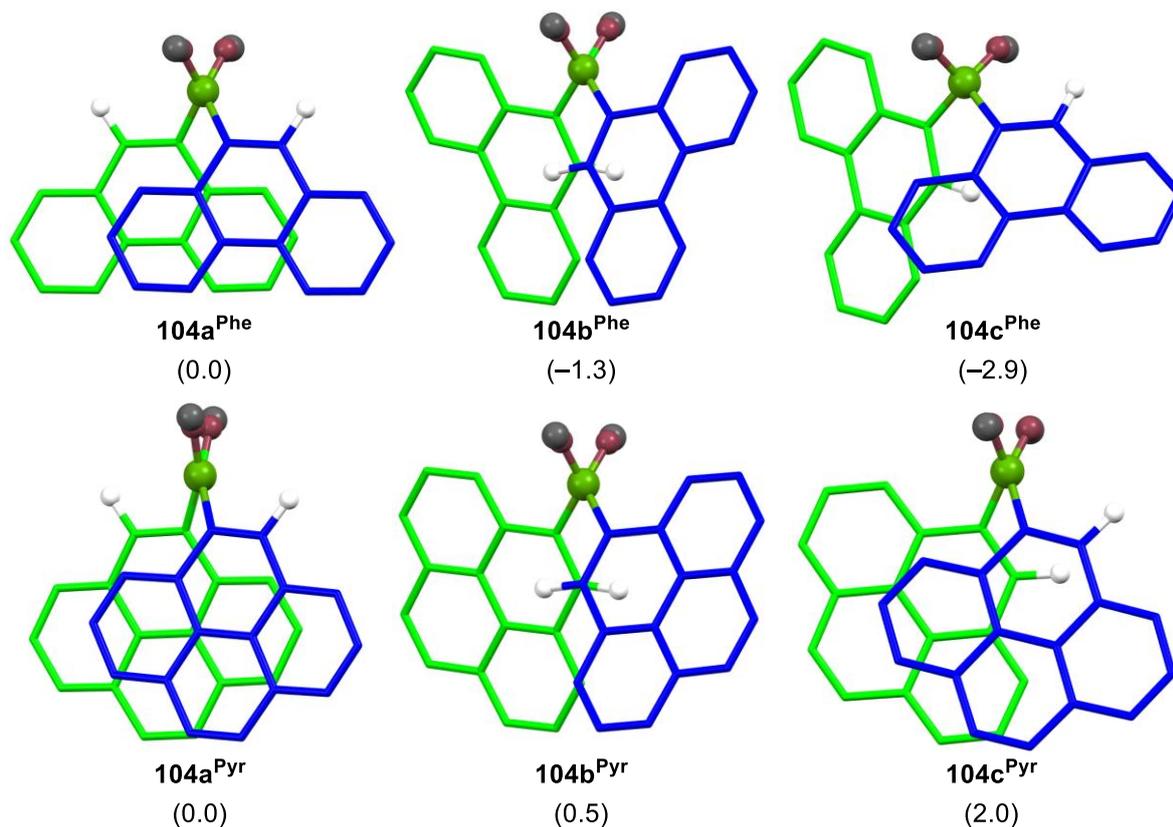
In einem weiteren Versuch zur Darstellung des Aryl-substituierten Dimethoxydiborans(4) **104<sup>Phe</sup>** wurde ein eventuell störender Einfluss von Sauerstoff sowie sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln und Reagenzien getestet. Hierzu wurde für die Reaktion ausschließlich Toluol verwendet, welches zuvor mittels *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast wurde. Zusätzlich wurde statt etherischer Salzsäure eine frisch angefertigte, gesättigte Lösung von HCl in Toluol (1.5 M) verwendet. Die Reaktanden wurden wie zuvor in minimalem Überschuss (jeweils 2.1 Äquivalente) eingesetzt (**E**). Eine Reaktionskontrolle mittels <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie nach sechs Stunden Reaktionszeit zeigte hierbei jedoch nur einen Umsatz des Startmaterials **103<sup>Phe</sup>** von ungefähr 60% und nahezu ausschließlich die Signale der Monoboranspezies **105<sup>Phe</sup>**, Spuren von B(OMe)<sub>3</sub> sowie lediglich geringe Mengen des angestrebten Dimethoxydiborans(4) **104<sup>Phe</sup>**. Hieraus wird ersichtlich, dass der Wechsel des Lösungsmittels zu Toluol bei einem hohen Überschuss an Methanol und Salzsäure eher wenig auf den Reaktionsverlauf Einfluss hat (siehe **C**). Verwendet man dagegen

stöchiometrische Mengen der Reaktanden führt die Reaktion in Toluol statt Diethylether jedoch nahezu selektiv zur Bildung des Monoborans **105<sup>Phe</sup>**, wobei das Startmaterial dabei nicht vollständig umgesetzt wird (**E**).

Im letzten Schritt wurde überprüft, ob möglicherweise das Ammoniumsalz  $[\text{H}_2\text{NMe}_2]\text{Cl}$ , welches bei der Substitution des Aminrestes durch die Methoxygruppe entsteht, bei erhöhter Konzentration durch das Entfernen des Lösungsmittels zu störenden Wechselwirkungen führen kann. Hierfür wurden die Reaktanden zunächst analog zur Reaktion (**D**) eingesetzt. Diesmal wurde jedoch vor der Entfernung des Lösungsmittels die nicht-nukleophile Base Natriumhydrid im leichten Überschuss (2.5 Äquivalente) zugegeben, um für basische Konditionen zu sorgen. Das Ammoniumsalz sollte hierbei zum freien Dimethylamin ( $\text{Me}_2\text{NH}$ ) reagieren, welches unter vermindertem Druck entfernt werden kann. Jedoch führte auch dieser Versuch nach dem Aufarbeitungsvorgang lediglich zur Isolation der Monoboranspezies **105<sup>Phe</sup>**.

Da vergleichbare Verbindungen wie  $\text{B}_2\text{An}_2(\text{OMe})_2$  **5a**,  $\text{B}_2\text{Dur}_2(\text{OMe})_2$  **5b** und  $\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{OMe})_2$  **5c** unter *inert*-Konditionen stabil sind, deutet es darauf hin, dass das Fehlen eines zweiten *ortho*-Substituenten an den PAH-Liganden der Grund für die Instabilität der Verbindungen **104<sup>Phe</sup>** und **104<sup>Pyr</sup>** ist. Auf Grund der geringeren Sterik ist die Rotationsbarriere der Arylreste herabgesenkt. Quantenchemische Berechnungen auf dem M06/6-31g(d,p)-Theorielevel zeigen, dass **104<sup>Phe</sup>** und **104<sup>Pyr</sup>** je drei verschiedene Rotationsisomere ausbilden können, welche sich in den relativen Orientierungen der Arylsubstituenten zueinander unterscheiden, jedoch alle ähnliche Gibbs-Energien aufweisen (**Abbildung 19**).<sup>[192]</sup>

Für das Pyrenyl-substituierte Diboran **104<sup>Pyr</sup>** ist das stabilste Isomer **104a<sup>Pyr</sup>**, in welchem die beiden Protonen in *ortho*-Position entgegengesetzt stehen, während sich die Aromaten parallel zueinander anordnen und somit maximalen  $\pi$ -Überlapp aufweisen. Dies resultiert in einem extrem geringen (C–B–B–C)-Torsionswinkel von lediglich  $22.2^\circ$ . Die mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmten Festkörperstrukturen des Mesitylderivates **5c** und des Anthrylderivates **5a** weisen hingegen deutlich weitere (C–B–B–C)-Torsionswinkel von  $104^\circ$  beziehungsweise  $125^\circ$  auf.<sup>[49, 54]</sup> Die Gibbs-Energie des Rotationsisomers **104b<sup>Pyr</sup>**, in welchem die *ortho*-Protonen aufeinander zu deuten, ist lediglich  $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher als die von **104a<sup>Pyr</sup>**. Das dritte Isomer **104c<sup>Pyr</sup>**, in dem die *ortho*-Protonen der Pyrenylsubstituenten in eine gleiche Richtung deuten, liegt mit  $2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  energetisch ebenfalls nur geringfügig höher als die beiden anderen Isomere.



**Abbildung 19:** Berechnete Rotationsisomere von **104<sup>Phe</sup>** (oben) und **104<sup>Pyr</sup>** (unten) auf dem M06/6-31g(d,p)-Theorieniveau (Ansicht entlang der B–B-Bindungsachse). Die Wasserstoffatome sind mit Ausnahme der *ortho*-Protonen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Das blaue Arylsystem entspricht dem vorderen Arylsubstituenten, das Grüne dem hinteren Arylsubstituenten. Farben der Atome: H = weiß, B = grün, O = rot, C = grau. Die Werte in den Klammern entsprechen den relativen Gibbs-Energien in kcal mol<sup>-1</sup>.

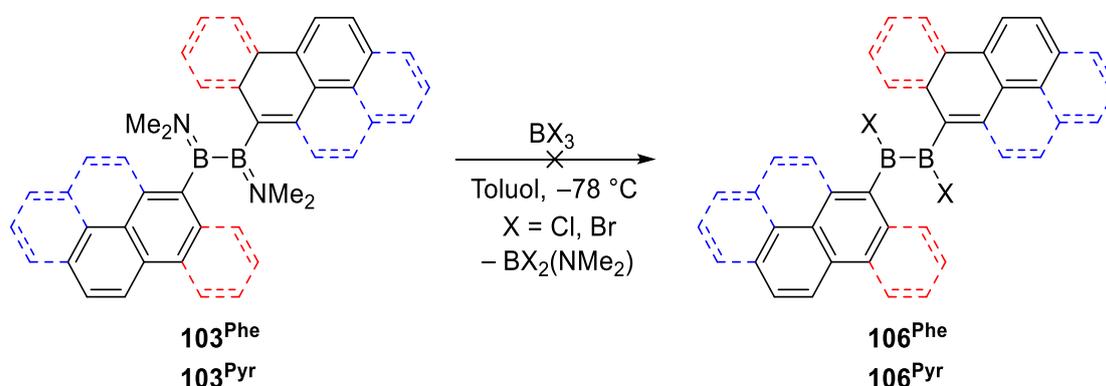
Im Falle des Phenanthryl-substituierten Diborans **104<sup>Phe</sup>** ist dieser Trend exakt gegenläufig. Das stabilste Rotationsisomer ist das unsymmetrische **104c<sup>Phe</sup>**, in welchem beide *ortho*-Protonen in die gleiche Richtung deuten. Es ist um 1.6 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als das entsprechende Isomer **104b<sup>Phe</sup>**, in welchem die *ortho*-Protonen aufeinander zu deuten. Das Rotationsisomer **104a<sup>Phe</sup>**, welches den  $\pi$ -Überlapp maximiert, ist im Falle der Phenanthrylsubstituenten das mit der höchsten, relativen Gibbs-Energie (2.9 kcal mol<sup>-1</sup>). Der größere (C–B–C)-Torsionswinkel **104a<sup>Phe</sup>** mit 65°, verglichen mit dem Pyrenyl-substituierten Pendant **104a<sup>Pyr</sup>** (22.2°) deutet jedoch darauf hin, dass der  $\pi$ -Überlapp hier nicht so stark ausgeprägt ist, wengleich der Winkel deutlich kleiner ausfällt, als die der entsprechenden Mesityl- (104°) und Anthrylanaloga (125°).

Die Instabilität der beiden Diaryldimethoxydiborane(4) **104<sup>Phe</sup>** und **104<sup>Pyr</sup>** könnte daher auf die Tatsache zurückzuführen sein, dass durch die fehlenden Substituenten in *ortho*-Position sowohl die unsymmetrischen Rotationsisomere **104c<sup>Phe</sup>** und **104c<sup>Pyr</sup>**, als auch die beiden Isomere **104a<sup>Phe</sup>** und **104a<sup>Pyr</sup>**, welche über einen ungewöhnlich spitzen (C–B–C)-

Torsionswinkel verfügen, energetisch zugänglich sind. Die geringere sterische Abschirmung im Vergleich zu den Mesityl- und Anthrylderivaten könnte daher einen günstigen Angriffspunkt für überschüssiges Methanol oder Spuren von Wasser in den verwendeten Reagenzien bieten. Der genaue Mechanismus der Zersetzung der Verbindungen **104<sup>Phe</sup>** und **104<sup>Pyr</sup>** zu deren Monoboranspezien **105<sup>Phe</sup>** und **105<sup>Pyr</sup>** konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht erörtert werden.

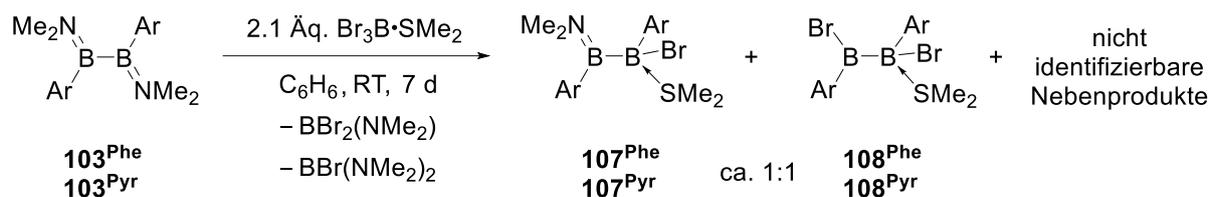
### 2.1.3 Synthese zweifach Phosphan-stabilisierter, PAH-substituierter Diborane

Da verschiedene Versuche zur Darstellung der PAH-substituierten 1,2-Dimethoxydiborane(4) **104<sup>Phe</sup>** und **104<sup>Pyr</sup>** nicht zum Erfolg führten, wurde daraufhin untersucht, ob sich durch eine direkte Umsetzung der Edukte **103<sup>Phe</sup>** und **103<sup>Pyr</sup>** mit  $BX_3$  ( $X = Br, Cl$ ) die PAH-substituierten 1,2-Dihalogendiborane(4) **106<sup>Phe</sup>** und **106<sup>Pyr</sup>** darstellen lassen. Hierzu wurden die Ausgangsverbindungen **103<sup>Phe</sup>** und **103<sup>Pyr</sup>** bei  $-78\text{ °C}$  in Toluol mit zwei Äquivalenten einer verdünnten Lösung des jeweiligen Trihalogenborans umgesetzt (**Schema 27**). Diese Reaktionen verliefen jedoch äußerst unselektiv und es entstanden komplexe Reaktionsmischungen, aus denen es nicht möglich war, analysenreine Verbindungen zu isolieren oder zu identifizieren. Entsprechende Reaktionskontrollen mittels  $^{11}B$ -NMR-Spektroskopie zeigten eine Vielzahl an Signalen, welche keiner definierten Verbindung zugeordnet werden konnten. Zudem wurden keine Signale der gewünschten Produkt-Verbindungen detektiert, wobei als Anhaltspunkt hierbei die chemische Verschiebung der literaturbekannten Verbindung  $B_2An_2Br_2$  bei  $\delta(^{11}B) = 92.5\text{ ppm}$  diente.<sup>[49]</sup>



**Schema 27:** Versuch des direkten Amin-Halogen-Austausch der 1,2-Diaryl-1,2-Bis(dimethylamino)diborane(4) **103<sup>Phe</sup>** und **103<sup>Pyr</sup>** mit Trihalogenboranen zu den 1,2-Diaryl-1,2-dihalogendiboranen(4) **106<sup>Phe</sup>** und **106<sup>Pyr</sup>**.

Da diese Synthesestrategie nicht zum Erfolg führte, wurde eine alternative Syntheseroute, welche ebenfalls auf einem direkten Halogen–Dimethylamin-Ausstausch basiert, in Betracht gezogen. Hierbei wurde als Halogenquelle zunächst das, verglichen mit  $\text{BBr}_3$  wesentlich mildere Halogentransferreagenz,  $\text{Br}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$  verwendet.<sup>[35]</sup> Anschließend sollte die schwach koordinierende Lewis-Base Dimethylsulfid durch  $\text{PMe}_3$  ersetzt werden, um die erhaltenen Addukte zu den entsprechenden Diborenen reduzieren zu können.<sup>[200]</sup> Im ersten Schritt wurden dazu die Ausgangsverbindungen **103<sup>Phe</sup>** und **103<sup>Pyr</sup>** mit je 2.1 Äquivalenten  $\text{Br}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$  bei Raumtemperatur in Benzol umgesetzt (**Schema 28**).

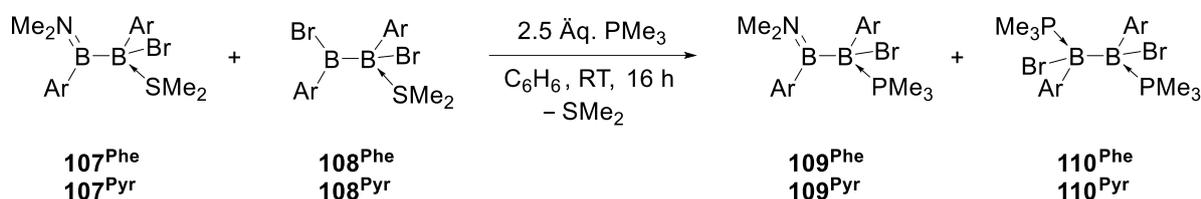


**Schema 28:** Umsetzungen von **103<sup>Phe</sup>** und **103<sup>Pyr</sup>** mit  $\text{Br}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ .

Nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen wurde anhand aufgenommener  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verlaufspektren ersichtlich, dass die Startverbindungen **103<sup>PAH</sup>** vollständig aufgebraucht waren und die Nebenprodukte  $\text{BBr}_2(\text{NMe}_2)$  ( $\delta(^{11}\text{B}) = 25 \text{ ppm}$ ) und  $\text{BBr}(\text{NMe}_2)_2$  ( $\delta(^{11}\text{B}) = 27 \text{ ppm}$ ) entstanden.<sup>[201]</sup> Allerdings bildeten sich hierbei neben den gewünschten Diboran- $\text{SMe}_2$ -Addukten **108<sup>Phe</sup>** und **108<sup>Pyr</sup>** ebenfalls die nur einfach substituierten  $\text{sp}^2$ - $\text{sp}^3$ -Diboran-Addukte **107<sup>Phe</sup>** und **107<sup>Pyr</sup>** in einem Verhältnis von ungefähr 1:1, sowie weitere, nicht identifizierbare Nebenprodukte, deren  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale auf Spaltungsprodukte der B–B-Bindung hindeuten. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der unsymmetrisch substituierten Verbindungen **107<sup>PAH</sup>** zeigen jeweils zwei Signale bei 48.0 und  $-4.2 \text{ ppm}$  (**107<sup>Phe</sup>**) sowie 48.5 und  $-4.7 \text{ ppm}$  (**107<sup>Pyr</sup>**), wobei die tieffeldverschobenen Resonanzen dem jeweiligen Amin-gebundenen Boratom zuzuweisen sind und die hochfeldverschobenen Signale typisch für quarternisierte Boratome sind.<sup>[200]</sup> Die gemessenen Resonanzen von **107<sup>Phe</sup>** stimmen zudem gut mit denen in Zusammenarbeit mit Dr. Merlin Heß auf dem B3LYP/6-311G(d)-Theorieniveau berechneten Werten von 48.6 ppm und  $-2.6 \text{ ppm}$  überein. Zusätzlich weisen beide Verbindungen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren einen unsymmetrischen Signalsatz der zwei PAH-Substituenten auf, welche je mit einem Integralverhältnis von 9H:6H zu den Protonen der  $\text{NMe}_2$ - und  $\text{SMe}_2$ -Gruppen stehen. Die  $\text{SMe}_2$ -Diboran-Addukte **108<sup>Phe</sup>** und **108<sup>Pyr</sup>** dagegen weisen ein verbreitertes  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei 6.8 ppm (**108<sup>Phe</sup>**) sowie 7.1 ppm (**108<sup>Pyr</sup>**) auf. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren lässt sich zudem nur ein einziger Signalsatz für beide Arylsysteme beobachten, welche im Verhältnis von 18H:6H zu dem  $\text{SMe}_2$ -Liganden integrieren. Beide Befunde lassen darauf schließen, dass **108<sup>Phe</sup>** und **108<sup>Pyr</sup>** lediglich einen Dimethylsulfidliganden aufweisen, welcher zwischen beiden Borzentren fluktuiert. Auf Grund der äußerst geringen, aber nahezu identischen Löslichkeiten der Verbindungen **107<sup>PAH</sup>** und

**108<sup>PAH</sup>** in allen gängigen Lösungsmitteln war es nicht möglich, die beiden Produkte voneinander zu trennen. Sowohl eine Verlängerung der Reaktionszeit auf bis zu zwei Wochen, eine Erhöhung der verwendeten Äquivalenten von  $\text{Br}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ , als auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf bis zu 80 °C führten zu keiner erhöhten Selektivität der Reaktion, sondern zur vermehrten Bildung unerwünschter Nebenprodukte.

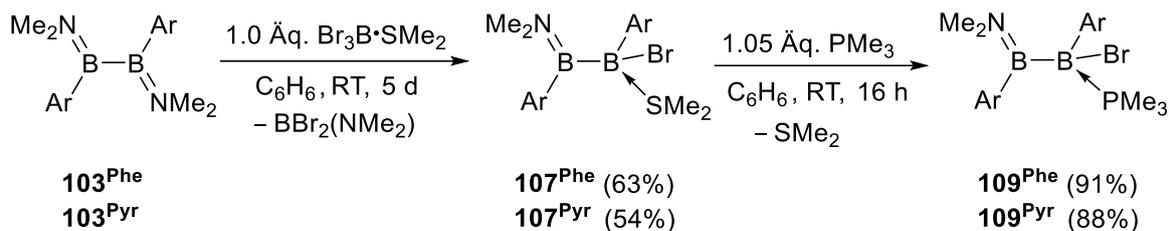
Werden die erhaltenen Reaktionsgemische aus **107<sup>PAH</sup>** und **108<sup>PAH</sup>** anschließend dennoch mit 2.5 Äquivalenten (bezogen auf **108<sup>PAH</sup>**)  $\text{PMe}_3$  bei Raumtemperatur in Benzol umgesetzt, erhält man die entsprechenden unsymmetrisch substituierten  $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Diborane **109<sup>Phe</sup>** und **109<sup>Pyr</sup>** sowie die symmetrischen doppelt Lewis-Basen-stabilisierten Diborane **110<sup>Phe</sup>** und **110<sup>Pyr</sup>** (**Schema 29**).



**Schema 29:** Umsetzung des Reaktionsgemisches aus **107<sup>PAH</sup>** und **108<sup>PAH</sup>** mit  $\text{PMe}_3$ .

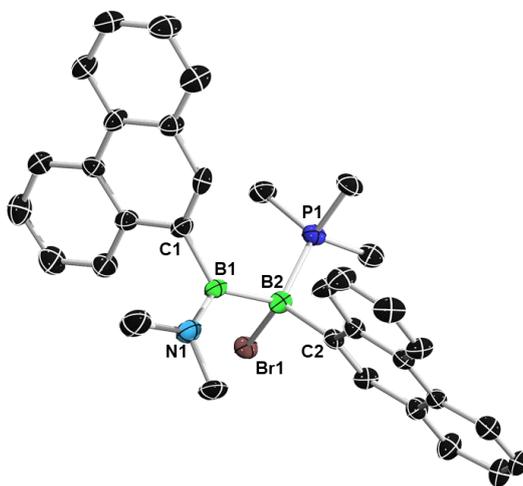
Es war jedoch auch hierbei nicht möglich, die beiden Produkte durch diverse Trennversuche analysenrein zu erhalten. In den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der unsymmetrischen Verbindungen **109<sup>PAH</sup>** können jeweils zwei Signale bei 48.0 und  $-7.1$  ppm (**109<sup>Phe</sup>**) sowie 48.3 und  $-7.6$  ppm (**109<sup>Pyr</sup>**), welche den Amin-gebundenen beziehungsweise vierfach koordinierten Boratomen zugewiesen werden können. Die symmetrischen Phosphan-Addukte **110<sup>PAH</sup>** zeigen dagegen eine einzige Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{11}\text{B}) = -10.1$  ppm (**110<sup>Phe</sup>**) beziehungsweise  $-10.3$  ppm (**110<sup>Pyr</sup>**). Zusätzlich zeigt sich in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **110<sup>PAH</sup>** nur ein einziger Signalsatz für beide Arylreste, welche im Verhältnis von 18H:18H zu den Phosphanprotonen integrieren, was auf die Koordination zweier Phosphane schließen lässt.

Verwendet man bei den beschriebenen Umsetzungen dagegen nur ein Äquivalent  $\text{Br}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$  und führt die Reaktion für fünf Tage bei Raumtemperatur in Benzol durch, ist es möglich, die Verbindungen **107<sup>Phe</sup>** und **107<sup>Pyr</sup>** selektiver darzustellen. Zudem konnten diese ebenfalls mit der Verwendung von je einem leichten Überschuss  $\text{PMe}_3$  (1.05 Äq.) zu den korrespondierenden Phosphan-stabilisierten  $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Diborane **109<sup>Phe</sup>** und **109<sup>Pyr</sup>** umgesetzt werden (**Schema 30**).



**Schema 30:** Selektive Darstellung der unsymmetrischen  $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Diboran-Addukte  $\mathbf{109}^{\text{PAH}}$  durch Umsetzung von  $\mathbf{103}^{\text{PAH}}$  mit  $\text{Br}_3\text{B} \cdot \text{SMe}_2$  zu  $\mathbf{108}^{\text{PAH}}$  und anschließendem Lewis-Basen-Austausch mit Trimethylphosphan.

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung von Verbindung  $\mathbf{109}^{\text{Phe}}$  wurden ebenfalls geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten und die Darstellung der unsymmetrischen Verbindung strukturell bestätigt (**Abbildung 20**).

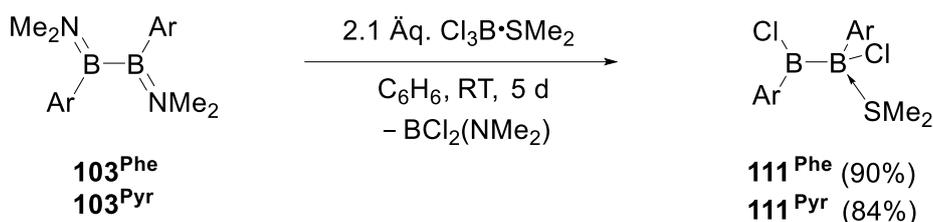


**Abbildung 20:** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von  $\mathbf{109}^{\text{Phe}}$ . Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] von  $\mathbf{109}^{\text{Phe}}$ : B1–B2 1.755(12), B1–C1 1.608(10), B1–N1 1.394(11), B2–C2 1.616(10), B2–P1 1.942(9), B2–Br1 2.138(8), C1–B1–N1 115.2(6), C1–B1–B2 122.8(6), N1–B1–B2 122.0(6), B1–B2–C2 121.1(6), B1–B2–P1 115.2(5), B1–B2–Br1 101.0(5), Br1–B2–P1 99.6(4), Br1–B2–C2 109.9(5), P1–B2–C2 107.6(5).

Der B–B-Bindungsabstand dieses  $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Diborans von 1.755(12) Å liegt im typischen Bereich von B–B-Einfachbindungen und ist geringfügig länger, als die der zuvor vorgestellten 1,2-Diaryl-1,2-bis(dimethylamino)diborane(4) **4a**, **4c**,  $\mathbf{103}^{\text{Phe}}$  und  $\mathbf{103}^{\text{Pyr}}$  (1.709(3) Å – 1.719(3) Å). Ähnliche Werte finden sich in weiteren einfach Lewis-Basen-stabilisierten  $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Diboranen, insbesondere in einfachen Addukten von  $\text{B}_2\text{Pin}_2$  und  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  (1.689(5) Å – 1.743(2) Å).<sup>[202-206]</sup> Die B1–N1-Bindung von 1.394(11) Å liegt in einem Bereich von Doppelbindungen und stimmt ebenfalls gut mit denen der Startmaterialien  $\mathbf{103}^{\text{Phe}}$  und  $\mathbf{103}^{\text{Pyr}}$  überein (1.379(2) Å – 1.404(3) Å). Die B1–P-Bindung von 1.942(9) Å ist ein einem typischen Bereich für Bor-Phosphan-Addukt-Bindungen.<sup>[200]</sup>

Ein selektiver Zugang zu den gewünschten Diborenvorstufen, welche sich für die Reduktion zu den entsprechenden Diborenen eignen, gelang durch den Einsatz von  $\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{BCl}_3$  als Halogenierungsreagenz. Dazu wurden die Ausgangsverbindungen **103**<sup>Phe</sup> und **103**<sup>Pyr</sup> mit 2.1 Äquivalenten  $\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$  für fünf Tage bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht, wobei es zum gezielten, zweifachen Dimethylamin-Chlorid-Austausch kam (**Schema 31**).

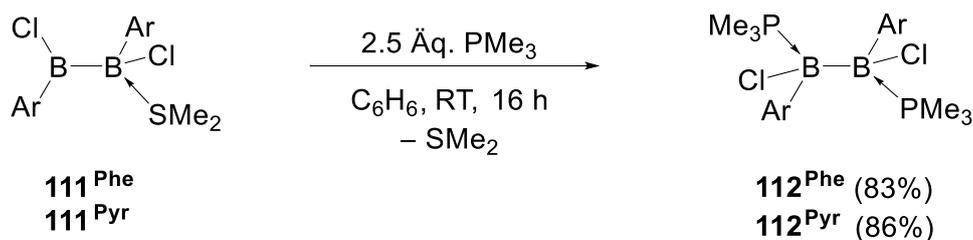
Die entstandenen, schwer löslichen, einfach Lewis-Basen-stabilisierten  $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Diborane **111**<sup>Phe</sup> und **111**<sup>Pyr</sup> wurden in hohen Ausbeuten von 90% als farblose (**111**<sup>Phe</sup>) beziehungsweise 84% als schwach gelbe (**111**<sup>Pyr</sup>) Feststoffe isoliert.



**Schema 31:** Umsetzungen von **103**<sup>Phe</sup> und **103**<sup>Pyr</sup> mit  $\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{BCl}_3$  zu den einfach Lewis-Basen-stabilisierten  $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Diboranen **111**<sup>Phe</sup> und **111**<sup>Pyr</sup>.

Auf Grund der NMR-Daten der Verbindungen **111**<sup>Phe</sup> und **111**<sup>Pyr</sup> lässt sich erschließen, dass diese lediglich über einen koordinierenden  $\text{SMe}_2$ -Liganden verfügen, der zwischen den beiden Borzentren fluktuiert. Zum einen ist für das Addukt **111**<sup>Phe</sup> im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur eine verbreiterte Resonanz bei 12.8 ppm detektierbar, welche in einem Bereich zwischen dreifach- und vierfach-koordinierten Boratomen liegt, zum anderen ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur ein gemeinsamer Signalsatz der zwei Phenanthrylliganden im Bereich aromatischer Protonen zu sehen, welcher im Verhältnis 18H:6H zu den  $\text{SMe}_2$ -Protonen bei 1.74 ppm integriert. Für Verbindung **111**<sup>Pyr</sup> konnte auf Grund der äußerst schlechten Löslichkeit sowie einer zu starken Linienverbreiterung keine Resonanz im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum detektiert werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt jedoch ebenfalls nur einen einzigen Aryl-Signalsatz welcher im Verhältnis 18H:6H zu den  $\text{SMe}_2$ -Protonen bei 1.77 ppm integriert.

Im nächsten Schritt wurde nun der labile  $\text{SMe}_2$ -Ligand in einer Lewis-Basen-Austauschreaktion durch das wesentlich stärker  $\sigma$ -donierende  $\text{PMe}_3$  ersetzt. Hierfür wurden **111**<sup>Phe</sup> und **111**<sup>Pyr</sup> mit je einem leichten Überschuss (2.5 Äq.) an  $\text{PMe}_3$  bei Raumtemperatur in Benzol umgesetzt (**Schema 32**).

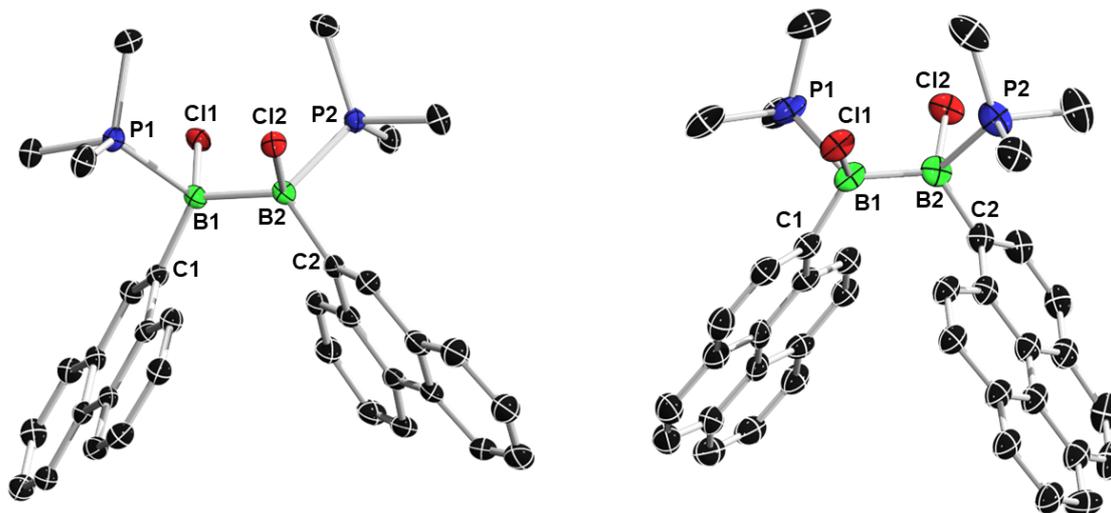


**Schema 32:** Lewis-Basen-Austauschreaktion von  $\mathbf{111}^{\text{Phe}}$  und  $\mathbf{111}^{\text{Pyr}}$  mit  $\text{PMe}_3$  zu  $\mathbf{112}^{\text{Phe}}$  und  $\mathbf{112}^{\text{Pyr}}$ .

Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden kam es dabei zu einem quantitativen Austausch der stabilisierenden Lewis-Base und Verbindungen  $\mathbf{112}^{\text{Phe}}$  und  $\mathbf{112}^{\text{Pyr}}$  konnten in guten Ausbeuten von 83% als farblos (112<sup>Phe</sup>) beziehungsweise 86% als gelber (112<sup>Pyr</sup>) Feststoff isoliert werden. Hierbei zeigte sich, dass die entsprechenden Diborane nun zweifach Lewis-Basen-stabilisiert werden, was auf den stärkeren  $\sigma$ -Donor-Charakter des Phosphanliganden zurückzuführen ist. Zusätzlich bieten die Arylsysteme auf Grund der freien *ortho*-Positionen genügend Raum für die Koordination zweier Lewis-Basen, während die analogen Anthryl-beziehungsweise Mesityl-substituierten Verbindungen **101** und **41-Cl/Br** lediglich einen  $\text{PMe}_3$ -Liganden sowie ein verbrückendes Halogenatom aufweisen.<sup>[49, 134]</sup>

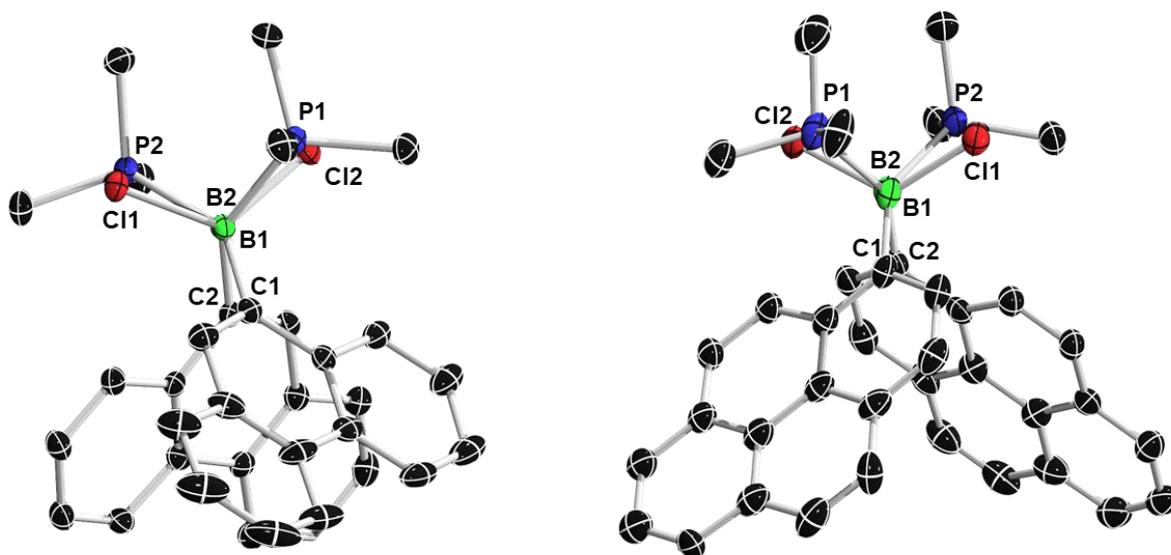
Während Verbindung  $\mathbf{112}^{\text{Phe}}$  im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein Signal für die vierfachkoordinierten Boratome bei 1.3 ppm aufweist, konnte erneut auf Grund der deutlich niedrigeren Löslichkeit sowie der hohen Linienverbreiterung keine  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz des Pyrenylderivats  $\mathbf{112}^{\text{Pyr}}$  detektiert werden. Die chemische Verschiebung von  $\mathbf{112}^{\text{Phe}}$  im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum liegt in einem vergleichbaren Bereich wie die der vierfachkoordinierten Boratome der einfachen Addukte  $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2(\text{PR}_3)$  ( $\delta(^{11}\text{B}) = -4.1$  ppm (**41-Cl**),  $-2.5$  ppm (**42-Cl**),  $-1.0$  ppm (**43-Cl**)), sowie von zweifachen, Phosphan-stabilisierten Tetrabromdiboranen(4) ( $\delta(^{11}\text{B}) = -9.6$  bis  $0.3$  ppm).<sup>[149, 200]</sup> In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigen beide Verbindungen sehr ähnliche, verbreiterte Singulets bei  $-8.65$  ppm ( $\mathbf{112}^{\text{Phe}}$ ) und  $-7.34$  ppm ( $\mathbf{112}^{\text{Pyr}}$ ), welche ebenfalls typisch für Phosphanborane ( $\delta(^{31}\text{P}) = -10.4$  bis  $3.6$  ppm)<sup>[133, 140-141, 149, 200]</sup> sind und mit einer erheblichen chemischen Verschiebung zu tieferem Feld, verglichen mit freiem  $\text{PMe}_3$  (ca. 63 ppm)<sup>[127, 207]</sup> einhergehen. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren beider Verbindungen sind ebenfalls die zu erwartenden Signale zu sehen, wobei die Protonen der  $\text{PMe}_3$ -Liganden jeweils als Dublett bei 1.37 ppm ( $\mathbf{112}^{\text{Phe}}$ ) und 1.09 ppm ( $\mathbf{112}^{\text{Pyr}}$ ) mit jeweils vergleichbaren Kopplungskonstanten von  $^2J_{\text{PC}} = 11.0$  Hz ( $\mathbf{112}^{\text{Phe}}$ ) beziehungsweise  $^2J_{\text{PC}} = 10.9$  Hz ( $\mathbf{112}^{\text{Pyr}}$ ) erscheinen.

Von den isolierten Verbindungen  $\mathbf{112}^{\text{Phe}}$  und  $\mathbf{112}^{\text{Pyr}}$  wurden ebenfalls durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung ( $\mathbf{112}^{\text{Phe}}$ ) beziehungsweise langsame Gasphasendiffusion von Hexan in eine gesättigte THF-Lösung ( $\mathbf{112}^{\text{Pyr}}$ ) geeignete Einkristalle für Röntgenstrukturanalysen erhalten (**Abbildung 21**).



**Abbildung 21:** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **112<sup>Phe</sup>** (links) und **112<sup>Pyr</sup>** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **112<sup>Phe</sup>**: B1–B2 1.776(4), B1–P1 1.9950(19), B1–Cl1 1.9719(19), B1–C1 1.629(2), C1–B1–B2 119.51(8), P1–B1–B2 117.1(11), Cl1–B1–B2 108.83(13), C1–B1–Cl1 109.03(11), C1–B1–P1 103.67(11), Cl1–B1–P1 96.05(8), C1–B1–B2–C2 14.4(2), P1–B1–B2–Cl2 14.8(4), Cl1–B1–B2–P2 14.8(4); **112<sup>Pyr</sup>**: B1–B2 1.779(7), B1–P1 1.997(5), B1–Cl1 1.974(5), B1–C1 1.637(7), B2–P2 2.005(5), B2–Cl2 1.969(5), B1–C21 1.634(6), C1–B1–B2 120.8(4), P1–B1–B2 116.6(3), Cl1–B1–B2 108.3(3), C1–B1–Cl1 109.9(3), C1–B1–P1 101.9(3), Cl1–B1–P1 96.7(2), C1–B1–B2–C2 13.3(6), P1–B1–B2–Cl2 10.6(4), Cl1–B1–B2–P2 10.1(4).

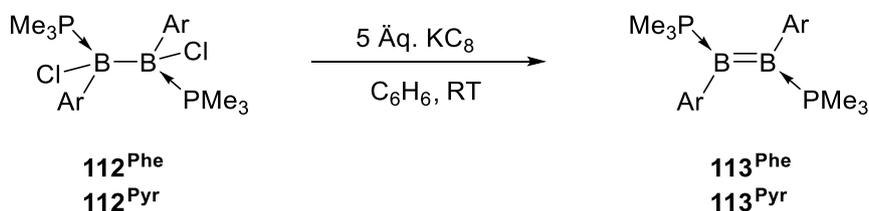
Beide Verbindungen zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit identische B–B-Bindungsabstände mit 1.776(4) Å (**112<sup>Phe</sup>**) und 1.779(7) Å (**112<sup>Pyr</sup>**), welche in einem typischen Bereich für doppelt Lewis-Basen-stabilisierte, acyclische Diborane liegen.<sup>[135, 149, 200, 208-209]</sup> Auch die B–C-Bindungslängen mit 1.629(2) Å (**112<sup>Phe</sup>**) beziehungsweise 1.634(6) Å (**112<sup>Pyr</sup>**) sowie die B–P-Bindungsabstände von 1.9950(19) Å (**112<sup>Phe</sup>**) beziehungsweise 2.005(5) Å (**112<sup>Pyr</sup>**) sind in einem erwarteten Bereich für B–C-Einfachbindungen sowie dativen Bindungen zwischen Boranen und Phosphanen.<sup>[134, 149, 194, 200]</sup> Überraschenderweise zeigen die Festkörperstrukturen beider Verbindungen eine unerwartet ekliptische Konformation der Substituenten an den beiden Borzentren mit (C–B–B–C)- beziehungsweise (P–B–B–Cl)-Torsionswinkeln zwischen 10.1° und 14.8° (**Abbildung 22**). Vergleichbare zweifach Lewis-Basen-stabilisierte Di- und Tetrahalogendiborane zeigen üblicherweise eine gestaffelte *anti*-Konformation mit L–B–B–L-Torsionswinkeln (L = Lewis-Base) von nahezu 180°, um die sterische Abstoßung ihrer Liganden zu minimieren.<sup>[135, 149, 200, 208-209]</sup> Der Grund für die ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung der ekliptischen Konformation der Verbindungen **112<sup>Phe</sup>** und **112<sup>Pyr</sup>** könnten attraktive  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den PAH-Substituenten sein.



**Abbildung 22:** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **112<sup>Phe</sup>** (links) und **112<sup>Pyr</sup>** (rechts). Ansicht entlang der B–B-Bindungsachse zur Veranschaulichung der ekliptischen Konformation. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

#### 2.1.4 Darstellung von Phenanthryl- und Pyrenyl-substituierten Diborenen

Um die gewünschten Diborene nun zu erhalten, sollten **112<sup>Phe</sup>** und **112<sup>Pyr</sup>** reduziert werden. Hierfür wurde zunächst in Anlehnung an die Synthese des Anthryl-substituierten Diborens **48** vorgegangen und die zweifach Phosphan-stabilisierten Diborane **112<sup>Phe</sup>** und **112<sup>Pyr</sup>** mit fünf Äquivalenten des Reduktionsmittels  $\text{KC}_8$  in Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt. (**Schema 33**).<sup>[49]</sup>

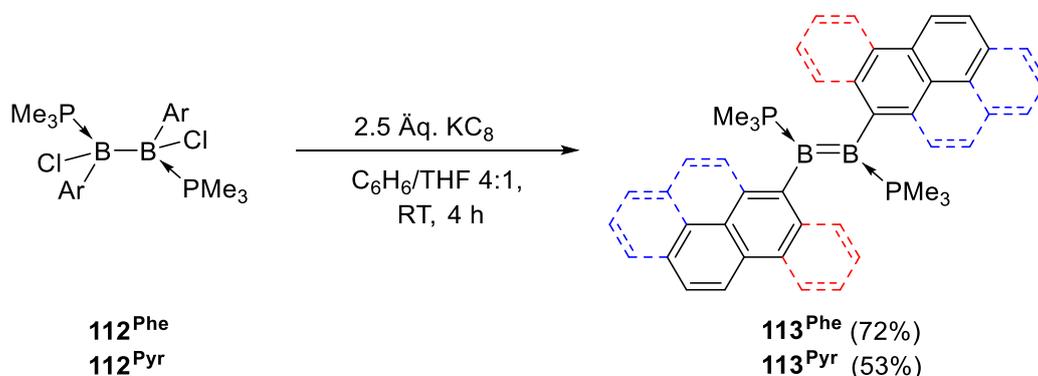


**Schema 33:** Reduktion der zweifachen Phosphan-Diboran-Addukte **112<sup>Phe</sup>** und **112<sup>Pyr</sup>** mit  $\text{KC}_8$  zu den Phosphan-stabilisierten Diborenen **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>**.

Während den Reaktionen zeigte sich im Falle des Phenanthrylderivats ein Farbumschlag von Farblos nach Rot, bei der Pyrenyl-substituierten Verbindung ein Farbumschlag von Gelb nach Blau. Nach fünf Stunden wurden die Reaktionsmischungen gefiltert und aus den

jeweiligen Filtraten  $^{11}\text{B}$ - sowie  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren aufgenommen. In beiden Fällen war das Edukt noch nicht vollständig aufgebraucht und die Reaktionen verliefen äußerst unselektiv, was sich in der Bildung einiger Nebenprodukte zeigte. Dennoch ließen die Resonanzen in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren bei 21.2 ppm (**113<sup>Phe</sup>**) beziehungsweise 21.1 ppm (**113<sup>Pyr</sup>**) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei -21.6 ppm (**113<sup>Phe</sup>**) beziehungsweise -21.8 ppm (**113<sup>Pyr</sup>**) darauf schließen, dass sich auch die gewünschten Diborenverbindungen gebildet hatten, da das analoge Anthryl-substituierte Diboren chemische Verschiebungen von 19.3 ppm im  $^{11}\text{B}$ - und -21.3 ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufweist. Zudem wird anhand der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ersichtlich, dass während des Reduktionsvorgangs  $\text{PMe}_3$  ( $\delta(^{31}\text{P}) = 62$  ppm) freigesetzt wird. Nach anschließendem Anlegen von Vakuum auf die Reaktionsmischungen konnte in beiden Fällen ein Farbumschlag von Rot nach Farblos (**113<sup>Phe</sup>**) sowie von Blau nach Gelb (**113<sup>Pyr</sup>**) beobachtet werden. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum wurden von beiden Rohprodukten erneut  $^{11}\text{B}$ - sowie  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren gemessen. Diese zeigten nun in beiden Fällen, dass sich die Diborenverbindungen vollständig zersetzt und sich neue Produkte gebildet hatten. In den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren wurden je zwei verbreiterte Resonanzen bei -13.4 ppm und -22.2 ppm (**113<sup>Phe</sup>**) beziehungsweise -12.9 und -20.5 ppm (**113<sup>Pyr</sup>**) sowie in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zwei Dubletts bei -4.91 ppm und -9.09 ppm (**113<sup>Phe</sup>**) beziehungsweise -5.05 ppm und -8.43 ppm (**113<sup>Pyr</sup>**) detektiert. Die Struktur und Bildung dieser beiden Nebenprodukte werden an einer späteren Stelle genauer diskutiert.

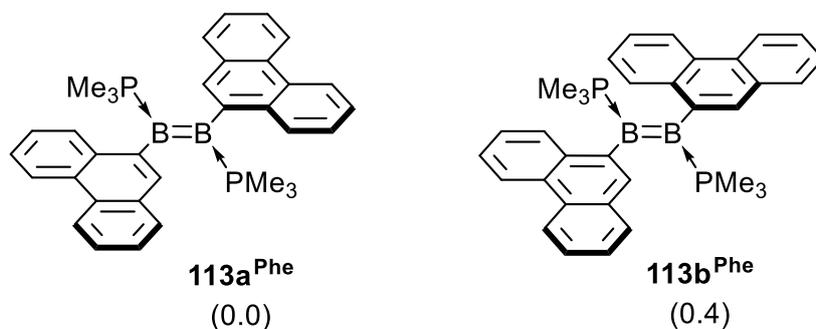
Basierend auf diesen Ergebnissen wurden eine Reihe verschiedener Reaktionsbedingungen auf eine Erhöhung der Selektivität der Bildung der Diborene getestet. Hierbei wurden insbesondere das Reduktionsmittel, die Lösungsmittel, die Stöchiometrie sowie die Reaktionszeit und -Temperatur variiert. Das beste Ergebnis ließ sich erzielen, in dem die Reaktionen in einem Benzol/THF-Gemisch (4:1) bei Raumtemperatur durchgeführt wurden und die Reaktionsmischung vier Stunden nach Zugabe von 2.5 Äquivalenten  $\text{KC}_8$  filtriert wurde (**Schema 34**).



**Schema 34:** Optimierte Konditionen der Synthese der PAH-substituierten Diborene **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>**.

Hierbei konnte je eine Umsetzung zu den entsprechenden Diborenen **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** von bis zu 80% erzielt werden. Nach anschließender Aufarbeitung bei Temperaturen unter 0 °C konnten die Diborene als rote (**113<sup>Phe</sup>**) beziehungsweise blaue (**113<sup>Pyr</sup>**) Feststoffe in Ausbeuten von 72% (**113<sup>Phe</sup>**) und 53% (**113<sup>Pyr</sup>**) isoliert werden. Beide Verbindungen erwiesen sich als äußerst instabil und lagerten sich innerhalb weniger Tage in Lösung, sowie innerhalb weniger Wochen im Festkörper oberhalb –30 °C vollständig zu den oben erwähnten Nebenprodukten um. Dasselbe wurde auch beobachtet, wenn die Produktlösungen nach der Filtration oberhalb 0 °C im Vakuum getrocknet wurden.

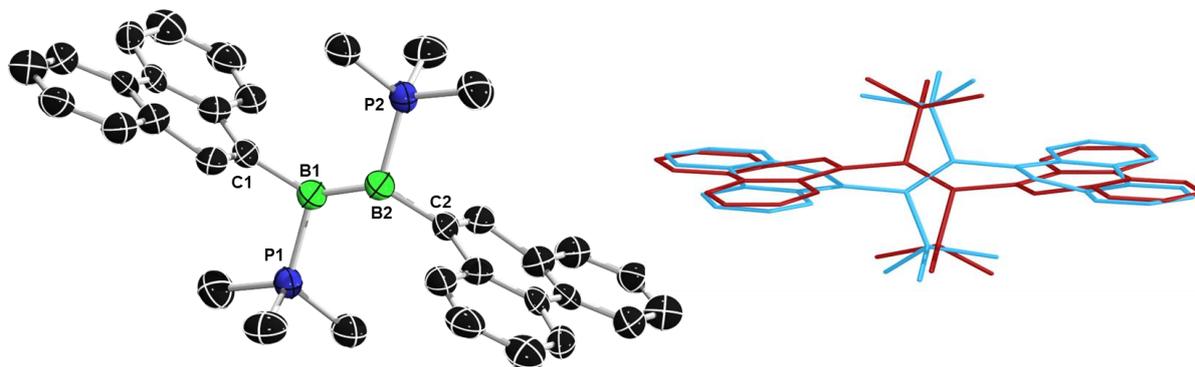
Die Diborene **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** weisen im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum nahezu identische chemische Verschiebungen von 21.2 ppm (**111<sup>Phe</sup>**) beziehungsweise 21.1 ppm (**113<sup>Pyr</sup>**) auf, welche ebenfalls gut mit der des Anthryl-substituierten Diborens **48** (19.3 ppm) übereinstimmen.<sup>[49]</sup> Auch die <sup>31</sup>P-NMR-Resonanzen bei –21.6 ppm (**113<sup>Phe</sup>**) und –21.8 ppm (**113<sup>Pyr</sup>**) stimmen gut mit der von B<sub>2</sub>An<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (–21.3 ppm) überein. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Diborens **113<sup>Phe</sup>** sind zwei verschiedene Isomere zu erkennen, da zwei Signalsätze mit leicht unterschiedlichen chemischen Verschiebungen zu beobachten sind. Das Verhältnis dieser Isomere, ermittelt an den relativen Integralen, beträgt dabei nahezu 1:1. DFT-Berechnungen auf dem Theorieniveau M06/6-31g(d,p)/SMD(THF) bestätigen die Existenz zweier stabiler Rotationsisomere mit einer vernachlässigbar geringen Energiedifferenz von 0.4 kcal mol<sup>-1</sup> (**Abbildung 23**). Dies deutet auf eine ebene Verteilung der Isomere hin und bekräftigt damit das mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie beobachtbare Verhältnis in Lösung.<sup>[192]</sup>



**Abbildung 23:** Illustration der beiden Rotationsisomere **113a<sup>Phe</sup>** und **113b<sup>Phe</sup>**. In Klammern sind die relativen Gibbs-Energien in kcal mol<sup>-1</sup> wiedergegeben, welche auf dem M06/6-31g(d,p)/SMD(THF)-Theorie-Level berechnet wurden.

Bei den Isomeren handelt es sich zum einen um das energetisch leicht favorisierte, zentrosymmetrische Isomer **113a<sup>Phe</sup>** und zum anderen das Isomer **113b<sup>Phe</sup>**, in welchem einer der beiden Phenanthrylsubstituenten um 180° gedreht ist. Hierdurch wird ebenfalls ersichtlich, dass das Fehlen eines in *ortho*-Position befindlichen Substituenten die Rotationsbarriere der PAH-Gruppen deutlich herabsenkt.

Von Verbindung **113<sup>Phe</sup>** gelang es ebenfalls durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse zu erhalten (**Abbildung 24**).



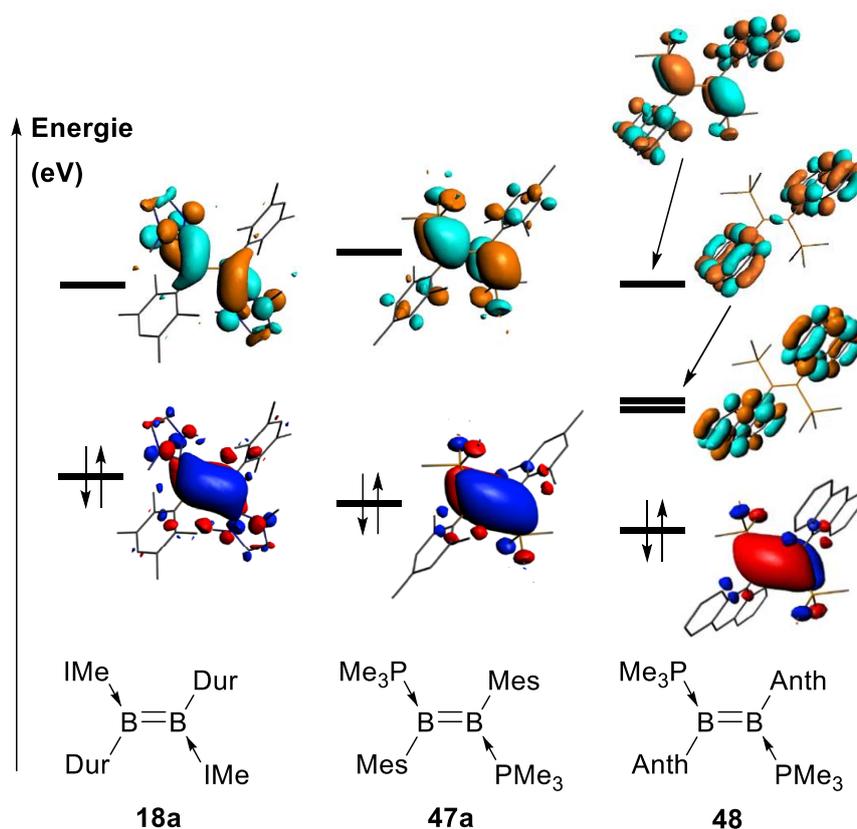
**Abbildung 24:** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **113<sup>Phe</sup>** (links) und Überlapp der beiden fehlgeordneten Parts des Diborens **113<sup>Phe</sup>** in der asymmetrischen Einheitszelle (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Aufgrund einer Fehlordnung über das gesamte Molekül können die Bindungsparameter nicht bestimmt werden, dennoch dient die Molekülstruktur von **113<sup>Phe</sup>** als Konnektivitätsbeweis.

Die gemessene Festkörperstruktur ist in einem Verhältnis von 1:1 über das gesamte Molekül über eine Spiegelebene orthogonal zur B=B-Bindung fehlgeordnet, weshalb die genauen Bindungsparameter nicht diskutierbar sind. Eine analoge Fehlordnung wurde auch bei der Struktur des Anthrylderivats **48** beobachtet.<sup>[49]</sup> Nimmt man den Mittelwert der beiden überlappenden Diborenstrukturen beträgt der B=B-Bindungsabstand circa 1.56 Å, welcher in einer vergleichbaren Größenordnung wie der des Diborens **48** (B–B (Hauptorientierung): 1.524(8) Å) und ebenfalls in einem typischen Bereich für Phosphan- und auch NHC-stabilisierte Diborenverbindungen liegt (1.52 – 1.62 Å).<sup>[17, 49, 95, 98, 140-141]</sup> Auch die berechneten B=B-Bindungslängen der Diborene **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** auf Basis des M06/6-31g(d,p)/SMD(THF)-Theorieniveaus ist mit 1.57 Å (**113<sup>Phe</sup>**) beziehungsweise 1.58 Å (**113<sup>Pyr</sup>**) nahezu identisch. Zusätzlich kann von keiner nennenswerten Konjugation der B=B-Doppelbindungen mit den PAH-Substituenten ausgegangen werden, da die C–B–B–C-Torsionswinkel 78.7° (**113<sup>Phe</sup>**) beziehungsweise 105.4° (**113<sup>Pyr</sup>**) betragen. Ähnliches lässt sich auch bei der Diborenverbindung **48** beobachten, wobei die zueinander parallel ausgerichteten Anthryleinheiten mit einem Torsionswinkel von 87° beinahe orthogonal zur π(B=B)-Ebene stehen und somit eine Konjugation der π-Elektronensysteme verhindern.<sup>[49]</sup>

Wie bereits beschrieben, liegt das hohe Reaktionsvermögen von Lewis-basen-stabilisierten Diborenen im Vergleich zu Alkenen an der energetischen Lage ihrer Grenzorbitale, wenn auch die Form und Lokalisierung der Grenzorbitale beider Verbindungstypen sich ähneln. Damit verbunden werden in Diborenverbindungen zwei- bis dreimal geringere HOMO-LUMO-Energielücken realisiert, was sich auch direkt an deren Farbigkeit erkennen lässt.

Insbesondere die starken  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften der eingesetzten, stabilisierenden Lewis-Basen sorgen für einen erheblichen Anstieg der HOMO-Energien um 4 – 5 eV verglichen mit isoelektronischen Alkenderivaten, wodurch sie deutlich einfacher zu oxidieren sind.<sup>[17, 101]</sup> Im Gegensatz zu Alkenen können sie daher als Reduktionsmittel in vier-Elektronen-,<sup>[148]</sup> zwei-Elektronen-<sup>[147]</sup> und sogar ein-Elektronen-Reduktionen<sup>[140, 146]</sup> fungieren. Das bislang negativste Redoxpotential von  $-1.95$  V wurde dabei in  $B_2IPr_2(IIPr)_2$  **24** beobachtet (**Abbildung 12**), welches somit den bislang elektronreichsten Diboren-Vertreter darstellt.<sup>[146]</sup>

Doch auch innerhalb der Verbindungsklasse der Diborene gibt es je nach Substitutionsmuster und stabilisierender Lewis-Base erhebliche Unterschiede der HOMO- und LUMO-Energien, wie in **Abbildung 25** illustriert.<sup>[49, 98, 141, 192]</sup> Grundsätzlich verfügen NHCs über deutlich stärkere  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorfähigkeiten als vergleichbare Triorganylphosphane. Daraus resultiert zum einen eine Destabilisierung des LUMOs sowie eine Stabilisierung des HOMOs von Phosphan-stabilisierten, verglichen mit NHC-stabilisierten Diborenen, wie anhand der Diborene **18a** und **47a** ersichtlich wird.

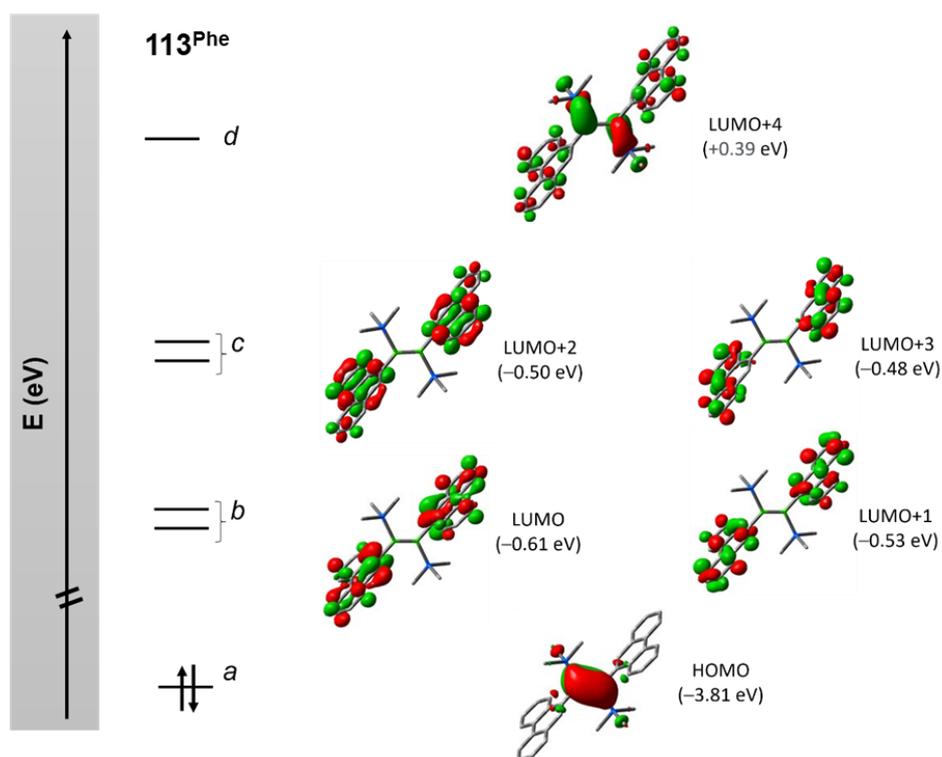


**Abbildung 25:** Visualisierung der berechneten Grenzorbitale der Diborenverbindungen **18a**, **47a** und **48**.<sup>[49, 98, 141, 192]</sup>

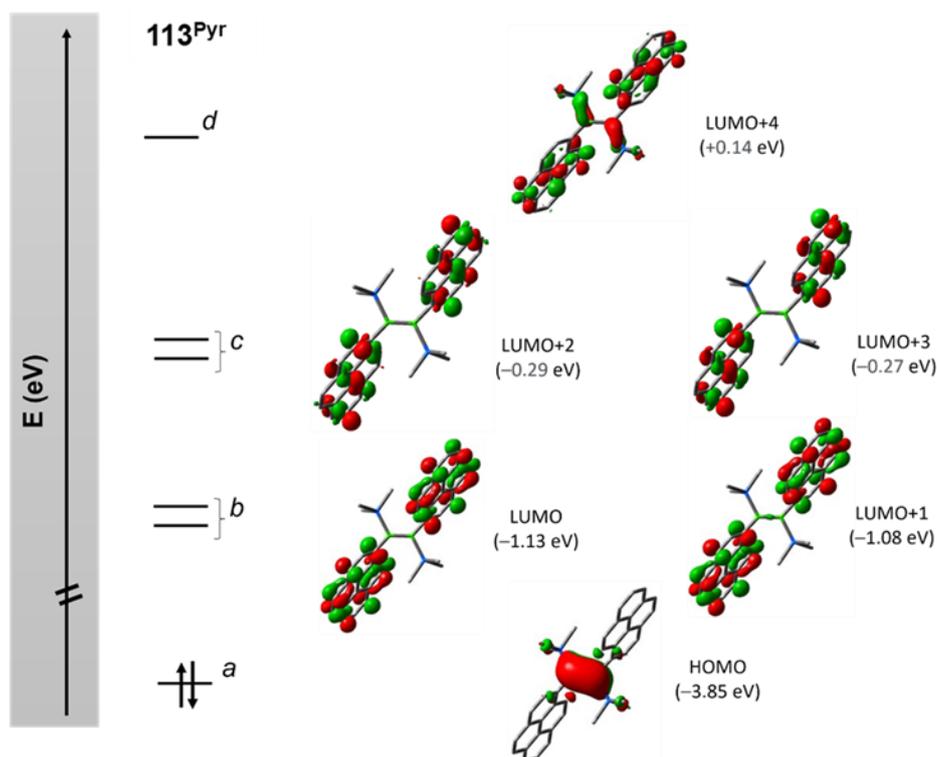
So führt ein Austausch der IMe- und Durylliganden in **18a** mit  $PMe_3$ - und Mesitylliganden in **47a** zu einer energetischen Absenkung des HOMOs und Anhebung des LUMOs, was eine

Vergrößerung der HOMO-LUMO-Energielücke von rund 0.7 eV zur Folge hat.<sup>[140]</sup> Gemeinsam ist beiden Verbindungen, dass das HOMO auf der  $\pi(\text{B}=\text{B})$ -Bindung lokalisiert ist, während das LUMO mit dem  $\pi^*(\text{B}-\text{B})$ -Orbital assoziiert ist. Geht man nun zum polycyclischen Anthrylliganden in **48** über, welcher verglichen mit dem Mesitylsubstituenten über einen negativeren induktiven Effekt verfügt, wird wiederum das HOMO des Diborens **48** energetisch leicht abgesenkt. Die Besonderheit hierbei ist jedoch, dass zwei der  $\pi^*$ -Orbitale der Anthrylliganden sich energetisch zwischen die  $\pi(\text{B}=\text{B})$ - und  $\pi^*(\text{B}-\text{B})$ -Orbitale einschieben, woraus eine äußerst kleine HOMO-LUMO-Energielücke resultiert.<sup>[49, 192]</sup>

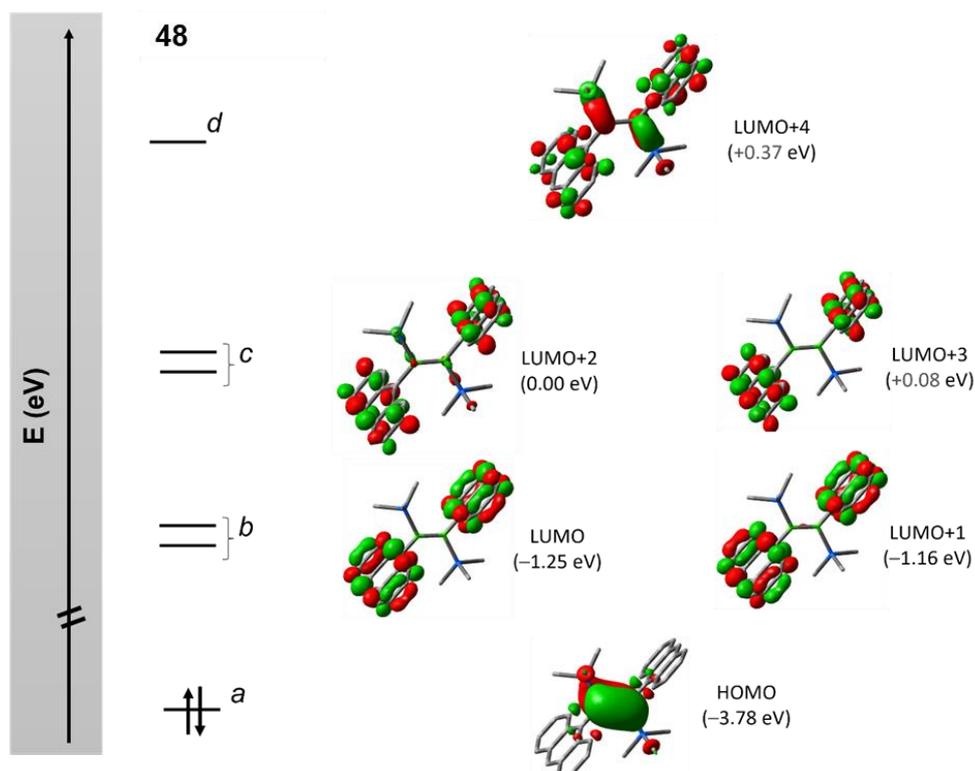
Um Aussagen über die elektronische Situation und energetische Lage der Grenzorbitale der neu synthetisierten Diborenverbindungen **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** treffen zu können und zu prüfen, ob diese ebenfalls über eine ähnlich kleine HOMO-LUMO-Energielücke verfügen, wurden die Grenzorbitale von **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>**, sowie ebenfalls zum Vergleich von **48**, von Dr. Arumugam Jayaraman auf Basis des M06/6-31g(d,p)/SMD(THF)-Theorieniveaus berechnet (**Abbildung 26 – 27**).



**Abbildung 26:** Berechnete Grenzorbitale (Isowert  $\pm 0.04$ ) des Diborens **113<sup>Phe</sup>** auf Basis des M06/6-31g(d,p)/SMD(THF)-Theorieniveaus (a =  $\pi$ -Orbital der B=B-Bindung; b/c =  $\pi^*$ -Orbitale der PAH-Substituenten; d =  $\pi^*$ -Orbital der B=B-Doppelbindung).



**Abbildung 27:** Berechnete Grenzorbitale (Isowert  $\pm 0.04$ ) des Diborens **113<sup>Pyr</sup>** auf Basis des M06/6-31g(d,p)/SMD(THF)-Theorieniveaus (a =  $\pi$ -Orbital der B=B-Bindung; b/c =  $\pi^*$ -Orbitale der PAH-Substituenten; d =  $\pi^*$ -Orbital der B=B-Doppelbindung).

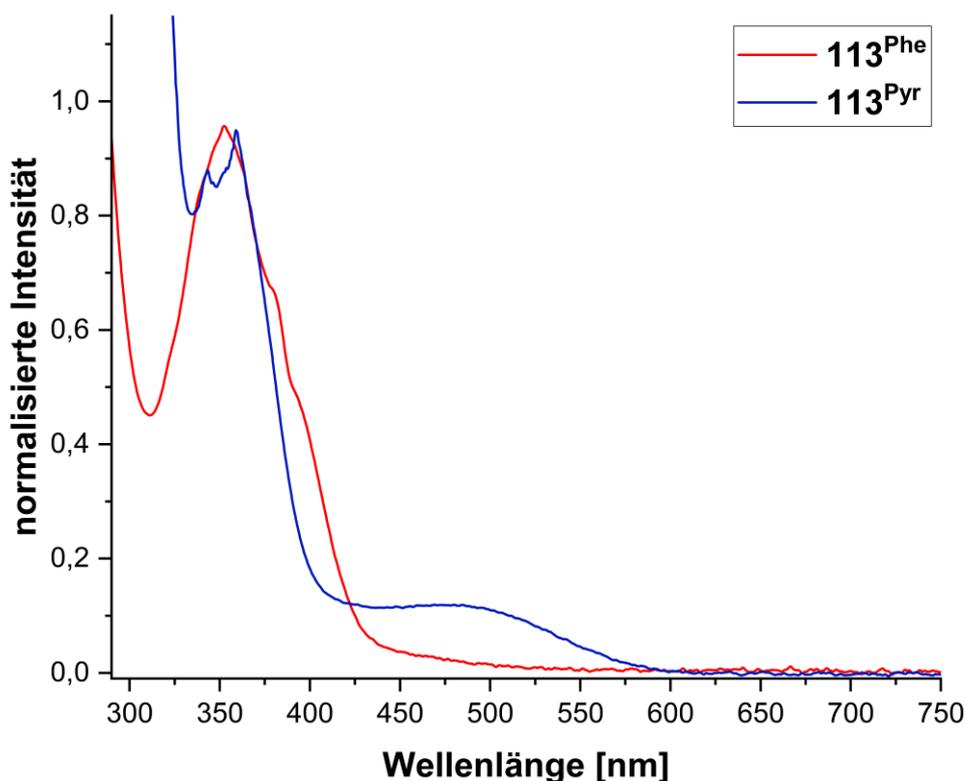


**Abbildung 28:** Berechnete Grenzorbitale (Isowert  $\pm 0.04$ ) des Diborens **48** auf Basis des M06/6-31g(d,p)/SMD(THF)-Theorieniveaus (a =  $\pi$ -Orbital der B=B-Bindung; b/c =  $\pi^*$ -Orbitale der PAH-Substituenten; d =  $\pi^*$ -Orbital der B=B-Doppelbindung).

Sowohl die beiden neu synthetisierten Diborene **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** als auch das literaturbekannte Diboren **48** zeigen hierbei ein identisches Aufspaltungsmuster der Grenzorbitale und ähneln sich in ihren relativen MO-Energien. Das HOMO der drei Diborene bildet jeweils das bindende  $\pi$ -Orbital der B=B-Bindung. Wie bereits anhand der Festkörperstrukturen ersichtlich, wird keine wesentliche Delokalisation der Elektronendichte auf die Arylsubstituenten beobachtet. Die HOMOs der drei Verbindungen sind mit  $-3.78$  eV (**48**),  $-3.81$  eV (**113<sup>Phe</sup>**) und  $-3.85$  eV (**113<sup>Pyr</sup>**) energetisch sehr ähnlich. Die LUMOs sowie die LUMOs+1 bilden jeweils gleichphasige und phasenverschobene, quasi entartete  $\pi^*$ -Orbitale, welche ausschließlich an den beiden PAH-Substituenten lokalisiert sind. Gleiches gilt für die LUMOs+2 und LUMOs+3. Erst die LUMOs +4 bilden jeweils das antibindende  $\pi^*$ -Orbital der B=B-Bindung mit Energien von  $0.14$  eV für **113<sup>Pyr</sup>**,  $0.37$  eV für **48** und  $0.39$  eV für **113<sup>Phe</sup>**.

Diese Befunde zeigen, dass sich auch bei den neu dargestellten Verbindungen **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** die energetisch niedrig liegenden  $\pi^*$ -Orbitale der PAH-Substituenten zwischen die  $\pi$ - und  $\pi^*$ -MOs der B=B-Doppelbindung einschieben und somit eine relativ kleine HOMO-LUMO-Energielücke erzeugen. Allerdings ist diese Energielücke mit  $3.24$  eV (**113<sup>Phe</sup>**) und  $2.75$  eV (**113<sup>Pyr</sup>**) etwas größer als bei der bereits bekannten Verbindung **48** ( $2.58$  eV).<sup>[192]</sup> Im Vergleich zu anderen Phosphan- und sogar NHC-stabilisierten Diborenverbindungen fallen diese Energieabstände dennoch äußerst gering aus.<sup>[17, 106, 140-141]</sup>

Von den Diborenen **113<sup>Phe</sup>** (rot) und **113<sup>Pyr</sup>** (blau) wurden zudem UV-Vis-Spektren in einer Benzol/THF-Lösung (3:1) gemessen (**Abbildung 29**). Beide Verbindungen zeigen mehrere starke, überlappende Absorptionen im Bereich von  $350 - 400$  nm. Außerdem erkennt man bei dem Pyrenyl-substituierten Diboren **113<sup>Pyr</sup>** eine breite Absorptionsbande mit geringer Intensität, welche ihr Maximum bei  $480$  nm besitzt. Im Falle des dunkelgrünen Anthryl-substituierten Diborens **48** wurde ebenfalls eine starke Absorptionsbande mit lokalen Maxima zwischen  $376 - 412$  nm sowie zudem eine breite Absorptionsbande mit geringer Intensität und einem Maximum bei  $645$  nm beobachtet, was dessen Farbe bestimmt.<sup>[49]</sup> Die Diborene **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** sind jedoch bei hoher Verdünnung und auf Grund des Fehlens von stabilisierendem  $\text{PMe}_3$  in den Probenlösungen äußerst instabil und zeigten bereits während der Präparation und des Messvorgangs Anzeichen von Zersetzungsprozessen, weshalb die zu erwarteten Absorptionsbanden bei höheren Wellenlängen bei ca.  $490 - 560$  nm für das rote Diboren **113<sup>Phe</sup>** beziehungsweise ca.  $580 - 620$  nm für das blaue Diboren **113<sup>Pyr</sup>** nicht beobachtet werden konnten.

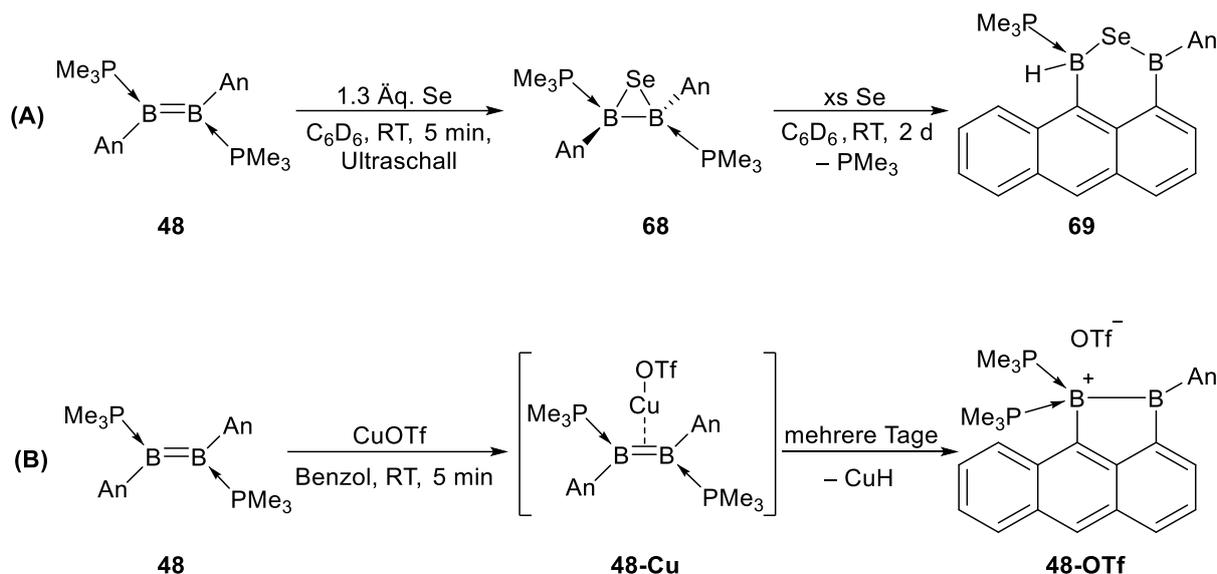


**Abbildung 29:** UV-Vis-Spektrum von **113<sup>Phe</sup>** (rot) und **113<sup>Pyr</sup>** (blau) in Benzol/THF (3:1).

Die überlappenden Absorptionen zwischen 350 – 450 nm sind vermutlich auf Überlagerungen der  $\pi$ - $\pi^*$  Absorption der B=B-Doppelbindung, welche in *trans*-ständigen, Phosphan-stabilisierten Diborenen zwischen 330 – 450 nm beobachtet werden,<sup>[140-141]</sup> sowie Absorptionen der PAH-Substituenten, welche im Bereich von 330 – 380 nm mehrere scharfe Absorptionsbanden zeigen, zurückzuführen.<sup>[210-211]</sup>

### 2.1.5 Intramolekulare Hydroarylierungsreaktion der PAH-substituierten Diborene

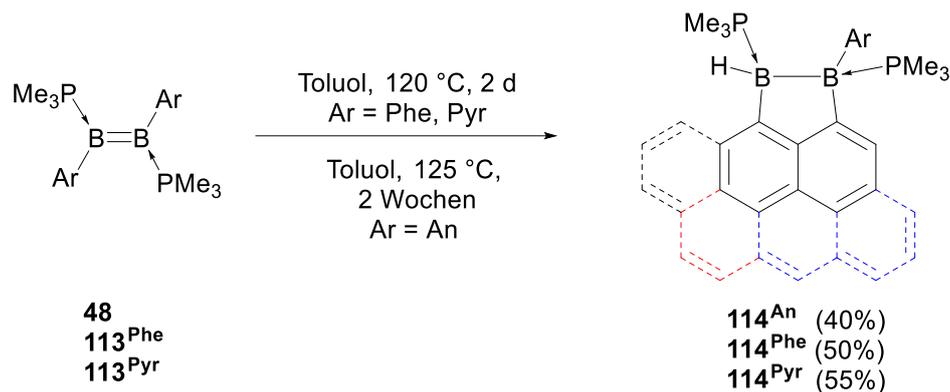
Die Einschubung der  $\pi^*$ -Orbitale der PAH-Substituenten bietet neben einer B=B-zentrierten Reaktivität ebenfalls die Möglichkeit, Reaktivität an den Arylliganden zu erzielen. Dies konnte bereits anhand des Anthryl-substituierten Diborens **48** demonstriert werden (**Schema 35**).



**Scheme 35:** Anthryl-zentrierte Reaktion des Diborens **48** mit Selen zu **69** (A); intramolekulare Hydroarylierung von **48** mit CuOTf zu **48-OTf** (B).

Setzt man **48** mit elementarem Selen um, kommt es zunächst zur Oxidation des Diborens unter Ausbildung des dreigliedrigen Selenadiborirans **68**. Anschließend wird ein  $\text{PMe}_3$ -Ligand freigesetzt, woraufhin die  $\pi$ -Elektronen des Anthrylsystems nukleophil an eines der elektronenarmen Boratome angreift, wobei eine C–H-Addition an die B–B-Bindung stattfindet, und sich das zweifach borylierte Anthracenderivat **69** bildet (**Scheme 35, A**).<sup>[49]</sup> Ein ähnliches Reaktionsmuster wurde durch die Umsetzung des Diborens **48** mit CuOTf erzielt. Hierbei entsteht zunächst der Kupfer-Diboren-Komplex **48-Cu**, welcher nicht isoliert, aber dessen Existenz mittels NMR-Spektroskopie bestätigt wurde. Dieser ist jedoch instabil und lagert sich innerhalb weniger Tage in einer intramolekularen Hydroarylierungsreaktion zu dem 1,9-Anthracendiyl-verbrückten Diboranderivat **48-OTf** um (**Scheme 35, B**).<sup>[155]</sup>

Diese Reaktionsmuster konnten auch bei den Phenanthryl- und Pyrenyl-substituierten Diborenen **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** beobachtet werden. Wie bereits erwähnt, kam es bei der Reduktion der doppelt Lewis-Basen-stabilisierten Diborene **112<sup>Phe</sup>** und **112<sup>Pyr</sup>** stets zu geringen Mengen an Nebenprodukt. Außerdem stellten sich die Diborene **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** sowohl im Festkörper als auch in Lösung als Temperatur- und Vakuum-instabil heraus, was sich durch einen Farbwechsel von rot nach farblos (**113<sup>Phe</sup>**) und von blau nach gelb (**113<sup>Pyr</sup>**) ausdrückte. Die nach der Reduktion filtrierten Reaktionslösungen der Verbindungen **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>**, welche freies  $\text{PMe}_3$  beinhalten, sind dagegen bis zu einer Woche bei Raumtemperatur stabil, bevor sich ebenfalls nennenswerte Anteile der Umlagerungsprodukte bilden. Um einen vollständigen und selektiven Umsatz dieser Umlagerungsreaktion zu erzielen und somit Rückschlüsse auf die Nebenprodukte zu bekommen, wurden die Diborene **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** nach vorheriger Aufarbeitung erneut in Toluol gelöst und für 2 d bei 120 °C geheizt (**Scheme 36**).



**Schema 36:** Umlagerungsreaktionen der Diborene **48**, **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** zu den Verbindungen **114<sup>Phe</sup>**, **114<sup>Pyr</sup>** und **114<sup>An</sup>**.

Nach anschließender Aufarbeitung konnten die Verbindungen **114<sup>Phe</sup>** und **114<sup>Pyr</sup>** in moderaten Ausbeuten von 50% als farbloser (**114<sup>Phe</sup>**) beziehungsweise 55% als gelber (**114<sup>Pyr</sup>**) Feststoff isoliert werden. Diese doppelt PMe<sub>3</sub>-stabilisierten PAH-verbrückten Diboranverbindungen können als Produkte einer intramolekularen Hydroarylierung der Diborene beschrieben werden. Ein vergleichbares Reaktionsverhalten konnte in einer photolytischen Reaktion von Naphthyl-substituierten Disilanen beobachtet werden.<sup>[212]</sup>

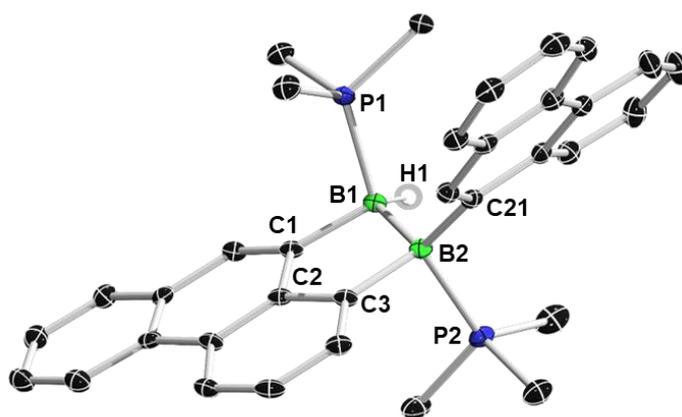
Verbindung **114<sup>Phe</sup>** zeigt im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zwei verbreiterte Signale mit chemischen Verschiebungen von -13.4 ppm und -22.2 ppm, wobei Letzteres dem an das Wasserstoffatom gebundenen Borkern zugeordnet werden kann, sowie im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zwei Dubletts bei -4.9 und -9.1 ppm mit einer Kopplungskonstanten von <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 84 Hz. Für das Pyrenyl-substituierte Analogon **114<sup>Pyr</sup>** werden ebenfalls Resonanzen bei ähnlichen chemischen Verschiebungen mit -12.9 ppm und -20.5 ppm im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum, beziehungsweise -5.1 ppm und -8.4 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 84 Hz) im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum detektiert. Die Resonanz für den Bor-gebundenen Wasserstoffkern ist für beide Umlagerungsprodukte **114<sup>Phe</sup>** und **114<sup>Pyr</sup>** im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als ein stark verbreitertes Signal im Bereich von 2.4 – 3.6 ppm zu erkennen. Ein <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR-Spektrum der Verbindung **114<sup>Phe</sup>** zeigt hierfür ein virtuelles Triplett mit einer chemischen Verschiebung von 2.85 ppm und einer Kopplungskonstante von <sup>2/3</sup>J<sub>HP</sub> = 17 Hz.

Im Gegensatz zu den Diborenen **114<sup>Phe</sup>** und **114<sup>Pyr</sup>**, welche bereits durch ein Anlegen von Vakuum die gerade beschriebene Umlagerungsreaktion eingehen, ist das Anthrylderivat **48** sowohl im Vakuum als auch bei Temperaturen bis 80 °C für mehrere Wochen stabil. Heizt man es bei 125 °C in Toluol, sieht man nach wenigen Tagen ebenfalls eine Umlagerung zu Verbindung **114<sup>An</sup>**, wobei ein Farbumschlag von dunkelgrün zu gelb beobachtet wird. Außerdem zeigen Reaktionsverlaufskontrollen mittels NMR-Spektroskopie, dass im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum Resonanzen bei -13.3 und -21.7 ppm, sowie im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum

Dubletts bei  $-6.5$  und  $-11.4$  ppm erscheinen, welche im gleichen Bereich wie die der Umlagerungsprodukte  $\mathbf{114}^{\text{Phe}}$  und  $\mathbf{114}^{\text{Pyr}}$  liegen. Allerdings ist die Umsetzung dabei selbst nach drei Wochen nicht vollständig. Eine Erhöhung der Temperatur auf bis zu  $140$  °C führt zu keiner selektiveren Umsetzung, sondern fördert ungewollte Zersetzungsprozesse.

Diese verminderte Reaktivität von  $\mathbf{48}$  gegenüber den Diborenen  $\mathbf{113}^{\text{Phe}}$  und  $\mathbf{113}^{\text{Pyr}}$  lässt sich vermutlich mit der Tatsache begründen, dass bei dem Anthrylsubstituenten im Gegensatz zu den 9-Phenanthryl und 1-Pyrenylliganden beide *ortho*-Positionen des Bor-gebundenen Benzolrings substituiert sind und somit eine höhere sterische Abschirmung vorliegt. Der Befund, dass die Diborene  $\mathbf{113}^{\text{Phe}}$  und  $\mathbf{113}^{\text{Pyr}}$  in Gegenwart von überschüssigem  $\text{PMe}_3$  jedoch für längere Zeit in Lösung stabil sind, ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass bei der Umlagerung zunächst ein  $\text{PMe}_3$ -Ligand dissoziieren muss, um die Reaktion zu initiieren, welcher im Anschluss wieder an das Boratom koordiniert. Ein Überschuss an  $\text{PMe}_3$  in der Reaktionslösung verlagert somit das Äquilibrium zwischen zweifach- und einfach Phosphan-stabilisiertem Diboren hin auf die Seite der zweifach stabilisierten Verbindungen  $\mathbf{113}^{\text{Phe}}$  und  $\mathbf{113}^{\text{Pyr}}$ . Auf den detaillierten Reaktionsmechanismus wird im nächsten Kapitel eingegangen.

Von Verbindung  $\mathbf{114}^{\text{Phe}}$  konnten durch langsame Gasphasendiffusion von Hexan in eine gesättigte Benzollösung geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten und somit die Bildung des intramolekularen Hydroarylierungsproduktes  $\mathbf{114}^{\text{Phe}}$  bestätigt werden (**Abbildung 30**).

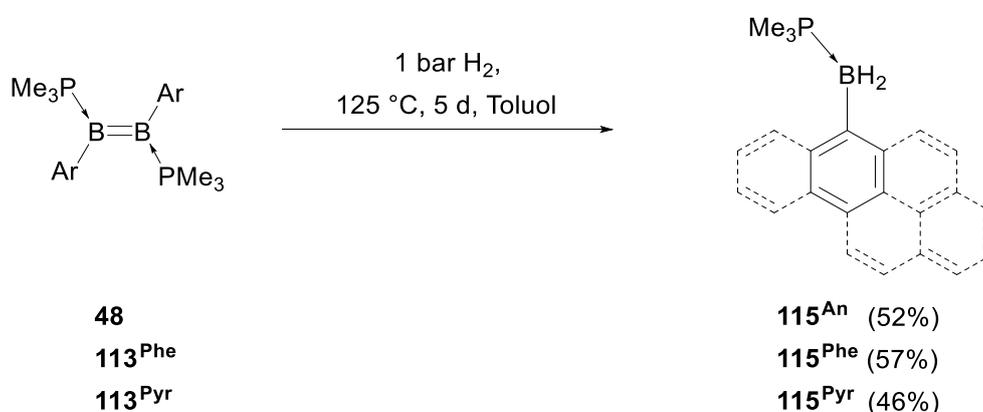


**Abbildung 30:** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von  $\mathbf{114}^{\text{Phe}}$ . Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome mit Ausnahme des an das B1-Atom gebundene Wasserstoffatom nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von  $\mathbf{114}^{\text{Phe}}$ : B1–B2 1.795(2), B1–P1 1.9348(17), B1–C1 1.6221(18), B1–H1 1.148(17), B2–P2 1.9806(17), B2–C21 1.6230(19), B2–C3 1.6381(18), C1–B1–B2–C3 11.35(11), C2–C3–B2–B1  $-9.43(12)$ , C2–C1–B1–B2  $-10.70(12)$ .

Die B–B-Bindungslänge von **114<sup>Phe</sup>** von 1.795(2) Å liegt im typischen Bereich für B–B-Einfachbindungen und ist etwas länger, als die der gerade aufgeführten Verbindung **48-OTf** mit 1.782(2) Å, was sich auf das zusätzliche Wasserstoffatom am B1-Atom zurückführen lässt.<sup>[155]</sup> Der C<sub>3</sub>B<sub>2</sub>-Ring von Verbindung **114<sup>Phe</sup>** ist nicht komplett planar, sondern weist eine leichte Verdrehung auf, mit C–B–B- und B–B–C–C-Torsionswinkeln von 9.43(12) – 11.35(11)°. Auf Grund der Ringspannung des C<sub>3</sub>B<sub>2</sub>-Rings ist ebenfalls das Phenanthrylrückgrat leicht gekrümmt, was sich in einer Abwinkelung der Ringebenen zueinander von 1.9° und 4.1° widerspiegelt.

### 2.1.6 Hydrierung der PAH-substituierten Diborene **48**, **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>**

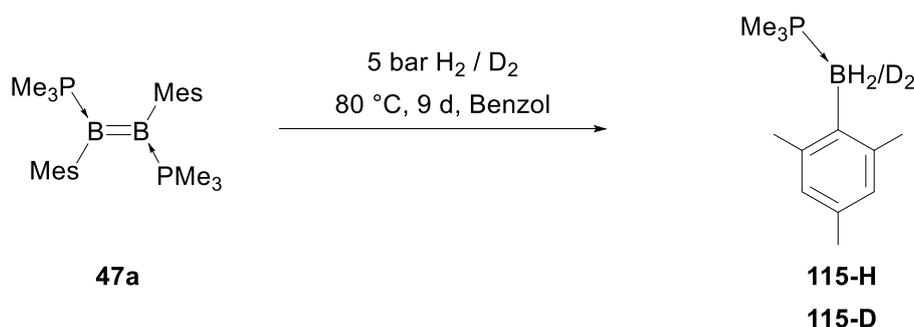
Die neu synthetisierten Diborene **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** weisen zwar keine Verkleinerung der HOMO-LUMO-Energielücke auf, dennoch sind sie wesentlich instabiler und somit reaktiver als das Anthryldäryl **48**. Die Begründung hierbei liegt offensichtlich in der herabgesetzten Sterik durch die freie *ortho*-Position der eingesetzten PAH-Substituenten, welche somit eine äußerst geringe Rotationsbarriere um die B–C-Bindungsachse aufweisen. Das erhöhte Reaktionsvermögen der Diborene **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** im Vergleich zu **48** verdeutlicht sich auch in den Hydrierungsreaktionen mit molekularem Wasserstoff. Hierfür wurden, nach dem Austausch der Schutzgasatmosphäre von gefrorenen Toluollösungen von **48**, **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** mit einem bar molekularen Wasserstoff, die Reaktionsmischungen für fünf Tage auf 125 °C erhitzt (**Schema 37**).



**Schema 37:** Umsetzungen der Diborene **48**, **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** zu den  $\text{PMe}_3$ -stabilisierten Monoboranverbindungen **115<sup>An</sup>**, **115<sup>Phe</sup>** und **115<sup>Pyr</sup>**.

Bei der Reaktion kommt es dabei zu einer vollständigen Spaltung der B=B-Doppelbindung unter Ausbildung der  $\text{PMe}_3$ -stabilisierten Monoborane **115<sup>An</sup>**, **115<sup>Phe</sup>** und **115<sup>Pyr</sup>**, welche in moderaten Ausbeuten (46% – 57%) als gelbe, amorphe Feststoffe isoliert wurden. Während die Hydrierungen von **115<sup>Phe</sup>** und **115<sup>Pyr</sup>** bereits nach rund drei Tagen nahezu vollendet waren, verlief die Umsetzung des Anthryl-substituierten Diborens **48** mit Wasserstoff deutlich langsamer. Sowohl eine Änderung des verwendeten Lösungsmittels zu Benzol oder Benzol/THF-Gemische, eine Erhöhung des  $\text{H}_2$ -Drucks auf bis zu 6 bar, als auch eine Temperaturerhöhung auf bis zu 140 °C führten hierbei weder zu einer nennenswerten Beschleunigung der Reaktion, noch zu einer höheren Selektivität. Eher förderte insbesondere die Temperaturerhöhung das Bilden unerwünschter Nebenprodukte.

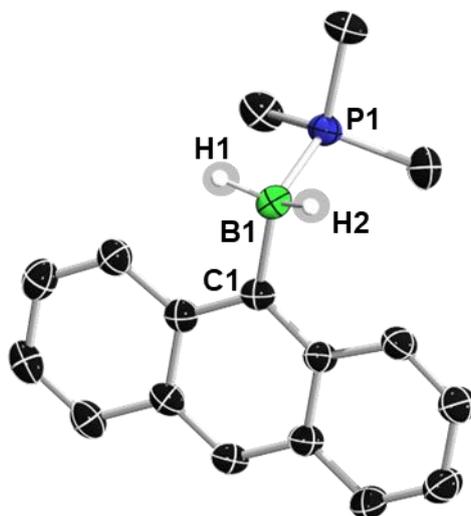
Wie Dr. Lukas Englert zeigen konnte, führt eine analoge Reaktion des Mesityl-substituierten Diborens **47a** mit Wasserstoff beziehungsweise Deuterium ebenfalls zur Bildung der Phosphan-stabilisierten Aryl(dihydro)borane **115-H/D**, wobei das Diboren hier jeweils mit 5 bar Wasserstoff für neun Tage bei 80 °C in Benzol umgesetzt wurde (**Schema 38**).<sup>[149, 192]</sup>



**Schema 38:** Reaktion des Mesityl-substituierten Diborens **47a** mit Wasserstoff beziehungsweise Deuterium zu den Phosphan-stabilisierten, einfachen Aryl(dihydro)boranen **115-H/D**.

Die erhaltenen einfachen  $\text{PMe}_3$ -Aryl(dihydro)boran- Addukte **115<sup>An</sup>**, **115<sup>Phe</sup>** und **115<sup>Pyr</sup>** weisen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum jeweils Dubletts mit ähnlichen, chemischen Verschiebungen bei  $-28.8$  ppm ( $^1J_{\text{BP}} = 50.1$  Hz) (**115<sup>An</sup>**),  $-24.8$  ppm ( $^1J_{\text{BP}} = 50.0$  Hz) (**115<sup>Phe</sup>**) und  $-24.9$  ppm ( $^1J_{\text{BP}} = 52$  Hz) (**115<sup>Pyr</sup>**) auf. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigen sich Resonanzen bei  $-6.1$  ppm (**115<sup>An</sup>**),  $-8.1$  ppm (**115<sup>Phe</sup>**), und  $-7.4$  ppm (**115<sup>Pyr</sup>**) in Form von verbreiterten Multipletts. Diese spektroskopischen Daten sind vergleichbar mit denen des Mesityl-substituierten Derivats **116-H**, für welches im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein Dublett bei  $-28.3$  ppm ( $^1J_{\text{BP}} = 50$  Hz) sowie ebenfalls ein verbreitertes Multiplett bei  $-7.1$  ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum detektiert wurden.<sup>[149, 192]</sup>

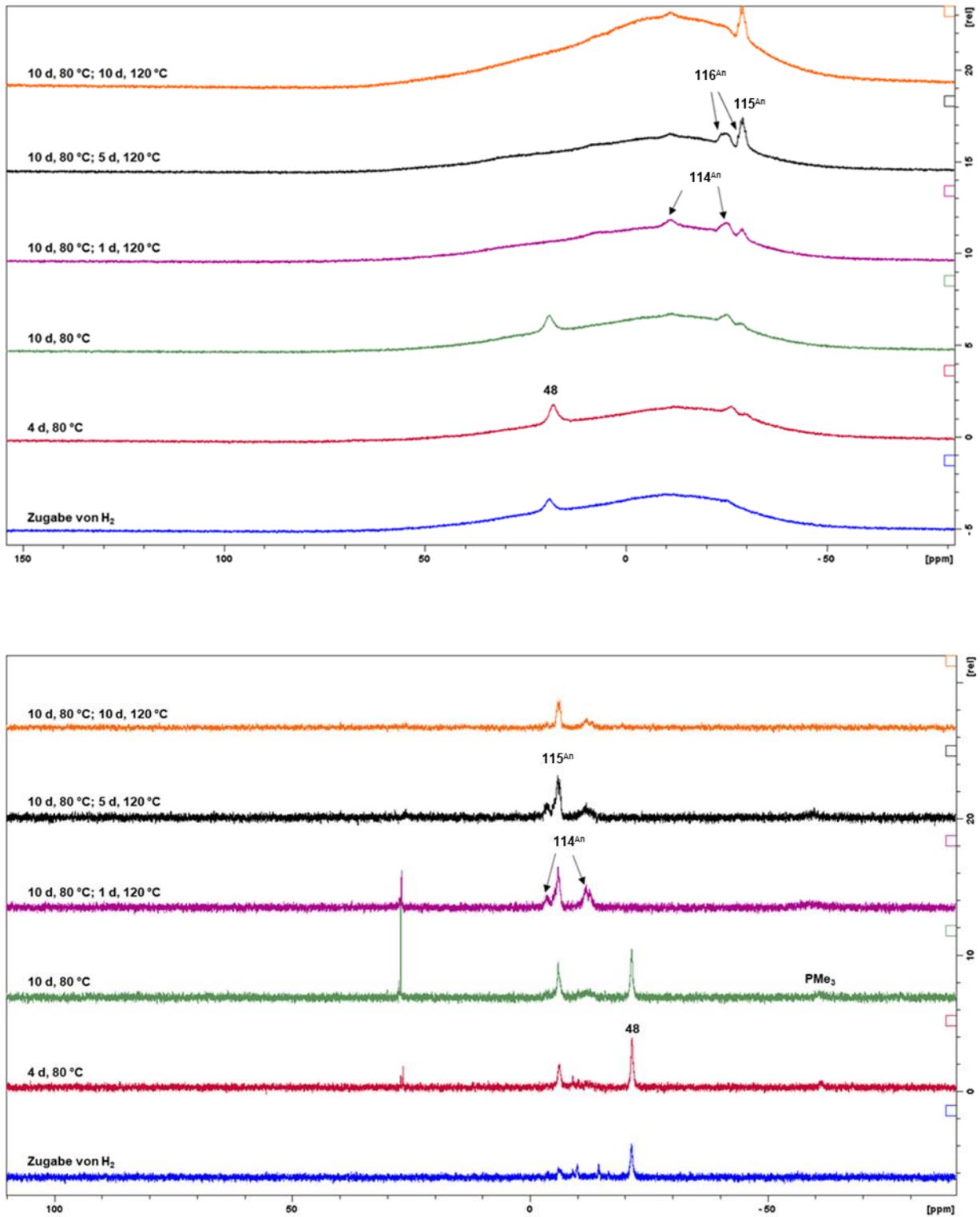
Von dem Anthryl-substituierten Dihydroboran **115<sup>An</sup>** wurden durch langsames Verdampfen einer gesättigten Benzollösung gelbe Kristalle erhalten, welche für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren (**Abbildung 31**).



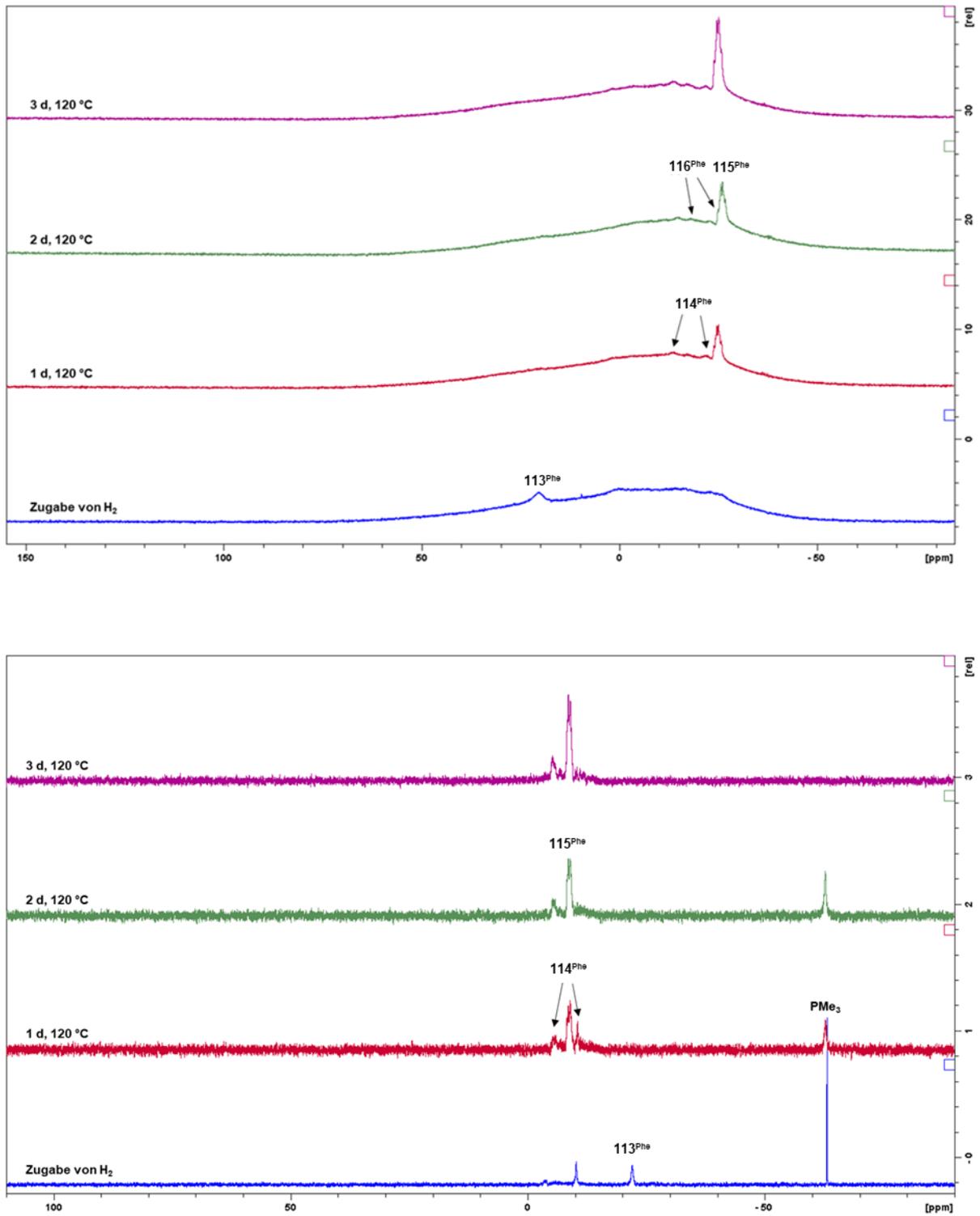
**Abbildung 31:** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **115<sup>An</sup>**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome mit Ausnahme der an das B1-Atom gebundenen Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **115<sup>An</sup>**: B1–C1 1.623(2), B1–P1 1.925(2), C1–B1–P1 110.74(10).

Die B1–C1- (1.623(2) Å) sowie die B1–P1-Bindungslängen (1.925(2) Å) sind im zu erwarteten Bereich für B–C-Einfachbindungen beziehungsweise dative Phosphan-Bor-Bindungen,<sup>[149, 194, 200]</sup> und stimmen zudem gut mit denen des Mesityl-substituierten Derivats **115-H** (B–C: 1.615(2) Å, B–P: 1.940(2) Å) überein.<sup>[192]</sup>

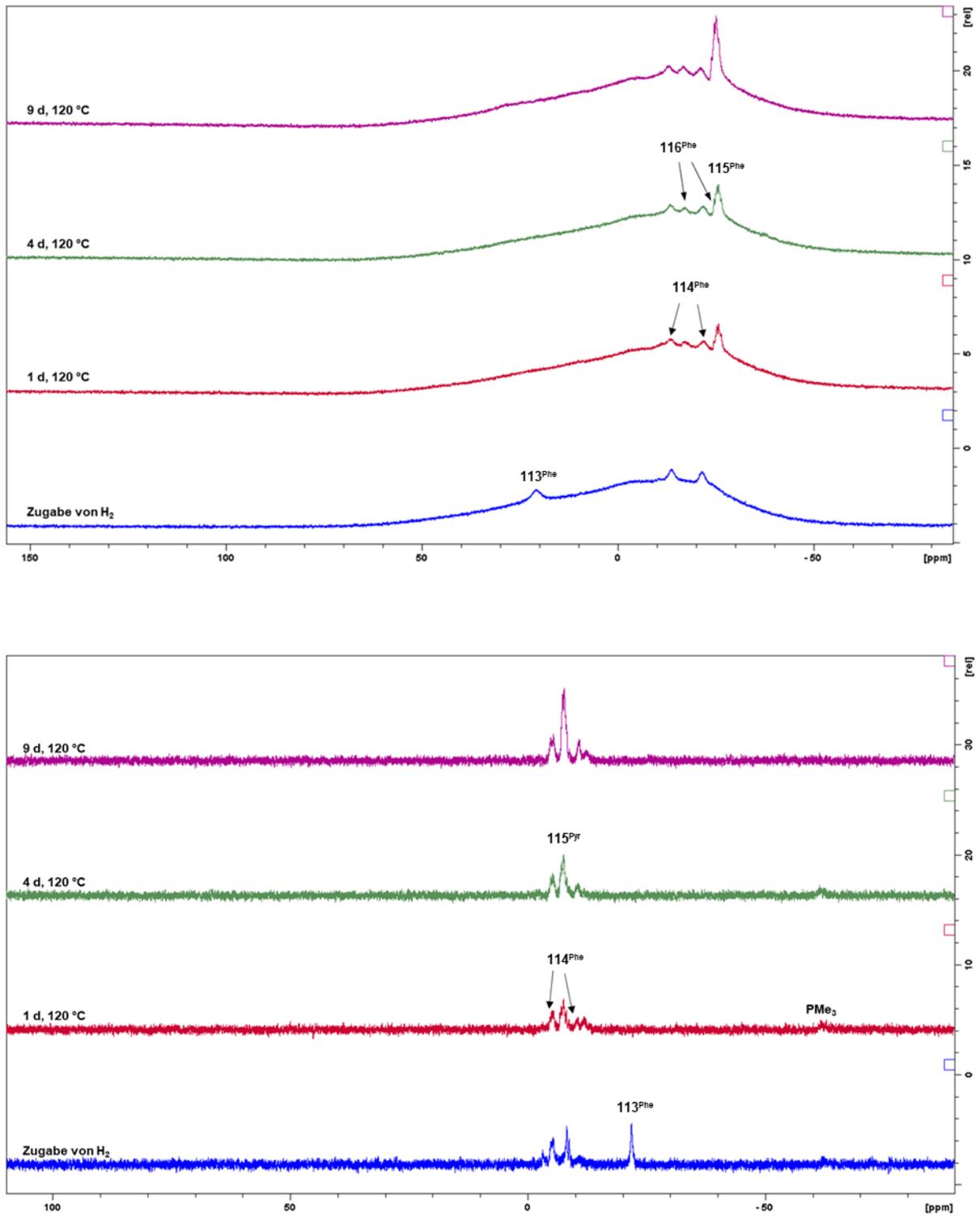
Um die dargestellten Hydrierungsreaktionen besser verstehen zu können, wurde der Reaktionsverlauf per <sup>11</sup>B- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie verfolgt (**Abbildung 32 – 34**). Hierbei wurde die Reaktionen des Anthryl-substituierten Diborens **48** mit 1 bar elementarem Wasserstoff zunächst bei 80 °C und nach zehn Tagen bei 120 °C in Benzol durchgeführt. Die Reaktionen der Diborene **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** mit 1 bar Wasserstoff wurden direkt auf 120 °C geheizt. Auf Grund der hohen Instabilität der beiden Diborene wurden diese unmittelbar vor den Umsetzungen synthetisiert, wobei die Reduktionen in einem THF/Benzol-Gemisch im Verhältnis 1:3 durchgeführt wurden und die Produktlösungen direkt für die Hydrierungsreaktionen genutzt wurden, um ungewollte Nebenreaktionen zu verhindern.



**Abbildung 32:** Reaktionsverlaufsspektren der Umsetzung des Anthryl-substituierten Diborens **48** mit 1 bar Wasserstoff in Benzol (oben:  $^{11}B$ -NMR-Spektren; unten:  $^{31}P$ -NMR-Spektren).



**Abbildung 33:** Reaktionsverlaufsspektren der Umsetzung des Phenanthryl-substituierten Diborens **113<sup>Phe</sup>** mit 1 bar Wasserstoff in einem THF/Benzol-Gemisch (3:1) (oben: <sup>11</sup>B-NMR-Spektren; unten: <sup>31</sup>P-NMR-Spektren).



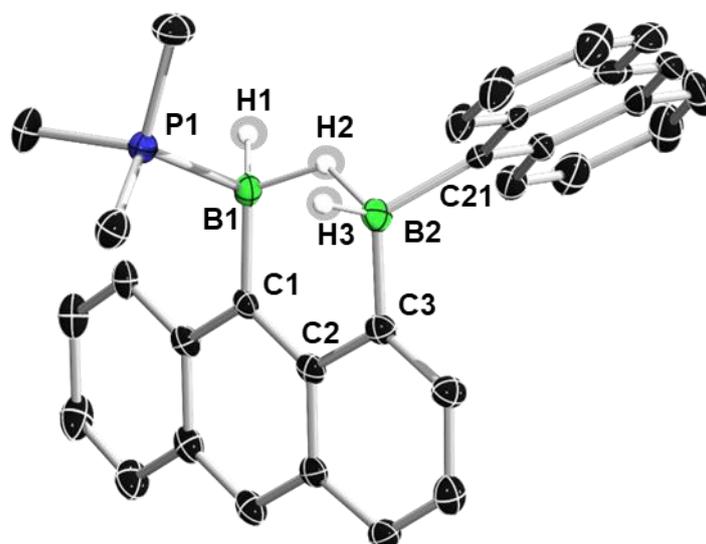
**Abbildung 34:** Reaktionsverlaufsspektren der Umsetzung des Phenanthryl-substituierten Diborens 113<sup>Pyr</sup> mit 1 bar Wasserstoff in einem THF/Benzol-Gemisch (3:1) (oben: <sup>11</sup>B-NMR-Spektren; unten: <sup>31</sup>P-NMR-Spektren).

Hierbei bestätigte sich zunächst, dass die Reaktionen von **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** deutlich schneller verlaufen als mit dem Anthryl-substituierten Diboren **48**, was wiederum die erhöhte Reaktivität der neu synthetisierten Diborene widerspiegelt. Außerdem zeigte sich, dass alle drei Hydrierungen dem gleichen Reaktionsverlauf folgen. Es bilden sich zunächst die bereits beschriebenen Hydroarylierungsprodukte **114<sup>An</sup>**, **114<sup>Phe</sup>** und **114<sup>Pyr</sup>**, welche man in den <sup>11</sup>B-NMR-Spektren als verbreiterte Signale bei –13.3 ppm und –21.7 ppm (**114<sup>An</sup>**), –13.4 ppm und –22.2 ppm (**114<sup>Phe</sup>**) beziehungsweise –12.9 ppm und –20.5 ppm (**114<sup>Pyr</sup>**) erkennt. In den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren sieht man ebenfalls zu Beginn der Reaktion die Umlagerungsprodukte anhand der Dubletts bei –6.5 ppm und –11.4 ppm (**114<sup>An</sup>**), –4.9 ppm und –9.1 ppm (**114<sup>Phe</sup>**) sowie –5.1 ppm und –8.4 ppm (**114<sup>Pyr</sup>**).

Anschließend bildet sich noch in geringeren Mengen je eine zweite Zwischenstufe (**116<sup>PAH</sup>**), deren chemische Verschiebungen in den <sup>11</sup>B-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren jedoch auf Grund der Überlagerungen der Signale sowohl mit den Hydroarylierungsprodukten **114<sup>An</sup>**, **114<sup>Phe</sup>** und **114<sup>Pyr</sup>** als auch den Aryl(dihydro)boranendprodukten **115<sup>An</sup>**, **115<sup>Phe</sup>** und **115<sup>Pyr</sup>** nicht zweifelsfrei zugeordnet werden können. Sowohl die Signale der zweiten Zwischenstufe **116<sup>PAH</sup>** als auch die der Hydroarylierungsprodukte **114<sup>PAH</sup>** verlieren anschließend wieder an Intensität, wohingegen die der PMe<sub>3</sub>-Monoboran-Addukte **115<sup>PAH</sup>** an Intensität gewinnen, bis sie zum Hauptprodukt der Reaktion werden.

Des Weiteren erkennt man anhand der Reaktionsverläufe in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren, dass jeweils freies Trimethylphosphan ( $\delta(^{31}\text{P}) = 63 \text{ ppm}$ )<sup>[127, 207]</sup> in den Reaktionsmischungen entsteht, welches erst nach vollständiger Reaktion nicht mehr detektierbar ist. Dies deutet darauf hin, dass bei der Entstehung der zweiten, bislang nicht identifizierten, Reaktionsintermediate **116<sup>PAH</sup>** PMe<sub>3</sub> freigesetzt wird, welches im letzten Reaktionsschritt wieder an das Boran koordiniert, um **115<sup>PAH</sup>** zu bilden. Im Falle der Umsetzungen von **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** war es jedoch nicht möglich, **116<sup>PAH</sup>** zu isolieren und zu charakterisieren, da zu jedem Zeitpunkt der Reaktion alle drei Reaktionsprodukte vorhanden waren und diese eine nahezu identische Löslichkeit aufweisen.

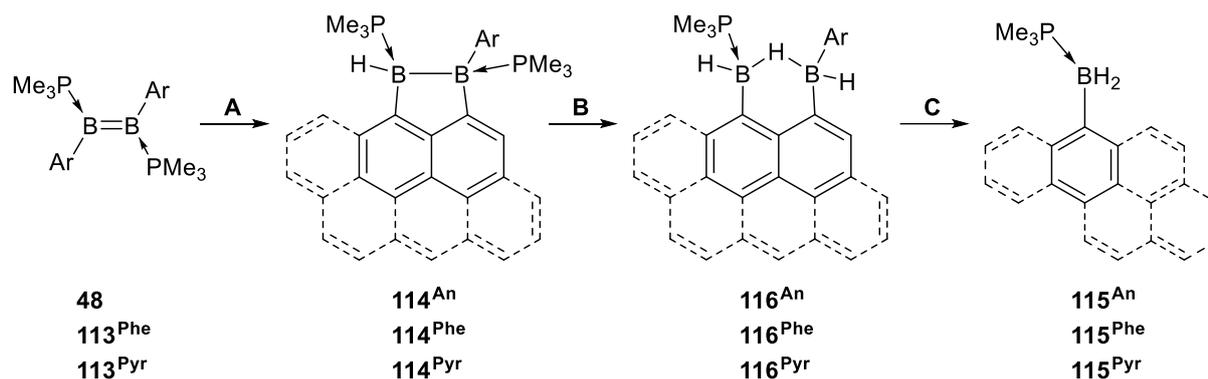
Bei der Reaktion von **48** mit 1 bar molekularem Wasserstoff gelang es jedoch nach zwei Tagen Reaktionszeit bei 120 °C in Benzol, durch fraktionierte Kristallisation wenige Einkristalle des zweiten Reaktionsintermediats **116<sup>An</sup>** zu isolieren, da diese Reaktion grundsätzlich langsamer verlief. Die mittels Röntgenstrukturanalyse erhaltene Festkörperstruktur ist in **Abbildung 35** dargestellt.



**Abbildung 35:** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **116<sup>An</sup>**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome mit Ausnahme der an die Boratome gebundenen Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **116<sup>An</sup>**: B1–P1 1.949(3), B1–C1 1.597(4), B2–C3 1.600(4), B2–C21 1.604(4).

Es zeigte sich, dass das Zwischenprodukt **116<sup>An</sup>** ein Hydrid-verbrücktes 9-Borylanthracen-1-yl(anthrylboran) ist, in welchem die B–B-Bindung vollständig gespalten ist und welches durch nur einen Trimethylphosphanliganden stabilisiert wird. Es stellt somit das Produkt einer formalen einfachen Hydrierung der B–B-Einfachbindung des Hydroarylierungsproduktes **114<sup>An</sup>** unter Abspaltung eines  $\text{PMe}_3$ -Liganden dar.

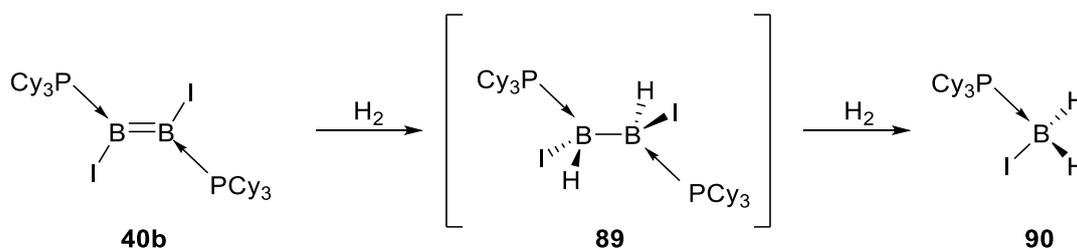
Hieraus erschließt sich, dass die gesamte Hydrierungsreaktion der Diborene über drei Stufen verläuft (**Schema 39**). Initiiert wird die Reaktion durch eine intramolekulare Hydroarylierung der Diborene, bei der eine B–C-Bindung geknüpft wird und sich eine fünfgliedrige, heterocyclische Diboran-Struktur ausbildet (**A**). Anschließend kommt es zur einfachen Hydrierung der B–B-Bindung, wobei ein Trimethylphosphan-Ligand freigesetzt wird und sich zweifach borylierte PAH-Derivate bilden, in denen ein Wasserstoffatom verbrückend zwischen den Borzentren liegt (**B**). Im letzten Schritt wird die im Schritt (**A**) gebildete, typischerweise sehr starke B–C-Bindung mit einem weiteren Äquivalent Wasserstoff wieder gespalten und es bilden sich Aryl(dihydro)borane, wobei der freigewordene  $\text{PMe}_3$ -Ligand wieder an das  $\text{sp}^2$ -Boranfragment koordiniert (**C**). Der Reaktionsschritt der Hydroarylierung kann somit als quasi reversibel betrachtet werden.



**Schema 39:** Postulierter Reaktionsverlauf der Hydrierungsreaktionen der Diborene **48**, **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>**.

Solche Reaktionsmuster sind sehr untypisch, da sie normalerweise nur unter katalytischen Bedingungen stattfinden können, wie beispielsweise durch die Palladium-katalysierte Hydrierung eines Borirens gezeigt wurde, wobei eine der B–C-Bindungen des stark gespannten BC<sub>2</sub>-Rings gespalten wird.<sup>[213]</sup> Von einer vergleichbaren Reaktion berichtete die Gruppe um *Piers* bei der Umsetzung von Pentaarylborolen mit Wasserstoff. Hierbei wurde postuliert, dass es im ersten Schritt zu einer 1,2-Hydrierung einer der endocyclischen B–C-Bindungen kommt. Die verbleibende, intakte B–C-Bindung kann daraufhin rotieren und in einer anschließenden intramolekularen Cyclisierung Boracyclopent-3-ene ausbilden, was den Befund sowohl *trans*- als auch *cis*-ständiger Additionsprodukte erklärt. Die postulierten 1,3-Butadienylboran-Intermediate konnten jedoch nicht experimentell nachgewiesen werden.<sup>[214]</sup>

Bei der bereits beschriebenen Reaktion des Mesityl-substituierten Diborens **47a** mit Diwasserstoff wurden dagegen keine Hinweise auf ähnliche Reaktionsintermediate wie im Falle der PAH-substituierten Verbindungen **48**, **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** beobachtet.<sup>[192]</sup> Des Weiteren wurde in der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* gezeigt, dass die Reaktion von B<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**40b**) mit molekularem Wasserstoff über eine schrittweise Hydrierung der B=B-Doppelbindung abläuft (**Schema 40**).<sup>[130]</sup>



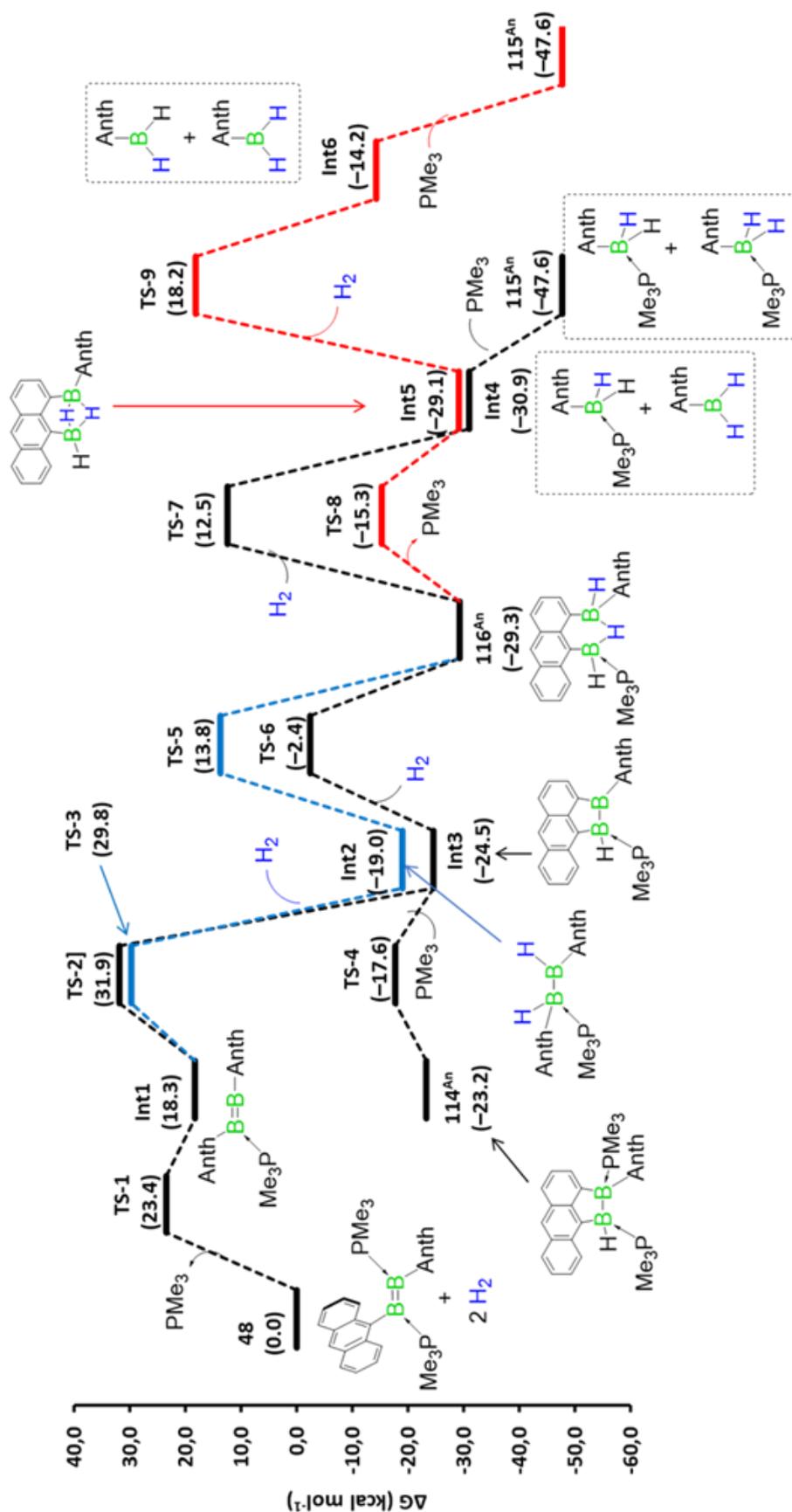
**Schema 40:** Schrittweise Hydrierung der B=B-Doppelbindung von **40b** über das Dihydrodiboranderivat **89** und anschließender Spaltung zum PMe<sub>3</sub>-Dihydro(Iod)boran-Addukt **90**.<sup>[130]</sup>

Dabei wird zunächst das einfache Hydrierungsprodukt in Form des Phosphan-stabilisierten Dihydrodiboranderivats **89** gebildet, welches anschließend unter vollständiger B–B-Bindungsspaltung mit einem zweiten Äquivalent Wasserstoff zum  $\text{PMe}_3$ -Dihydro(Iod)boran-Addukt **90** reagiert. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Hydrierung des Mesityl-substituierten Diborens **47a** ebenfalls analog zu diesem Mechanismus verläuft.

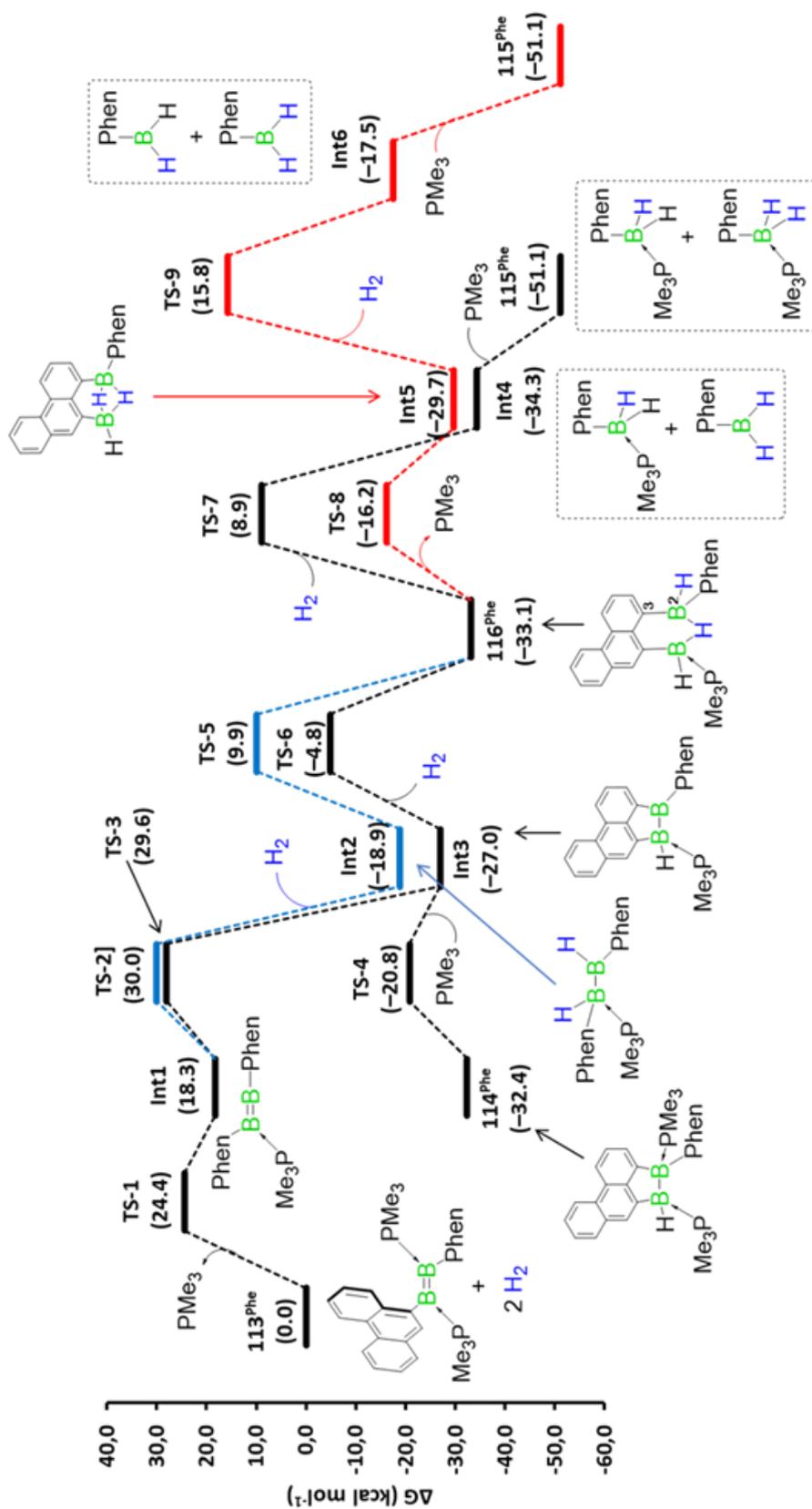
### 2.1.7 Reaktionsmechanismus der Hydrierung der PAH-substituierten Diborene

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, liegt es nahe, dass die Hydrierung der PAH-substituierten Diborene **48**, **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** über einen schrittweisen Mechanismus abläuft. Hierbei kommt es zunächst zu einer intramolekularen C–H-Aktivierung eines der PAH-Liganden, bevor es im zweiten Schritt zur Wasserstoffanlagerung an die B–B-Einfachbindung kommt. Im dritten Schritt kommt es zur weiteren Hydrierung, wobei die im ersten Schritt geknüpfte B–C-Bindung gebrochen wird und sich die Aryl(dihydro)boran-Addukte **115<sup>An</sup>**, **115<sup>Phe</sup>** und **115<sup>Pyr</sup>** bilden. Im Gegensatz dazu scheint das Mesityl-substituierte Diboren **47a** den in der Literatur bereits beschriebenen Mechanismus der zweifachen 1,2-Hydrierung des Diiododiborens **40b** zu folgen,<sup>[130]</sup> obgleich bereits in früheren Arbeiten gezeigt wurde, dass Mesityl-substituierte Bor(I)-Verbindungen intramolekulare C–H-Aktivierungen der *ortho*-Methylgruppen eingehen können.<sup>[215-216]</sup> Quantenchemische Rechnungen bekräftigen ebenfalls, dass sich zunächst das einfache 1,2-Additionsprodukt  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{H}_2(\text{PMe}_3)_2$  bildet. In einer weiteren 1,2-Hydrierung wird schließlich die B–B-Bindung vollständig gespalten und es bildet sich ebenfalls das  $\text{PMe}_3$ -Dihydro(mesityl)boran-Addukt **115**.<sup>[192]</sup>

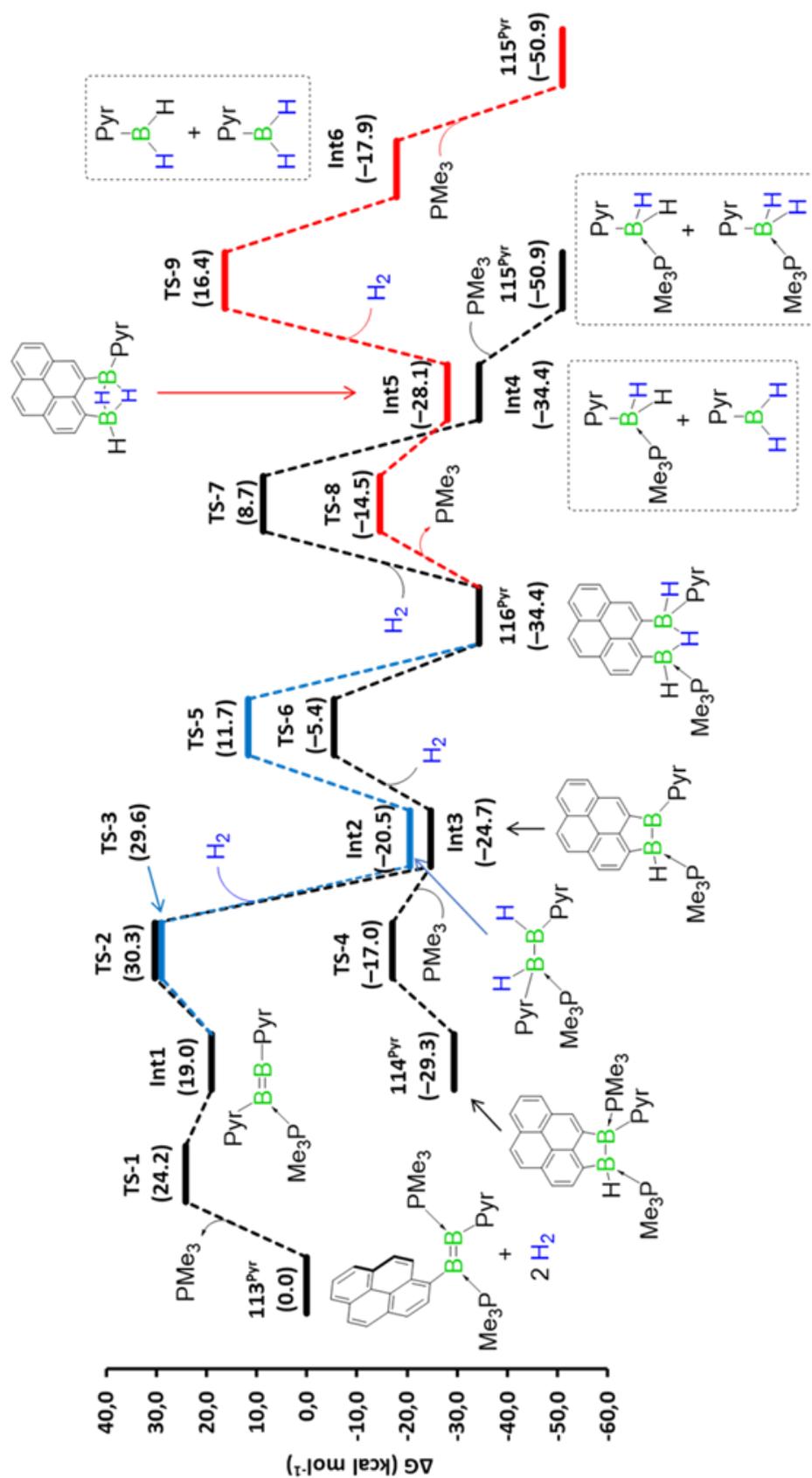
Die Befunde legen nahe, dass die Konkurrenzreaktionen, also entweder eine intramolekulare C–H-Aktivierung des PAH-Substituenten oder die Aktivierung von  $\text{H}_2$  nach vorangegangener  $\text{PMe}_3$ -Dissoziation, unmittelbar zu Beginn den Verlauf der Reaktion bestimmen. Um die Reaktionen der Diborene **48**, **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** mit Wasserstoff genauer zu untersuchen, wurde ein Reaktionsmechanismus von Dr. Arumugam Jayaraman auf dem M06/6-31g(d,p)/SMD(Toluol)-Theorieniveau für beide möglichen Reaktionspfade erstellt (**Abbildung 36 – 38**).<sup>[192]</sup>



**Abbildung 36:** Berechneter Reaktionsmechanismus der Hydrierungsreaktionen des Anthryl-substituierten Diborens **48** auf Basis des M06/6-31g(d,p)/SMD(Toluol)-Theorieniveau. Gibbs-Energien (kcal mol<sup>-1</sup>) in Klammern.



**Abbildung 37:** Berechneter Reaktionsmechanismus der Hydrierungsreaktionen des Phenanthryl-substituierten Diborens  $113^{\text{Phe}}$  auf Basis des M06/6-31g(d,p)/SMD(Toluol)-Theorieniveau. Gibbs-Energien (kcal mol<sup>-1</sup>) in Klammern.



**Abbildung 38:** Berechneter Reaktionsmechanismus der Hydrierungsreaktionen des Pyrenyl-substituierten Diborens  $113^{\text{Pyr}}$  auf Basis des M06/6-31g(d,p)/SMD(Toluol)-Theorieniveau. Gibbs-Energien (kcal mol<sup>-1</sup>) in Klammern.

Insgesamt verlaufen die Reaktionen der zweifachen Hydrierungsreaktion der Diborene **48**, **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** stark exergonisch ab, mit Gibbs-Energien  $\Delta G$  von  $-47.6$  bis  $-51.1$  kcal mol<sup>-1</sup>. Der erste Schritt des Reaktionsmechanismus, welcher das Intermediat **Int1** liefert, ist die Abspaltung eines PMe<sub>3</sub>-Liganden und läuft deutlich endergonisch ab, mit Energiebarrieren von  $23.4 - 24.4$  kcal mol<sup>-1</sup>. Anschließend bestehen prinzipiell zwei energetisch zugängliche Routen, welche sich in ihren Reaktionsbarrieren lediglich zwischen  $0.4 - 2.1$  kcal mol<sup>-1</sup> unterscheiden: Zum einen die Aktivierung der Wasserstoff-H-H-Bindung, welche zum einfachen Hydrierungsprodukt **Int2** führt (blauer Reaktionspfad) und zum anderen die Aktivierung der C-H-Bindung der Arylsubstituenten, welche die Zwischenprodukte **Int3** liefert (schwarzer Reaktionspfad). Da jedoch lediglich **Int3** durch anschließende Reassoziierung von PMe<sub>3</sub> das Zwischenprodukt **114<sup>PAH</sup>** bilden kann, welches experimentell nachgewiesen werden konnte, ist davon auszugehen, dass der hier in schwarz dargestellte Reaktionspfad der wahrscheinlichere ist. Außerdem sind die Verbindungen **114<sup>PAH</sup>** mit  $4.2 - 13.5$  kcal mol<sup>-1</sup> thermodynamisch günstiger als die durch Hydrierung der B-B-Bindung gebildeten Intermediate **Int2**. Beide Reaktionspfade führen anschließend zu den Intermediaten **116<sup>PAH</sup>**, im Falle von **Int2** durch anschließende C-H-Aktivierung und im Falle von **Int3** durch anschließende H<sub>2</sub>-Aktivierung und -Addition, wobei hier die Übergangszustände der H<sub>2</sub>-Addition um  $6.6 - 13.1$  kcal mol<sup>-1</sup> energetisch favorisiert sind.

Im letzten Reaktionsschritt kommt es durch die Aktivierung des zweiten Äquivalents Wasserstoff zur Hydrierung der B2-C3-Bindung von **116<sup>PAH</sup>**, welche anschließend mit freiem PMe<sub>3</sub> schließlich zwei Äquivalente des Produkts **115<sup>PAH</sup>** liefert. Die hierbei erfolgte Spaltung der B2-C3-Bindung, welche die Zwischenprodukte **Int4** ergeben, ist dabei der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Reaktionsmechanismus mit Aktivierungsenergien von  $41.8 - 43.1$  kcal mol<sup>-1</sup>, was ebenfalls in Einklang mit den hohen Reaktionstemperaturen stehen, welche für einen vollständigen Umsatz benötigt werden. Eine alternative Reaktionsroute, in der zunächst PMe<sub>3</sub> von **116<sup>PAH</sup>** dissoziiert um Zwischenprodukt **Int5** zu formen, welches anschließend H<sub>2</sub> aktiviert und die B2-C3-Bindung spaltet, ist mit Aktivierungsenergien von  $44.5 - 47.3$  kcal mol<sup>-1</sup> energetisch ungünstiger.

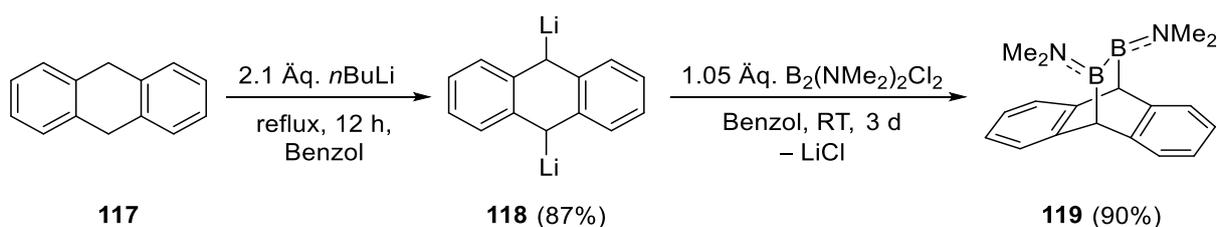
Die hier berechneten Reaktionsmechanismen bekräftigen somit die experimentell beobachteten Befunde, dass im Gegensatz zu B<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **47a** und B<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **40b** die zweifache Hydrierungsreaktion der PAH-substituierten Diborene **48**, **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** zunächst durch eine B-C-Bindungsknüpfung initiiert wird. Erst danach kommt es zu einer schrittweisen Hydrierung der B-B-Bindung und anschließend der zuvor geknüpften B-C-Bindung, wobei durch Reassoziierung von freiem PMe<sub>3</sub> an einem der Boranfragmente schließlich die Aryl(dihydro)borane **115<sup>An</sup>**, **115<sup>Phe</sup>** und **115<sup>Pyr</sup>** entstehen.<sup>[192]</sup> Insgesamt ist die B-C-Bindungsknüpfung der spontanen intramolekularen Hydroarylierung somit durch die darauffolgende Hydrierung reversibel gemacht.

## 2.2 Synthese von Dihydroanthracendiyl-verbrückten Diborverbindungen

### 2.2.1 Synthese von Dihydroanthracendiyl-verbrückten Diboranen

Das Ziel dieser Arbeit war es, neuartige Diborene zu synthetisieren, welche durch ihre elektronischen und strukturellen Beschaffenheiten über ein erhöhtes Reaktionsvermögen verfügen, um somit neue Reaktionsmöglichkeiten zu erschließen. Im Folgenden wird nun der Versuch erläutert, dies durch die gezielte Synthese von Diborenen, welche in eine gespannte Ringstruktur eingebunden sind, zu erzielen. Hierbei sollte dies jedoch nicht durch die Koordination zweizähliger Lewis-Basen<sup>[141-142]</sup> oder eines verbrückenden Lewis-Base-substituierten Arylrests<sup>[144]</sup> erfolgen, wie es bereits im Arbeitskreis *Braunschweig* beschrieben wurde, sondern durch den Einsatz eines zweizähligen, verbrückenden dianionischen Liganden, nämlich dem 9,10-Dihydroanthracen-9,10-diyl-Liganden. Ein *cis*-konfiguriertes Diboren dieser Art konnte durch den Einsatz eines Ferrocendiyl-Liganden realisiert werden, wobei das Dibora[2]ferrocenophan **25** dargestellt wurde.<sup>[106]</sup>

Als Ausgangsmaterial wurde hierfür das über ein Dihydroanthracen-verbrückte, Amin-substituierte Diboran(4) **117** verwendet, welches 2012 von *Wagner* erstmals beschrieben wurde.<sup>[217]</sup> Anschließend sollten die Aminsubstituenten zunächst durch Methoxygruppen und daraufhin durch Halogenatome ersetzt werden, um das resultierende Diboran schließlich durch Lewis-Basen zu stabilisieren und zu den entsprechenden Diborenen zu reduzieren. Zur Synthese des Edukts wurde in Anlehnung an die Literatur dabei im ersten Schritt 9,10-Dihydroanthracen (**117**) mit 2.1 Äquivalenten *n*BuLi umgesetzt und das Gemisch für 12 h in Benzol refluxiert (**Schema 41**).

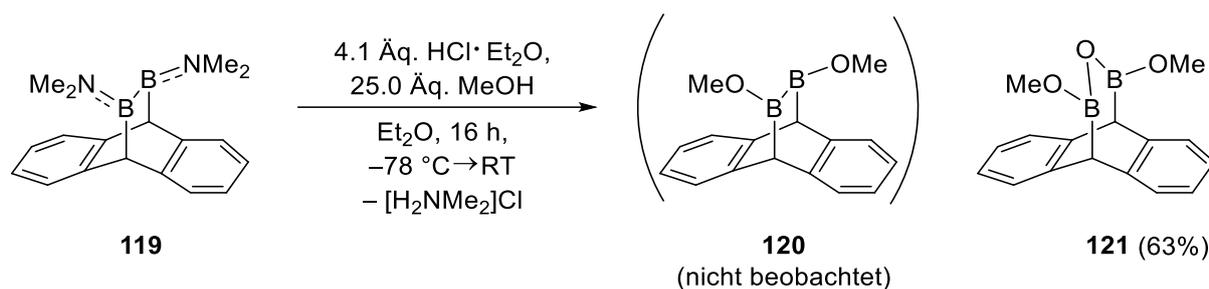


**Schema 41:** Synthese des Dihydroanthracendiyl-verbrückten Diborans **119** durch vorherige Lithiierung von 9,10-Dihydroanthracen **117** und anschließender Umsetzung von **118** mit  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ .

Nach anschließender Aufarbeitung wurde die hochreaktive und pyrophore Spezies **118** in guten Ausbeuten (87%) als schwarzer Feststoff isoliert. Anschließend wurde das zweifach lithiierte **118** mit 1.05 Äquivalenten  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur für drei Tage in Benzol zur Reaktion gebracht. Dabei fand eine Salzeliminierung von LiCl statt, wobei sich das 1,2-Bis(9-Dihydroanthracendiyl)-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) **119** bildete, welches in hohen Ausbeuten von bis zu 90% isoliert wurde. Die chemische Verschiebung der Verbindung **119**

im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum liegt bei 44.7 ppm und ist damit im Einklang mit dem in der Literatur beschriebenen Wert.<sup>[217]</sup>

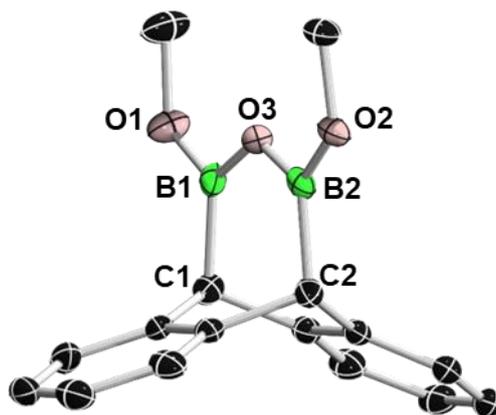
Als nächstes wurde untersucht, ob sich die Aminofunktion durch Methoxygruppen ersetzen lässt. Hierbei wurde analog zu der im Kapitel 2.1 beschriebenen Reaktion des Anthryl-substituierten Bis(dimethylamino)diborans(4) **4a** vorgegangen.<sup>[49]</sup> Das Diboran(4) **119** wurde mit 4.1 Äquivalenten etherischer Salzsäure und 25 Äquivalenten Methanol in Diethylether in der Kälte ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) umgesetzt und anschließend für 16 h bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht (**Schema 42**).



**Schema 42:** Versuchte Darstellung des Dihydroanthracendiyl-verbrückten Diborans(4) **120** durch Reaktion von **119** mit MeOH und etherischer Salzsäure; Isolierung des Sauerstoff-Insertionsprodukts **121**.

Bei der Reaktion kam es dabei zwar zu dem angestrebten Austausch der Amingruppen, jedoch bildete sich nicht das gewünschte Dimethoxydiboran(4) **120**, sondern Verbindung **121**, in dem ein Sauerstoffatom in die B–B-Bindung insertiert ist. Verbindung **121** zeigt eine  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz bei 29.2 ppm, die charakteristisch für Dimethoxyboranderivate wie beispielsweise  $\text{PhB(OMe)}_2$  (28.1 – 28.8 ppm),  $\text{Naph(BOMe)}_2$  (30.6 ppm) sowie die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen  $\text{PheB(OMe)}_2$  (30.9 ppm) und  $\text{PyrB(OMe)}_2$  (30.4 ppm) sind.<sup>[195-197]</sup>

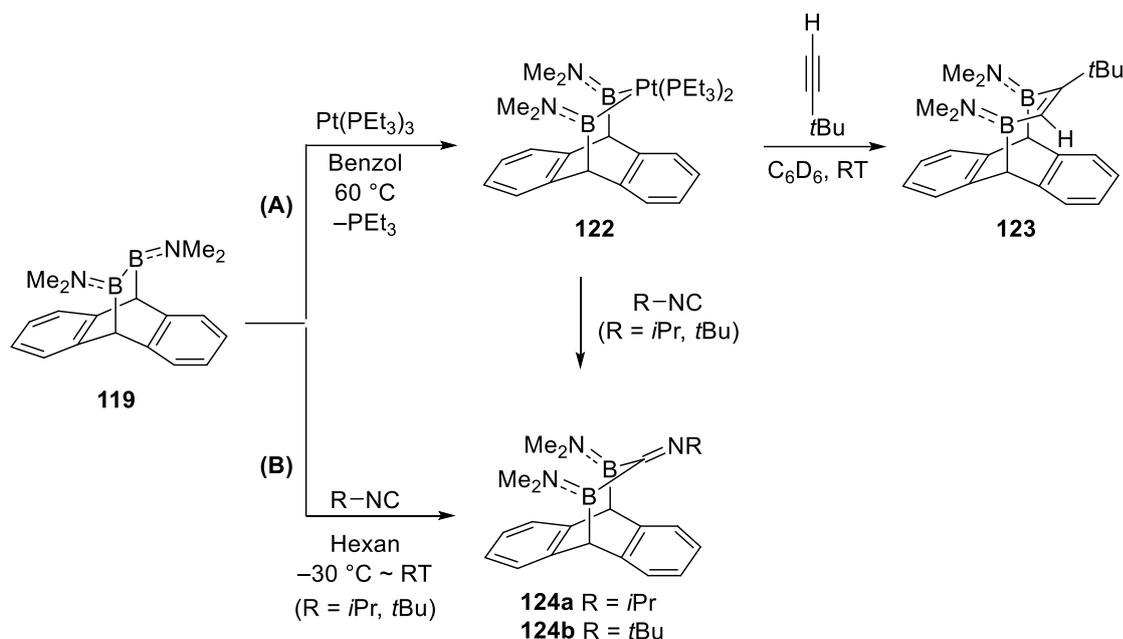
Durch langsames Verdampfen einer gesättigten Benzollösung von Verbindung **121** konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, die die Entstehung des Hydrolyseprodukts **121** bestätigen (**Abbildung 39**).



**Abbildung 39:** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **121**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **121**: B1–C1 1.5925(18), B2–C2 1.5916(18).

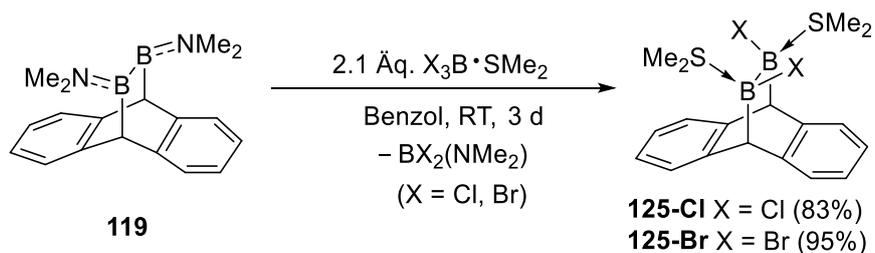
Die Bildung dieses Hydrolyseprodukts **121** ist möglicherweise auf Spuren von Wasser in den verwendeten Lösungsmitteln und Reagenzien zurückzuführen. Zudem bietet die Einbettung der B–B-Bindung in die gespannte Ringkonformation, sowie eine geringe sterische Abschirmung durch die Substituenten einen günstigen Angriffspunkt für Nukleophile, was zur B–B-Bindungsspaltung führen kann. Ein Wassermolekül könnte daher an die B–B-Bindung addieren und diese spalten. Im weiteren Verlauf würden die entstehenden B–OH- und B–H-Fragmente in einer Dehydrokupplung zur Ausbildung der B–O–B-Brücke führen.

Die Gruppe um *Wagner* zeigte ebenfalls, dass das Diboran(4) **119** in der Lage ist, Insertionsreaktionen einzugehen. So kommt es bei der Umsetzung von **119** mit  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$  bei erhöhter Temperatur (60 °C) in Benzol unter Freisetzung eines Phosphanliganden zur vollständigen Spaltung der B–B-Bindung, während das  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ -Fragment in die B–B-Bindung insertiert (**Schema 43, A**). Der B–B-Bindungsabstand der Festkörperstrukturen weitet sich dabei von 1.719(4) Å (**119**) auf 2.490(6) Å (**122**), was den B–B-Bindungsbruch durch die oxidative Addition an das Platin-Zentrum bestätigt. Verbindung **122** kann weiterhin mit *tert*-Butylacetylen zu **123** weiterreagieren.<sup>[218]</sup> Sowohl das Dihydroanthracendiyl-verbrückte Diboran(4) **119** als auch der Platinkomplex **122** können zudem mit Isocyaniden zu den Insertionsprodukten **124a/b** umgesetzt werden (**Schema 43, B**).



**Scheme 43:** Umsetzung von **119** mit  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$  zum Insertionsprodukt **122** und Folgereaktion mit *tert*-Butylacetylen zum Cycloadditionsprodukt **123** (A); Insertion von Isocyaniden in die B–B-Bindung von **119** unter Ausbildung der Verbindungen **124a/b** (B).

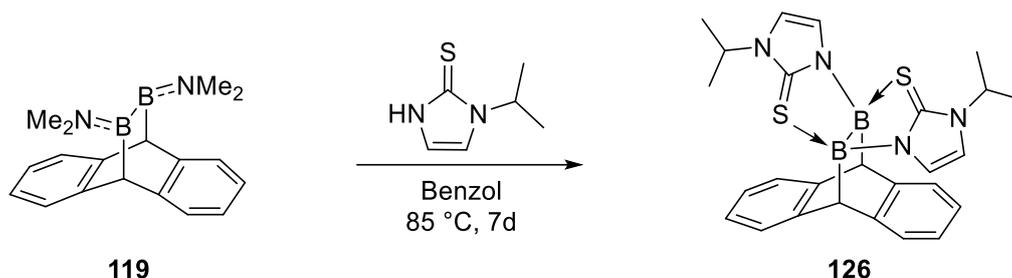
Da der Austausch der Aminfunktionalität mit Methoxygruppen nicht zum gewünschten Erfolg führten, wurde analog zu der im vorangegangenen Kapitel erläuterten Synthesestrategie der neu dargestellten Diborenverbindungen **113<sup>Phe</sup>** und **113<sup>Pyr</sup>** untersucht, ob das Dihydroanthracendiyl-verbrückte Diboran(4) **119** mit den Halogenierungsreagenzien  $\text{X}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) zur Reaktion gebracht werden kann. Hierfür wurde **119** mit je 2.1 Äquivalenten der  $\text{SMe}_2$ -Boran-Addukte für drei Tage in Benzol umgesetzt (**Scheme 44**).



**Scheme 44:** Umsetzung des Diborans(4) **119** mit  $\text{X}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) zu den zweifach  $\text{SMe}_2$ -stabilisierten Dihalogendiboranen **125-Cl/Br**.

Dabei kam es unter Freisetzung von  $\text{BX}_2(\text{NMe}_2)$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) zur Bildung der gewünschten, zweifach Dimethylsulfid-stabilisierten Diborane **125-Cl/Br**, welche in hohen Ausbeuten von 83% (**125-Cl**) beziehungsweise 95% (**125-Br**) als farblose, kristalline Feststoffe isoliert wurden. Die chemischen Verschiebungen in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von 3.0 ppm (**125-Cl**) beziehungsweise 1.6 ppm (**125-Br**) bestätigen dabei die vierfache Koordination der Borzentren und liegen in einem typischen Bereich von Lewis-Basen-stabilisierten Diboranverbindungen.<sup>[200]</sup>

Eine ähnliche Bor–Schwefel-Adduktstruktur konnte auch von *Wagner* und Mitarbeitern vorgestellt werden. Diese zeigten, dass die Umsetzung von Verbindung **119** mit 1-/isopropyl-2-mercaptoimidazol in Benzol zu einer Transaminierungsreaktion mit einer intramolekularen B–S-Adduktbildung führt (**Schema 45**). In dem entstandenen, zweifachen Addukt **126** verlängert sich die B–B-Bindungslänge nur unwesentlich von 1.728(4) Å auf 1.734(3) Å, wobei die Bor-Atome der Eduktverbindung **119** eine  $sp^2$ -Hybridisierung und die der Produktverbindung **126** eine  $sp^3$ -Hybridisierung aufweisen.<sup>[217]</sup>

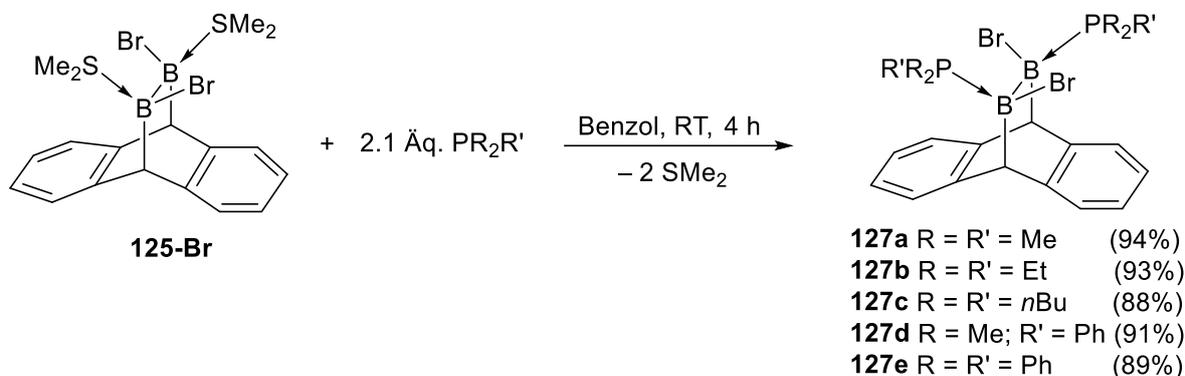


**Schema 45:** Transaminierungsreaktion von **119** mit 1-/isopropyl-2-mercaptoimidazol unter intramolekularer B–S-Adduktbildung in **126**.

### 2.2.2 Lewis-Basen-Austauschreaktionen

Mit den zweifachen Dihalogendiboran-Addukten **125-Cl/Br** wurde als nächstes untersucht, ob sich die stabilisierenden  $SMe_2$ -Liganden durch stärker  $\sigma$ -donierende Lewis-Basen wie Phosphane und NHCs ersetzen lassen, um für genügend Stabilität für eine darauffolgende Reduktion zu den entsprechenden Diborenen zu sorgen. Hierfür wurden sowohl mono- wie auch bidentate Phosphane sowie NHCs verwendet, welche sich in ihrer Sterik sowie elektronischen Gegebenheiten unterscheiden. Erste Reaktionsversuche zeigten hierbei, dass sich sowohl das Chlor-substituierte Diboran **125-Cl** also auch das Brom-substituierte Derivat **125-Br** identisch verhalten. Da die Brom-substituierte Verbindung **125-Br** jedoch in größeren Mengen und selektiver synthetisiert werden konnte, wurden für die folgenden Lewis-Basenaustauschreaktionen ausschließlich diese Verbindung verwendet.

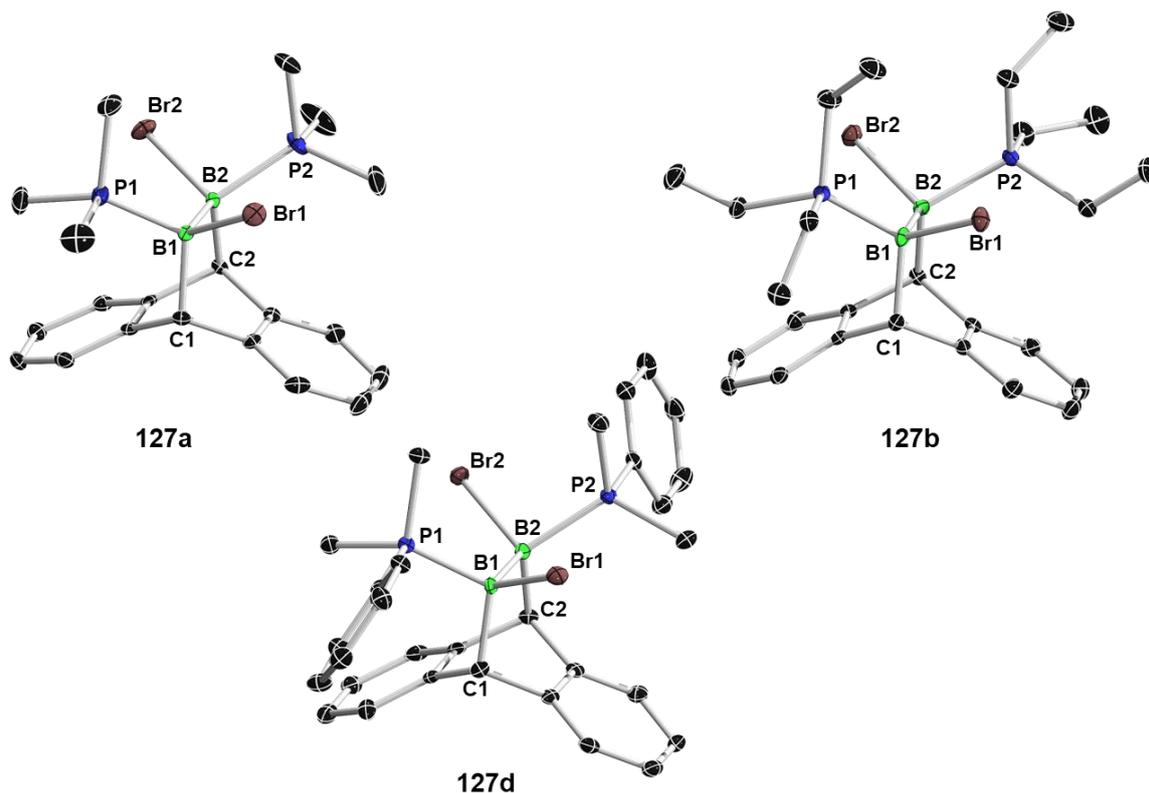
Zunächst wurde untersucht, ob Verbindung **125-Br** einen Lewis-Basenaustausch mit den Monophosphanen  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{P}n\text{Bu}_3$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  und  $\text{PPh}_3$  eingeht. Zur Synthese der resultierenden Phosphan-Addukte wurde die Ausgangsverbindung **125-Br** mit jeweils einem leichten Überschuss an Phosphan (2.1 Äq.) bei Raumtemperatur in Benzol für vier Stunden umgesetzt (**Schema 46**).



**Schema 46:** Lewis-Basenaustauschreaktionen von **125-Br** mit den Triorganylphosphanen  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{P}n\text{Bu}_3$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  und  $\text{PPh}_3$  zu den zweifach Phosphan-stabilisierten Diboranen **127a-e**.

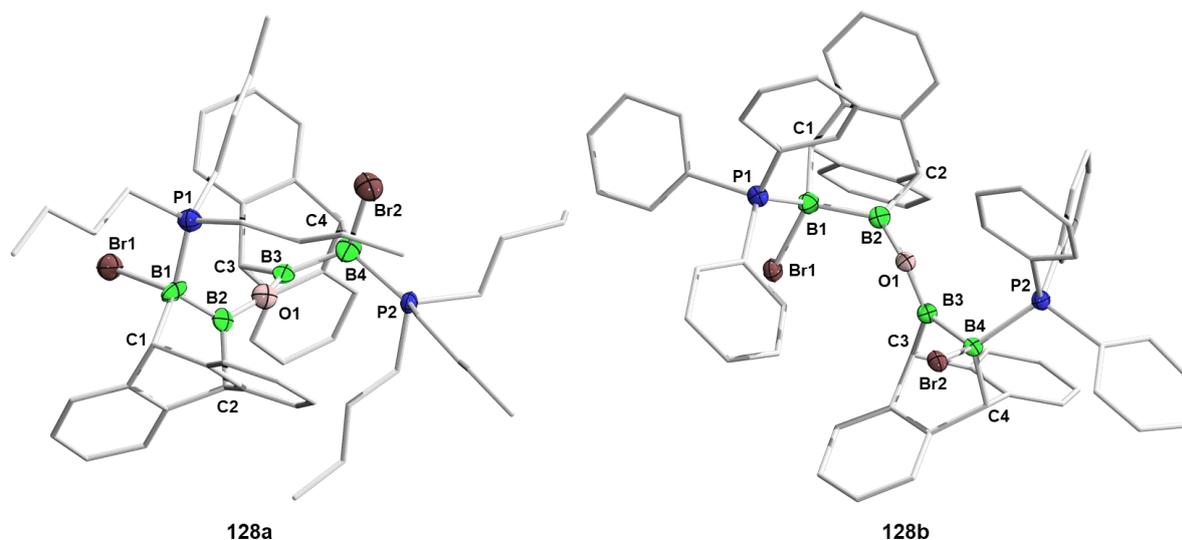
Hierbei führten die Reaktionen selektiv zu dem Austausch der Dimethylsulfide und die zweifach Phosphan-stabilisierten Diborane **127a-e** wurden in hohen Ausbeuten (88% – 94%) als farblose Feststoffe isoliert. Die chemischen Verschiebungen in den  $^{11}\text{B}$ -NMR- (–5.8 ppm bis –3.4 ppm) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (–8.9 ppm – 2.6 ppm) zeigen dabei für alle Verbindungen sehr ähnliche Werte und liegen in einem typischen Bereich von zweifach Phosphan-stabilisierten Diboranen.<sup>[130, 149, 200]</sup> Eine ausführliche Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt (**Tabelle 2**).

Zusätzlich wurden durch langsame Gasphasendiffusion von Hexan in eine gesättigte Benzollösung von **127a** beziehungsweise langsames Verdampfen einer gesättigten Benzollösung von **127b** und **127d** geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten (**Abbildung 40**). Die B–B-Bindungslängen mit Werten von 1.749(3) Å für **127a**, 1.768(3) Å für **127b** und 1.756(4) Å für **127d** liegen im typischen Bereich für B–B-Einfachbindungen von zweifach Phosphan-stabilisierten Diboranen.<sup>[130, 149, 200]</sup> Eine genauere Analyse der Bindungsparameter der kristallographisch ermittelten Festkörperstrukturen erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt (**Tabelle 3**).



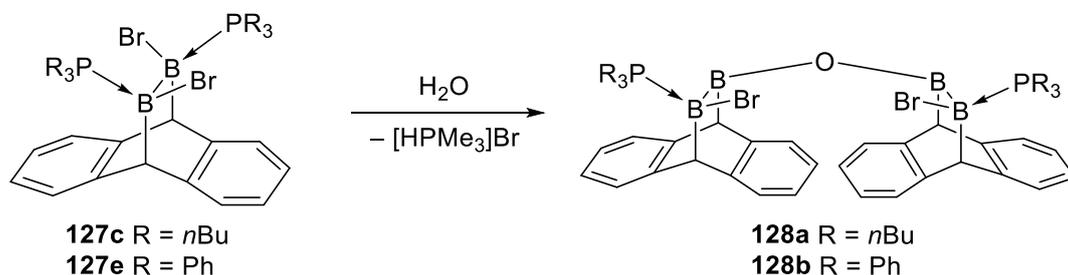
**Abbildung 40:** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **127a** (oben, links), **127b** (oben, rechts) und **127d** (unten, mittig). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [Å] von **127a**: B1–B2 1.749(3), B1–C1 1.653(3), B2–C2 1.652(3), B1–P1 1.960(2), B2–P2 1.957(2), B1–Br1 2.122(2), B2–Br2 2.109(2), P1–B1–B2 117.91(14), B1–B2–P2 118.79(13), C1–B1–B2–C2 2.70(19), Br1–B1–B2–P2 –5.4(2), P1–B1–B2–Br2 –5.06(19); **127b**: B1–B2 1.768(3), B1–C1 1.659(3), B2–C2 1.658(3), B1–P1 1.977(2), B2–P2 1.985(2), B1–Br1 2.1260(19), B2–Br2 2.1259(19), P1–B1–B2 116.33(12), B1–B2–P2 116.62(12), C1–B1–B2–C2 –5.84(17), Br1–B1–B2–P2 5.16(18), P1–B1–B2–Br2 3.63(17); **127d**: B1–B2 1.756(4), B1–C1 1.649(4), B2–C2 1.647(4), B1–P1 1.964(2), B2–P2 1.968(3), B1–Br1 2.104(3), B2–Br2 2.110(3), P1–B1–B2 118.25(117), B1–B2–P2 117.18(18), C1–B1–B2–C2 –0.2(2), Br1–B1–B2–P2 –8.9(3), P1–B1–B2–Br2 –6.3(3).

Die Bildung der zweifach Phosphan-stabilisierten Diborane **127c** und **127e** dagegen konnte nur indirekt mittels Röntgenstrukturanalyse bekräftigt werden. Beide Verbindungen konnten im Festkörper nur als die Sauerstoff-verbrückten Dimere **128a** und **128b** nachgewiesen werden (**Abbildung 41**).



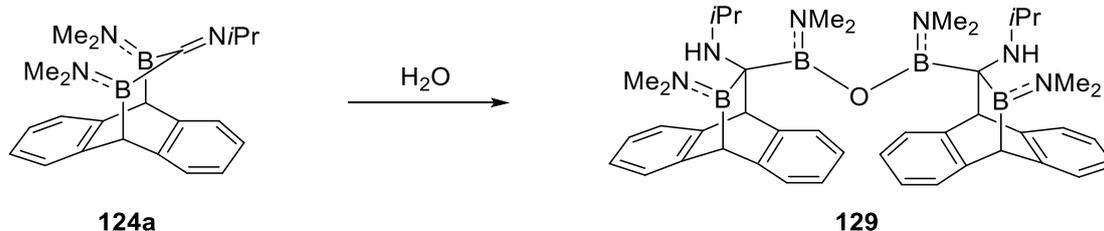
**Abbildung 41:** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **128a** (links) und **128b** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Aufgrund unzureichender Qualität der erhaltenen Daten können die Bindungslängen und -winkel nicht diskutiert werden, dienen aber als Konnektivitätsbeweis.

Dieser Befund ist vermutlich auf Spuren von Wasser in den verwendeten Lösungsmitteln oder einer mangelnden Schutzgasatmosphäre bei dem Kristallisationsvorgang zurückzuführen. Der genaue Mechanismus der Hydrolyse konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Es liegt jedoch nahe, dass zunächst einer der Phosphanliganden dissoziiert, worauf das nun dreifachkoordinierte Boratom nukleophil von Spuren von Wasser angegriffen werden kann. Nach einer HBr-Eliminierung könnte das freigewordene Phosphan mit der Säure zu einem Phosponiumsalz weiterreagieren. Das verbleibende Hydroxydiboranintermediat könnte daraufhin unter Wasserabspaltung zu den Hydrolyseprodukten **128a** und **128b** dimerisieren (**Schema 47**).



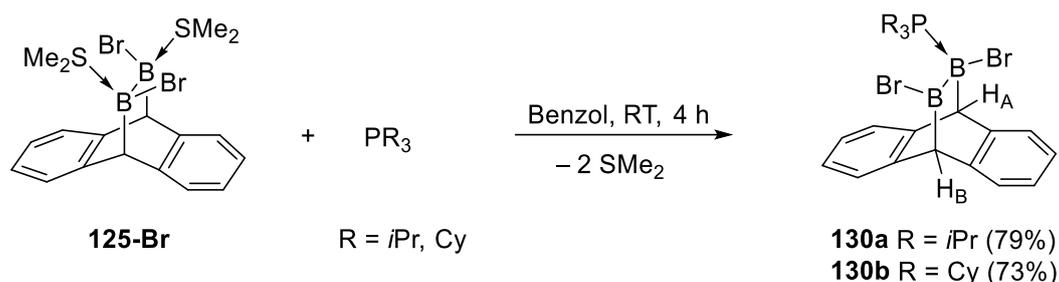
**Schema 47:** Hydrolysereaktion der zweifach Phosphan-stabilisierten Diborane **127c** und **127e** zu den Sauerstoff-verbrückten Dimere **128a** und **128b**.

Eine ähnliche Hydrolysereaktion wurde auch von *Wagner* bei der Lagerung des Isocyanid-Insertionsprodukts **124a** über mehrere Wochen in nicht getrocknetem Hexan beobachtet, wobei sich die Sauerstoff-verbrückte dimere Struktur **129** bildete (**Schema 48**).<sup>[218]</sup> Hierbei insertiert zudem das Isonitril-Kohlenstoffatom in eine der B–C-Bindungen zum Dihydroanthracendiyligen, so dass das entsprechende Boratom eine exocyclische Position einnimmt.



**Schema 48:** Hydrolyse des Isocyanid-Insertionsprodukts **124a** unter Ausbildung der Sauerstoff-verbrückten dimeren Verbindung **129**.

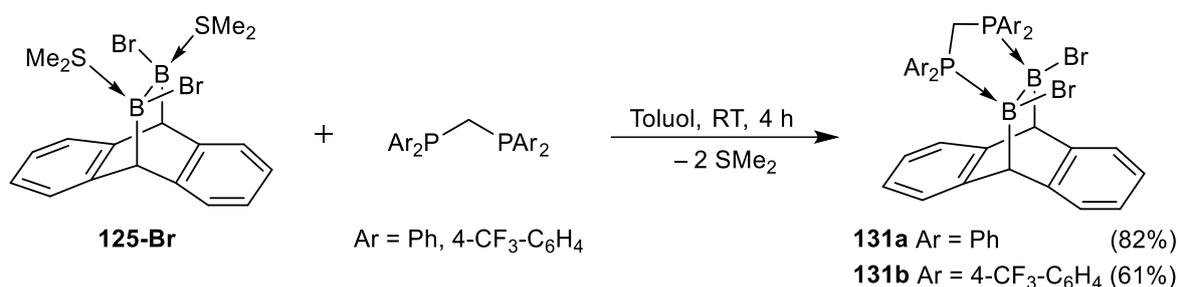
Verwendet man bei der zuvor aufgeführten Lewis-Basen-Austauschreaktion der Ausgangsverbindung **125-Br** je zwei Äquivalente der sterisch anspruchsvolleren Triorganylphosphane  $PiPr_3$  und  $PCy_3$  führt dies ebenfalls zu einem Austausch beider  $SMe_2$ -Liganden mit dem jeweiligen Phosphan. Allerdings entstehen nicht wie im Falle der sterisch weniger anspruchsvollen Phosphate die zweifachen Addukte, sondern selektiv die einfach-stabilisierten Diborane **130a/b** (**Schema 49**). Diese wurden nach einer Reaktionszeit von vier Stunden in Benzol als farblose Feststoffe in guten Ausbeuten von 79% (**130a**) beziehungsweise 73% (**130b**) isoliert.



**Schema 49:** Umsetzung von **125-Br** mit den sterisch anspruchsvollen Phosphanen  $PiPr_3$  und  $PCy_3$  zu den einfach Lewis-Basen-stabilisierten Diboranen **130a/b**.

Die unsymmetrischen, einfach Phosphan-stabilisierten Diborane **130a/b** zeigen dementsprechend je zwei Resonanzen im  $^{11}B$ -Spektrum, ein verbreitertes Signal bei 83.0 ppm (**130a**) beziehungsweise 81.7 ppm (**130b**) und ein scharfes Signal bei  $-11.6$  ppm (**130a**) beziehungsweise  $-12.4$  ppm (**130b**). Eine genauere Analyse und Diskussion der NMR-spektroskopischen Befunde erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt (**Tabelle 2**).

Weiterhin war es möglich, unter Verwendung der zweizähligen Bis(diphenylphosphino)methan- (dppm) und Bis(diarylphosphino)methan- (dapm) (Aryl = 4-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) Liganden die Diphosphan-verbrückten Diborane **131a/b** zu synthetisieren, in welchen auf Grund der Phosphanverbrückung die Bromatome in *cis*-Position zueinanderstehen (**Schema 50**). Dafür wurden wiederum das SMe<sub>2</sub>-stabilisierte Diboran **125-Br** mit äquimolaren Mengen der Diphosphate für vier Stunden bei Raumtemperatur in Toluol umgesetzt, wobei sich die entsprechenden Diborane **131a/b** bildeten und in guten bis moderaten Ausbeuten von 82% als farblose (**131a**) beziehungsweise 61% als beige (**131b**) Feststoffe isoliert wurden.



**Schema 50:** Lewis-Basenaustausch von **125-Br** mit Bis(diarylphosphino)methan-Liganden unter Ausbildung der Diborane **131a/b**.

In **Tabelle 2** ist eine Übersicht der <sup>11</sup>B- und <sup>31</sup>P-NMR-Signale der neu synthetisierten, Phosphan-stabilisierten Diborane dargestellt.

**Tabelle 2:** Übersicht der <sup>11</sup>B- und <sup>31</sup>P-NMR-Signale der synthetisierten Phosphan-stabilisierten Diborane in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Zum Vergleich die <sup>11</sup>B-NMR-Signale der Ausgangsmaterialien **125-Cl/Br** sowie die <sup>31</sup>P-NMR-Resonanzen der freien Phosphanliganden.

Verbindung	Phosphan	δ( <sup>11</sup> B) [ppm]	δ( <sup>31</sup> P) [ppm]	δ( <sup>31</sup> P) [ppm] (frei)
<b>125-Cl</b>	-	3.0	-	-
<b>125-Br</b>	-	1.6	-	-
<b>127a</b>	PMe <sub>3</sub>	-5.8	-8.9	-60.6 <sup>[219]</sup> , -63.3 <sup>[207]</sup>
<b>127b</b>	PEt <sub>3</sub>	-4.1	4.1	-18.1 <sup>[219]</sup> , -21.0 <sup>[207]</sup>
<b>127c</b>	P <i>n</i> Bu <sub>3</sub>	-4.0	0.6	-30.1 <sup>[219]</sup> , -33.3 <sup>[207]</sup>
<b>127d</b>	PMe <sub>2</sub> Ph	-5.2	-4.7	-45.0 <sup>[219]</sup> , -46 <sup>[220]</sup>
<b>127e</b>	PPh <sub>3</sub>	-3.4	2.6	-5.0 <sup>[219]</sup> , -5.8 <sup>[207]</sup>
<b>130a</b>	P <i>i</i> Pr <sub>3</sub>	-11.6, 83.0	15.8	19.3 <sup>[207]</sup> , 19.4 <sup>[220]</sup>
<b>130b</b>	PCy <sub>3</sub>	-12.4, 81.7	9.3	9.9 <sup>[221]</sup> 10.5 <sup>[219]</sup>
<b>131a</b>	dppm	-6.4	1.3	-22.4 <sup>[221]</sup>
<b>131b</b>	dapm <sup>b</sup>	-5.5	0.1	-21.3 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>gemessen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, <sup>b</sup>dapm = Bis(diarylphosphino)methan (Aryl = 4-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)

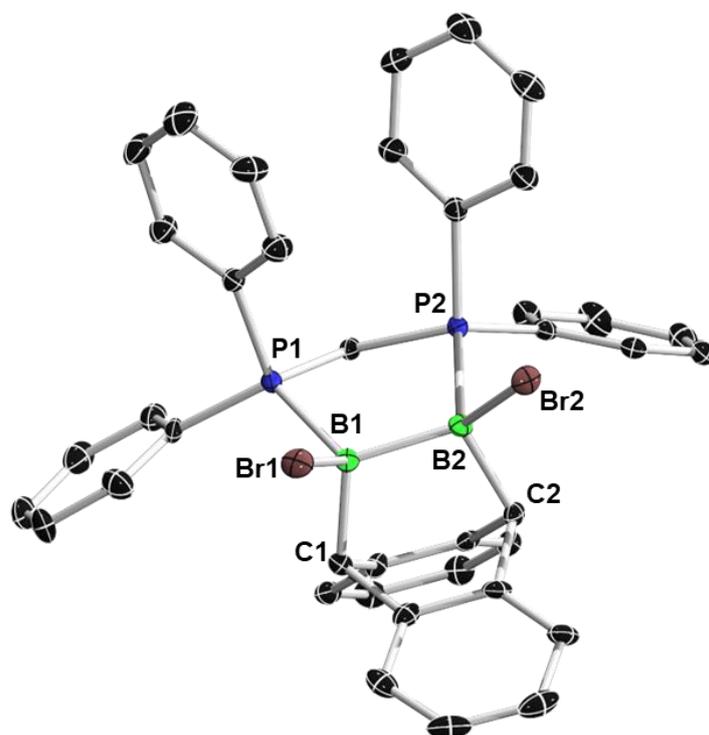
Hierbei wird ersichtlich, dass die Resonanzen in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren aller zweifachen Addukte, also sowohl die Monophosphan- (**125a-e**) als auch die Bis(diarylphosphino)methan- (**131a/b**) stabilisierten Diborane, in einem sehr ähnlichen Bereich von  $-6.4$  bis  $-3.4$  ppm liegen und verglichen mit den  $\text{SMe}_2$ -stabilisierten Diboranen **125-Cl/Br** leicht zu höherem Feld verschoben sind. Dieser Befund ist auf eine höhere Elektronendichte an den Borzentren und somit einer erhöhten Abschirmung durch die stärker  $\sigma$ -donierenden Phosphane zurückzuführen. Die ermittelten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale der zweifachen Diboran-Addukte stimmen zudem gut mit vergleichbaren Phosphan-stabilisierten Di- und Tetrahalogendiboranen ( $\delta(^{11}\text{B}) = -9.6 \text{ ppm} - 0.3 \text{ ppm}$ )<sup>[130, 149, 200]</sup> sowie die der vierfachkoordinierten Boratome der einfachen Addukte  $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2(\text{PR}_3)$  **41-43-Br** ( $\delta(^{11}\text{B}) = -2.3 \text{ ppm} - 0.4 \text{ ppm}$ ) überein.<sup>[133-134]</sup>

Die unsymmetrischen Addukte **130a/b** zeigen in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren wie zu erwarten zwei Resonanzen, wobei die Signale der vierfachkoordinierten Boratome mit  $-11.6$  ppm (**130a**) beziehungsweise  $-12.4$  ppm (**130b**) im Vergleich zu den zweifachen Addukten wiederum leicht zu höherem Feld verschoben sind. Die bei deutlich tieferem Feld detektierten, verbreiterten Signale bei  $83.0$  ppm (**130a**) beziehungsweise  $81.7$  ppm (**130b**) sind charakteristisch für die  $\text{sp}^2$ -Borzentren. Ein weiteres Indiz für die Bildung der unsymmetrischen Addukte **130a/b** ist das Aufspalten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Dihydroanthracendiyl-BCH-Protonen  $H_A$  beziehungsweise  $H_B$ , welche nicht mehr chemisch äquivalent sind. Die  $H_A$ -Protonen zeigen jeweils ein Dublett bei  $4.31$  ppm ( $^3J_{\text{HP}} = 5.5 \text{ Hz}$ ) (**130a**) und  $4.47$  ppm ( $^3J_{\text{HP}} = 5.1 \text{ Hz}$ ) (**130b**). Das  $H_B$ -Proton von **130a** wird bei leicht tieferem Feld mit einer chemischen Verschiebung von  $4.91$  ppm ebenfalls als Dublett detektiert, wobei die Kopplung zum Phosphoratom ( $^4J_{\text{HP}} = 2.0 \text{ Hz}$ ) hier über vier Bindungen dementsprechend kleiner ist. Im Falle von Verbindung **130b** konnte das Signal des  $H_B$ -Protons bei  $4.95$  ppm nur als Singulett beobachtet werden, was durch die niedrige Konzentration der Probe auf Grund der schlechten Löslichkeit von **130b** und der damit einhergehenden, niedrigeren Auflösung begründet werden kann. Die Ursache für die Ausbildung der unsymmetrischen Verbindungen ist wohl auf den größeren, sterischen Anspruch von  $\text{PCy}_3$  und  $\text{P}i\text{Pr}_3$  im Vergleich zu den oben aufgeführten Phosphanen  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{P}n\text{Bu}_3$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  und  $\text{PPh}_3$  zurückzuführen. Ein ähnliches Phänomen wurde bereits bei der Umsetzung von  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit sterisch variierenden Triorganylphosphanen beobachtet.<sup>[133-135]</sup> Hierbei bilden sich ebenfalls systematisch einfach Phosphan-stabilisierte Diborane, in welchen entweder ein Halogenatom verbrückend zwischen den Borzentren sitzt, oder es zu einer *Wagner-Meerwein*-analogen, Phosphan-induzierten 1,2-Wanderung des Mesitylrestes und des Halogenatoms kommt. Allerdings ist dabei der sterisch anspruchsvolle Mesitylsubstituent für die Ausbildung der einfachen Boran-Addukte ausschlaggebend. Im Falle von **130a/b** dagegen zwingt die Dihydroanthracendiylverbrückung die Substituenten in eine

ekliptische Konformation, weshalb die sterisch anspruchsvollen Phosphane nur einfache Adduktstrukturen ausbilden können. Vergleichbare, nicht Halogen-verbrückte Diboran-Adduktstrukturen wurden in den unsymmetrischen  $B_2tBu_2Cl_2(PR_3)$  ( $R = Me, Et$ ) beobachtet. Hierbei führt im Gegensatz zu den Mesityl-substituierten Derivaten eine Kombination aus einer verminderten Neigung zur Verbrückung des Chloratoms sowie einem geringeren, sterischen Anspruch des  $tBu$ -Substituenten beziehungsweise das Fehlen eines Methylrests der direkt auf das Boratom zeigt wie im Fall von Mesityl, zur Ausbildung der einfachen, unsymmetrischen Addukte. Die  $^{11}B$ -NMR-Signale der synthetisierten unsymmetrischen Addukte **130a** ( $\delta(^{11}B) = -11.6, 83.0$  ppm) und **130b** ( $\delta(^{11}B) = -12.4, 81.7$  ppm) sind verglichen mit den eben beschriebenen  $B_2tBu_2Cl_2(PR_3)$  ( $\delta(^{11}B) = -1.9, 95.0$  ppm ( $R = Me$ );  $-1.2, 95.2$  ppm ( $R = Et$ )) leicht zu höherem Feld verschoben, was maßgeblich an der Chlorsubstitution der letztgenannten Addukte begründet liegt.

In den  $^{31}P$ -NMR-Spektren zeigen die neu dargestellten Addukte ebenfalls vergleichbare Signale mit chemischen Verschiebungen in einem Bereich von  $-8.9$  bis  $15.8$  ppm, wobei diese im Vergleich zu den freien Phosphanen eine erwartete, teilweise erhebliche Verschiebung zu höherem Feld aufweisen. Dies ist auf eine reduzierte Elektronendichte und einer damit einhergehenden Entschirmung an den Phosphoratomen durch die Koordination an die elektrophilen Boratome zurückzuführen. Die ermittelten  $^{31}P$ -NMR-Signale der synthetisierten Phosphan-stabilisierten Diborane ( $\delta(^{31}P) = -8.9 - 15.8$  ppm) stimmen zudem gut mit denen der in Kapitel 2.1 synthetisierten PAH-substituierten, zweifach Phosphan-stabilisierten Diborane **112<sup>Phe</sup>** ( $\delta(^{31}P) = -8.7$  ppm) und **112<sup>Pyr</sup>** ( $\delta(^{31}P) = -7.3$  ppm) sowie vergleichbaren Phosphan-stabilisierten Di- und Tetrahalogendiboranen ( $\delta(^{31}P) = -10.4 - 3.6$  ppm) überein.<sup>[130, 134, 141, 149, 200]</sup>

Durch langsame Gasphasendiffusion von Hexan in eine gesättigte Toluol-Lösung von **131a** wurden Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten, welche die Bildung des dppm-verbrückten Diborans bestätigte (**Abbildung 42**).



**Abbildung 42:** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **131a**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **131a**: B1–B2 1.771(4), B1–C1 1.654(3), B2–C2 1.663(4), B1–P1 1.955(3), B2–P2 2.004(3), B1–Br1 2.059(2), B2–Br2 2.055(2), P1–B1–B2 107.21(15), B1–B2–P2 106.16(15), C1–B1–B2–C2 –3.2(2), P1–B1–B2–P2 –3.71(18), Br1–B1–B2–Br2 –5.7(2).

In **Tabelle 3** ist zur Veranschaulichung eine Übersicht ausgewählter Bindungsparameter der neu synthetisierten Dihydroanthracendiyl-verbrückten Phosphandiboran-Addukte **123a** (PMe<sub>3</sub>), **123b** (PEt<sub>3</sub>), **123d** (PMe<sub>2</sub>Ph) und **131a** (dppm) abgebildet.

Hierbei wird ersichtlich, dass alle Bindungsparameter in nahezu identischen Größenordnungen liegen. Die B–B-Bindung von **131a** ist mit 1.771(4) Å im typischen Bereich von B–B-Einfachbindungen von zweifach Phosphan-stabilisierten Diboranen und stimmt mit den Bindungslängen der Monophosphan-stabilisierten Diborane **127a** (B–B: 1.749(3)Å), **127b** (B–B: 1.768(3) Å) und **127d** (B–B: 1.756(4) Å) gut überein.<sup>[141, 149, 200]</sup> Bei den Mono-Phosphan-stabilisierten Diboranen deutet sich zudem eine leichte Tendenz zur Bindungsaufweitung mit steigendem sterischem Anspruch des eingesetzten Phosphans von **127a** < **127d** < **127b** an, was im Einklang mit dem damit verbundenen *Tolmanschen Kegelwinkel* der Phosphane ist, der dabei leicht von PMe<sub>3</sub> (118°), PMe<sub>2</sub>Ph (122°) nach PEt<sub>3</sub> (132°) ansteigt.<sup>[127, 207]</sup>

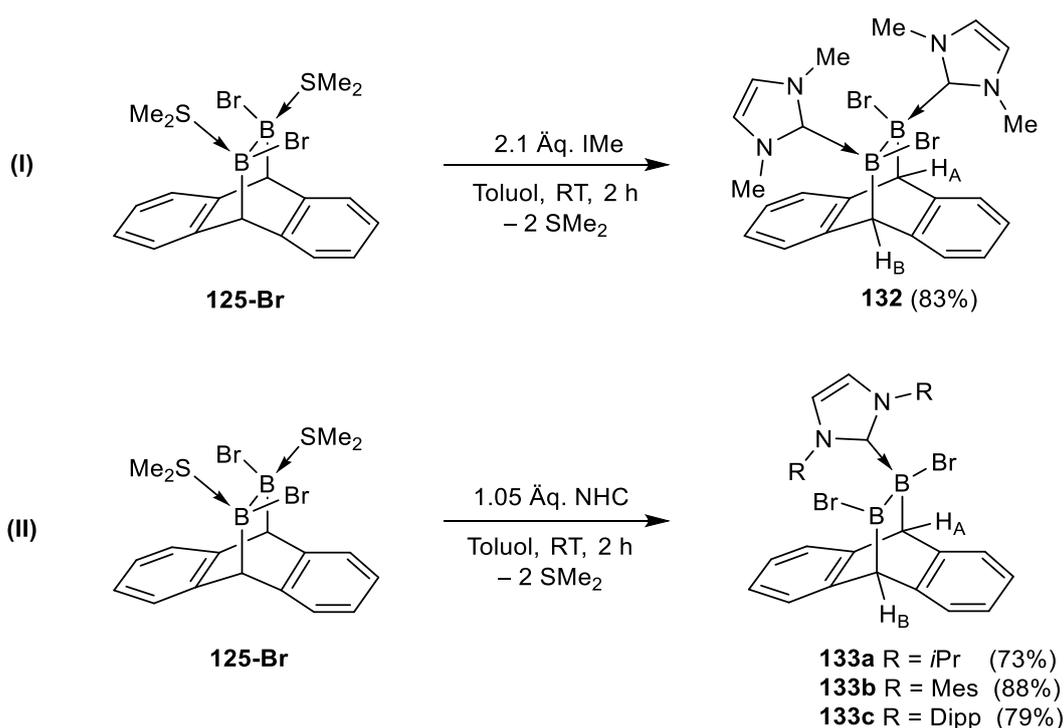
**Tabelle 3:** Übersicht ausgewählter Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] der neu synthetisierten Dihydroanthracendiyl-verbrückten Phosphan-diboran-Addukte **127a** (PMe<sub>3</sub>), **127b** (PEt<sub>3</sub>), **127d** (PMe<sub>2</sub>Ph) und **131a** (dppm).

	<b>127a</b> (PMe <sub>3</sub> )	<b>127b</b> (PEt <sub>3</sub> )	<b>127d</b> (PMe <sub>2</sub> Ph)	<b>131a</b> (dppm)
<b>B1–B2</b>	1.749(3)	1.768(3)	1.756(4)	1.771(4)
<b>B1–C1</b>	1.653(3)	1.659(3)	1.649(4)	1.654(3)
<b>B2–C2</b>	1.652(3)	1.658(3)	1.647(4)	1.663(4)
<b>B1–P1</b>	1.960(2)	1.977(2)	1.964(2)	1.955(3)
<b>B2–P2</b>	1.957(2)	1.985(2)	1.968(3)	2.004(3)
<b>B1–Br1</b>	2.122(2)	2.1260(19)	2.104(3)	2.059(2)
<b>B2–Br2</b>	2.109(2)	2.1259(19)	2.110(3)	2.055(2)
<b>P1–B1–B2</b>	117.91(14)	116.33(12)	118.25(17)	107.21(15)
<b>B1–B2–P2</b>	118.79(13)	116.62(12)	117.18(18)	106.16(15)
<b>C1–B1–B2–C2</b>	2.70(19)	–5.84(17)	–0.2(2)	–3.2(2)
<b>Br1–B1–B2–P2</b>	–5.4(2)	5.16(18)	–8.9(3)	–
<b>P1–B1–B2–Br2</b>	–5.05(19)	3.63(17)	–6.3(3)	–
<b>Br1–B1–B2–Br2</b>	–	–	–	–5.7(2).
<b>P1–B1–B2–P2</b>	–	–	–	–3.71(18)

Auch die B–Br- (2.055(2) – 2.1260(19) Å), B–C- (1.647(4) – 1.663(4) Å) und B–P-Bindungslängen (1.955(3) – 2.004(3) Å) sind alle in einer vergleichbaren Größenordnung. Die Bindungslängen stimmen somit gut mit denen der in Kapitel 2.1 dargestellten PAH-substituierten und Phosphan-stabilisierten Diborane **112<sup>Phe</sup>** und **112<sup>Pyr</sup>** sowie zweifach Phosphan-stabilisierten Di- und Tetrahalogendiborane überein.<sup>[135, 200, 208]</sup> Die B–B–P-Winkel der zweifachen Monophosphan-Addukte **127a**, **127b** und **127d** sind ebenfalls alle in einem ähnlichen Bereich von 116.33(12) – 118.79(13)°. Die Festkörperstruktur des Diphosphan-verbrückten Diborans **131a** dagegen zeigt spitzere B–B–P-Winkel von 106.16(15)° beziehungsweise 107.21(15)°, welche somit nahe am idealen Tetraederwinkel (109.5°) liegen und vergleichbar mit denen von Diphosphinomethan-verbrückten Tetrahalogendiboranen (103.1(3) – 107.5(5)°) sind.<sup>[149, 200]</sup> Auffällig sind die sehr kleinen C1–B1–B2–C2-, Br1–B1–B2–P2-, und P1–B1–B2–Br2-Torsionswinkel von **127a**, **127b** und **127d** beziehungsweise C1–B1–B2–C2-, Br1–B1–B2–Br2- und P1–B1–B2–P2-Torsionswinkel in **131a** von lediglich 0.2(2) – 8.9(3)°, was eine Konsequenz der Einbettung der B–B-Einheit in das Dihydroanthracendiylrückgrat ist. Ähnliche ekliptische Konformationen

und folglich kleine C–B–B–C- und Cl–B–B–P-Torsionswinkel ( $10.1^\circ - 14.8^\circ$ ) wurden bereits bei den PAH-substituierten, zweifach Phosphan-substituierten Diboranen **112<sup>Phe</sup>** und **112<sup>Pyr</sup>** beobachtet, wobei dies in diesen Verbindungen auf attraktive  $\pi$ -Wechselwirkungen der PAH-Systeme zurückzuführen ist. Doppelt-Lewis-Basen-stabilisierte Di- und Tetrahalogendiborane zeigen dagegen auf Grund der sterischen Abstoßung der Liganden typischerweise eine gestaffelte *trans*-Anordnung.<sup>[135, 200, 208]</sup>

Neben den aufgeführten Lewis-Basenaustauschreaktionen mit diversen Phosphanliganden bestand ein weiterer Fokus der Arbeit zu untersuchen, ob hierfür auch NHCs verwendet werden können. Durch ihren deutlich höheren  $\sigma$ -Donorcharakter könnten diese in einem darauffolgenden Reduktionsschritt für eine erhöhte Stabilität sorgen, um auf diese Weise neue Diborenverbindungen darzustellen. Hierfür wurde wiederum das  $\text{SMe}_2$ -Diboran **125-Br** mit je zwei Äquivalenten IMe (= 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden), IPr (= 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden), IMes (= 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden) und IDipp (= 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) für zwei Stunden in Toluol umgesetzt (**Schema 51**).



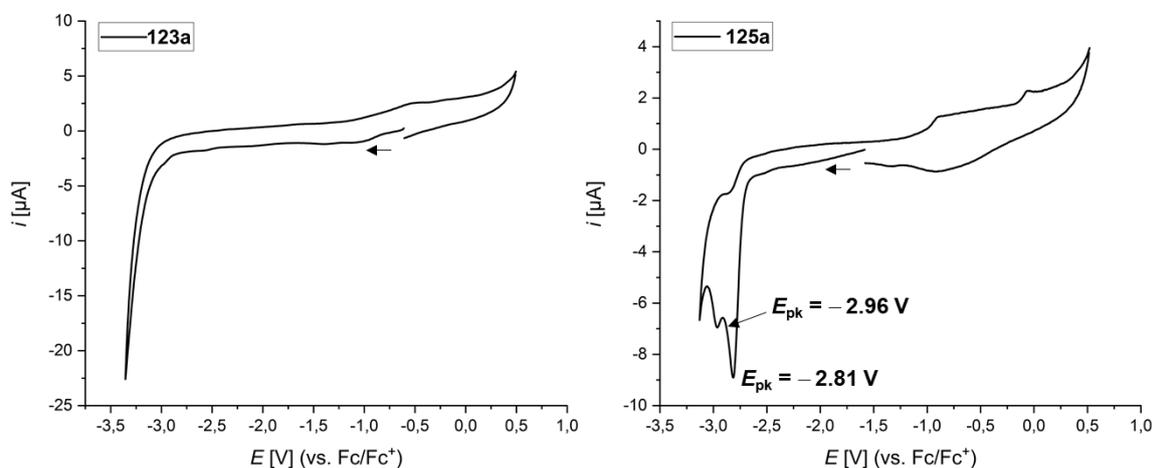
**Schema 51:** Umsetzung von **125-Br** mit IMe zum zweifach NHC-stabilisierten Diboran(4) **132** (I); Lewis-Basen-Austausch mit den sterisch anspruchsvolleren NHCs IPr, IMes und IDipp zu den einfach NHC-stabilisierten Diboranen **133a/b/c** (II).

Auch hierbei fand wie zu erwarten eine Lewis-Basenaustauschreaktion des schwach donierenden  $\text{SMe}_2$ -Liganden von **125-Br** durch die deutlich stärker  $\sigma$ -donierenden NHCs statt, wobei die entstandenen NHC-stabilisierten Diborane **132** und **133a-c** in guten Ausbeuten von 73% – 88% als leicht beige bis orangene Feststoffe isoliert wurden. Anhand der Produkte wird hierbei auch erneut der Unterschied des sterischen Anspruchs der NHCs deutlich. Setzt man bei der Austauschreaktion  $\text{IMe}$  ein, welches über den geringsten Raumbedarf verfügt, so entsteht exklusiv das zweifach NHC-stabilisierte Diboran **132**. Setzt man dagegen die wesentlich größeren NHCs  $i\text{Pr}$ ,  $\text{IMes}$  und  $\text{IDipp}$  ein, entstehen analog zu der Reaktion mit den sterisch anspruchsvolleren Phosphanliganden  $\text{P}i\text{Pr}_3$  und  $\text{PCy}_3$  ausschließlich die einfachen Addukte **133a/b/c**. Allen NHC-stabilisierten Diboranen war jedoch gemeinsam, dass sie in gängigen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol und THF nahezu unlöslich waren. In Halogen-haltigen Lösungsmitteln wie DCM und Chloroform war die Löslichkeit höher, jedoch traten unmittelbar nach dem Lösungsvorgang bereits Zersetzungsprozesse ein, was sich an zahlreichen, nicht identifizierbaren Signalen in den aufgenommenen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren verdeutlichte. Im Falle des zweifach  $\text{IMe}$ -stabilisierten Diborans war es jedoch möglich, ein  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal bei  $-7.9$  ppm zu detektieren, was somit im erwarteten Bereich vierfach koordinierter Borzentren von zweifach NHC-stabilisierten Diboranen liegt.<sup>[107, 111, 200]</sup> Zudem ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lediglich eine Resonanz der  $\text{CH}_A$ - und  $\text{CH}_B$ -Protonen bei 4.03 ppm zu beobachten, was die chemische Äquivalenz dieser beiden Protonen widerspiegelt und somit die Bildung des zweifachen Addukts **132** bekräftigt. Die einfach NHC-stabilisierten Diborane **133a/b** zeigen ebenfalls nur eine Resonanz im jeweiligen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von  $-7.1$  ppm (**133a**) beziehungsweise  $-11.1$  ppm (**133b**), welche den vierfachkoordinierten Boratomen zuzuordnen sind. Das Fehlen der zweiten Resonanz ist vermutlich der schlechten Löslichkeit sowie der starken Linienverbreiterung der Signale zu schulden. Dennoch bekräftigt das Aufspalten der  $H_A$ - und  $H_B$ -Protonen ( $\delta(^1\text{H}) = 4.09, 4.62$  ppm (**133a**);  $3.99, 4.61$  ppm (**133b**)) in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren die Bildung der einfachen, unsymmetrischen Diboran-Addukte **133a/b**. Die Integrale dieser Protonen stehen zudem in einem Verhältnis von 1:1:2:2:12 in Bezug auf die zwei Wasserstoffatome des Carbenrückgrats und die beiden  $\text{CH}$ -Protonen beziehungsweise 12  $\text{CH}_3$ -Protonen der  $i\text{Pr}$ -Substituenten in **133a**. Auch in **133b** spricht die Integration der Wasserstoffatome mit einem Verhältnis von 1:1:2:6:12 bezogen auf das Carbenrückgrat sowie die sechs *para*- $\text{CH}_3$ - beziehungsweise 12 *ortho*- $\text{CH}_3$ -Protonen des NHCs für die Bildung der einfachen Addukte. Für das  $\text{IDipp}$ -stabilisierte Diboran **133c** wurde dagegen auf Grund der schlechten Löslichkeit keine Signale in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren beobachtet. Jedoch zeigte sich auch hier das Aufspalten der  $H_A$ - und  $H_B$ -Protonen in zwei getrennte Resonanzen bei 3.84 und 4.38 ppm.

### 2.2.3 Reduktionen der Dihydroanthracendiyl-verbrückten Diboran-Addukte

Im nächsten Schritt wurde untersucht, ob sich die neu dargestellten zweifach Phosphan-stabilisierten Diborane **127a-e**, einfach Phosphan-stabilisierten Diborane **130a/b** und die Diphosphan-verbrückten Diborane **131a/b**, sowie das doppelt IMe-stabilisierte Diboran **132** und die einfach NHC-stabilisierten Diborane **133a-c** unter geeigneten Reaktionsbedingungen zu den entsprechenden Diborenen reduzieren lassen. Hierbei wurden die Reduktionsmittel, die Lösungsmittel, die Stöchiometrie sowie die Reaktionszeit und -temperatur variiert.

Um zunächst einen Einblick der Reduktionspotentiale der synthetisierten Addukte zu erhalten, wurden cyclovoltammetrische Messungen des  $\text{PMe}_3$ -stabilisierten Diborans **127a** und des Diphosphan-verbrückten Diborans **131a** in THF durchgeführt (**Abbildung 43**).

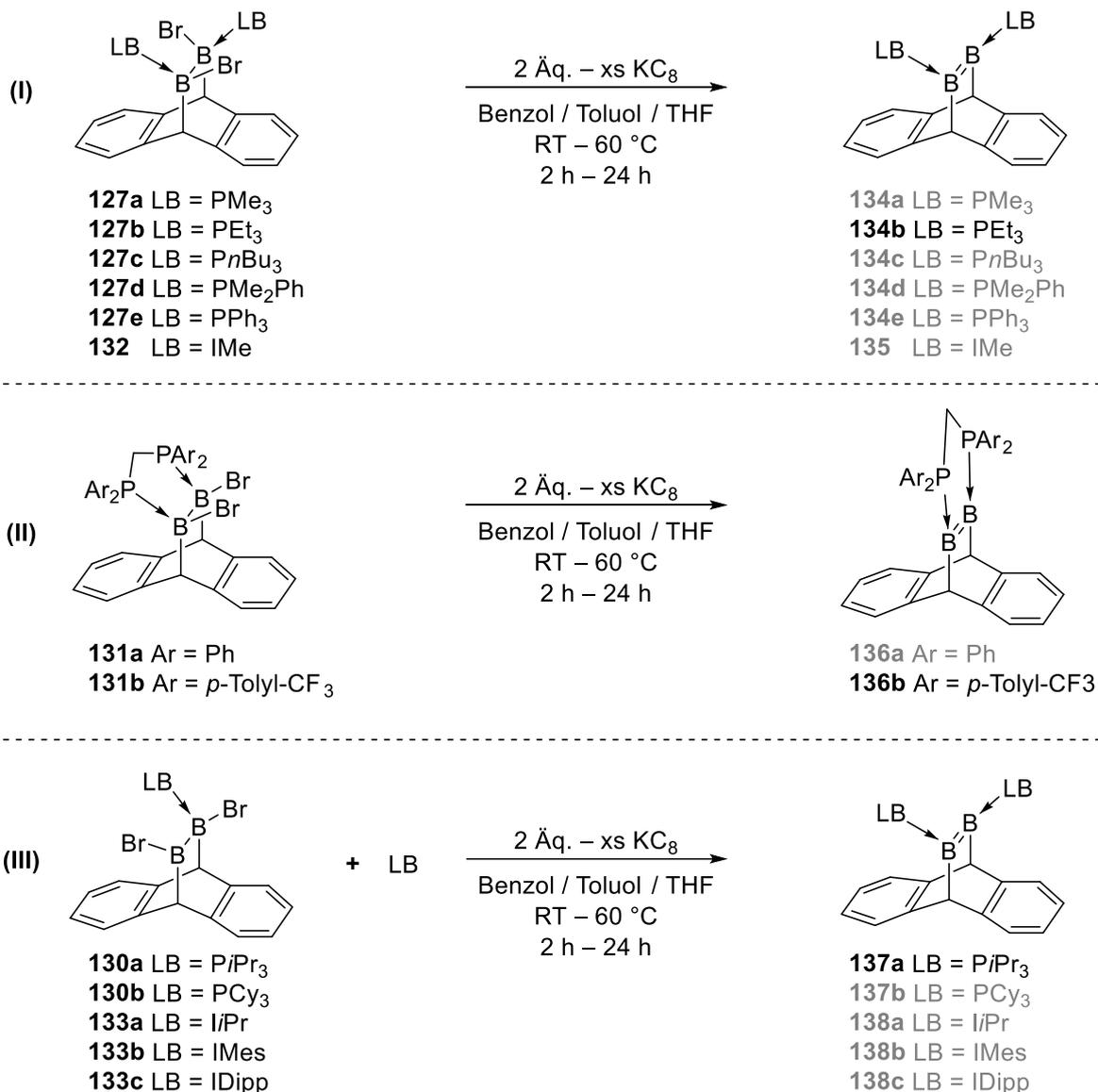


**Abbildung 43:** Cyclovoltammogramm von **127a** (links) und **130a** (rechts) in THF (0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ) mit einer Scan-Rate von  $0.25 \text{ V s}^{-1}$ .

Hierbei zeigt das  $\text{PMe}_3$ -stabilisierte Diboran **127a** im Rahmen der Messung kein Redoxereignis, was auf ein extrem negatives Reduktionspotential schließen lässt. Für Verbindung **131a** wurden dagegen zwei irreversible Reduktionsereignisse bei  $E_{\text{pk}} = -2.81 \text{ V}$  und  $E_{\text{pk}} = -2.96 \text{ V}$  detektiert. Dies gibt einen ersten Hinweis auf die Möglichkeit, Verbindung **131a** mit einem relativ starken Reduktionsmittel reduzieren zu können. Typische Vertreter solcher Reduktionsmittel sind metallorganische Reagenzien, Alkalimetalle sowie deren Interkalationsverbindungen.<sup>[222-223]</sup>

Zunächst wurde getestet, ob die aufgeführten Phosphan- und NHC-stabilisierten Diborane mit dem Reduktionsmittel  $\text{KC}_8$  zu den entsprechenden Diborenen reduziert werden können, wie es bereits in der Literatur beschrieben wurde.<sup>[49, 95, 115, 140]</sup> Dabei wurden jeweils stöchiometrische Mengen bis hin zu einem deutlichen Überschuss des Reduktionsmittels verwendet, wobei bei den Umsetzungen der einfach Lewis-Basen-stabilisierten Diborane **124a/b** und **127a-c** jeweils ein weiteres Äquivalent Phosphan beziehungsweise NHC

zugegeben wurde (**Schema 52**). Die Reaktionen wurden sowohl in Benzol als auch teilweise in Toluol, THF oder Mischungen dieser Lösungsmittel durchgeführt. Außerdem wurden die Umsetzungen bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen bis 60 °C, sowie einer Reaktionszeit von 2 bis 24 Stunden durchgeführt. Die genauen Reduktionsbedingungen sowie deren Beobachtungen und  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Ergebnisse sind in **Tabelle 4** zusammengefasst.



**Schema 52:** Reduktionsversuche der doppelt Lewis-Basen-stabilisierten Diboran-Addukte **127a-e** und **126** (I); der bidentaten Phosphan-stabilisierten Diboran-Addukte **131a/b** (II) und der einfach Lewis-Basen-stabilisierten Diboran-Addukte **130a/b** und **133a-c** (III) mit  $\text{KC}_8$  unter Variation der Stöchiometrie, des Lösungsmittels sowie der Reaktionstemperatur und -zeit.

**Tabelle 4:** Übersicht über die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Reduktionen der einfachen und zweifachen Phosphan-stabilisierten Diboran-Addukte **127a-e**, **131a/b** und **130a/b** (#1-13) sowie der einfachen und zweifachen NHC-stabilisierten Diboran-Addukte **132** und **133a-c** (#14-21). (NMR-Verschiebungen in **Fett** bedeuten Hinweise auf mögliche, erfolgreiche Reduktionen zu den entsprechenden Diborenverbindungen.)

#	KC <sub>8</sub> [Äq.]	Reaktions- bedingungen	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^{31}\text{P})$	Kommentar
1	<b>127a</b>	2 – 10 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , Toluol, THF, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /THF (1:1), RT – 60 °C, 2 – 24 h	–5.8	–8.9	Keine Reaktion
2	<b>127b</b>	4 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , RT, 12 h	–4.7	–4.7	Keine Reaktion
3	<b>127b</b>	4 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /THF (1:1), 60 °C, 12 h	<b>31.0</b> , –4.7	–4.7, <b>–11.4</b>	rot, <b>134b</b> + überwiegend Edukt
4	<b>127b</b>	10 Toluol, RT, 24h	<b>30.9</b> , –4.7	–4.7, <b>–11.4</b>	rot, <b>134b</b> + überwiegend Edukt
5	<b>127c</b>	2 – 10 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , RT– 60 °C, 8 h	–2.7	6.2	Keine Reaktion
6	<b>127d</b>	2 – 10 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , THF, RT, 16 h	–5.2	–4.7	Keine Reaktion
7	<b>127d</b>	10 Toluol, 60 °C, 8 h	–5.2, –16.4	–4.7, –45.1	gelb, freies Phosphan
8	<b>127e</b>	2 – 10 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , RT, 4 h	n.d.	2.6	Keine Reaktion
9	<b>127e</b>	10 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /THF (2:1), 60 °C, 8 h	n.d.	2.6, –5.2	gelb, freies Phosphan
10	<b>130a</b>	2.1 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , RT, 4 h	92.2, <b>29.6</b> , –13.3, –26.0	28.5, 18.9, 15.6	gelb, <b>137a</b> + CH- Aktivierung + freies Phosphan
11	<b>130b</b>	2 – 10 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /THF 2:1, RT – 60 °C, 12 h	n.d.	9.3	Keine Reaktion
12	<b>131a</b>	4 Toluol, RT, 4 h	n.d.	–22.2, –40.6	rot, freies Phosphan
13	<b>131b</b>	2.1 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , Toluol, RT, 4 h	<b>29.4</b>	–6.5, –21.3	orange, <b>136b</b> + freies Phosphan
14	<b>132</b>	2 – 10 Toluol, RT, 24 h	–8.3	-	Keine Reaktion
15	<b>132</b>	10 Benzol, 60 °C, 24 h	n.d.	-	Zersetzung
16	<b>133a</b>	2-10 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , RT, 4 – 24 h	–7.1	-	Keine Reaktion
17	<b>133a</b>	10 Toluol, 60 °C, 24 h	n.d.	-	rot, Zersetzung
18	<b>133b</b>	4 – 10 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , RT, 4 h	–11.1	-	Keine Reaktion
19	<b>133b</b>	10 Toluol, 60 °C, 8 h	n.d.	-	Zersetzung
20	<b>133c</b>	4 – 10 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , RT, 4 h	n.d.	-	Keine Reaktion
21	<b>133c</b>	10 THF, 60 °C, 6 h	–14.3, –23.2	-	CH-Aktivierung

n.d. = nicht detektiert

Hierbei wird zunächst ersichtlich, dass keiner der Reduktionsversuche mit dem Reduktionsmittel  $\text{KC}_8$  zu einer selektiven Bildung des erwünschten Diborens führte. Die Umsetzungen der zweifach Phosphan-stabilisierten Diborane **127a-e** liefen dabei alle relativ ähnlich ab (#1 – #9). Bei Raumtemperatur konnte bei keiner der Reduktionen eine Reaktion oder Hinweise auf die Bildung einer Diborenspezies beobachtet, sondern nur Signale der Ausgangsverbindung mittels  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie detektiert werden. Mit Ausnahme des Diborans **127b** hatte hierbei weder die Menge an verwendeten Äquivalenten an Reduktionsmittel (2 – 10 Äq.), noch eine Änderung der Lösungsmittel zu Benzol, Toluol, THF oder einer Benzol/THF-Mischung einen positiven Effekt auf den Reaktionsverlauf. Auch eine Temperaturerhöhung auf bis zu 60 °C sowie eine Verlängerung des Reduktionsprozesses hatte keine sichtbaren Auswirkungen auf das Reaktionsverhalten. Lediglich im Falle der  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ - und  $\text{PPh}_3$ -stabilisierten Diborane **127d/e** wurde bei der Reaktion mit jeweils zehn Äquivalenten  $\text{KC}_8$  bei 60 °C für acht Stunden in Toluol (**127d**) beziehungsweise Benzol/THF (2:1) (**127e**) ein Farbumschlag von Farblos auf Gelb, sowie die Freisetzung des Phosphans in den jeweiligen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren beobachtet (#7, #9). Zudem wurde im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reduktion von **127d** neben dem Signal für das Edukt ( $\delta = -5.2$  ppm) ein weiteres Signal bei  $-16.4$  ppm beobachtet werden, was jedoch nicht in einem Bereich für Diborenverbindungen liegt (#7). Es liegt daher nahe, dass insbesondere die Temperaturerhöhung hier eher ungewollte Zersetzungsprozesse oder Nebenreaktionen einleitet.

Ähnliches ließ sich auch bei den Reduktionen des zweifach  $\text{IME}$ -stabilisierten Diborans **132** (#14 – #15) sowie der einfach  $\text{NHC}$ -stabilisierten Diborane **133a-c** (#16 – #21) beobachten. Bei Raumtemperatur war selbst unter Verwendung von zehn Äquivalenten  $\text{KC}_8$  keine Umsetzung zu beobachten, sondern lediglich Signale im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $-8.3$  ppm (#14),  $-7.1$  ppm (#16) und  $-11.1$  ppm (#18), welche den Edukten **132** und **133a/b** zugeordnet werden können. Bei erhöhter Temperatur und einer Reaktionsdauer von 24 h sind keine Signale mehr per NMR-Spektroskopie detektierbar, was vermutlich auf Zersetzungsprozesse hindeutet, wenn auch im Falle des  $i\text{Pr}$ -stabilisierten Diborans **133a** ein Farbumschlag nach rot zu beobachten war (#15, #17, #19). Bei der Reduktion des  $\text{IDipp}$ -stabilisierten Diboran **133c** wurden bei der Reaktion unter erhöhter Temperatur neue verbreiterte Signale mit chemischen Verschiebungen von  $-14.3$  ppm und  $-23.2$  ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum detektiert, diese sprechen jedoch für ungewollte  $\text{CH}$ -Aktivierungen der  $i\text{Pr}$ -Gruppen der  $\text{Dipp}$ -Substituenten (#21).<sup>[99, 134, 216]</sup>

Eine Ausnahme zeigten die Reduktionen von **127b** mit vier Äquivalenten  $\text{KC}_8$  in einem Benzol/THF-Gemisch (#3) sowie mit zehn Äquivalenten Reduktionsmittel in Toluol (#4). In beiden Fällen wurde zwar überwiegend nach 12 Stunden bei 60 °C beziehungsweise 24 Stunden bei Raumtemperatur das Edukt beobachtet, dennoch bildeten sich hierbei neue

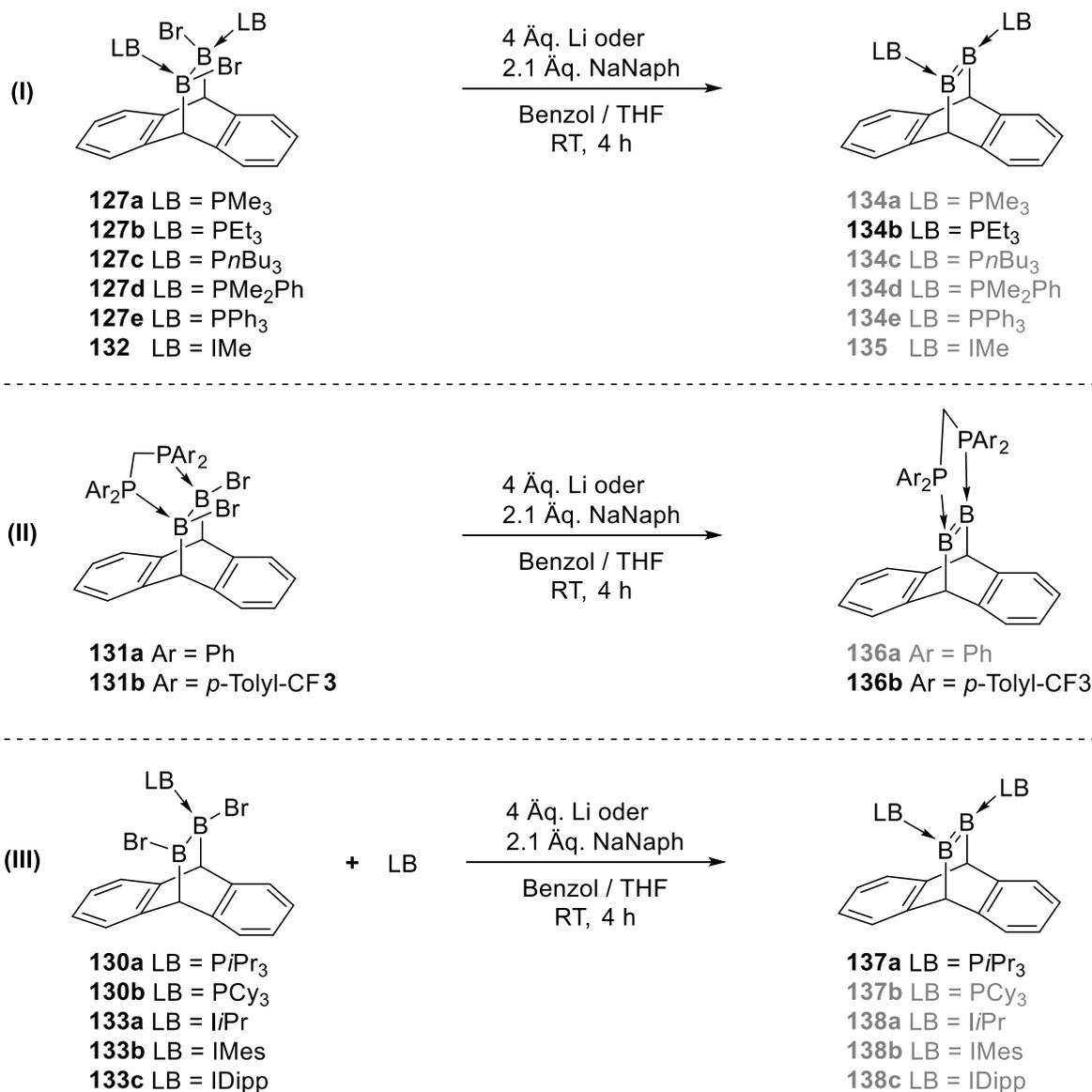
verbreiterte Resonanzen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei 30.3 ppm beziehungsweise  $-11.4$  ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. Beide Signale könnten durchaus auf eine erfolgreiche Bildung eines Diborens hinweisen.<sup>[17]</sup>

Auch bei dem Reduktionsversuch des einfachen Phosphan-Adduktes **130a** mit 2.1 Äquivalenten  $\text{KC}_8$  in Benzol konnte nach vier Stunden bei Raumtemperatur ein Farbumschlag nach Gelb sowie eine vergleichbare, breite Resonanz bei 29.6 ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum detektiert werden (#10). Allerdings waren auch weitere, verbreiterte Resonanzen bei 92.2 ppm,  $-13.3$  ppm und  $-26.0$  ppm zu sehen, wobei letztere auf Nebenprodukte durch intramolekulare CH-Aktivierungen schließen lassen. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum dieser Reaktion zeigten sich neben dem vollständigen Umsatz des Startmaterials ebenfalls zwei neue verbreiterte Signale mit chemischen Verschiebungen von 28.5 und 15.6 ppm, sowie ein scharfes Signal bei 18.9 ppm, welches dem freien Phosphan zuzuordnen ist, was die Vermutung bekräftigt, dass sich hierbei ein Diboren sowie jedoch auch eine weitere unbekannte Spezies gebildet haben könnte. Bei dem  $\text{PCy}_3$ -stabilisierten Diboran wurde dagegen selbst unter Verwendung eines Überschusses an Reduktionsmittel sowie einer Temperaturerhöhung keine vergleichbaren Befunde beobachtet, sondern lediglich Startmaterial detektiert (#11).

Bei der Reduktion der Phosphan-verbrückten Diborane **131a/b** bei Raumtemperatur wurde ein Farbumschlag nach Rot (**131a**) beziehungsweise Orange (**131b**) sowie neue Resonanzen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $-22.2$  ppm und 40.6 ppm (**131a**) beziehungsweise  $-6.5$  ppm und  $-21.3$  ppm (**131b**) beobachtet (#12 – #13). Zusätzlich wurde für **131b** lediglich ein verbreitertes Signal bei 29.4 ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum detektiert, welches mit den zuvor beobachteten chemischen Verschiebungen der Reduktionen von **130a** (29.6 ppm) und **123b** (30.9 ppm) gut übereinstimmt und durchaus im Bereich von Diborenverbindungen liegt, wenn auch zu sehr tiefem Feld verschoben.<sup>[17]</sup> Bei der Reduktion von **131a** konnte dagegen keine Resonanz im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum detektiert werden, was möglicherweise auf eine herabgesetzte Löslichkeit, die Zersetzung der Verbindung, oder extremer Linienverbreiterung zurückzuführen ist.

Obwohl bei den Reduktionen von **127b**, **1230a** und **131b** Hinweise auf eine mögliche Bildung der erstrebten Diborene erhalten, konnte diese dennoch in keiner der aufgeführten Reaktionen selektiv dargestellt und isoliert werden. Da hierbei das Lösungsmittel, die Stöchiometrie des Reduktionsmittels sowie die Reaktionszeiten- und Temperaturen keinen entscheidenden Unterschied ergaben, wurde im nächsten Schritt das Reduktionsmittel geändert. Dafür wurde untersucht, ob sich einige der Phosphan- und NHC-stabilisierten Diborane mit elementarem Lithium oder einer frisch hergestellten  $\text{NaNaph}$ -Lösung (Naph = Naphtalenid) reduzieren lassen. Die Umsetzungen wurden jeweils für vier Stunden bei

Raumtemperatur durchgeführt. Bei den Reduktionen mit Lithium wurden je vier Äquivalente des Reduktionsmittels eingesetzt, wobei als Lösungsmittel Benzol oder THF verwendet wurde. Die Reduktionen mit NaNaph wurden mit je 2.1 Äquivalenten des Reduktionsmittels in THF durchgeführt (**Schema 53**). Bei den Umsetzungen der einfach Lewis-Basen-stabilisierten Diborane **130a/b** und **133a-c** wurde wiederum jeweils ein weiteres Äquivalent Phosphan beziehungsweise NHC zugegeben.



**Schema 53:** Reduktionsversuche der doppelt Lewis-Basen-stabilisierten Diborane **127a-e** und **132** (I); der Diphosphan-verbrückten Diborane **131a/b** (II) und der einfach Lewis-Basen-stabilisierten Diborane **130a/b** und **133a-c** (III) mit elementarem Lithium oder einer NaNaph-Lösung.

Eine Auflistung der verschiedenen Reduktionen, den Reaktionsbedingungen sowie deren <sup>11</sup>B- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Ergebnissen ist in **Tabelle 5** zusammengefasst.

**Tabelle 5:** Übersicht der Konditionen und Ergebnisse der Reduktionen der ein- und zweifach Phosphan-stabilisierten Diborane **127a-e**, **130a/b** und **131a/b** (#1 – #16) sowie der ein- und zweifach NHC-stabilisierten Diborane **132** und **133a-c** (#17 – #23). NMR-Verschiebungen in **Fett** bedeuten Hinweise auf mögliche, erfolgreiche Reduktionen zu den entsprechenden Diborenverbindungen.

#	Reduktionsmittel	Lösungsmittel	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^{31}\text{P})$	Kommentar	
1	<b>127a</b>	Li/NaNaph	Benzol / THF	-5.8	-8.9	Keine Reaktion
2	<b>127b</b>	Li	Benzol	-4.7	-4.7,	Keine Reaktion
3	<b>127b</b>	Li	THF	<b>31.1</b>	<b>-11.4,</b>	rot, <b>134b</b>
4	<b>127c</b>	Li	Benzol / THF	-2.7	6.2	Keine Reaktion
5	<b>127d</b>	Li	Benzol / THF	-5.2	-4.7	Keine Reaktion
6	<b>127d</b>	Li	THF	-7.5, -10.7, -12.4, -16.4	13.2, -4.7, -45.2	braun, freies Phosphan, Zersetzung
7	<b>127e</b>	Li	Benzol / THF	-3.4	2.6	Keine Reaktion
8	<b>127e</b>	NaNaph	THF	n.d.	28.0, -5.2, -40.6	gelb, freies Phosphan
9	<b>130a</b>	Li	Benzol	83.0, -11.6	15.8	Keine Reaktion
10	<b>130a</b>	Li	THF	<b>29.6</b> , -11.6 -13.3, -26.0	28.5, 19.3, 15.6	<b>137a</b> + CH-Aktivierung + freies Phosphan
11	<b>130b</b>	Li	Benzol / THF	-12.4	9.3	Keine Reaktion
12	<b>131a</b>	Li	Benzol / THF	-6.4	1.3	Keine Reaktion
13	<b>131a</b>	NaNaph	THF	n.d.	-22.2, - 40.6	braun, freies Phosphan, Zersetzung,
14	<b>131b</b>	Li	Benzol	-5.5	0.1	Keine Reaktion
15	<b>131b</b>	Li	THF	<b>29.4</b> , -5.5	0.1, -21.3	gelb, freies Phosphan
16	<b>131b</b>	NaNaph	THF	<b>29.4</b>	0.1, -6.5, -21.3	orange, <b>136b</b> + freies Phosphan
17	<b>132</b>	Li	Benzol / THF	-8.3	-	Keine Reaktion
18	<b>132</b>	NaNaph	THF	n.d.	-	Keine Reaktion
19	<b>133a</b>	Li	Benzol / THF	-7.1	-	Keine Reaktion
20	<b>133a</b>	NaNaph	THF	n.d.	-	Keine Reaktion/ Zersetzung
21	<b>133b</b>	Li	Benzol / THF	-11.1	-	Keine Reaktion
22	<b>133c</b>	Li	Benzol / THF	n.d.	-	Keine Reaktion
23	<b>133c</b>	NaNaph	THF	-23.2	-	CH-Aktivierung

Bei allen Reduktionen, die mit Lithium in Benzol durchgeführt wurden, wurde dabei jedoch keine Reaktion festgestellt und lediglich  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der eingesetzten Diborane detektiert. Dies ist vermutlich auf die geringe Löslichkeit des Lithiums sowie der Diborane in Benzol zurückzuführen.

Bei den Reduktionsversuchen der NHC-stabilisierten Diborane konnten ebenfalls keine Hinweise gewonnen werden, die auf die Bildung eines Diborens hindeuten. Sowohl mit elementarem Lithium als auch mit NaNaph in THF wurden nur Resonanzen in den jeweiligen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren detektiert, welche den Edukten zuzuordnen sind, oder gar kein Signal mehr beobachtet (#17 – #22). Lediglich im Falle des IDipp-stabilisierten Diborans **133c** konnte bei der Reduktion im  $^{11}\text{B}$ -Spektrum ein breites Signal bei  $-23.2$  ppm detektiert werden, welches bereits bei der Reaktion mit  $\text{KC}_8$  aufgetreten war und für die Bildung eines CH-Aktivierungsproduktes spricht (#23).

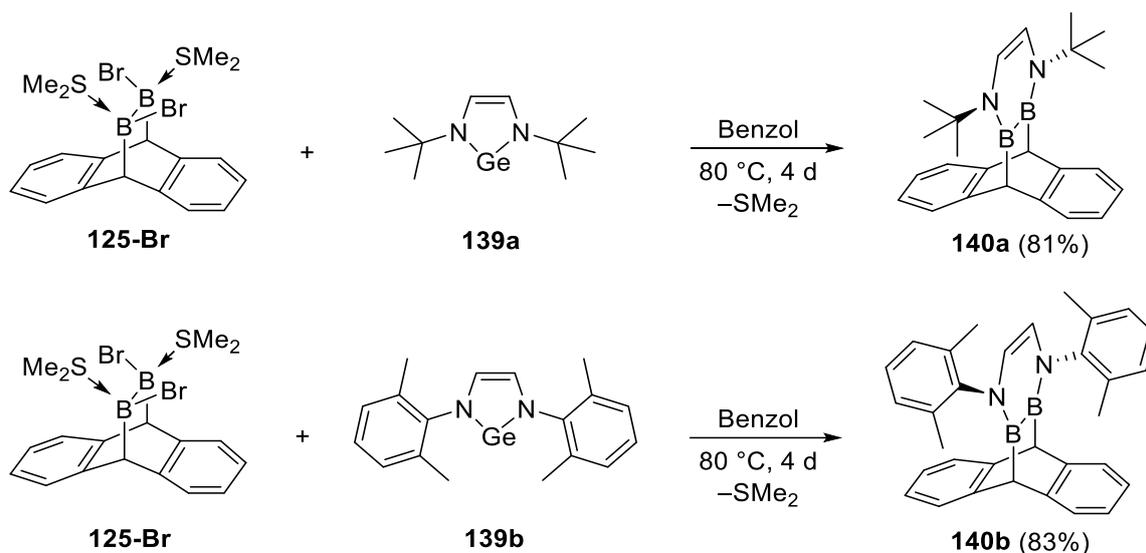
Die Umsetzungen der Phosphan-stabilisierten Diborane(4) mit Lithium und NaNaph zeigten ebenfalls vergleichbare Ergebnisse wie die Reduktionen mit  $\text{KC}_8$ . Mit Ausnahme der Verbindungen **127b** (#3), **130a** (#10) und **131b** (#15-16) wurden bei keiner der Reaktionen Hinweise auf die mögliche Bildung eines Diborens erhalten. In den meisten Fällen konnte keine Reaktion festgestellt werden, was vermutlich auf ein zu niedriges Reduktionspotential der verwendeten Reduktionsmittel hindeutet. Im Falle des einfach  $\text{P}/\text{Pr}_3$ -stabilisierten Diborans **130a** wurde bei der Reduktion mit Lithium in THF erneut ein breites  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $29.6$  ppm beobachtet, was für eine erfolgreiche Umsetzung zum entsprechenden Diboren **137a** hindeutet, jedoch waren daneben noch zahlreiche weitere Resonanzen in den  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sichtbar, welche auf ungewollte Nebenprodukte durch eine mögliche CH-Aktivierung hindeuten (#10). Bei der Reduktion des Diphosphan-verbrückten Diborans **131b** sowohl mit Lithium als auch mit NaNaph in THF wurde wie bei der Umsetzung mit  $\text{KC}_8$  ein Farbumschlag nach Gelb/Orange beobachtet (#15 – #16). Zusätzlich wurde neben dem Signal von nicht reagiertem Edukt im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein neues Signal bei  $29.4$  ppm detektiert, welches eine nahezu identische chemische Verschiebung wie im Falle der Reduktion durch  $\text{KC}_8$  aufweist und auf die Bildung eines Diborens hindeuten könnte.

Erfolgreich verlief die Reduktion des  $\text{PEt}_3$ -stabilisierten Diborans **127b** mit vier Äquivalenten elementarem Lithium in THF (#3). NMR-spektroskopische Messungen legen nahe, dass es hierbei selektiv zur Bildung des gewünschten Diborens **134b** kommt, welches in Ausbeuten von 72% als roter Feststoff isoliert wurde. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt das Diboren eine breite Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von  $31.2$  ppm, welche für Diborenverbindungen zu relativ niedrigem Feld verschoben ist.<sup>[17, 49, 140-141]</sup> Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist eine breite Resonanz bei  $11.4$  ppm zu beobachten, welche typisch für Phosphan-stabilisierte Diborene ist.<sup>[49, 140-141]</sup> Ebenfalls charakteristisch für  $\text{PEt}_3$ -stabilisierte

Diborverbindungen ist das Erscheinen von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren höherer Ordnung, welche durch die Kopplung der Ethylgruppen zu den beiden magnetisch nicht äquivalenten Phosphorkernen generiert werden. Vergleichbares wurde in Phosphan-stabilisierten Tetrahalogenidboranen beobachtet<sup>[149, 200]</sup> Das Diboren **134b** ist jedoch äußerst instabil und zersetzt sich in Lösung bereits innerhalb weniger Stunden, weshalb es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelang, einen Nachweis der Festkörperstruktur zu erhalten. Dabei treten jeweils zwei neue, verbreiterte Signale bei  $-26.2$  ppm und  $-31.0$  ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum sowie  $13.9$  ppm und  $15.3$  ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum auf. Die genaue Struktur dieser Verbindung konnte nicht aufgeklärt werden, die chemischen Verschiebungen dieser Signale deuten jedoch darauf hin, dass sich hierbei CH-Aktivierungsprodukte bilden.

#### 2.2.4 Reaktivität von 122-Br gegenüber Germylenen

Weiterhin wurde die Reaktivität der Ausgangsverbindung **125-Br** gegenüber Germylenverbindungen untersucht, um festzustellen, ob diese auch in einer Lewis-Basenaustauschreaktionen resultieren. Dabei wurde Verbindung **125-Br** mit je zwei Äquivalenten der Germylene **139a** und **139b** zunächst bei Raumtemperatur in Benzol umgesetzt, wobei nach 24 Stunden mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie keine Umsetzung, sondern lediglich ein Signal bei  $\delta = 2.3$  ppm der Diboranedukte detektiert wurde. Setzt man Verbindung **125-Br** jedoch mit einem Äquivalent Germylen bei  $80$  °C für vier Tage in Benzol um, kommt es selektiv zur Ausbildung der bicyclischen Diboran(4)-Verbindungen **140a** und **140b**, welche in guten Ausbeuten von 81% (**140a**) beziehungsweise 83% (**140b**) also farblose Feststoffe isoliert wurden (**Schema 54**).

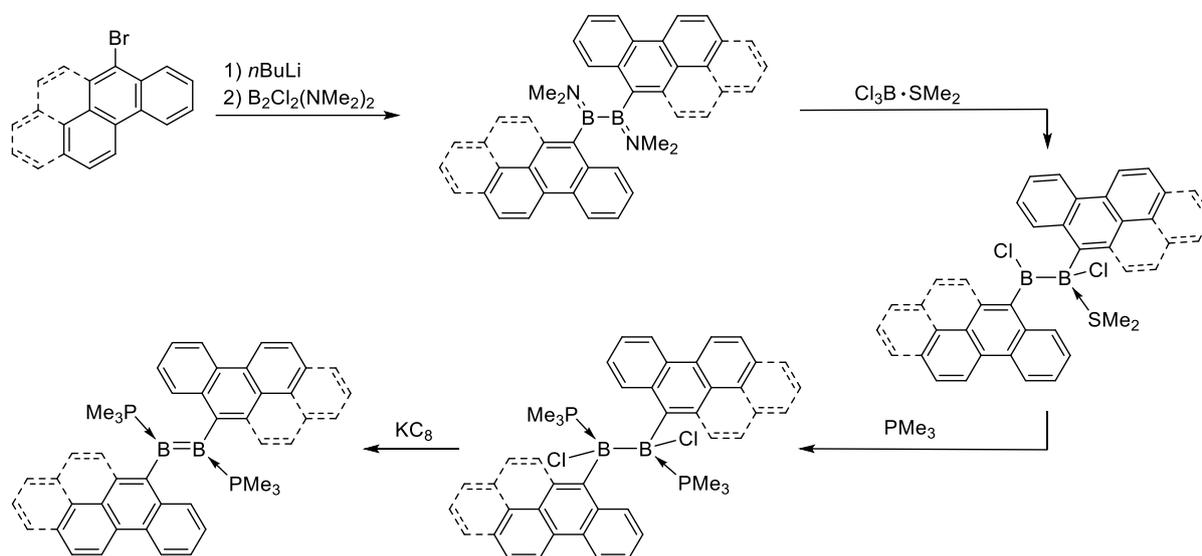


**Scheme 54:** Umsetzung des SMe<sub>2</sub>-Diborans **125-Br** mit Germylenen zu den bicyclischen Diboran(4)-Verbindungen **140a/b**.

Beide Verbindungen zeigen im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 47.4 ppm (**140a**) beziehungsweise 47.6 ppm (**140b**), welche somit in einem ähnlichen Bereich wie die PAH-substituierten Diaminodiborane(4) **103<sup>Phe</sup>** (51.3 ppm) und **103<sup>Pyr</sup>** (50.5 ppm) sowie einem typischen Bereich von Amin-substituierten Diaryldiboran(4)-Verbindungen liegen<sup>[48-49]</sup> Die Resonanzen in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **135a** und **135b** zeigen ebenfalls die erwartete Anzahl und Aufspaltung der Signale. Die Umsetzung von **125-Br** gegenüber Germylenverbindungen führt somit nicht wie bei Phosphanen oder NHCs zu einem Lewis-Basenaustausch, sondern zu einem Transfer des Germylenrückgrats auf das Diboranfragment. Ein vergleichbarer Ligandentransfer wurde bereits bei den Umsetzungen von Benzamidinato- und Guanidinato-substituierten Silylenen und Germylenen gegenüber Diaryldihalogenidboranen(4) und Tetrahalogenidboranen(4) beobachtet.<sup>[129, 224]</sup>

### 3 Zusammenfassung

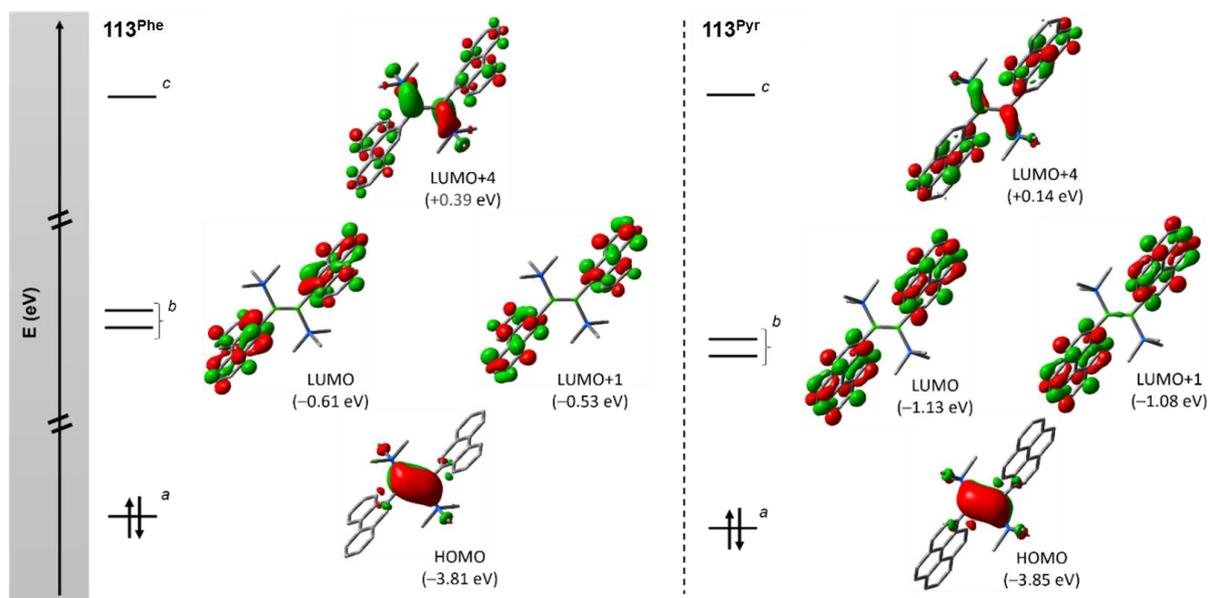
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Reaktivität von Phosphan-stabilisierten Diborenen, die auf Grund ihres Substitutionsmusters über ein erhöhtes Reaktivitätsvermögen verfügen. Der erste Teil dieser Arbeit beschreibt die Synthese von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff (PAH)-substituierten, Trimethylphosphan-stabilisierten Diborenen. Diese konnten nicht über die klassische Reaktionsroute, welche über eine 1,2-Diaryl-1,2-dimethoxydiboran(4)-Zwischenstufe verläuft, dargestellt werden, da sich diese systematisch zu den Monoboranverbindungen  $B(\text{PAH})(\text{OMe})_2$  zersetzen. Die erfolgreiche Darstellung der 9-Phenanthryl- und 1-Pyrenyl-substituierten Diborene gelang durch ein alternatives, vierstufiges Syntheseprotokoll (**Schema 55**).



**Schema 55:** Mehrstufigensynthese der PAH-substituierten,  $\text{PMe}_3$ -stabilisierten Diborene.

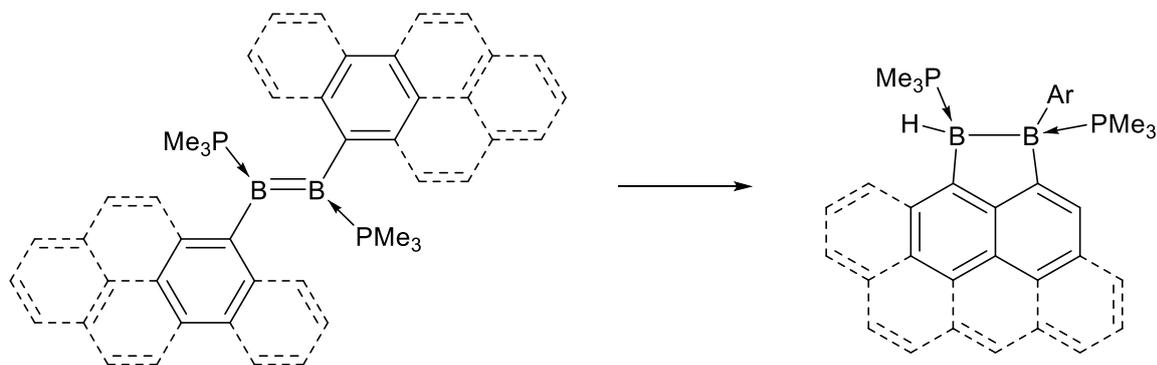
Hierbei wurden die PAH-Bromide mit  $n\text{BuLi}$  und  $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$  zu den 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(PAH)diboranen(4) umgesetzt. Durch direkten Dimethylamin-Chloridaustausch mit  $\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$  wurden die einfachen  $\text{SMe}_2$ -Diboran-Addukte erhalten, welche in einer Lewis-Basen-Austauschreaktion zu den zweifachen Phosphan-stabilisierten Diboranen umgesetzt wurden. Diese wurden mit Kaliumgraphit zu den PAH-substituierten Diborenen reduziert, welche in Gesamtausbeuten von 33% – 55% erhalten wurden.

Quantenchemische Berechnungen der Grenzorbitale der Diborene zeigen, dass vier energetisch niedrig liegende  $\pi^*$ -Molekülorbitale der PAH-Substituenten zwischen die  $\pi$ - $\pi^*$ -Grenzorbitale der  $\text{B}=\text{B}$ -Doppelbindung interkalieren, was in einer außerordentlich kleinen HOMO-LUMO-Energielücke von 2.75 eV beziehungsweise 3.24 eV resultiert (**Abbildung 44**).



**Abbildung 44:** Berechnete Grenzorbitale des 9-Phenanthryl-substituierten Diborens **113<sup>Phe</sup>** (links) und 1-Pyrenyl-substituierten Diborens **113<sup>Pyr</sup>** (rechts).

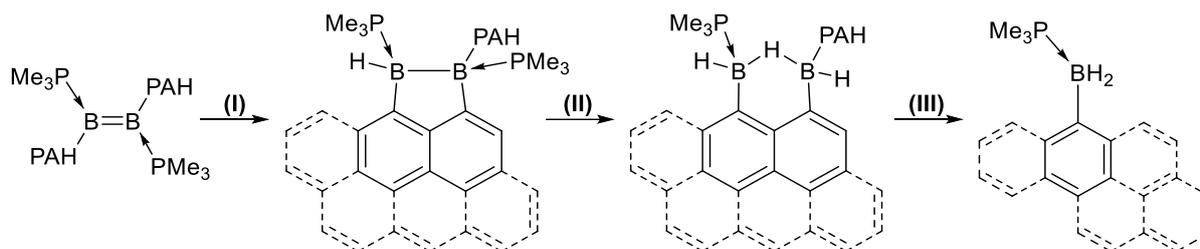
Diese Einschiebung der  $\pi^*$ -Orbitale ermöglicht den Diborenen Reaktivität an den PAH-Substituenten. Zudem erhöht die freie *ortho*-Position der PAH-Substituenten deren Reaktivitätsvermögen verglichen mit zweifach *ortho*-substituierten PAHs. So wurde gezeigt, dass die dargestellten PAH-substituierten Diborene äußerst unbeständig sind und sich bereits bei Raumtemperatur in einer intramolekularen Hydroarylierung zu zweifach Phosphan-stabilisierten, PAH-verbrückten Diboranen umlagern (**Schema 56**).



**Schema 56:** Intramolekulare Hydroarylierung der PAH-substituierten Diborene.

Eine analoge Umlagerungsreaktion wird auch im Falle des 9-Anthryl-substituierten Diborens beobachtet, wobei hier deutlich höhere Temperaturen notwendig sind.

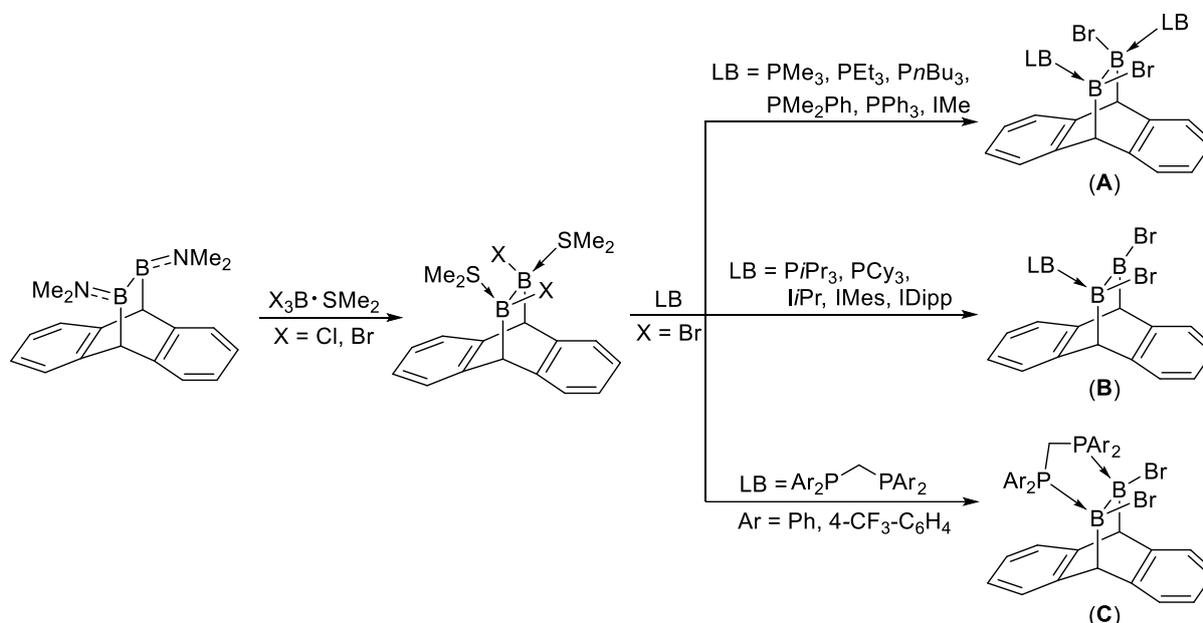
Das gesteigerte Reaktivitätspotential der Diborene spiegelt sich auch in den Umsetzungen mit molekularem Wasserstoff wider, wobei es unter vollständiger  $B-B$ -Bindungsspaltung zur Ausbildung der  $PMe_3$ -stabilisierten Dihydro(PAH)borane kommt (**Schema 57**).



**Schema 57:** Hydrierung der PAH-substituierten Diborene.

Quantenchemische Berechnungen und die Isolierung von Reaktionsintermediaten erlaubte die Aufstellung eines postulierten Reaktionsmechanismus der Hydrierungen. Dabei findet zunächst eine intramolekulare C–H-Aktivierung eines der PAH-Systeme unter Knüpfung einer B–C-Bindung statt (I), bevor das erste Äquivalent Wasserstoff an die B–B-Einfachbindung addiert (II). Anschließend kommt es zur weiteren Hydrierung der zuvor geknüpften B–C-Bindung, wobei diese gebrochen wird und sich nach  $\text{PMe}_3$ -Reassoziierung die  $\text{PMe}_3$ -Dihydro(PAH)boran-Addukte bilden (III).

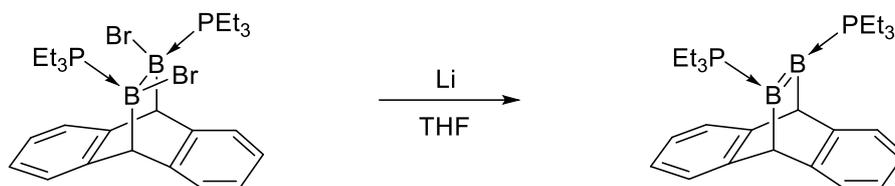
Im zweiten Abschnitt dieser Arbeit wird die Synthese von Diborenen beschrieben, welche in einer Dihydroanthracendiyl-verbrückten Ringstruktur eingebunden sind. Als Ausgangsmaterial diente dabei ein Dihydroanthracendiyl-verbrücktes Diboran(4), welches mit  $\text{X}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) zu den zweifachen Dimethylsulfid-Diboran-Addukten umgesetzt wurde (**Schema 58**).



**Schema 58:** Umsetzung des Dihydroanthracendiyl-verbrückten Diborans(4) mit  $\text{X}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) zu den zweifachen Dimethylsulfid-Boran-Addukten und Lewis-Basenaustauschreaktionen zu diversen einfachen, zweifachen und verbrückten Lewis-Basen-stabilisierten Diboranen.

Das Brom-substituierte Derivat wurde anschließend mit diversen mono- und bidentaten Phosphanen sowie NHCs zur Reaktion gebracht. Je nach sterischem Anspruch wurden dabei die zweifachen (**A**) oder einfachen (**B**), sowie die verbrückten (**C**) Lewis-Basen-stabilisierten Diborane erhalten.

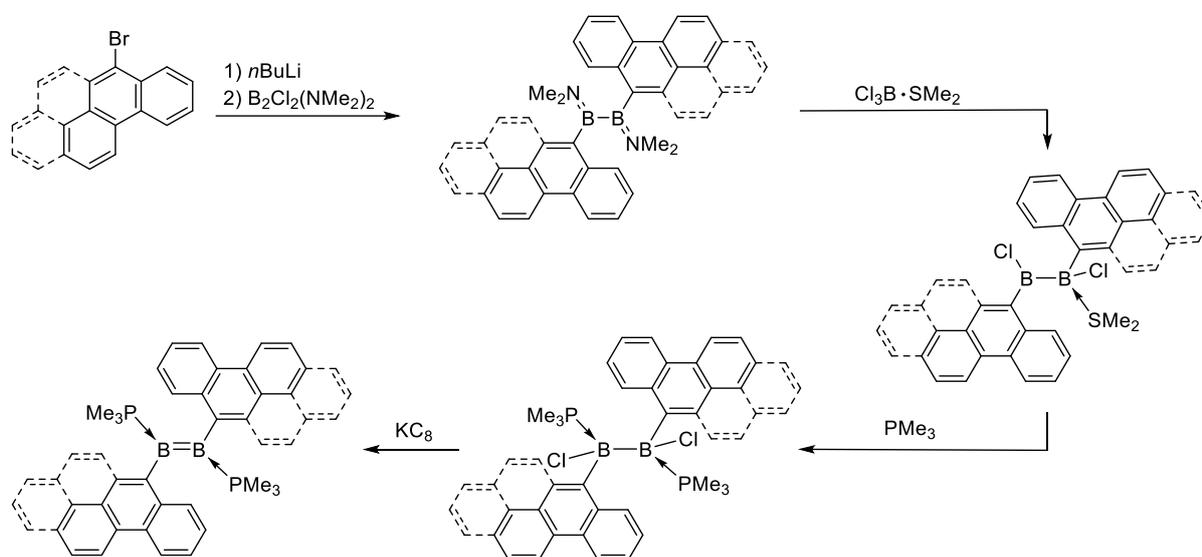
In Reduktionsstudien wurde weiterhin untersucht, ob sich die synthetisierten Diboran-Addukte zu den entsprechenden Diborenen umsetzen lassen. Hierbei zeigte sich bei der Reduktion des  $\text{PEt}_3$ -stabilisierten Diborans mit elementarem Lithium eine selektive Umsetzung zu dem hochreaktiven, Dihydroanthracendiyl-verbrückten Diboren, welches mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde (**Schema 59**).



**Schema 59:** Reduktion des  $\text{PEt}_3$ -stabilisierten Diborans mit elementarem Lithium zum Dihydroanthracendiyl-verbrückten Diboren.

## 4 Summary

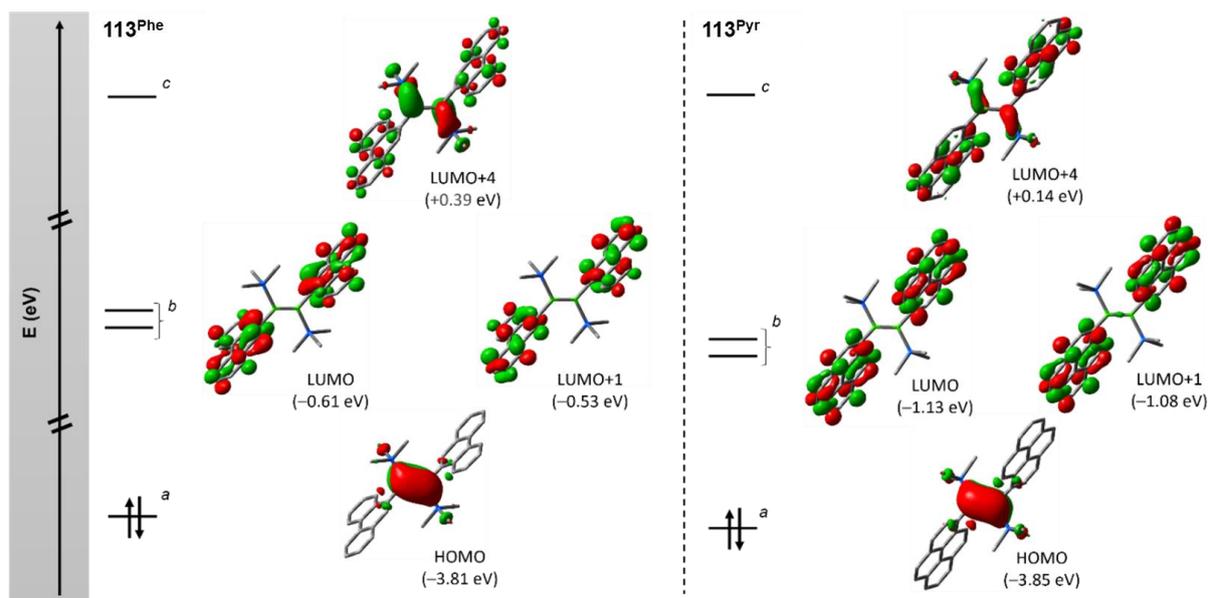
The present work deals with the synthesis and reactivity of phosphine-stabilised diborenes with increased reactivity due to their substitution pattern. The first part describes the synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-substituted, trimethylphosphine-stabilised diborenes. These could not be synthesised by the classical reaction route, which proceeds *via* a 1,2-diaryl-1,2-dimethoxydiborane(4) intermediate, as the latter systematically decomposed to the monoboranes B(PAH)(OMe)<sub>2</sub>. The 9-phenanthryl- and 1-pyrenyl-substituted diborenes were successfully synthesised using an alternative four-step synthesis route (**Scheme 1**).



**Scheme 1:** Multi-stage synthesis of the PAH-substituted, trimethylphosphine-stabilised diborenes.

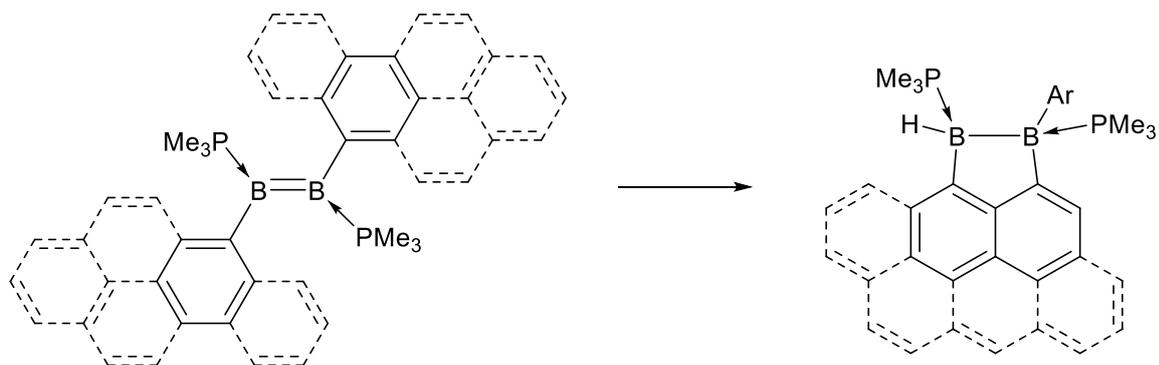
The bromo-PAH starting materials reacted with *n*BuLi and B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> by salt metathesis to yield the corresponding 1,2-bis(dimethylamino)-1,2-bis(PAH)diboranes(4). Direct dimethylamine-chloride exchange with Cl<sub>3</sub>B·SMe<sub>2</sub> was used to obtain the doubly SMe<sub>2</sub>-stabilised diboranes, which then underwent a Lewis-base exchange reaction to provide the doubly phosphine-stabilised diboranes. These were further reduced with potassium graphite to the PAH-substituted diborenes, which were isolated in overall yields of 33% – 55%.

Quantum chemical calculations of the frontier orbitals of the diborenes show that four low-lying π\* molecular orbitals localized on the PAH substituents intercalate between the boron-based π and π\* molecular orbitals of the B=B double bond, leading to rather small HOMO-LUMO gaps of 2.75 eV and 3.24 eV, respectively (**Figure 1**).



**Figure 1:** Frontier orbitals of the 9-phenanthryl-substituted diborene **113<sup>Phe</sup>** (left) and the 1-Pyrenyl-substituted diborane **113<sup>Pyr</sup>** (right), showing the intercalation of the PAH-MOs between the diborene  $\pi$  MOs.

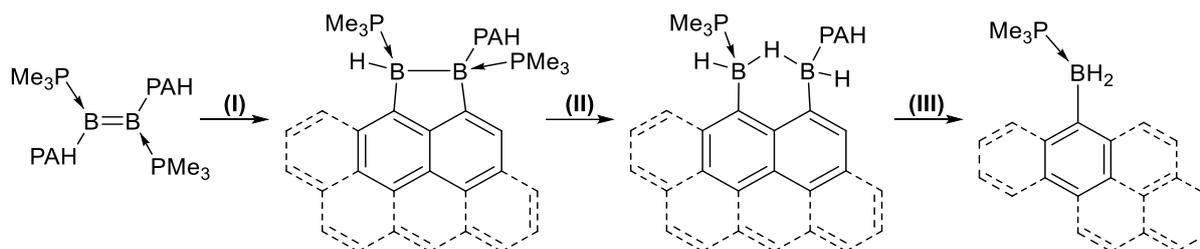
This intercalation of the  $\pi^*$  orbitals enables PAH-centred reactivity. In addition, the free *ortho* position of the diborene PAH substituents increases their reactivity compared to aryl substituents with two blocked *ortho* positions. The PAH-substituted diborenes are extremely unstable and rearrange at room temperature in an intramolecular hydroarylation reaction to form doubly phosphine-stabilised PAH-bridged diboranes (**Scheme 2**).



**Scheme 2:** Intramolecular hydroarylation of the PAH-substituted diborenes.

The same reaction pattern was observed in the case of the 9-anthryl-substituted diborene, although significantly higher reaction temperatures were required.

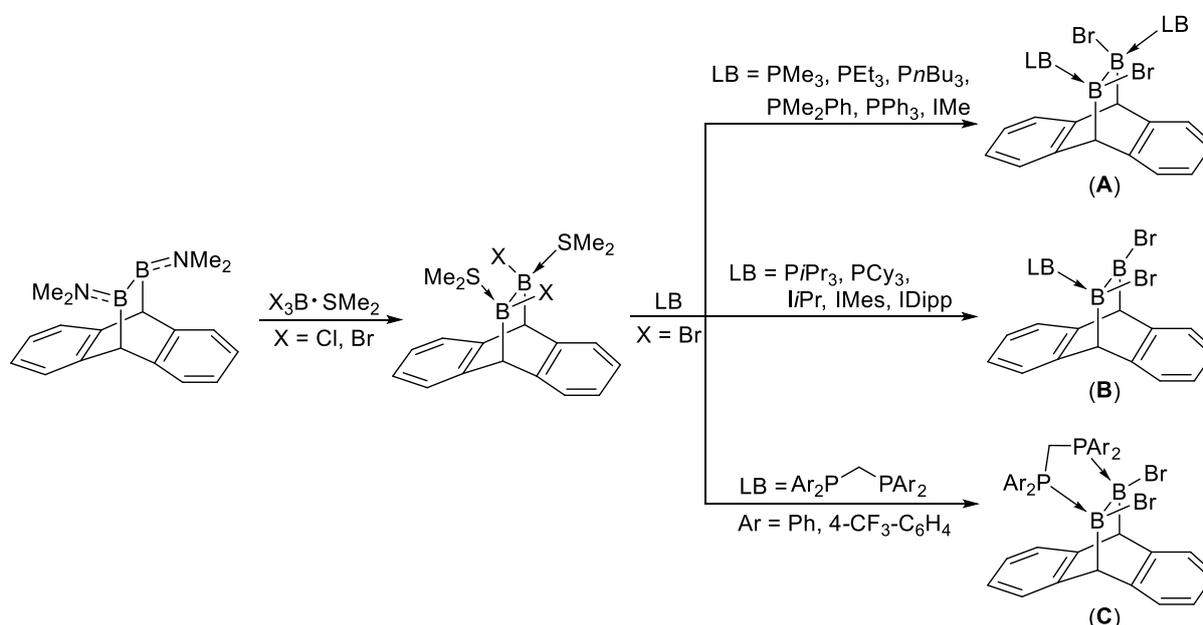
The increased reactivity of the diborenes was also shown in their reactions with molecular dihydrogen, which results in splitting of the B–B bond and the isolation of  $\text{PMe}_3$ -stabilised aryl(dihydro)boranes (**Scheme 3**).



**Scheme 3:** Hydrogenation of the PAH-substituted diborenes.

Quantum chemical calculations and the isolation of reaction intermediates suggest a three-step hydrogenation mechanism. The first step is an intramolecular hydroarylation reaction (**A**), followed by the addition of the first equivalent of dihydrogen to the B–B bond (**B**). Further hydrogenation of the endocyclic B–C bond and reassociation of  $\text{PMe}_3$  leads to the formation of the aryl(dihydro)borane adducts (**C**).

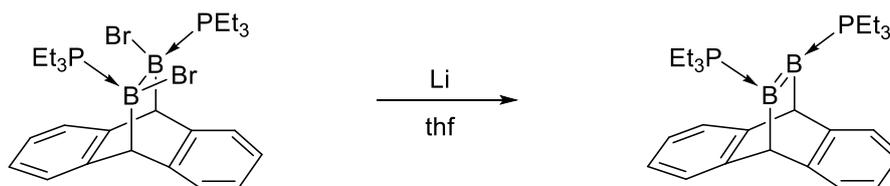
The second part of this work describes the synthesis of strained diborenes, which are incorporated into a dihydroanthracenediyl-bridged ring structure. The starting material, a dihydroanthracenediyl-bridged diborane(4), was reacted with  $\text{X}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) to yield the bis(dimethylsulfide)-borane adducts (**Scheme 4**). The bromine-substituted derivative was further reacted with various mono- and bidentate phosphines and NHCs.



**Scheme 4:** Reaction of the dihydroanthracenediyl-bridged diborane(4) with  $\text{X}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) and further Lewis-base exchange reactions, yielding the corresponding singly, doubly and bridged Lewis-base-stabilised diboranes.

Depending on the steric demands of the Lewis base these reactions lead to the isolation of the corresponding doubly (**A**) or singly (**B**), as well as bridged (**C**) Lewis-base-stabilised diboranes.

Reduction studies were carried out to investigate whether the latter may be converted to the corresponding diborenes. It was shown that the  $\text{PEt}_3$ -stabilised analogue can be reduced with elemental lithium to a highly reactive, dihydroanthracenediyl-bridged diborene, proven by NMR spectroscopy (**Scheme 5**).



**Scheme 5:** Reduction of the  $\text{PEt}_3$ -stabilised diborane with elemental lithium to a highly reactive, dihydroanthracenediyl-bridged diborene.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeines und Arbeitstechnik

Alle Reaktionen, soweit nicht anders angegeben, wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre, in trockenen und entgasten Lösungsmitteln unter Verwendung von Schlenktechniken oder in einer Glovebox (*Inert, M Braun, Innovative Technology*) durchgeführt. Verwendete Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet, entgast und über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) unter Argon-Schutzgas gelagert (Benzol/Toluol über Natrium, *n*-Pentan/*n*-Hexan über Natrium/Kalium-Legierung, Et<sub>2</sub>O über Natrium und THF über Kalium, Dichlormethan und Chloroform über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> und Methanol über Magnesium/Iod). Weiterhin wurden Et<sub>2</sub>O, *n*-Hexan, THF und Toluol mit dem Lösungsmittelreinigungs- und Trockensystem *SPS-800* der Firma *M Braun* absolutiert. Deuterierte Lösungsmittel (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CDCl<sub>3</sub>, THF-d<sub>8</sub>, Toluol-d<sub>8</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Br) wurden durch mehrere *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und über Molekularsieb (4 Å) unter Argon gelagert.

### 5.2 Analytikmethoden

Die <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B-, <sup>13</sup>C-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR-Messungen wurden an einem *AVANCE 400* (<sup>1</sup>H: 400.1 MHz, <sup>11</sup>B: 128.4 MHz, <sup>13</sup>C: 100.6 MHz, <sup>19</sup>F: 376.5 MHz, <sup>31</sup>P: 162.0 MHz) oder einem *AVANCE 500 FT-NMR*-Spektrometer (<sup>1</sup>H: 500.1 MHz, <sup>11</sup>B: 160.5 MHz, <sup>13</sup>C: 125.8 MHz, <sup>19</sup>F: 470.6 MHz, <sup>31</sup>P: 202.5 MHz) der Firma *Bruker* bei Standardbedingungen durchgeführt. Die chemische Verschiebung ( $\delta$ ) bezieht sich für <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C- auf TMS, für <sup>11</sup>B- auf BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, für <sup>19</sup>F- auf Cl<sub>3</sub>CF und für <sup>31</sup>P-Messungen auf 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externe Standards. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Spektren zwischen 293 - 297 K aufgenommen. Alle <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Spektren wurden relativ zum externen Standard TMS *via* des Restprotonensignals im Solvent (<sup>1</sup>H) bzw. des Lösungsmittels selbst (<sup>13</sup>C) kalibriert.

Die **Röntgenstrukturanalysen** wurden an einem *Bruker κ-Apex2* Diffraktometer mit einem *APEX2-CCD* Detektor und einem *HELIOS* Mehrschichtspiegelmonochromator unter Verwendung von MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda_{\text{Mo}} = 71.073$  pm, Rotierende Anode mit Mo Target [FR-591]) oder einem *D8-Quest* Diffraktometer mit einem *D8 Photon2-CMOS* Detektor und Mehrschichtspiegelmonochromator unter Verwendung von MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda_{\text{Mo}} = 71.073$  pm,  $\mu\text{S}$  Microfocus Quelle mit Mo Target) aufgezeichnet. Des Weiteren wurden ebenfalls Festkörperstrukturen an einem *XtaLAB-Synergy* Diffraktometer mit einem *HyPix6000HE-*

*Hybrid-Pixel-Array* Detektor und Mehrschichtspiegelmonochromator des Herstellers *Rigaku* mit  $\text{CuK}\alpha$ - bzw.  $\text{MoK}\alpha$ -Röntgenstrahlung ( $\lambda_{\text{Cu}} = 154.06 \text{ pm}$  bzw.  $\lambda_{\text{Mo}} = 71.073 \text{ pm}$ ), die durch eine Doppelquelle mit jeweils einer *PhotonJet-Microfocus* Röntgenröhre mit Cu- bzw. Mo-Target erzeugt wird, durchgeführt. Die Struktur im Festkörper wurde durch Verwendung direkter Methoden gelöst (*ShelXT*),<sup>[225]</sup> durch die „full-matrix-least squares on  $F^2$ “-Methode verfeinert (*ShelXL-Softwareumgebung*) und mit Fourier-Techniken entwickelt.<sup>[226]</sup> Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen und idealisierten Positionen im Molekül zugewiesen, oder wenn möglich, direkt gefunden. Die veröffentlichten kristallographischen Datensätze wurde beim *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt. Die Abbildungen des Molekülstrukturen im Festkörper wurden mit der *Pov-Ray-Software* generiert.

Die **Elementaranalysen** (C, H, N, S) wurden mit einem *Vario Micro Cube* (Firma *Elementar Analysensysteme GmbH*) oder *CHNS-932* (Firma *Leco*), teilweise unter Zugabe von Vanadiumpentoxid, gemessen. Die Messergebnisse sind in Gewichtsprozent angegeben.

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

Die **UV/Vis-Spektroskopie** wurde an einem *UV5* Spektrometer der Firma *Mettler Toledo* mit Quarzglasküvetten ( $d = 10 \text{ mm}$ ) aufgenommen. Die Probenpräparation erfolgte in einer *Glovebox PureLab HE-4GB* der Firma *Innovative Technology*.

**Cyclovoltammetrische Messungen** wurden an einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentiostaten aufgenommen. Der Aufbau der Apparatur erfolgte hierbei in einer klassischen Dreielektroden-Messstrecke mit einer Platin-Arbeits Elektrode, einem Platindraht als Gegenelektrode und einer Silber/Silberoxid Referenzelektrode. Die Messungen wurden in THF bzw. DCM mit  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  als Leitsalz durchgeführt. Als interne Referenz wurde hierbei Decamethylferrocen (dmFc) bzw. Ferrocen (Fc) eingesetzt. Die Referenzierung erfolgte auf das Ferrocen-Redoxpaar ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ), wobei das Decamethylferrocen-Redoxpaar um  $-427 \text{ mV}$  (THF) bzw.  $-532 \text{ mV}$  (DCM) verschoben liegt.<sup>[227]</sup> Die Präparation der Proben erfolgte in einer *Glovebox PureLab HE-4GB* der Firma *Innovative Technology*.

### 5.3 Ausgangsverbindungen

Käuflich erworbenes  $\text{BBr}_3$  wurde zur Reinigung über elementarem Quecksilber gerührt, anschließend filtriert und im statischen Vakuum umkondensiert. Kaliumgraphit ( $\text{KC}_8$ ) wurde durch Heizen ( $180\text{ °C}$ ) von Graphit und gereinigtem Kalium in einem Molverhältnis von 1:8 unter Rühren für 2 d und anschließender Zerstäubung durch ein Sieb erhalten.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften oder in Anlehnung an diese dargestellt:  $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ ,<sup>[46, 48]</sup>  $\text{BBr}_3(\text{SMe}_2)$ ,<sup>[228]</sup>  $\text{BCl}_3(\text{SMe}_2)$ ,<sup>[228]</sup>  $\text{PMe}_3$ ,<sup>[229]</sup>  $\text{B}_2\text{An}_2(\text{PMe}_3)_2$  (**48**),<sup>[49]</sup> **118**,<sup>[217]</sup> **119**<sup>[217]</sup>

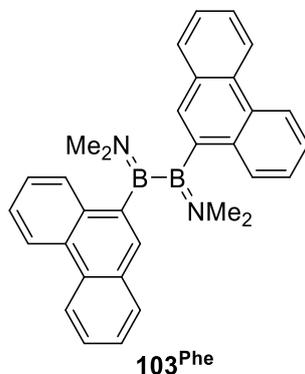
Folgende Chemikalien wurden von Mitgliedern des Arbeitskreises Braunschweig oder des Instituts für Anorganische Chemie zur Verfügung gestellt:  $\text{H}_2$ , getrocknetes MeOH,  $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ , Lithium,  $\text{NaNaph}$ ,  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{P}n\text{Bu}_3$ ,  $\text{PiPr}_3$ ,  $\text{PCy}_3$ ,  $\text{PPhMe}_2$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{dppm}$ ,  $\text{dapm}$ ,  $\text{IMe}$ ,  $\text{I}i\text{Pr}$ ,  $\text{IMes}$ ,  $\text{IDipp}$ , **134a**, **134b**.

Alle weiteren Chemikalien wurden käuflich erworben und, wenn nicht anders erwähnt, ohne weitere Aufarbeitungen zur Synthese eingesetzt.

## 5.4 Synthesen und Charakterisierungen

### 5.4.1 Synthese der Phenanthryl- und Pyrenyl-substituierten Diborene

#### Synthese von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(9-phenanthryl)diboran(4) **103<sup>Phe</sup>**



Zu einer Suspension von 9-Bromphenanthren (**102<sup>Phe</sup>**) (15.3 g, 59.5 mmol) in 400 mL Diethylether bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde eine Lösung von *n*BuLi in Hexan (1.6 M, 40.0 mL, 64.0 mmol, 1.1 Äq.) unter stetigem Rühren langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 30 min gerührt. Anschließend wurde die farblose Suspension erneut auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und eine Lösung von  $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$  (**3b**) (5.37 g, 29.7 mmol, 0.5 Äq.) in 30 mL Diethylether tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt und der farblose Rückstand mit warmem Benzol (3 x 100 mL) extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit Hexan (3 x 40 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 12.8 g (27.7 mmol, 93%) farbloser Feststoff.

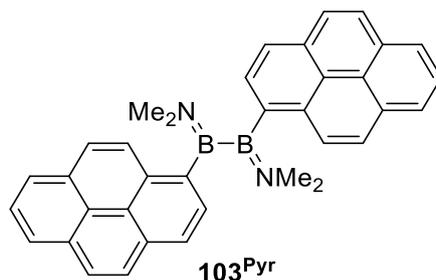
Farblose Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer mit Hexan beschichteten, gesättigten Benzollösung erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, *tol-d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 8.47–8.36 (m, 4H, Ar-*H*), 7.78–7.18 (m, 14H, Ar-*H*), 3.00 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.29 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 51.3 (br s) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, *tol-d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 143.9 (BC), 133.9 (Ar-C<sub>q</sub>), 132.3 (Ar-C<sub>q</sub>), 130.5 (Ar-C<sub>q</sub>), 130.2 (Ar-C<sub>q</sub>), 130.1 (Ar-CH), 129.7 (Ar-CH), 126.6 (Ar-CH), 126.3 (Ar-CH), 126.2 (Ar-CH), 123.4 (Ar-CH), 123.2 (Ar-CH), 123.0 (Ar-CH), 122.8 (Ar-CH), 44.7 (NCH<sub>3</sub>), 44.6 (NCH<sub>3</sub>), 40.8 (NCH<sub>3</sub>), 40.7 (NCH<sub>3</sub>) ppm.

**HRMS LIFDI** [*m/z*] berechnet für [C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>] = [M]: 464.2595; gefunden: 464.2590.

**Synthese von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(1-pyrenyl)diboran(4)  $103^{\text{Pyr}}$** 

Zu einer Suspension von 1-Brompyren (**102<sup>Phe</sup>**) (14.4 g, 51.2 mmol) in 400 mL Diethylether bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde eine Lösung von *n*BuLi in Hexan (1.6 M, 33.6 mL, 53.8 mmol, 1.1 Äq.) unter stetigem Rühren langsam zutropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 30 min gerührt. Anschließend wurde die gelbe Suspension erneut auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und eine Lösung von  $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$  (**3b**) (4.63 g, 25.6 mmol, 0.5 Äq.) in 30 mL Diethylether tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt und der farblose Rückstand mit warmem Benzol (3 x 100 mL) extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit Hexan (3 x 40 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 11.3 g, (22.0 mmol, 86%) gelber Feststoff.

Gelbe Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Diffundieren von Hexan in eine gesättigte Benzollösung erhalten.

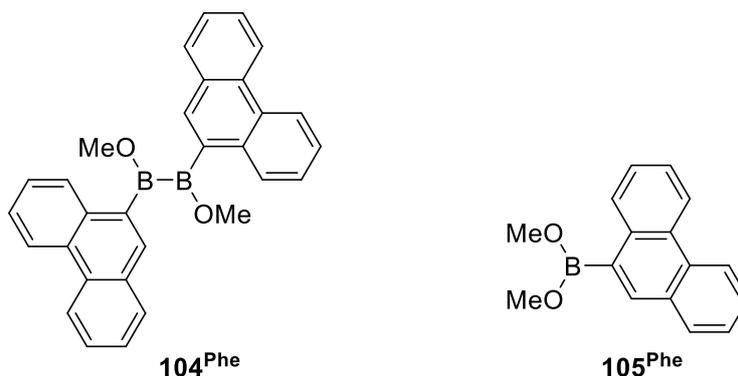
**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.92\text{--}7.74$  (m, 18H, Ar-H), 3.21 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.44 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 50.5$  (br s) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 144.1$  (BC), 132.1 (Ar- $\text{C}_q$ ), 131.9 (Ar- $\text{C}_q$ ), 131.7 (Ar- $\text{C}_q$ ), 130.6 (Ar- $\text{C}_q$ ), 129.0 (Ar-CH), 128.6 (Ar-CH), 127.0 (Ar-CH), 126.6 (Ar-CH), 126.1 (Ar-CH), 125.9 (Ar- $\text{C}_q$ ), 125.8 (Ar-CH), 125.4 (Ar- $\text{C}_q$ ), 125.3 (Ar-CH), 124.8 (Ar-CH), 124.7 (Ar-CH), 44.8 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 40.8 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**HRMS LIFDI** [ $m/z$ ] berechnet für  $[\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_2] = [\text{M}]$ : 512.2595; gefunden: 512.2590.

**Versuche zur Synthese von 1,2-dimethoxy-1,2-bis(9-phenanthryl)diboran(4)  $104^{\text{Phe}}$  bzw. Darstellung von Dimethoxy(9-phenanthryl)boran  $105^{\text{Phe}}$**



Zu einer Suspension von  $\text{B}_2\text{Phe}_2(\text{NMe}_2)_2$  ( $102^{\text{Phe}}$ ) (5.00 g, 10.8 mmol) in 400 mL Diethylether bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde Methanol (10.9 mL, 8.61 g, 270 mmol, 25.0 Äq.) und HCl (3.7 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ , 12.0 mL, 44.4 mmol, 4.1 Äq.) unter stetigem Rühren langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Eine  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Analyse ergab einen vollständigen Umsatz von  $\text{B}_2\text{Phe}_2(\text{NMe}_2)_2$  ( $102^{\text{Phe}}$ ) zu ca. 90%  $104^{\text{Phe}}$  ( $\delta(^{11}\text{B}) = 58.7$  ppm) und 10%  $105^{\text{Phe}}$  ( $\delta(^{11}\text{B}) = 31.2$  ppm). Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt und der farblose Rückstand mit Benzol (3 x 50 mL) extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit Hexan (3 x 25 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute von  $105^{\text{Phe}}$ : 4.21 g (16.7 mmol, 77%) beiger Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.54\text{--}8.51$  (m, 1H, Ar-H), 8.47 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 1H, Ar-H), 7.99–7.96 (m, 1H, Ar-H), 7.72 (s, 1H, Ar-H), 7.67 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 1H, Ar-H), 7.44–7.39 (m, 4H, Ar-H), 3.52 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 31.1$  (s) ppm.

**Methode A:** Zu einer Suspension aus  $\text{B}_2\text{Phe}_2(\text{NMe}_2)_2$  ( $102^{\text{Phe}}$ ) (150 mg, 320  $\mu\text{mol}$ ) in 30 mL Diethylether bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde Methanol (330  $\mu\text{L}$ , 260 mg, 8.08 mmol, 25.0 Äq.) und HCl (3.7 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ , 360  $\mu\text{L}$ , 1.32 mmol, 4.10 Äq.) unter stetigem Rühren langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 6 h gerührt. Eine  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Analyse ergab einen vollständigen Umsatz von  $\text{B}_2\text{Phe}_2(\text{NMe}_2)_2$  ( $102^{\text{Phe}}$ ) zu ca 80%  $104^{\text{Phe}}$  und 20%  $105^{\text{Phe}}$ . Anschließend wurde das Volumen im Vakuum auf ein Drittel reduziert und 10 mL Benzol zugegeben. Anschließend wurde die Lösung dekantiert und alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum bei unter  $0^\circ\text{C}$  entfernt. Der Rückstand wurde mit kaltem Hexan (2 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Lösung wurde dekantiert, auf die Hälfte des Volumens reduziert und mit 30 mL Hexan versetzt. Der entstandene Feststoff wurde gefrittet, mit Hexan (2 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute von **105<sup>Phe</sup>**: 101 mg (407  $\mu$ mol, 63%) beiger Feststoff.

**Methode B:** Zu einer Suspension aus  $B_2Phe_2(NMe_2)_2$  (**102<sup>Phe</sup>**) (150 mg, 320  $\mu$ mol) in 40 mL Diethylether bei  $-78$  °C wurde Methanol (330  $\mu$ L, 260 mg, 8.08 mmol, 25.0 Äq.) und HCl (3.7 M in  $Et_2O$ , 360  $\mu$ L, 1.32 mmol, 4.10 Äq.) unter stetigem Rühren langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 6 h gerührt. Eine  $^{11}B$ -NMR-spektroskopische Analyse ergab einen vollständigen Umsatz von  $B_2Phe_2(NMe_2)_2$  (**102<sup>Phe</sup>**) zu ca 80% **104<sup>Phe</sup>** und 20% **105<sup>Phe</sup>**. Die Reaktionslösung wurde dekantiert, auf die Hälfte des Volumens reduziert und mit 20 mL Hexan versetzt. Der entstandene Feststoff wurde gefrittet, mit Hexan (2 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute von **105<sup>Phe</sup>**: 94 mg (375  $\mu$ mol, 58%) beiger Feststoff.

**Methode C:** Zu einer Suspension aus  $B_2Phe_2(NMe_2)_2$  (**102<sup>Phe</sup>**) (150 mg, 320  $\mu$ mol) in 30 mL Toluol bei  $-78$  °C wurde Methanol (330  $\mu$ L, 260 mg, 8.08 mmol, 25.0 Äq.) und HCl (3.7 M in  $Et_2O$ , 360  $\mu$ L, 1.32 mmol, 4.10 Äq.) unter stetigem Rühren langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 6 h gerührt. Eine  $^{11}B$ -NMR-spektroskopische Analyse ergab einen vollständigen Umsatz von  $B_2Phe_2(NMe_2)_2$  (**102<sup>Phe</sup>**) zu ca 50% **104<sup>Phe</sup>** und 50% **105<sup>Phe</sup>**. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt und der farblose Rückstand mit Benzol (3 x 10 mL) extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute von **105<sup>Phe</sup>**: 101 mg (420  $\mu$ mol, 66%) beiger Feststoff.

**Methode D:** Zu einer Suspension aus  $B_2Phe_2(NMe_2)_2$  (**102<sup>Phe</sup>**) (500 mg, 1.08 mmol) in 50 mL Diethylether bei  $-78$  °C wurde Methanol (90.0  $\mu$ L, 71 mg, 2.26 mmol, 2.10 Äq.) und HCl (3.7 M in  $Et_2O$ , 610  $\mu$ L, 2.26 mmol, 2.10 Äq.) unter stetigem Rühren langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt für 6 h gerührt. Eine  $^{11}B$ -NMR-spektroskopische Analyse ergab einen vollständigen Umsatz von  $B_2Phe_2(NMe_2)_2$  (**102<sup>Phe</sup>**) zu ca 90% **104<sup>Phe</sup>** und 10% **105<sup>Phe</sup>**. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt und der farblose Rückstand mit Benzol (3 x 15 mL) extrahiert. Nach dem

Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit Hexan (3 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute von **105<sup>Phe</sup>**: 184 mg (740  $\mu$ mol, 34%) beiger Feststoff.

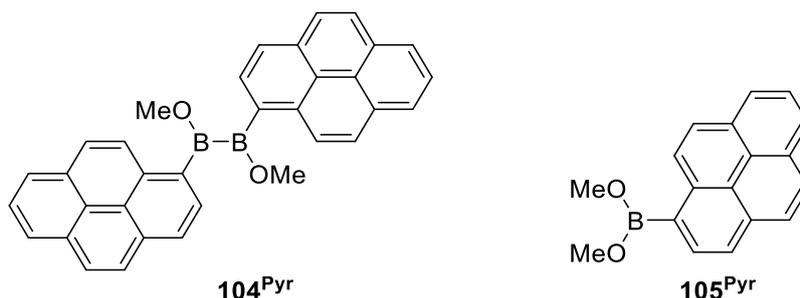
**Methode E:** Zu einer Suspension aus  $B_2Phe_2(NMe_2)_2$  (**102<sup>Phe</sup>**) (500 mg, 1.08 mmol) in 50 mL Toluol bei  $-78$  °C wurde Methanol (90.0  $\mu$ L, 71 mg, 2.26 mmol, 2.10 Äq.) und HCl (1.5 M in Toluol, 0.38 mL, 2.26 mmol, 2.10 Äq.) unter stetigem Rühren langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 6 h gerührt. Eine  $^{11}B$ -NMR-spektroskopische Analyse ergab einen 60%igen Umsatz von  $B_2Phe_2(NMe_2)_2$  (**102<sup>Phe</sup>**) zu ca 30% **104<sup>Phe</sup>** und 30% **105<sup>Phe</sup>**. Anschließend wurde die Lösung dekantiert und alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (3 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute von **105<sup>Phe</sup>**: 140 mg (560  $\mu$ mol, 26%) beiger Feststoff.

**Methode F:** Zu einer Suspension aus  $B_2Phe_2(NMe_2)_2$  (**102<sup>Phe</sup>**) (500 mg, 1.08 mmol) in 40 mL Diethylether bei  $-78$  °C wurde Methanol (90.0  $\mu$ L, 71 mg, 2.26 mmol, 2.10 Äq.) und HCl (3.7 M in  $Et_2O$ , 610  $\mu$ L, 2.26 mmol, 2.10 Äq.) unter stetigem Rühren langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 6 h gerührt. Eine  $^{11}B$ -NMR-spektroskopische Analyse ergab einen vollständigen Umsatz von  $B_2Phe_2(NMe_2)_2$  (**102<sup>Phe</sup>**) zu ca 80% **104<sup>Phe</sup>** und 20% **105<sup>Phe</sup>**. Das entstehende Nebenprodukt  $NMe_2H_2Cl$  wurde gequenched, in dem Natriumhydrid (64.3 mg, 2.70 mmol, 2.50 Äq.) zugegeben wurde und für eine Stunde bei RT gerührt wurde. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt und der farblose Rückstand mit Benzol (3 x 15 mL) extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit Hexan (3 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute von **105<sup>Phe</sup>**: 197 mg (793  $\mu$ mol, 38%) beiger Feststoff.

**Versuche zur Synthese von 1,2-Dimethoxy-1,2-bis(1-pyrenyl)diboran(4) ( $104^{\text{Pyr}}$ ) bzw. Darstellung von Dimethoxy(1-pyrenyl)boran ( $105^{\text{Pyr}}$ )**



**Methode A:** Zu einer Suspension aus  $\text{B}_2\text{Pyr}_2(\text{NMe}_2)_2$  ( $102^{\text{Pyr}}$ ) (5.00 g, 9.76 mmol) in 400 mL Diethylether bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde Methanol (9.90 mL 7.82 g, 244 mmol, 25.0 Äq.) und HCl (3.7 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ , 10.8 mL, 40.0 mmol, 4.1 Äq.) unter stetigem Rühren langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Eine  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Analyse ergab einen vollständigen Umsatz von  $\text{B}_2\text{Pyren}_2(\text{NMe}_2)_2$  ( $102^{\text{Pyr}}$ ) zu ca 90%  $104^{\text{Pyr}}$  ( $\delta_{^{11}\text{B}} = 58.7$  ppm) und 10%  $105^{\text{Pyr}}$  ( $\delta_{^{11}\text{B}} = 31.4$  ppm). Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt und der gelbliche Rückstand mit Benzol (3 x 50 mL) extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit Hexan (3 x 25 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

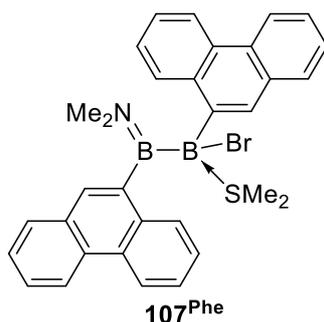
Ausbeute von  $105^{\text{Pyr}}$ : 4.02 g (14.7 mmol, 75%) gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.22\text{--}7.68$  (m, 9H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 3.57 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 30.4$  (s) ppm.

**Methode B:** Zu einer Suspension aus  $\text{B}_2\text{Pyr}_2(\text{NMe}_2)_2$  ( $102^{\text{Pyr}}$ ) (500 mg, 980  $\mu\text{mol}$ ) in 50 mL Toluol bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde Methanol (80.0  $\mu\text{L}$ , 63 mg, 2.05 mmol, 2.10 Äq.) und HCl (1.5 M in Toluol, 1.37 mL, 2.05 mmol, 2.10 Äq.) unter stetigem Rühren langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 4 h gerührt. Eine  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Analyse ergab einen vollständigen Umsatz von  $\text{B}_2\text{Pyren}_2(\text{NMe}_2)_2$  ( $102^{\text{Pyr}}$ ) zu ca 20%  $104^{\text{Pyr}}$  ( $\delta_{^{11}\text{B}} = 58.7$  ppm) und 80%  $105^{\text{Pyr}}$  ( $\delta_{^{11}\text{B}} = 31.4$  ppm). Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt und der farblose Rückstand mit Toluol (3 x 20 mL) extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit Hexan (2 x 15 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute von  $105^{\text{Phe}}$ : 210 mg (760  $\mu\text{mol}$ , 39%) gelber Feststoff.

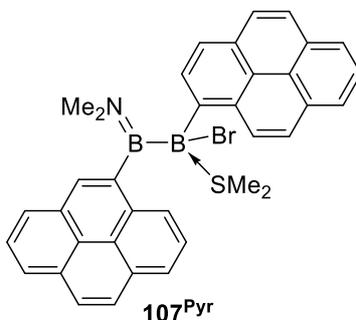
Synthese von **107<sup>Phe</sup>**

$\text{B}_2\text{Phe}_2(\text{NMe}_2)_2$  (**103<sup>Phe</sup>**) (200 mg, 431  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Br}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$  (135 mg, 431  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) wurden in Benzol (20 mL) suspendiert und die Reaktionsmischung für 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene, farblose Feststoff wurde mit Benzol (5 mL) und Hexan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 152 mg (271  $\mu\text{mol}$ , 63%) farbloser Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 9.16 (s, 1H, Ar-H), 9.04 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 8.86 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 8.71 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 8.66 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 8.62 (m, 1H, Ar-H), 8.57 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 8.53 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 8.46 (s, 1H, Ar-H), 8.00 (m, 1H, Ar-H), 7.94 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.80 (m, 1H, Ar-H), 7.67 (m, 1H, Ar-H), 7.59 (m, 1H, Ar-H), 7.51 (m, 2H, Ar-H), 7.41 (m, 2H, Ar-H), 2.65 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.39 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 0.83 (s (br), 6H,  $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 48.0 (br s), -4.2 ppm.

Synthese von **107<sup>Pyr</sup>**

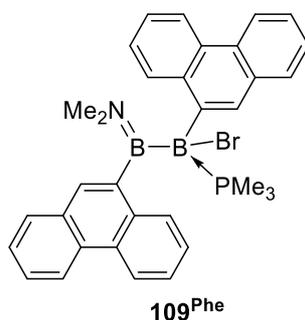
$\text{B}_2\text{Pyr}_2(\text{NMe}_2)_2$  (**103<sup>Pyr</sup>**) (200 mg, 390  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Br}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$  (122 mg, 390  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) wurden in Benzol (20 mL) suspendiert und die Reaktionsmischung für 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter

vermindertem Druck entfernt. Der entstandene, gelbe Feststoff wurde mit Benzol (5 mL) und Hexan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte jedoch nicht analysenrein isoliert werden.

Rohausbeute: 129 mg (211  $\mu\text{mol}$ , 54%) gelber Feststoff.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 48.5$  (br s),  $-4.7$  (s) ppm.

### Synthese von $109^{\text{Phe}}$

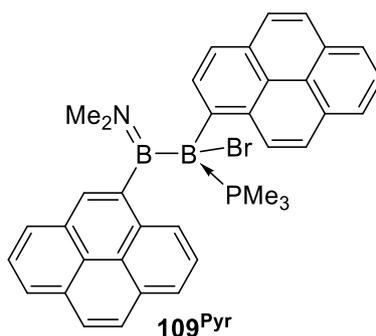


Zu einer Suspension von  $107^{\text{Phe}}$  (100 mg, 178  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL Benzol wurde  $\text{PMe}_3$  (19  $\mu\text{L}$ , 14 mg, 187  $\mu\text{mol}$ , 1.05 Äq.) tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene, farblose Feststoff wurde mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte jedoch nicht analysenrein isoliert werden.

Rohausbeute: 93 mg (162  $\mu\text{mol}$ , 91%) farbloser Feststoff.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 48.0$  (br s),  $-7.1$  (s) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -11.1$  (s) ppm.

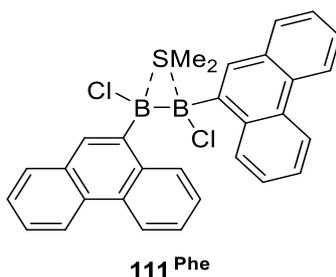
**Synthese von 109<sup>Pyr</sup>**


Zu einer Suspension von **107<sup>Pyr</sup>** (100 mg, 164  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL Benzol wurde  $\text{PMe}_3$  (18  $\mu\text{L}$ , 13 mg, 172  $\mu\text{mol}$ , 1.05 Äq.) tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene, gelbe Feststoff wurde mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte jedoch nicht analysenrein isoliert werden.

Rohausbeute: 90 mg (144  $\mu\text{mol}$ , 88%) gelber Feststoff.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 48.3$  (br s),  $-7.6$  (s) ppm.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -10.5$  (s) ppm.

**Synthese von  $\text{B}_2\text{Phe}_2\text{Cl}_2(\text{SMe}_2)$  111<sup>Phe</sup>**


$\text{B}_2\text{Phe}_2(\text{NMe}_2)_2$  (**102<sup>Phe</sup>**) (2.05 g, 4.42 mmol) und  $\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$  (1.66 g, 9.27 mmol, 2.10 Äq.) wurden in Benzol (150 mL) suspendiert und die Reaktionsmischung für 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene, farblose Feststoff wurde mit Benzol (3 x 10 mL) und Hexan (3 x 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

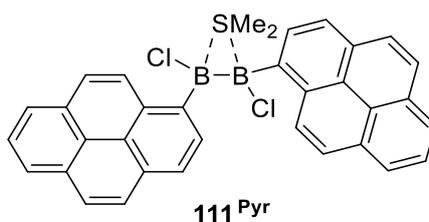
Ausbeute: 2.03 g (3.98 mmol, 90%) farbloser Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ):  $\delta$  = 8.52 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.49 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 8.38 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (br s, 2H, Ar-H), 7.52 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.3 Hz, 3H, Ar-H), 7.47 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.3 Hz, 3H, Ar-H), 7.39 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.25 (br t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 1.74 (s, 6H,  $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ):  $\delta$  = 12.8 (br) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ):  $\delta$  = 139.4 (BC), 133.5 (Ar-CH), 133.2 (Ar- $\text{C}_q$ ), 130.3 (Ar- $\text{C}_q$ ), 129.3 (Ar-CH), 129.2 (Ar-CH), 128.2 (Ar- $\text{C}_q$ ), 127.2 (Ar-CH), 126.4 (Ar-CH), 126.3 (Ar-CH), 126.2 (Ar-CH), 123.1 (Ar-CH), 122.2 (Ar-CH), 19.6 ( $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

### Synthese von $\text{B}_2\text{Pyr}_2\text{Cl}_2(\text{SMe}_2)$ **111<sup>Pyr</sup>**



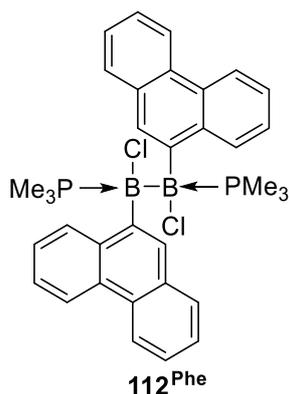
$\text{B}_2\text{Pyr}_2(\text{NMe}_2)_2$  (**102<sup>Pyr</sup>**) (2.50 g, 4.88 mmol) und  $\text{Cl}_3\text{B-SMe}_2$  (1.84 g, 10.3 mmol, 2.10 Äq.) wurden in Benzol (150 mL) suspendiert und die Reaktionsmischung für 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene, gelbliche Feststoff wurde mit Benzol (3 x 10 mL) und Hexan (3 x 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.29 g (4.11 mmol, 84%) gelber Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ):  $\delta$  = 8.76 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 9.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.72 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.96 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.92 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.87 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 9.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.80 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 9.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.78 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz, 2H, Ar-H), 1.77 (s, 6H,  $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ): Aufgrund der geringen Löslichkeit von **111<sup>Pyr</sup>** sowie der Linienverbreiterung konnte keine  $^{11}\text{B-NMR}$ -Resonanz detektiert werden.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ):  $\delta$  = 136.5 (BC), 134.3 (Ar- $\text{C}_q$ ), 133.3 (Ar- $\text{C}_q$ ), 131.0 (Ar-CH), 128.7 (Ar-CH), 128.2 (Ar- $\text{C}_q$ ), 127.9 (Ar-CH), 127.6 (Ar-CH), 127.4 (Ar-CH), 125.8 (Ar-CH), 125.7 (Ar- $\text{C}_q$ ), 125.6 (Ar-CH), 125.6 (Ar-CH), 124.7 (Ar- $\text{C}_q$ ), 124.4 (Ar-CH) 19.3 ( $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**Synthese von  $B_2Phe_2Cl_2(PMe_3)_2$  112<sup>Phe</sup>**

Zu einer Suspension aus  $B_2Phe_2Cl_2(SMe_2)$  (**111<sup>Phe</sup>**) (1.33 g, 2.61 mmol) in 30 mL Benzol wurde  $PMe_3$  (660  $\mu$ L, 495 mg, 6.51 mmol, 2.50 Äq.) tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene, farblose Rückstand wurde mit Benzol (2 x 10 mL) und Hexan (3 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.30 g (2.17 mmol, 83%) farbloser Feststoff.

Farblose Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Verdampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten.

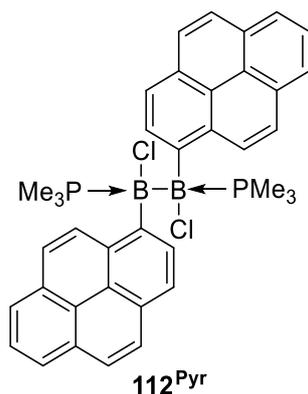
**$^1H$  NMR** (500.1 MHz,  $C_2D_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 8.41 (d,  $^3J_{HP}$  = 4.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.30 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.84 (d,  $^3J_{HH}$  = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 8.2 Hz,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 8.2 Hz,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.3 Hz, 2H, Ar-H), 6.99 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 8.2 Hz,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.3 Hz, 2H, Ar-H), 6.89 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 8.2 Hz,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.3 Hz, 2H, Ar-H), 1.37 (d,  $^2J_{PH}$  = 11.0 Hz, 18H,  $P(CH_3)_3$ ) ppm.

**$^{11}B$  NMR** (160.5 MHz,  $C_2D_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 1.3 (br s) ppm.

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (125.8 MHz,  $C_2D_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 144.9 (BC), 134.6 (Ar- $C_q$ ), 133.4 (Ar-CH), 133.3 (Ar-CH), 132.7 (Ar- $C_q$ ), 129.6 (Ar- $C_q$ ), 129.4 (Ar- $C_q$ ), 128.6 (Ar-CH), 126.0 (Ar-CH), 125.3 (Ar-CH), 124.8 (Ar-CH), 123.6 (Ar-CH), 122.1 (Ar-CH), 121.4 (Ar-CH), 11.9 (d,  $^1J_{PC}$  = 38.5 Hz,  $P(CH_3)_3$ ) ppm.

**$^{31}P\{^1H\}$  NMR** (202.5 MHz,  $C_2D_2Cl_2$ ):  $\delta$  = -8.65 (br s) ppm.

**HRMS LIFDI** [ $m/z$ ] berechnet für  $[C_{34}H_{36}B_2Cl_2P_2] = [M]$ : 598.1850; gefunden: 598.1837.

**Synthese von  $B_2Pyr_2Cl_2(PMe_3)_2$  **112<sup>Pyr</sup>****

Zu einer Suspension aus  $B_2Pyr_2Cl_2(SMe_2)$  (**111<sup>Pyr</sup>**) (1.50 g, 2.69 mmol) in 30 mL Benzol wurde  $PMe_3$  (685  $\mu$ L, 512 mg, 6.73 mmol, 2.50 Äq.) tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene, gelbe Rückstand wurde mit Benzol (2 x 10 mL) und Hexan (3 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.49 g (2.30 mmol, 86%) gelber Feststoff.

Gelbe Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Diffundieren von Hexan in eine gesättigte THF-Lösung erhalten.

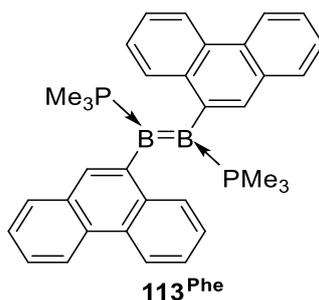
**<sup>1</sup>H NMR** (500.1 MHz,  $C_6D_5Br$ ):  $\delta$  = 9.24 (dd,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz,  $^3J_{HP} = 3.0$  Hz, 2H, Ar-H), 8.70 (d,  $^3J_{HH} = 9.1$  Hz, 2H, Ar-H), 8.07 (dd,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.4$  Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (d,  $^3J_{HH} = 5.9$  Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (d,  $^3J_{HH} = 5.9$  Hz, 2H, Ar-H), 7.58 (d,  $^3J_{HH} = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (d,  $^3J_{HH} = 9.1$  Hz, 2H, Ar-H), 7.46-7.44 (m, 4H, Ar-H), 7.33 (dd,  $^3J_{HH} = 8.8$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.4$  Hz, 2H, Ar-H), 1.09 (d,  $^2J_{PH} = 10.9$  Hz, 18H,  $P(CH_3)_3$ ) ppm.

**<sup>11</sup>B NMR** (500.1 MHz,  $C_6D_5Br$ ): Aufgrund der geringen Löslichkeit von **112<sup>Pyr</sup>** sowie der Linienverbreiterung konnte keine <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz detektiert werden.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.8 MHz,  $C_6D_5Br$ ):  $\delta$  = 144.4 (BC), 132.7 (Ar-CH), 132.6 (Ar-C<sub>q</sub>), 132.6 (Ar-C<sub>q</sub>), 131.7 (Ar-CH), 128.2 (Ar-C<sub>q</sub>), 127.1 (Ar-CH), 125.7 (Ar-CH), 124.62 (Ar-C<sub>q</sub>), 124.55 (Ar-CH), 124.3 (Ar-C<sub>q</sub>), 124.1 (Ar-CH), 123.3 (Ar-CH), 123.2 (Ar-CH), 10.8 (d,  $^1J_{PC} = 37.6$  Hz,  $P(CH_3)_3$ ) ppm. Anmerkung: Eine der beiden BC-<sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen konnte aufgrund der geringen Löslichkeit von **112<sup>Pyr</sup>** und starken Signalverbreiterung durch die Kopplung mit den quadrupolaren Borkernen auch in 2D-NMR-Experimenten nicht detektiert werden.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (202.5 MHz,  $C_6D_5Br$ ):  $\delta$  = -7.34 (br s) ppm.

**HRMS LIFDI** [ $m/z$ ] berechnet für  $[C_{38}H_{36}B_2Cl_2P_2] = [M]$ : 646.1850; gefunden: 646.1835.

**Synthese von  $B_2Phe_2(PMe_3)_2$  113<sup>Phe</sup>**

Zu einer Suspension aus  $B_2Phe_2Cl_2(PMe_3)_2$  (**112<sup>Phe</sup>**) (50.0 mg, 83.5  $\mu$ mol) in einer Mischung aus Benzol (4 mL) und THF (1 mL) wurde  $KC_8$  (28.2 mg, 209  $\mu$ mol, 2.50  $\text{\AA}$ q.) zugegeben und die Reaktionsmischung für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck bei unter 0 °C entfernt. Der entstandene, rote Feststoff wurde mit kaltem Hexan (2 x 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 32.0 mg (60.6  $\mu$ mol, 72%) roter Feststoff.

Rote Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Verdampfen einer gesättigten Benzol/THF-Lösung erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR** (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ): Die aufgenommenen <sup>1</sup>H NMR-Daten zeigen das Vorhandensein zweier Rotationsisomere in einem Verhältnis von ca. 55:45.

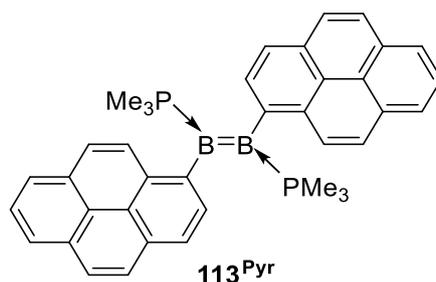
**Rotamer 1** (55%):  $\delta$  = 9.54 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.75 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.2 Hz, 4H, Ar-H), 8.33 (t,  $^3J_{HH}$  =  $^3J_{HP}$  = 2.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.98 (dm,  $^3J_{HH}$  = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.72 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 6.8, 8.1 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.58 (dt,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (dt,  $^3J_{HH}$  = 7.4 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.46 (m, 2H, Ar-H), 0.58 (vt,  $N$  = 10.1 Hz, 18H,  $P(CH_3)_3$ ) ppm. **Rotamer 2** (45%):  $\delta$  = 9.58 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.70 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.2 Hz, 4H, Ar-H), 8.29 (t,  $^3J_{HH}$  =  $^3J_{HP}$  = 2.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.97 (dm,  $^3J_{HH}$  = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.70 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 6.8, 8.1 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.58 (dt,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (dt,  $^3J_{HH}$  = 7.4 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.46 (dm,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz, 2H, Ar-H), 0.57 (vt,  $N$  = 10.1 Hz, 18H,  $P(CH_3)_3$ ) ppm.

**<sup>11</sup>B NMR** (160.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 21.2 (br s) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.8 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 141.5 (BC), 139.2 (Ar-C<sub>q</sub>), 133.9 (Ar-CH), 133.4 (Ar-CH), 133.2 (Ar-C<sub>q</sub>), 130.7 (Ar-C<sub>q</sub>), 130.2 (Ar-C<sub>q</sub>), 128.1 (Ar-CH), 126.6 (Ar-CH), 125.6 (Ar-CH), 125.3 (Ar-CH), 124.9 (Ar-CH), 123.2 (2C, Ar-CH), 14.0 (vt,  $N$  = 37.2 Hz,  $P(CH_3)_3$ ) ppm.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (202.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = -21.6 (s) ppm.

**HRMS LIFDI** [ $m/z$ ] berechnet für  $[C_{34}H_{36}B_2P_2]$  = [M]: 528.2473; gefunden: 528.2453.

**Synthese von  $B_2Pyr_2(PMe_3)_2$  113<sup>Pyr</sup>**

Zu einer Suspension aus  $B_2Pyr_2Cl_2(PMe_3)_2$  (**112<sup>Pyr</sup>**) (50.0 mg, 77.3  $\mu\text{mol}$ ) in einer Mischung aus Benzol (5 mL) und THF (2 mL) wurde  $KC_8$  (26.1 mg, 19.3  $\mu\text{mol}$ , 2.50 Äq.) zugegeben und die Reaktionsmischung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck bei unter 0 °C entfernt. Der entstandene, blaue Feststoff wurde mit kaltem Hexan (2 x 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aufgrund der hohen Instabilität der Verbindung konnte diese nicht analysenrein isoliert werden.

Rohausbeute: 23.6 mg (41.0  $\mu\text{mol}$ , 53%) blauer Feststoff.

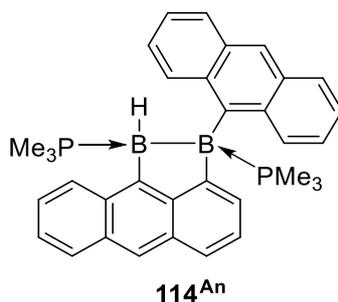
$^{11}\text{B}$  NMR (128.4 MHz,  $C_6H_6$  / thf):  $\delta = 21.1$  (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162.1 MHz,  $C_6H_6$  / thf):  $\delta = -21.8$  (s) ppm.

HRMS LIFDI [ $m/z$ ] berechnet für  $[C_{35}H_{27}B_2P] = [M-PMe_3]$ : 500.2031; gefunden: 500.2013.

### 5.4.2 Intramolekulare Hydroarylierungsreaktionen

#### Synthese von $\mu$ -(1,10-An)B<sub>2</sub>AnH(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 114<sup>An</sup>



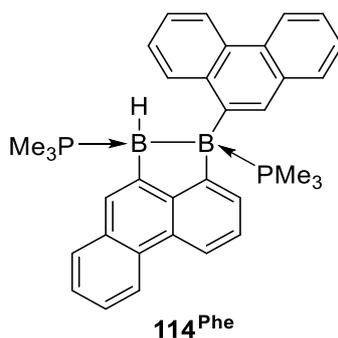
In einem J.-Young NMR-Rohr wurde B<sub>2</sub>An<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**48**) (20.0 mg, 37.9 μmol) in 0.6 mL Toluol suspendiert und für 10 d bei 125 °C erhitzt. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene, gelbliche Feststoff wurde mit einer Mischung aus Benzol und Hexan im Verhältnis 1:1 (3 x 0.3 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 8.0 mg (15.2 μmol, 40%) gelber Feststoff.

<sup>11</sup>B NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -13.3 (br s, BAnth), -21.7 (br s, BH) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -6.5 (br), -11.4 (br) ppm.

HRMS LIFDI [*m/z*] berechnet für [C<sub>31</sub>H<sub>27</sub>B<sub>2</sub>P<sub>1</sub>] = [M-PMe<sub>3</sub>]: 452.2031; gefunden: 452.2017.

**Synthese von  $\mu$ -(1,10-Phe) $B_2PheH(PMe_3)_2$  **114<sup>Phe</sup>****


In einem J.-Young NMR-Rohr wurde  $B_2Phe_2(PMe_3)_2$  (**113<sup>Phe</sup>**) (20.0 mg, 37.9  $\mu$ mol) in 0.6 mL Toluol suspendiert und für 2 d bei 120 °C erhitzt. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene, farblose Feststoff wurde mit einer Mischung aus Benzol und Hexan im Verhältnis 1:1 (3 x 0.3 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 10 mg (18.9  $\mu$ mol, 50%) farbloser Feststoff.

Farblose Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Diffundieren einer Hexanlösung in eine gesättigte Benzollösung erhalten.

**$^1H\{^{11}B\}$  NMR** (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 9.16–9.14 (m, 1H, Ar-H), 9.08 (d,  $^3J_{HP}$  = 3.9 Hz, 1H, Ar-H), 8.81 (d,  $^3J_{HH}$  = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 8.75–8.73 (m, 1H, Ar-H), 8.65 (d,  $^3J_{HH}$  = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 8.65 (d,  $^3J_{HH}$  = 7.6 Hz, 1H, Ar-H), 8.37 (dd,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz,  $^3J_{HP}$  = 4.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.99 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.97 (d,  $^3J_{HH}$  = 7.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.94 (d,  $^3J_{HH}$  = 7.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.85 (t,  $^3J_{HH}$  = 7.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.59–7.43 (m, 6H, Ar-H), 2.85 (t, 1H, BH,  $J_{HP}$  = 17.0 Hz), 0.34 (d,  $^2J_{PH}$  = 9.9 Hz, 9H,  $P(CH_3)_3$ ), 0.24 (d,  $^2J_{PH}$  = 10.1 Hz, 9H,  $P(CH_3)_3$ ) ppm.

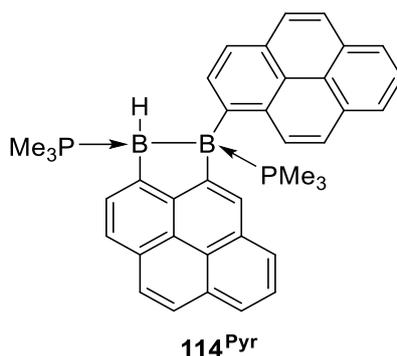
**$^{11}B$  NMR** (160.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = -13.4 (br s, BPhen), -22.2 (br s, BH) ppm.

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (125.8 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 160.2 (BC), 157.6 (BC), 151.2 (BC), 138.5 (d,  $J_{PC}$  = 2.8 Hz, Ar- $C_q$ ), 134.7 (d,  $^3J_{PC}$  = 5.8 Hz, Ar- $C_q$ ), 133.7 (d,  $J_{PC}$  = 1.0 Hz, Ar-CH), 132.3 (d,  $^3J_{PC}$  = 7.2 Hz, Ar-CH), 132.0 (d,  $^3J_{PC}$  = 10.9 Hz, Ar-CH), 131.1 (d,  $J_{PC}$  = 2.3 Hz, Ar- $C_q$ ), 130.6 (dd,  $J_{PC}$  = 3.6 Hz, 1.1 Hz, Ar- $C_q$ ), 129.7 (d,  $J_{PC}$  = 2.4 Hz, Ar- $C_q$ ), 129.3 (Ar- $C_q$ ), 128.6 (Ar- $C_q$ ), 128.3 (Ar-CH), 127.9 (Ar-CH), 127.5 (Ar- $C_q$ ), 126.8 (d,  $J_{PC}$  = 1.0 Hz, Ar-CH), 126.5 (d,  $J_{PC}$  = 5.3 Hz, Ar-CH), 126.1 (d,  $J_{PC}$  = 2.0 Hz, Ar-CH), 125.8 (Ar-CH), 125.2 (d,  $J_{PC}$  = 1.4 Hz, Ar-CH), 124.4 (Ar-CH), 124.3 (d,  $J_{PC}$  = 2.6 Hz, Ar-CH), 123.3 (Ar-CH), 123.2 (Ar-CH), 122.7 (2C, Ar-CH), 119.6 (d,  $^3J_{PC}$  = 5.7 Hz, Ar-CH), 11.2 (d,  $^1J_{PC}$  = 31.8 Hz,  $P(CH_3)_3$ ), 10.3 (d,  $^1J_{PC}$  = 34.2 Hz,  $P(CH_3)_3$ ) ppm.

**$^{31}P\{^1H\}$  NMR** (202.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = -4.91 (d,  $^3J_{PP}$  = 84.5 Hz), -9.09 (d,  $^3J_{PP}$  = 84.5 Hz) ppm.

**HRMS LIFDI** [ $m/z$ ] berechnet für  $[C_{31}H_{27}B_2P_1] = [M-PMe_3]$ : 452.2031; gefunden: 452.2017.

### Synthese von $\mu$ -(1,10-Pyr) $B_2PyrH(PMe_3)_2$ **114<sup>Pyr</sup>**



In einem J.-Young NMR-Rohr wurde  $B_2Pyr_2(PMe_3)_2$  (**113<sup>Pyr</sup>**) (20.0 mg, 34.7  $\mu$ mol) in 0.6 mL Toluol suspendiert und für 2 d bei 120 °C erhitzt. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene, gelbe Feststoff wurde mit einer Mischung aus Benzol und Hexan im Verhältnis 1:1 (3 x 0.3 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 11.0 mg (19.1  $\mu$ mol, 55%) gelber Feststoff.

**<sup>1</sup>H NMR** (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 9.71 (dd,  $^3J_{HH}$  = 7.7 Hz,  $^4J_{HH}$  = 2.5 Hz, 1H, Ar-H), 9.35 (d,  $^3J_{HH}$  = 9.3 Hz, 1H, Ar-H), 8.86 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 8.32–8.28 (m, 3H, Ar-H), 8.23 (d,  $^3J_{HH}$  = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 8.09 (d,  $^3J_{HH}$  = 7.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.05–7.98 (m, 4H, Ar-H), 7.88 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.84 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.2 Hz, 1H, Ar-H), 3.60–2.70 (br s, 1H, BH), 0.35 (d,  $^2J_{PH}$  = 9.8 Hz, 9H,  $P(CH_3)_3$ ), 0.17 (d,  $^2J_{PH}$  = 10.1 Hz, 9H,  $P(CH_3)_3$ ) ppm

**<sup>11</sup>B NMR** (160.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = -12.9 (br s, BPyr), -20.5 (br s, BH) ppm.

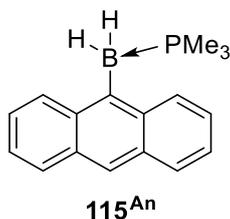
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.8 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 156.6 (BC), 151.9 (BC), 149.5 (BC), 135.4 (Ar-C<sub>q</sub>), 134.2 (Ar-C<sub>q</sub>), 133.6 (Ar-CH), 133.3 (Ar-CH), 132.6 (Ar-C<sub>q</sub>), 132.4 (Ar-C<sub>q</sub>), 132.2 (Ar-C<sub>q</sub>), 131.1 (Ar-CH), 130.5 (Ar-CH), 129.4–129.3 (Ar-C<sub>q</sub>), 129.0 (Ar-C<sub>q</sub>), 128.6 (Ar-CH), 127.9 (Ar-CH), 126.7 (Ar-C<sub>q</sub>), 126.4 (Ar-C<sub>q</sub>), 126.0 (Ar-CH), 125.9 (Ar-CH), 125.7 (Ar-CH), 125.2 (Ar-CH), 124.3 (2C, Ar-CH), 124.1 (Ar-CH), 124.0 (2C, Ar-CH), 123.2 (Ar-CH), 122.3 (Ar-CH), 10.8 (d,  $^1J_{PC}$  = 32.5 Hz,  $P(CH_3)_3$ ), 10.3 (d,  $^1J_{PC}$  = 33.9 Hz,  $P(CH_3)_3$ ) ppm. (Aufgrund der geringen Löslichkeit von **114<sup>Pyr</sup>** sowie der Linienverbreiterung konnten keine  $J_{CP}$ -Kopplungskonstanten bestimmt werden.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (202.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = -5.05 (d,  $^3J_{PP}$  = 84.0 Hz), -8.43 (d,  $^3J_{PP}$  = 84.0 Hz) ppm.

**HRMS LIFDI** [ $m/z$ ] berechnet für  $[C_{35}H_{27}B_2P_1]$  =  $[M-PMe_3]$ : 500.2031; gefunden: 500.2014.

### 5.4.3 Hydrierungsreaktionen

#### Synthese von $\text{BH}_2\text{An}(\text{PMe}_3)$ **115<sup>An</sup>**



In einem J.-Young NMR-Rohr wurde  $\text{B}_2\text{An}_2(\text{PMe}_3)_2$  (**48**) (25.0 mg, 47.3  $\mu\text{mol}$ ) in 0.6 mL Toluol suspendiert und mittels flüssigen Stickstoffs eingefroren. Anschließend wurde die Argonatmosphäre mit 1 bar  $\text{H}_2$  ausgetauscht und die Reaktionsmischung für 5 d bei 125 °C geheizt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit einer Mischung aus Benzol und Hexan im Verhältnis 1:3 (3 x 0.3 ml) und im Vakuum getrocknet.

Gelbe Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Verdampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten.

Ausbeute: 13.1 mg (49.2  $\mu\text{mol}$ , 52%) gelber Feststoff.

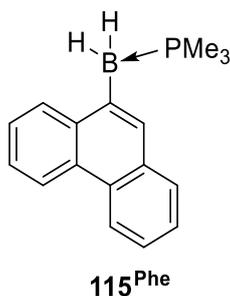
**$^1\text{H}$  NMR** (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 9.10 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.29 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 4.1 Hz, 1H, Ar-H), 8.00 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.46–7.39 (m, 4H, Ar-H), 3.59–2.90 (br m, 2H, Ar-BH<sub>2</sub>), 0.41 (d,  $^2J_{\text{PH}}$  = 10.4 Hz, 9H, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**$^{11}\text{B}$  NMR** (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -28.8 (d,  $^1J_{\text{PB}}$  = 50.1 Hz) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 137.2 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 7.3 Hz, Ar-C<sub>q</sub>), 132.6 (d,  $^4J_{\text{PC}}$  = 4.8 Hz, Ar-C<sub>q</sub>), 131.3 (d,  $^5J_{\text{PC}}$  = 3.1 Hz, Ar-CH), 129.6 (d,  $^6J_{\text{PC}}$  = 1.8 Hz, Ar-CH), 125.5 (d,  $^4J_{\text{PC}}$  = 6.5 Hz, Ar-CH), 124.5 (d,  $^5J_{\text{PC}}$  = 1.9 Hz, Ar-CH), 123.5 (d,  $^5J_{\text{PC}}$  = 2.6 Hz, Ar-CH), 10.9 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 35.3 Hz, PCH<sub>3</sub>) ppm. *Anmerkung: Die beiden BC- $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen konnten aufgrund der starken Signalverbreiterung durch die Kopplung mit den quadrupolaren Borkernen nicht detektiert werden.*

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR** (202.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -6.1 (br m) ppm.

**HRMS LIFDI** [ $m/z$ ] berechnet für  $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{B}_1\text{P}_1]$  = [M]: 266.1390; gefunden: 266.1382.

**Synthese von BH<sub>2</sub>Phe(PMe<sub>3</sub>) 115<sup>Phe</sup>**

In einem J.-Young NMR-Rohr wurde B<sub>2</sub>Phe<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**113<sup>Phe</sup>**) (20.0 mg, 37.9 μmol) in 0.6 mL Toluol suspendiert und mittels flüssigen Stickstoffs eingefroren. Anschließend wurde die Argonatmosphäre mit 1 bar H<sub>2</sub> ausgetauscht und die Reaktionsmischung für 5 d bei 125 °C geheizt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit einer Mischung aus Benzol und Hexan im Verhältnis 1:3 (3 x 0.3 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 11.5 mg (43.2 μmol, 57%) farbloser Feststoff.

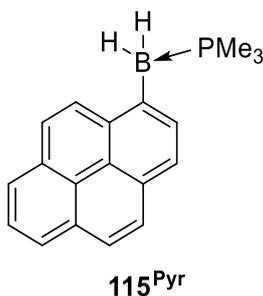
**<sup>1</sup>H NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 8.76 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 8.72 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 8.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 8.17 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 4.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.61–7.53 (m, 2H, Ar-H), 7.49–7.44 (m, 2H, Ar-H), 2.85 d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 17.6 Hz, 2H, Ar-BH<sub>2</sub>), 0.47 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 10.4 Hz, 9H, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -24.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>PB</sub> = 50.0 Hz) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 144.0 (BC), 138.1 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 3.9 Hz, Ar-C<sub>q</sub>), 135.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 10.5 Hz, Ar-CH), 133.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4.3 Hz, Ar-C<sub>q</sub>), 130.9 (d, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 2.4 Hz, Ar-C<sub>q</sub>), 130.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 3.1 Hz, Ar-C<sub>q</sub>), 130.5 (d, <sup>6</sup>J<sub>PC</sub> = 1.3 Hz, Ar-CH), 128.1 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.3 Hz, Ar-CH), 126.4 (d, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 1.8 Hz, Ar-CH), 125.7 (d, <sup>7</sup>J<sub>PC</sub> = 0.6 Hz, Ar-CH), 125.6 (d, <sup>6</sup>J<sub>PC</sub> = 0.7 Hz, Ar-CH), 125.3 (d, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 2.2 Hz, Ar-CH), 123.3 (d, <sup>6</sup>J<sub>PC</sub> = 0.7 Hz, Ar-CH), 122.9 (d, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 2.1 Hz, Ar-CH), 10.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 36.0 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (202.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -8.1 (br, m) ppm.

**HRMS LIFDI** [*m/z*] berechnet für [C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>B<sub>1</sub>P<sub>1</sub>] = [M]: 266.1390; gefunden: 266.1380.

**Synthese von BH<sub>2</sub>Pyr(PMe<sub>3</sub>) 115<sup>Pyr</sup>**

In einem J.-Young NMR-Rohr wurde B<sub>2</sub>Pyr<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**113<sup>Pyr</sup>**) (20.0 mg, 34.7 μmol) in 0.6 mL Toluol suspendiert und mittels flüssigen Stickstoffs eingefroren. Anschließend wurde die Argonatmosphäre mit 1 bar H<sub>2</sub> ausgetauscht und die Reaktionsmischung für 5 d bei 125 °C geheizt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit einer Mischung aus Benzol und Hexan im Verhältnis 1:3 (3 x 0.3 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 9.3 mg (31.9 μmol, 46%) gelber Feststoff.

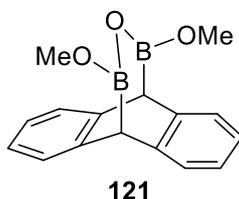
<sup>11</sup>B NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -24.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>PB</sub> = 52 Hz) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -7.4 (br m) ppm.

HRMS LIFDI [*m/z*] berechnet für [C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>B<sub>1</sub>P<sub>1</sub>] = [M]: 290.1390; gefunden: 290.1376.

#### 5.4.4 Synthese von Dihydroanthracendiyl-verbrückten Diborverbindungen

##### Synthese von 121



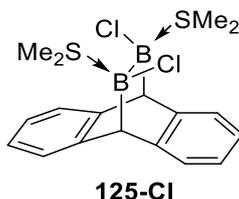
Zu einer Suspension aus **119** (500 mg, 1.74 mmol) in 40 mL Diethylether bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurde Methanol (1.76 mL, 1.39 g, 43.4 mmol, 25.0 Äq.) und HCl (3.7 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ , 1.92 mL, 44.4 mmol, 4.1 Äq.) unter stetigem Rühren langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 h gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt und der farblose Rückstand mit Benzol (3 x 15 mL) extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit Hexan (3 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 303 mg (1.09  $\mu\text{mol}$ , 63%) farbloser Feststoff.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.22$  (m, 4H, Ar-H), 7.01 (m, 4H, Ar-H), 4.00 (s, 2H, CH), 3.12 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B}$  NMR (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 29.2$  (s) ppm.

##### Synthese von 125-Cl



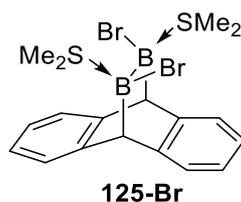
Zu einer Lösung aus **119** (290 mg, 1.01 mmol) in 20 mL Benzol wurde eine Lösung von  $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$  (379 mg, 2.11 mmol, 2.1 Äq.) in 15 mL Benzol zugegeben und für 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 20 mL Hexan zugegeben und die Lösung über Nacht stehen gelassen. Der entstandene, farblose Rückstand wurde gefrittet, mit Hexan (3 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 330 mg (836  $\mu\text{mol}$ , 83%) farbloser Feststoff.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.11\text{--}7.02$  (m, 8H, Ar-H), 3.57 (s, 2H, CH), 2.26 (s, 12H,  $\text{SCH}_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.0$  (br s) ppm.

### Synthese von 125-Br



Zu einer Lösung aus **119** (520 mg, 1.81 mmol) in 25 mL Benzol wurde eine Lösung von  $\text{BBr}_3 \cdot \text{SMe}_2$  (1.18 g, 3.79 mmol, 2.1 Äq.) in 30 mL Benzol zugegeben und für 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der resultierende, farblose Feststoff wurde mit Benzol (3 x 5 mL) und Hexan (3 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 831 mg (1.72 mmol, 95%) farbloser Feststoff.

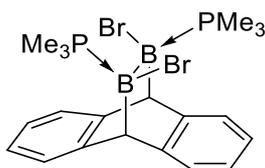
Farblose Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Verdampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.25\text{--}7.23$  (m, 2H, Ar-H), 7.10–7.01 (m, 6H, Ar-H), 3.75 (s, 2H, BCH), 2.36–2.33 (m, 12H,  $\text{SCH}_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.6$  (br s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 143.4$  (Ar- $\text{C}_q$ ), 142.1 (Ar- $\text{C}_q$ ), 126.0 (Ar-CH), 125.0 (Ar-CH), 124.6 (Ar-CH), 122.9 (Ar-CH), 49.2 (BCH), 23.5 ( $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.5 ( $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**HRMS LIFDI** [ $m/z$ ] berechnet für  $[\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{Br}_2\text{S}]$ : =  $[\text{M}-\text{SMe}_2]$ : 421.9526; gefunden: 421.9510.

**Synthese von 127a****127a**

Zu einer Suspension aus **125-Br** (200 mg, 413  $\mu\text{mol}$ ) in 20 mL Benzol wurde eine Lösung von  $\text{PMe}_3$  (0.75 M, 1.16 mL, 867  $\mu\text{mol}$ , 2.1 Äq.) in Benzol zugegeben und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt. Der resultierende, farblose Feststoff wurde mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 200 mg (390  $\mu\text{mol}$ , 94%) farbloser Feststoff.

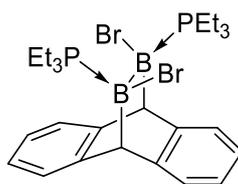
Farblose Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer mit Hexan beschichteten, gesättigten Benzollösung erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.51 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.11 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.8 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.8 Hz, 2H, Ar-*H*), 6.99–6.91 (m, 4H, Ar-*H*), 3.95 (vt,  $N$  = 9.0 Hz, 2H, BCH), 1.05–0.72 (br m, 18H,  $\text{PCH}_3$ ) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = –5.8 (br s) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 146.3 (Ar- $\text{C}_q$ ), 144.0 (Ar- $\text{C}_q$ ), 126.0 (Ar-CH), 124.5 (Ar-CH), 123.7 (Ar-CH), 123.5 (Ar-CH), 49.1 (BCH), 9.31 ( $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (202.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = –8.9 (br s) ppm.

Synthese von **127b****127b**

Zu einer Suspension aus **125-Br** (200 mg, 413  $\mu\text{mol}$ ) in 20 mL Benzol wurde  $\text{PEt}_3$  (128  $\mu\text{L}$ , 102 mg, 867  $\mu\text{mol}$ , 2.1 Äq.) zugegeben und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt. Der resultierende, farblose Feststoff wurde mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 229 mg (383  $\mu\text{mol}$ , 93%) farbloser Feststoff.

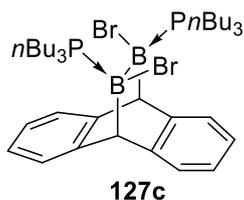
Farblose Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Verdampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.54 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2H, Ar-H), 7.14 (m, 2H, Ar-H), 7.06 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 2H, Ar-H), 4.19 (vt,  $N = 8.3$  Hz, 2H, BCH), 1.89 (br s, 6H,  $\text{PCH}_2$ ), 1.46 (br s, 6H,  $\text{PCH}_2$ ), 0.83 (br s, 18H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -4.1 (br s) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 146.8 (Ar- $\text{C}_q$ ), 144.4 (Ar- $\text{C}_q$ ), 126.3 (Ar-CH), 124.2 (Ar-CH), 123.8 (Ar-CH), 123.5 (Ar-CH), 49.7 (BCH), 13.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 35.7$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 8.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6.4$  Hz,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (202.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 4.1 (br s) ppm.

**Synthese von 127c**

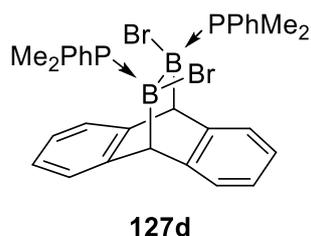
Zu einer Suspension aus **125-Br** (200 mg, 413  $\mu\text{mol}$ ) in 20 mL Benzol wurde  $\text{PnBu}_3$  (215  $\mu\text{L}$ , 176 mg, 867  $\mu\text{mol}$ , 2.1 Äq.) zugegeben und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt. Der resultierende, farblose Feststoff wurde mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 290 mg (380  $\mu\text{mol}$ , 88%) farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.57 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.21 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.15 (m, 2H, Ar-*H*), 6.99 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz, 2H, Ar-*H*), 4.31 (vt,  $N$  = 8.2 Hz, 2H, BCH), 2.35–1.12 (br m, 36H,  $\text{CH}_2$ ), 0.85 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz, 18H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -4.0 (br s) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.6 (br s) ppm.

**Synthese von 127d**

Zu einer Suspension aus **125-Br** (150 mg, 311  $\mu\text{mol}$ ) in 20 mL Benzol wurde  $\text{PPhMe}_2$  (92  $\mu\text{L}$ , 90 mg, 653  $\mu\text{mol}$ , 2.1 Äq.) langsam zugetropft und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt. Der resultierende, farblose Feststoff wurde mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Farblose Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Verdampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten.

Ausbeute: 181 mg (284  $\mu\text{mol}$ , 91%) farbloser Feststoff.

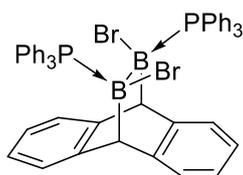
**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.74$  (br s, 4H, Ar-H), 7.38 (br s, 2H, Ar-H), 7.24–7.17 (m, 2H, Ar-H), 7.14–7.03 (m, 8H, Ar-H), 6.99 (m, 2H, Ar-H), 4.00 (vt,  $N = 9.2$  Hz, 2H, BCH), 1.51–0.93 (br m, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.2$  (br s) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 146.8$  (Ar- $\text{C}_q$ ), 144.2 (Ar- $\text{C}_q$ ), 132.5 (Ph-CH), 130.1 (Ph-CH), 127.6 ( $\text{C}_{\text{PhenylH}}$ ), 126.4 (Ar-CH), 124.4 (Ar-CH), 123.8 (Ar-CH), 123.5 (Ar-CH), 49.2 (BCH), 10.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 43.6$  Hz,  $\text{PCH}_3$ ), 8.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 37.4$  Hz,  $\text{PCH}_3$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (202.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -4.7$  (br s) ppm.

### Synthese von 127e



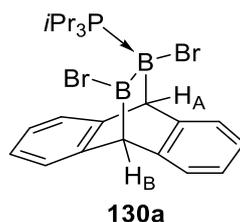
127e

**125-Br** (150 mg, 311  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{PPh}_3$  (171 mg, 653  $\mu\text{mol}$ , 2.1 Äq.) wurden in 15 mL Benzol suspendiert und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt. Der resultierende, farblose Feststoff wurde mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte jedoch nicht analysenrein isoliert werden.

Ausbeute: 181 mg (284  $\mu\text{mol}$ , 89%) farbloser Feststoff.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -3.4$  (br s) ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.6$  (br s) ppm.

**Synthese von 130a**

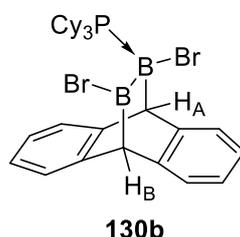
Zu einer Suspension aus **125-Br** (214 mg, 442  $\mu\text{mol}$ ) in 20 mL Toluol wurde eine Lösung von  $\text{P}i\text{Pr}_3$  (0.5 M, 1.86 mL, 928  $\mu\text{mol}$ , 2.1 Äq.) in Hexan zugegeben und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt. Der resultierende, farblose Feststoff wurde mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 182 mg (350  $\mu\text{mol}$ , 79%) farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.23 (m, 4H, Ar-H), 7.07 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 2H, Ar-H), 6.99 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 2H, Ar-H), 4.91 (d,  $^4J_{\text{HP}} = 2.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_B$ ), 4.32 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 5.6$  Hz, 1H,  $\text{CH}_A$ ), 2.09 (m, 3H, PCH), 0.86 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 83.0 (br s), -11.6 (s) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 15.8 (br s,  $B_q$ ) ppm.

**Synthese von 130b**

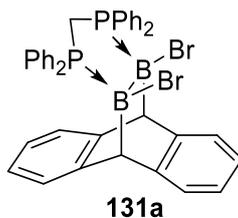
Zu einer Suspension aus **125-Br** (200 mg, 413  $\mu\text{mol}$ ) in 20 mL Benzol wurde  $\text{PCy}_3$  (242 mg, 867  $\mu\text{mol}$ , 2.1 Äq.) in 5 mL Benzol zugegeben und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt. Der resultierende, farblose Feststoff wurde mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte jedoch nicht analysenrein isoliert werden.

Rohausbeute: 192 mg (300  $\mu\text{mol}$ , 73%) farbloser Feststoff.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 81.7$  (br),  $-12.4$  (s,  $B_q$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.3$  ppm.

### Synthese von 131a



Zu einer Suspension aus **125-Br** (150 mg, 310  $\mu\text{mol}$ ) in 20 mL Toluol wurde dppm (119 mg, 310  $\mu\text{mol}$ , 1.0  $\text{\AA}$ q.) zugegeben und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und 10 mL Pentan zugegeben. Der entstandene Feststoff wurde gefrittet, mit kaltem Hexan (3 x 5 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

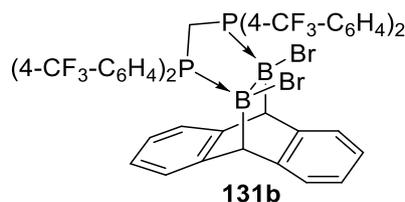
Ausbeute: 189 mg (254  $\mu\text{mol}$ , 82%) farbloser Feststoff.

Farblose Kristalle geeignet zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch langsame Gasphasendiffusion von Hexan in eine gesättigte Toluol-Lösung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.81\text{--}7.76$  (m, 4H, Ar-H),  $7.71\text{--}7.63$  (m, 6H, Ar-H),  $7.49\text{--}7.44$  (m, 4H, Ar-H),  $7.17\text{--}7.11$  (m, 4H, Ar-H),  $7.02\text{--}7.00$  (m, 2H, Ar-H),  $6.96\text{--}6.91$  (m, 4H, Ar-H),  $6.54\text{--}6.52$  (m, 2H, Ar-H),  $5.60\text{--}5.58$  (m, 2H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ),  $3.99\text{--}3.97$  (m, 2H,  $\text{BCH}$ ) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -6.4$  (s) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.3$  ppm.

**Synthese von 131b**

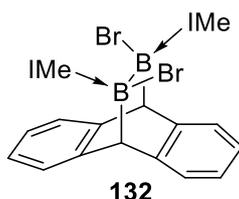
Zu einer Suspension aus **125-Br** (100 mg, 206  $\mu\text{mol}$ ) in 15 mL Toluol wurde  $\text{damp}$  (135 mg, 206  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) zugegeben und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt. Der resultierende, beige Feststoff wurde mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 85 mg (126  $\mu\text{mol}$ , 61%) beiger Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.72$  (m, 2H, Ar-*H*), 7.54 (m, 4H, Ar-*H*), 7.34 (m, 2H, Ar-*H*), 7.28 (m, 4H, Ar-*H*), 7.22 (m, 4H, Ar-*H*), 7.02 (m, 4H, Ar-*H*), 6.60 (m, 4H, Ar-*H*), 6.43–6.41 (m, 2H, Ar-*H*), 5.62 (m, 2H, Ar-*H*), 4.25 (m, 2H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.6$  (s) ppm.

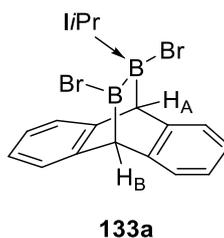
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.1$  ppm.

**Synthese von 132**

Zu einer Suspension aus **125-Br** (100 mg, 207  $\mu\text{mol}$ ) in 15 mL Toluol wurde IMe (43 mg, 434  $\mu\text{mol}$ , 2.1 Äq.) in 5 mL kaltem Toluol zugegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt. Der resultierende, gelbe Feststoff wurde mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte jedoch nicht analysenrein isoliert werden.

Rohausbeute: 95 mg (172  $\mu\text{mol}$ , 83%) gelber Feststoff.

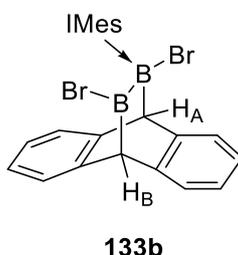
$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -7.9$  (s) ppm.

**Synthese von 133a**

Zu einer Suspension aus **125-Br** (100 mg, 207  $\mu\text{mol}$ ) in 15 mL Toluol wurde *i*Pr (34 mg, 217  $\mu\text{mol}$ , 1.05 Äq.) in 5 mL kaltem Toluol zugegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt. Der resultierende, gelbe Feststoff wurde mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte jedoch nicht analysenrein isoliert werden.

Rohausbeute: 77 mg (151  $\mu\text{mol}$ , 73%) gelber Feststoff.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -7.1$  (s,  $\text{B}_q$ ) ppm. *Anmerkung: Aufgrund der geringen Löslichkeit von 133a sowie der Linienverbreiterung konnte die  $^{11}\text{B-NMR-Resonanz}$  des tertiären Borkerns nicht detektiert werden.*

**Synthese von 133b**

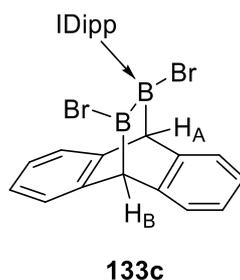
Zu einer Suspension aus **125-Br** (100 mg, 207  $\mu\text{mol}$ ) in 15 mL Toluol wurde IMes (66 mg, 217  $\mu\text{mol}$ , 1.05 Äq.) in 5 mL kaltem Toluol zugegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt. Der resultierende, gelbe Feststoff wurde mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 121 mg (182  $\mu\text{mol}$ , 88%) gelber Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.21$  (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 2H, Ar-*H*), 7.14 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 2H, Ar-*H*), 7.01 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 2H, Ar-*H*), 6.96 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 2H, Ar-*H*), 6.75 (d,  $^5J_{\text{HH}} = 0.5$  Hz, 2H, Mes-*H*), 5.63 (s, 2H, NCH), 4.61 (s, 1H, BCH<sub>B</sub>), 3.99 (s, 1H, BCH<sub>A</sub>), 2.12 (s, 6H, *para*-Mes-CH<sub>3</sub>), 1.89 (s, 12H, *ortho*-Mes-CH<sub>3</sub>) ppm.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -11.1$  (s,  $\text{B}_q$ ) ppm. *Anmerkung: Aufgrund der geringen Löslichkeit von **133b** sowie der Linienverbreiterung konnte die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz des tertiären Borkerns nicht detektiert werden.*

### Synthese von **133c**



Zu einer Suspension aus **125-Br** (100 mg, 207  $\mu\text{mol}$ ) in 15 mL Toluol wurde IDipp (84 mg, 217  $\mu\text{mol}$ , 1.05 Äq.) in 5 mL kaltem Toluol zugegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt. Der resultierende, gelbe Feststoff wurde mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte jedoch nicht analysenrein isoliert werden.

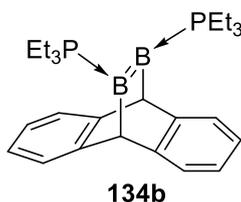
Rohausbeute: 122 mg (163  $\mu\text{mol}$ , 79%) gelber Feststoff.

*Aufgrund der äußerst geringen Löslichkeit von **133c** in allen gängigen, deuterierten Lösungsmitteln war es nicht möglich, aussagekräftige NMR-spektroskopische Daten zu erhalten.*

### 5.4.5 Reduktionen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe an Reduktionsversuchen der in Kapitel 2.2.3 dargestellten Dihydroanthracendiyl-verbrückten Diboran-Addukte durchgeführt. Bei all diesen Versuchen wurden jeweils 40 mg des zu reduzierenden Lewis-Basen-stabilisierten Diborans verwendet. Die dabei verwendeten Reduktionsmittel ( $\text{KC}_8$ , Li, NaNaph), die Lösungsmittel, die Stöchiometrie sowie die Reaktionsbedingungen können im Hauptteil in Kapitel 2.2.3 der Tabelle 4 und Tabelle 5 entnommen werden. Mit Ausnahme der Reduktion von Verbindung **127b** war es nicht möglich, eine Diboren-Spezies analysenrein darzustellen. Im Folgenden wird daher nur die Umsetzung von **127b** mit Lithium beschrieben.

#### Synthese von 134b



Zu einer Suspension von **127b** (40.0 mg, 67.1  $\mu\text{mol}$ ) in 6 mL THF wurde elementares Lithium (2 mg, 4.0  $\text{\AA}q.$ ) gegeben und das Reaktionsgemisch für 4 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und alle flüchtigen Komponenten unter Vakuum entfernt. Der verbleibende, rote Feststoff wurde mit kaltem Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 21 mg (48.3  $\mu\text{mol}$ , 72%) roter Feststoff.

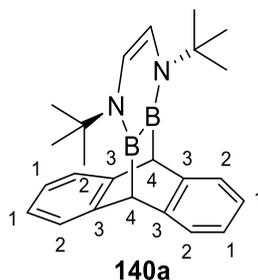
**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.22 (m, 4H, Ar-H), 7.02 (m, 4H, Ar-H), 4.44 (dd,  $^3J_{\text{HP}}$  = 13.3 Hz,  $^4J_{\text{HP}}$  = 5.1 Hz, 2H, BCH), 1.29 (m, 12H,  $\text{PCH}_2$ ), 0.70 (dt  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz,  $^3N_{\text{HP}}$  = 15.5 Hz, 18H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 31.2 (br s) ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 11.4 (br s) ppm.

### 5.4.6 Reaktivität gegenüber Germylenen

#### Synthese von 140a



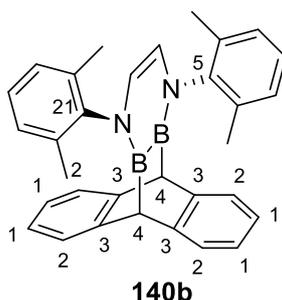
Zu einer Suspension aus **125-Br** (20.0 mg, 41  $\mu$ mol) in 2 mL Benzol wurde eine Lösung aus Germylen **139a** (10.0 mg, 41  $\mu$ mol, 1.0 Äq.) in 2 mL Benzol zugegeben und für 4 d bei 80 °C geheizt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der verbleibende Rückstand mit Hexan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit kaltem Pentan (2 x 0.2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 12 mg (33.5  $\mu$ mol, 81%) beiger Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.32–7.29 (m, 4H, Ar-*H*), 7.11–7.09 (m, 4H, Ar-*H*), 5.71 (s, 2H, NCH) 4.74 (s, 2H, BCH), 1.27 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 46.7 (br s) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 143.8 (Ar- $\text{C}_q$ ), 125.5 (Ar-CH), 125.4 (Ar-CH), 114.0 (NCH), 57.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 50.2 (BCH), 31.5 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

Synthese von **140b**

Zu einer Suspension aus **125-Br** (20.0 mg, 41  $\mu\text{mol}$ ) in 2 mL Benzol wurde eine Lösung aus Germylen **139b** (14 mg, 41  $\mu\text{mol}$ , 1.0  $\text{\AA}$ q.) in 2 mL Benzol zugegeben und für 4 d bei 80 °C geheizt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der verbleibende Rückstand mit Hexan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit kaltem Pentan (2 x 0.2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 16 mg (34.3  $\mu\text{mol}$ , 83%) beiger Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.10–7.03 (m, 10H, Ar-H), 7.02–6.97 (m, 4H, Ar-H), 5.26 (s, 2H, NCH), 3.94 (s, 2H, BCH), 1.94 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 46.4 (br s) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 145.3 (N-Xyl- $\text{C}_q$ ), 143.4 (Ar- $\text{C}_q$ ), 134.3 (Xyl- $\text{C}_q$ ), 128.6 (Xyl-CH), 127.1 (Xyl-CH), 125.6 (Ar-CH), 125.4 (Ar-CH), 118.5 (NCH), 47.1 (BCH), 18.4 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.



## 6 Anhang

### 6.1 Anhang zur Einkristallröntgenstrukturanalyse

Tabelle 6: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **103<sup>Phe</sup>**, **103<sup>Pyr</sup>** und **109<sup>Phe</sup>**.

Verbindung	<b>103<sup>Phe</sup></b>	<b>103<sup>Pyr</sup></b>	<b>109<sup>Phe</sup></b>
CCDC-Nummer	2169207	2169212	–
Empirische Formel	C <sub>35</sub> H <sub>33</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>33</sub> B <sub>2</sub> BrNP
Molekulargewicht [g/mol]	503.25	512.24	576.10
Temperatur [K]	170(2)	101(2)	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Abmessung in der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	9.694(4)	13.398(4)	8.5770(4)
<i>b</i> [Å]	12.008(5)	18.112(6)	16.0201(8)
<i>c</i> [Å]	12.976(5)	23.412(10)	42.194(2)
$\alpha$ [°]	74.380(18)	90	90
$\beta$ [°]	80.89(2)	104.273(13)	91.848(2)
$\gamma$ [°]	71.04(2)	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1371.6(10)	5506(3)	5794.6(5)
Z	2	8	8
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.219	1.236	1.321
Absorptions- koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.069	0.070	1.497
F(000)	534	2160	2384
Beugungsbereich	1.635 – 26.020°	1.930 – 26.373°	2.313 – 26.021°
Gesammelte Reflexe	23775	160721	105182
Unabhängige Reflexe	5402	11260	11470
Minimale/maximale Transmission	0.4242/0.7454	0.6925/0.7455	0.6138/0.7454
Verfeinerungs- methode	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten/Parameter/ Einschränkungen	5402 / 356 / 0	11260 / 729 / 0	11470 / 696 / 6
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.022	1.031	1.045
Finale R-Werte [ $ I > 2\sigma(I) $ ]	R <sub>1</sub> = 0.0525, wR <sup>2</sup> = 0.1158	R <sub>1</sub> = 0.0468, wR <sup>2</sup> = 0.1242	R <sub>1</sub> = 0.0715, wR <sup>2</sup> = 0.1860
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0883, wR <sup>2</sup> = 0.1308	R <sub>1</sub> = 0.0551, wR <sup>2</sup> = 0.1312	R <sub>1</sub> = 0.1016, wR <sup>2</sup> = 0.2064
Max./Min. Restelektronendichte [e/Å]	0.235 / –0.233	0.509 / –0.218	0.994 / –0.839

Tabelle 7: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **112<sup>Phe</sup>**, **112<sup>Pyr</sup>** und **113<sup>Phe</sup>**.

Verbindung	<b>112<sup>Phe</sup></b>	<b>112<sup>Pyr</sup></b>	<b>113<sup>Phe</sup></b>
<b>CCDC-Nummer</b>	2169214	2169208	2169210
<b>Empirische Formel</b>	C <sub>40</sub> H <sub>42</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>42</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>54</sub> B <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
<b>Molekulargewicht [g/mol]</b>	677.19	725.23	762.51
<b>Temperatur [K]</b>	100.01(10)	100.01(14)	99.99(10)
<b>Strahlung <math>\lambda</math> [Å]</b>	Cu <sub>K<math>\alpha</math></sub> , 1.54184	Cu <sub>K<math>\alpha</math></sub> , 1.54184	Cu <sub>K<math>\alpha</math></sub> , 1.54184
<b>Kristallsystem</b>	triklin	monoklin	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	$\bar{P}1$	$P2_1/c$	$\bar{P}1$
<b>Abmessung in der Einheitszelle</b>			
<b>a [Å]</b>	14.5083(2)	13.0267(6)	9.1596(3)
<b>b [Å]</b>	18.2167(2)	12.5416(8)	9.7622(4)
<b>c [Å]</b>	22.3547(2)	22.8490(11)	13.7547(5)
<b><math>\alpha</math> [°]</b>	107.3450(10)	90	106.196(3)
<b><math>\beta</math> [°]</b>	101.5860(10)	91.544(5)	97.907(3)
<b><math>\gamma</math> [°]</b>	96.5610(10)	90	109.115(3)
<b>Volumen [Å<sup>3</sup>]</b>	5427.98(11)	3731.6(3)	1079.89(7)
<b>Z</b>	6	4	1
<b>Berechnete Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.243	1.291	1.173
<b>Absorptions- koeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	2.647	2.605	1.162
<b>F(000)</b>	2136	1520	406
<b>Beugungsbereich</b>	2.137 – 75.331°	3.394 – 76.920°	3.458 – 68.233°
<b>Gesammelte Reflexe</b>	109638	42084	7990
<b>Unabhängige Reflexe</b>	21635	7673	7990
<b>Minimale/maximale Transmission</b>	0.727/0.990	0.60452/1.00000	0.73846/1.00000
<b>Verfeinerungs- methode</b>	Full-matrix least- squares on $F^2$	Full-matrix least- squares on $F^2$	Full-matrix least- squares on $F^2$
<b>Daten/Parameter/ Einschränkungen</b>	21635 / 1261 / 0	7673 / 457 / 0	7990 / 464 / 817
<b>GOF von <math>F^2</math></b>	1.053	1.069	1.057
<b>Finale R-Werte [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0313, wR <sub>2</sub> = 0.0818	R <sub>1</sub> = 0.0684, wR <sub>2</sub> = 0.1826	R <sub>1</sub> = 0.0875, wR <sub>2</sub> = 0.2462
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R <sub>1</sub> = 0.0350, wR <sub>2</sub> = 0.0838	R <sub>1</sub> = 0.1124, wR <sub>2</sub> = 0.2094	R <sub>1</sub> = 0.0977, wR <sub>2</sub> = 0.2577
<b>Max./Min. Restelektronendichte [e/Å]</b>	0.413 / -0.423	0.687 / -0.450	0.535 / -0.360

Tabelle 8: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **114<sup>Phe</sup>**, **115<sup>An</sup>** und **116<sup>An</sup>**.

Verbindung	<b>114<sup>Phe</sup></b>	<b>115<sup>An</sup></b>	<b>116<sup>An</sup></b>
<b>CCDC-Nummer</b>	2169209	2169213	2169211
<b>Empirische Formel</b>	C <sub>46</sub> H <sub>48</sub> B <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> BP	C <sub>37</sub> H <sub>35</sub> B <sub>2</sub> P
<b>Molekulargewicht [g/mol]</b>	684.40	266.11	532.24
<b>Temperatur [K]</b>	101(2)	100(2)	100(2)
<b>Strahlung <math>\lambda</math> [Å]</b>	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073
<b>Kristallsystem</b>	triklin	monoklin	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<b>Abmessung in der Einheitszelle</b>			
<b><i>a</i> [Å]</b>	9.478(4)	25.718(9)	19.472(2)
<b><i>b</i> [Å]</b>	13.2148(14)	7.093(2)	16.526(2)
<b><i>c</i> [Å]</b>	16.397(7)	18.318(3)	9.3359(16)
<b><math>\alpha</math> [°]</b>	83.571(10)	90	90
<b><math>\beta</math> [°]</b>	79.41(4)	116.062(10)	102.454(6)
<b><math>\gamma</math> [°]</b>	71.546(5)	90	90
<b>Volumen [Å<sup>3</sup>]</b>	1911.8(12)	3001.7(15)	2933.6(7)
<b>Z</b>	2	8	4
<b>Berechnete Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.189	1.178	1.205
<b>Absorptions- koeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.146	0.166	0.119
<b>F(000)</b>	728	1136	1128
<b>Beugungsbereich</b>	1.265 – 26.769°	3.004 – 26.371°	2.142 – 26.013°
<b>Gesammelte Reflexe</b>	33407	42864	59255
<b>Unabhängige Reflexe</b>	8132	3061	5778
<b>Minimale/maximale Transmission</b>	0.6565/0.7454	0.7064/0.7453	0.7050/0.7454
<b>Verfeinerungs- methode</b>	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
<b>Daten/Parameter/ Einschränkungen</b>	8132 / 461 / 0	3061 / 175 / 0	5778 / 373 / 0
<b>GOF von <i>F</i><sup>2</sup></b>	1.025	1.071	1.339
<b>Finale R-Werte [<math>l &gt; 2\sigma(l)</math>]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0373, wR <sup>2</sup> = 0.0967	R <sub>1</sub> = 0.0407, wR <sup>2</sup> = 0.1112	R <sub>1</sub> = 0.0689, wR <sup>2</sup> = 0.1636
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R <sub>1</sub> = 0.0443, wR <sup>2</sup> = 0.1022	R <sub>1</sub> = 0.0439, wR <sup>2</sup> = 0.1141	R <sub>1</sub> = 0.0696, wR <sup>2</sup> = 0.1639
<b>Max./Min. Restelektronendichte [e/Å]</b>	0.433 / –0.290	0.369 / –0.260	0.345 / –0.335

Tabelle 9: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **121**, **127a** und **127b**.

Verbindung	121	127a	127b
CCDC-Nummer	–	–	–
Empirische Formel	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	277.91	511.80	595.96
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Abmessung in der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	16.357(4)	13.3931(3)	9.9627(3)
<i>b</i> [Å]	13.139(3)	14.8273(4)	16.4647(4)
<i>c</i> [Å]	14.515(7)	22.8183(5)	16.4373(5)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	112.12(2)	90	96.9710(10)
$\gamma$ [°]	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2889.8(18)	4531.34(19)	2676.33(13)
Z	8	8	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.278	1.500	1.479
Absorptions- koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.084	3.722	3.162
F(000)	1168	2064	1224
Beugungsbereich	1.344 – 27.167°	2.345 – 26.020°	2.059 – 26.371°
Gesammelte Reflexe	48125	24485	24773
Unabhängige Reflexe	6399	4438	5474
Minimale/maximale Transmission	0.6724/0.7455	0.4720/0.5633	0.2519/0.3509
Verfeinerungs- methode	Full-matrix least- squares on $F^2$	Full-matrix least- squares on $F^2$	Full-matrix least- squares on $F^2$
Daten/Parameter/ Einschränkungen	6399 / 427 / 0	4438 / 241 / 0	5474 / 295 / 0
GOF von $F^2$	1.021	1.095	1.035
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0389, wR <sup>2</sup> = 0.1006	R <sub>1</sub> = 0.0239, wR <sup>2</sup> = 0.0613	R <sub>1</sub> = 0.0223, wR <sup>2</sup> = 0.0566
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0480, wR <sup>2</sup> = 0.1068	R <sub>1</sub> = 0.0293, wR <sup>2</sup> = 0.0635	R <sub>1</sub> = 0.0272, wR <sup>2</sup> = 0.0587
Max./Min. Restelektronendichte [e/Å]	0.316 / –0.185	0.413 / –0.726	0.530 / –0.265

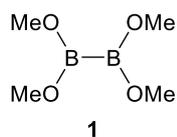
Tabelle 10: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **127d** und **131a**.

Verbindung	127d	131a
CCDC-Nummer	–	–
Empirische Formel	C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>34</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	635.93	828.95
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Abmessung in der Einheitszelle		
<i>a</i> [Å]	12.1272(4)	13.892(3)
<i>b</i> [Å]	22.7821(8)	15.069(4)
<i>c</i> [Å]	10.9201(4)	17.443(5)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	111.722(2)	90
$\gamma$ [°]	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2802.80(17)	3651.5(17)
Z	4	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.507	1.508
Absorptions- koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3.025	2.483
F(000)	1288	1672
Beugungsbereich	1.788 – 26.373°	1.994 – 26.016°
Gesammelte Reflexe	26327	47229
Unabhängige Reflexe	5741	7159
Minimale/maximale Transmission	0.3711/0.5256	0.4645/0.5952
Verfeinerungs- methode	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten/Parameter/ Einschränkungen	5741 / 329 / 0	7159 / 434 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.035	0.940
Finale R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0319, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0841	R <sub>1</sub> = 0.0167, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0415
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0413, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0896	R <sub>1</sub> = 0.0201, <i>w</i> R <sup>2</sup> = 0.0423
Max./Min. Restelektronendichte [e/Å]	0.711 / –0.794	0.379 / –0.359

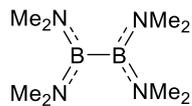
Tabelle 11: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **128a** und **128b**.

Verbindung	128a	128b
CCDC-Nummer	–	–
Empirische Formel	C <sub>52</sub> H <sub>74</sub> B <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> OP <sub>2</sub>	C <sub>64</sub> H <sub>50</sub> B <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> OP <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	980.16	1100.10
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ , 0.71073	MoK $\alpha$ , 0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	$\bar{P}1$
<b>Abmessung in der Einheitszelle</b>		
<i>a</i> [Å]	25.901(7)	15.504(5)
<i>b</i> [Å]	10.915(3)	16.843(7)
<i>c</i> [Å]	18.230(13)	17.050(5)
$\alpha$ [°]	90	104.832(10)
$\beta$ [°]	90	101.278(8)
$\gamma$ [°]	90	114.837(11)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5154(4)	3665(2)
Z	4	40
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.255	1.119
Absorptions- koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.664	1.189
F(000)	2043	1208
Beugungsbereich	2.234 – 26.761°	1.317 – 26.905°
Gesammelte Reflexe	24294	5951
Unabhängige Reflexe	8675	5645
Minimale/maximale Transmission	0.6624/0.7454	0.5887/0.7454
Verfeinerungs- methode	Full-matrix least- squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Parameter/ Einschränkungen	8675 / 594 / 208	5645 / 804 / 0
GOF von $F^2$	1.025	0.986
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0966,$ $wR_2 = 0.1887$	$R_1 = 0.0935,$ $wR_2 = 0.2473$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1877,$ $wR_2 = 0.2447$	$R_1 = 0.1471,$ $wR_2 = 0.2970$
Max./Min. Restelektronendichte [e/Å]	0.969 / –0.645	1.333 / –0.634

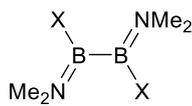
## 6.2 Übersicht nummerierter Verbindungen



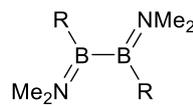
1



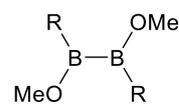
2



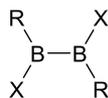
3a X = F  
3b X = Cl  
3c X = Br  
3d X = I



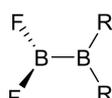
4a R = An  
4b R = Dur  
4c R = Mes  
4d R = Ph  
4e R = *t*Bu



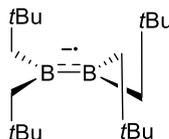
5a R = An  
5b R = Dur  
5c R = Mes  
5d R = *t*Bu



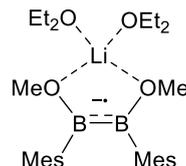
6a-Cl/Br R = An  
6b-Cl/Br/I R = Dur  
6c-Cl/Br/I R = Mes  
6d-Cl/Br R = *t*Bu



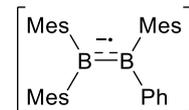
7a R = Dur  
7b R = Mes



8

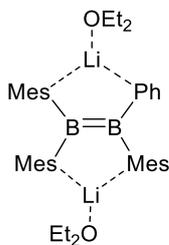


9

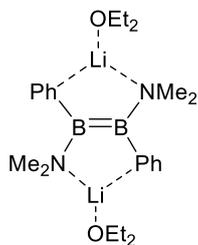


[K([18]Krone-6)(THF)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

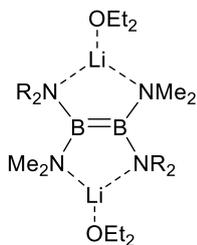
10



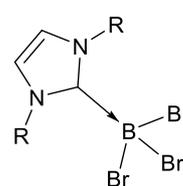
11



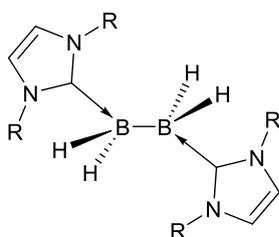
12



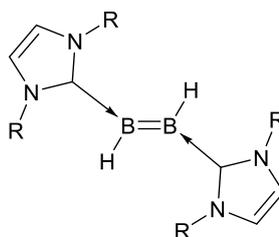
13a NR<sub>2</sub> = Pyrrolyl  
13b NR<sub>2</sub> = Indolyl  
13c NR<sub>2</sub> = Carbazolyl



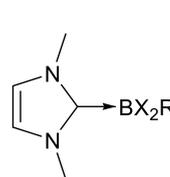
14a R = Dipp  
14b R = Mes



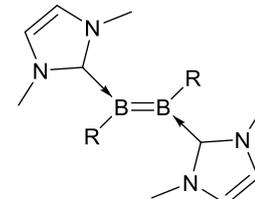
15a R = Dipp  
15b R = Mes



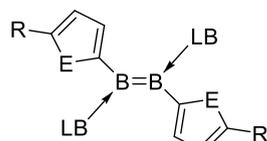
16a R = Dipp  
16b R = Mes



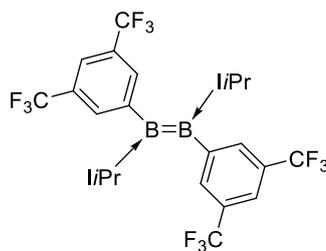
17a R = Dur  
17b R = Mes



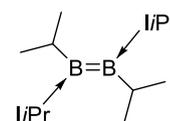
18a R = Dur  
18b R = Mes



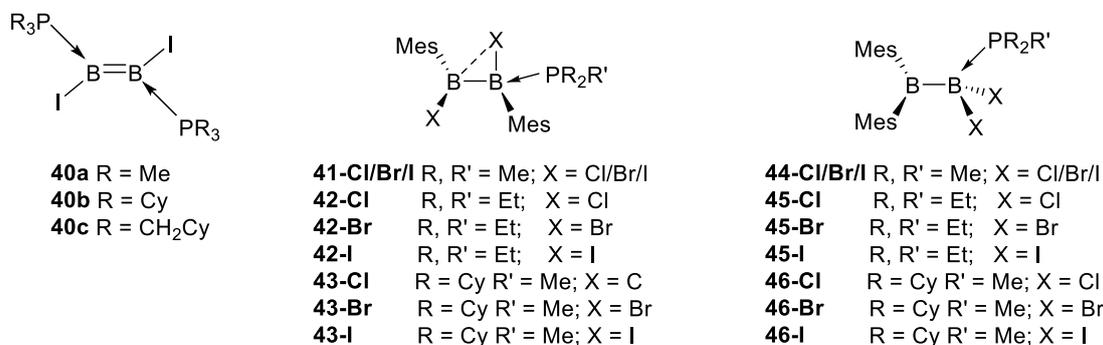
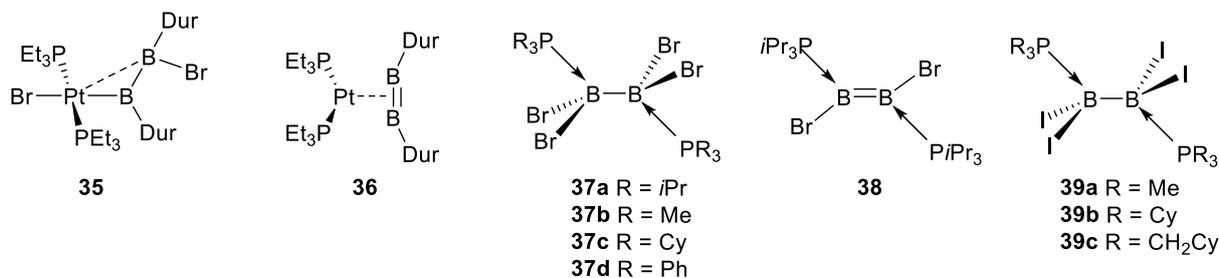
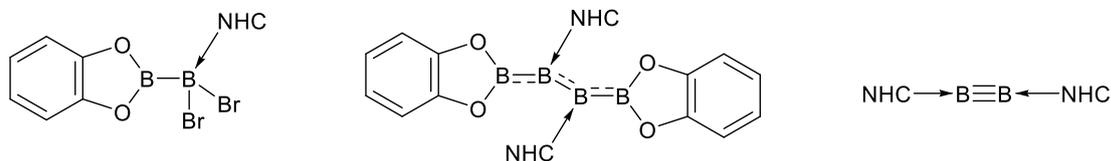
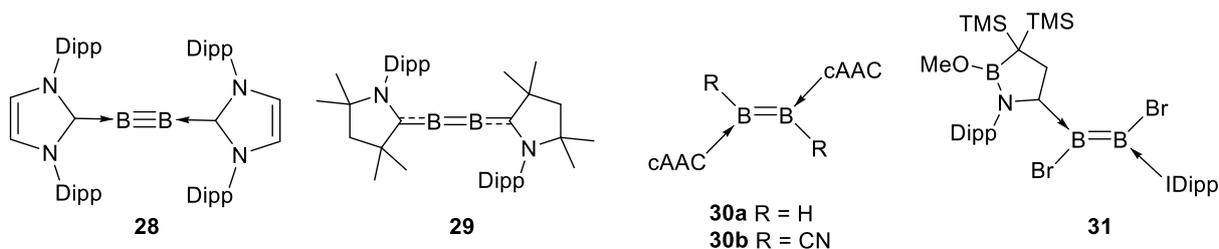
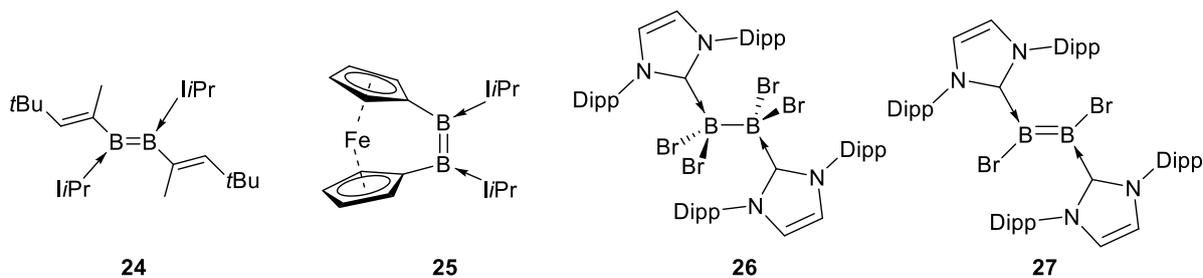
19 LB = IMe; E = O; R = CH<sub>3</sub>  
20a LB = IMe; E = S; R = H  
20b LB = IMe; E = S; R = TMS  
20c LB = IMe; E = S; R = *N*-carbazolyl  
20d LB = *i*Pr; E = S; R = H  
21a LB = *i*Pr; E = S; R = BMe<sub>2</sub>  
21b LB = *i*Pr; E = S; R = B(2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

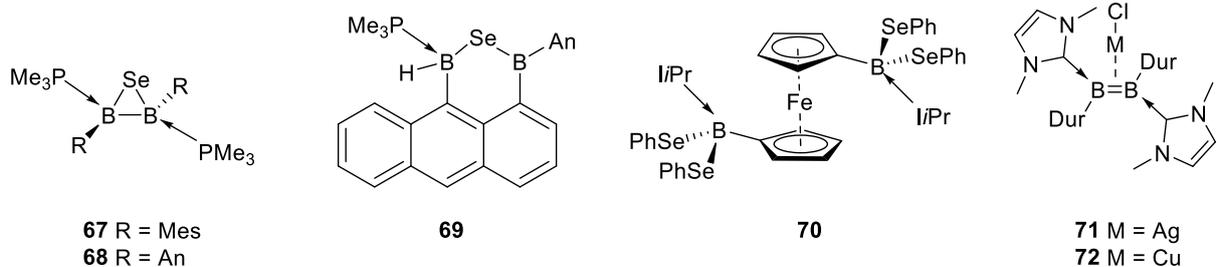
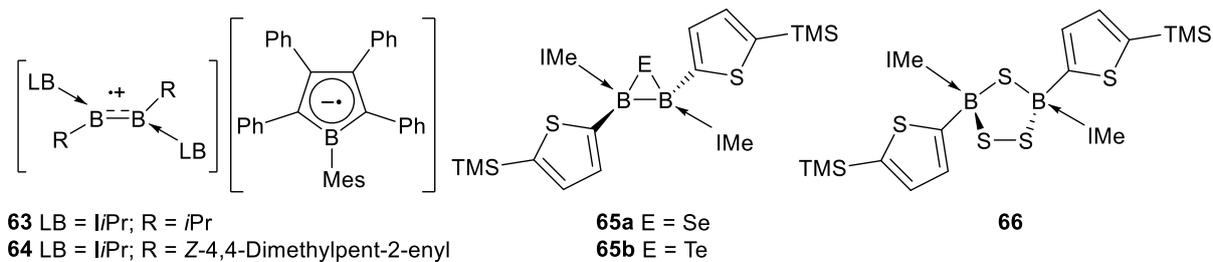
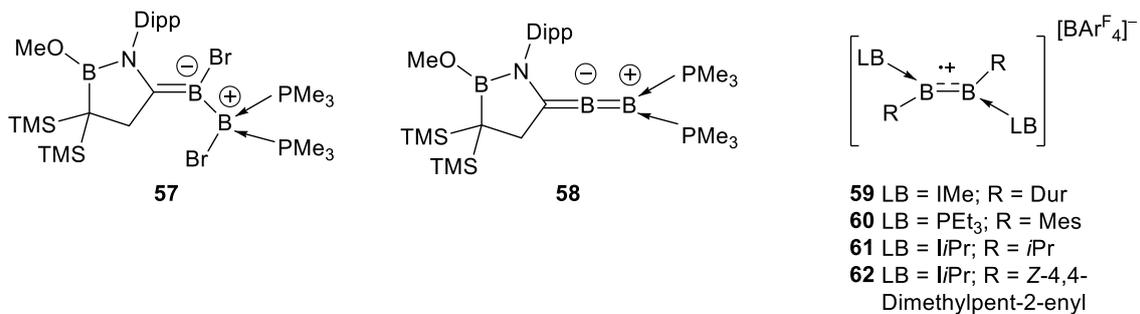
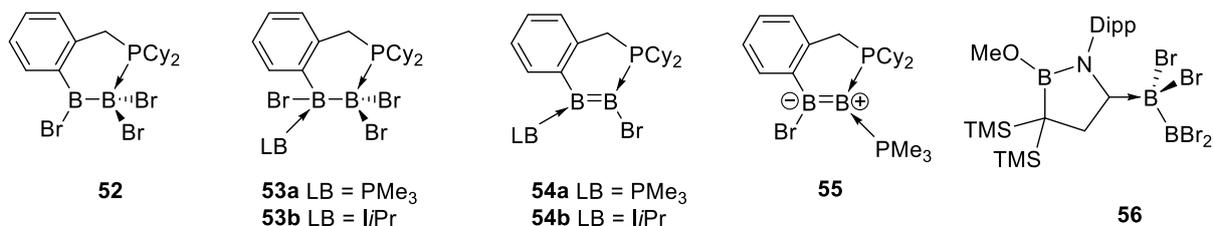
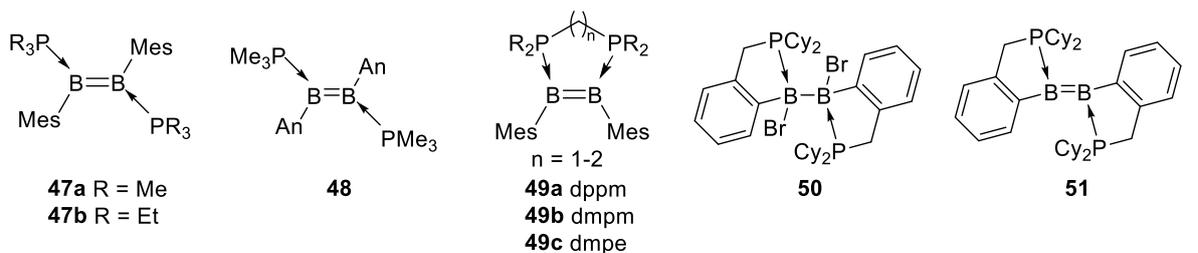


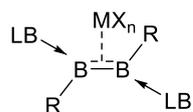
22



23







73 R = 2-Thienyl; LB = IMe;

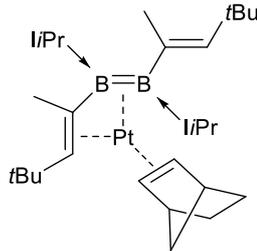
MX<sub>n</sub> = ZnCl<sub>2</sub>

74 R = Mes; LB = PMe<sub>3</sub>;

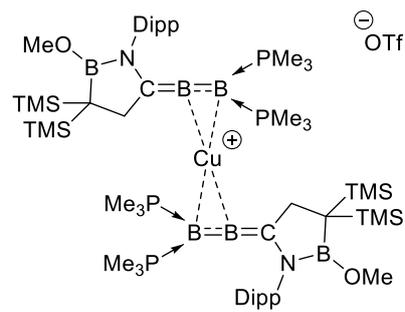
MX<sub>n</sub> = CuCl (a), ZnBr<sub>2</sub> (b)

75 R = An; LB = PMe<sub>3</sub>;

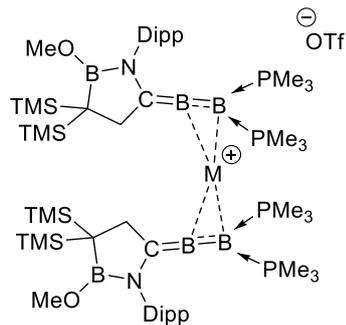
MX<sub>n</sub> = CuCl (a), ZnCl<sub>2</sub> (b), ZnBr<sub>2</sub> (c), CdCl<sub>2</sub> (d)



76

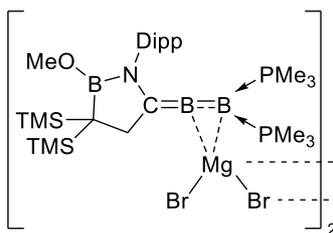


77

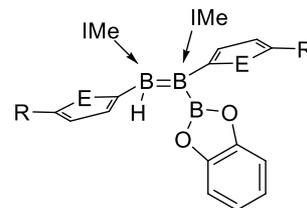


78a M = Ag

78b M = Au

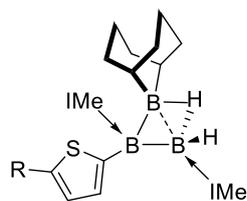


79

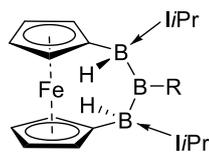


80a E = O; R = Me

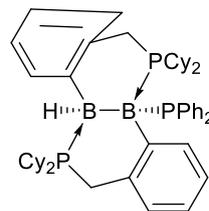
80b E = S; R = TMS



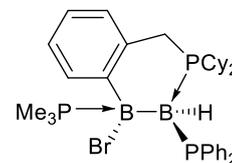
81a R = H  
81b R = TMS



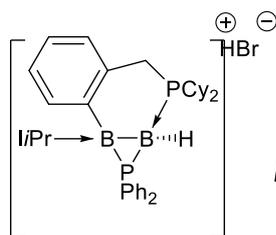
82a R = Mes  
82b R = Dur  
82c R = Pyr



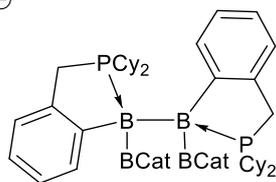
83



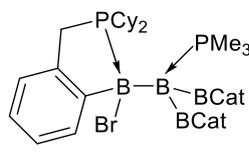
84



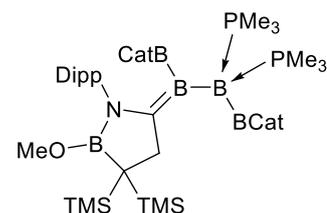
85



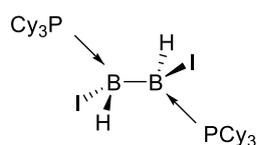
86



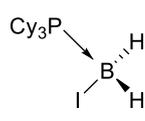
87



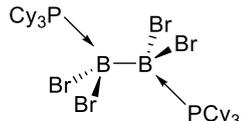
88



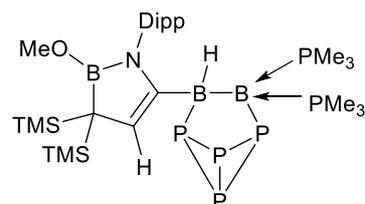
89



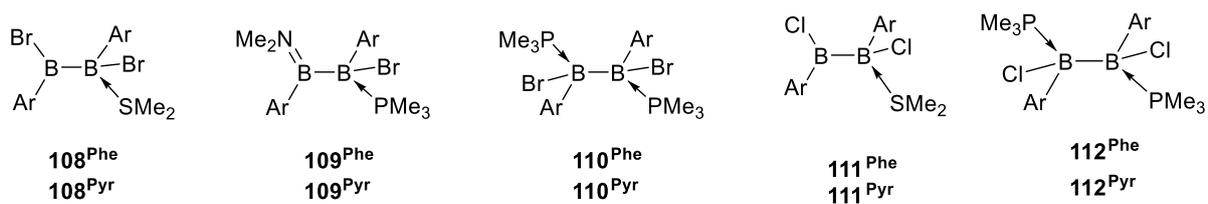
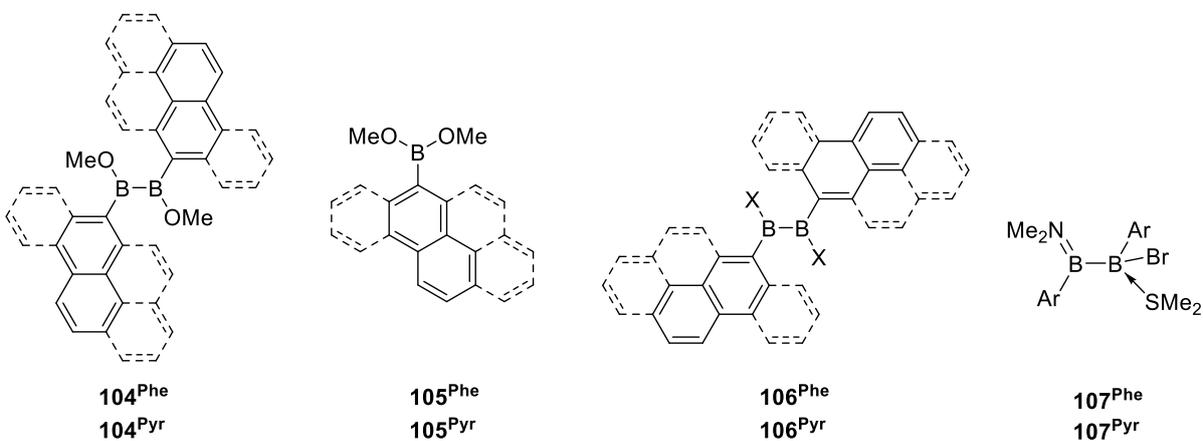
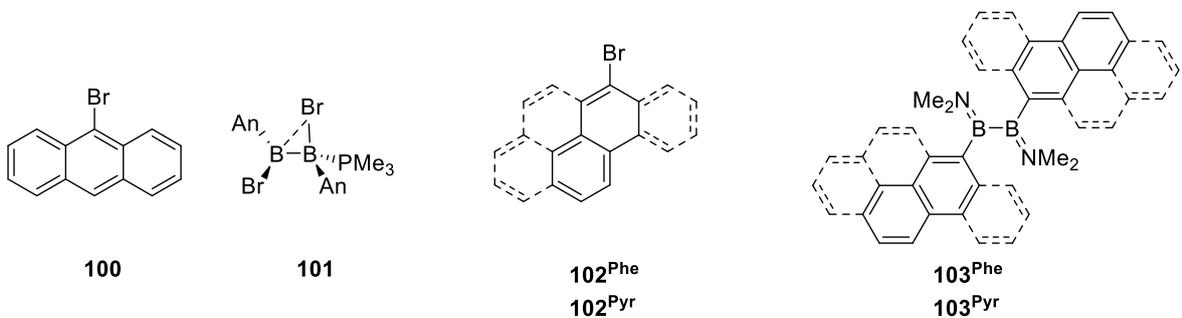
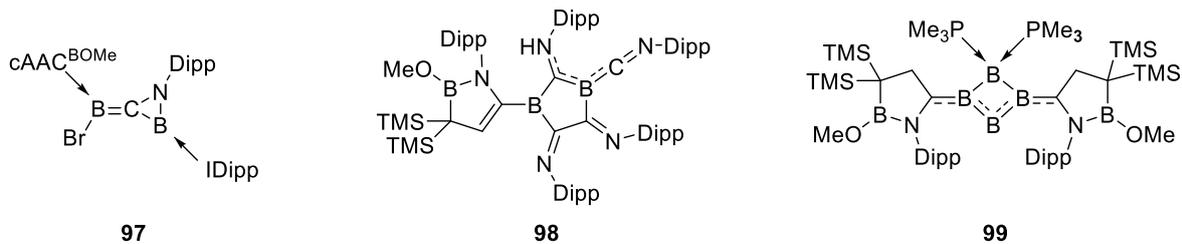
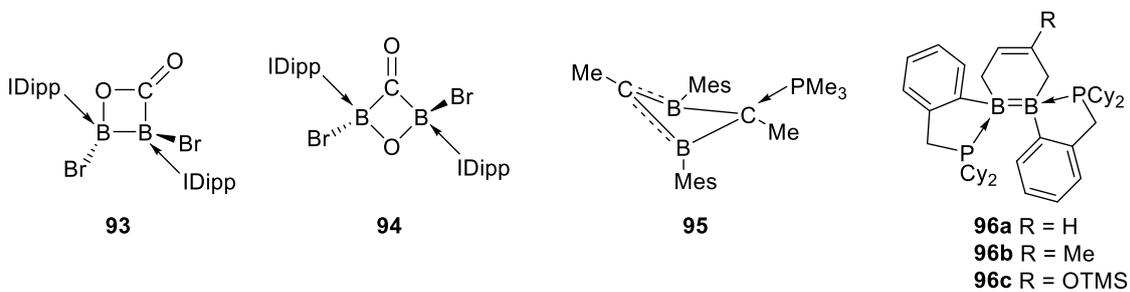
90

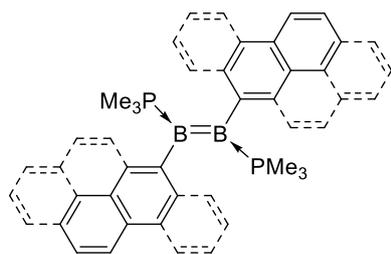


91

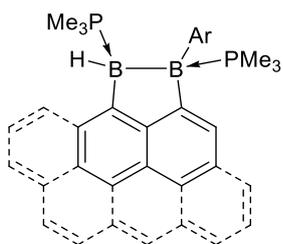


92

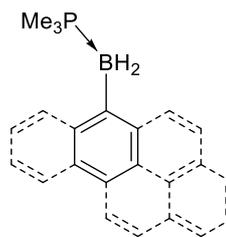




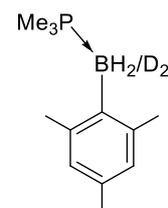
113<sup>Phe</sup>  
113<sup>Pyr</sup>



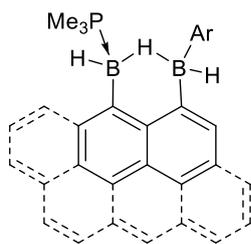
114<sup>An</sup>  
114<sup>Phe</sup>  
114<sup>Pyr</sup>



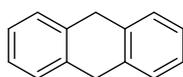
115<sup>An</sup>  
115<sup>Phe</sup>  
115<sup>Pyr</sup>



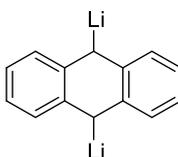
115-H  
115-D



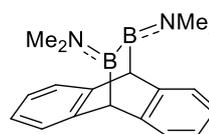
116<sup>An</sup>  
116<sup>Phe</sup>  
116<sup>Pyr</sup>



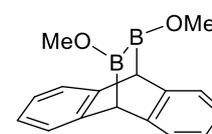
117



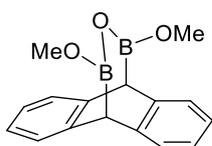
118



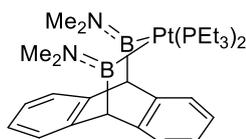
119



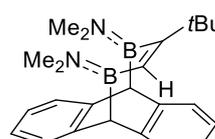
120



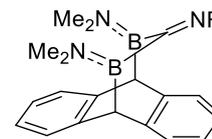
121



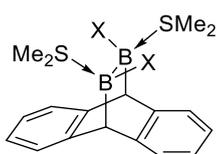
122



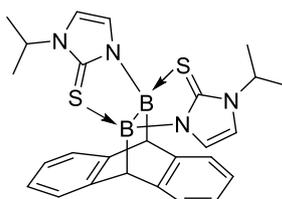
123



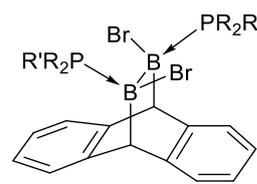
124a R = *i*Pr  
124b R = *t*Bu



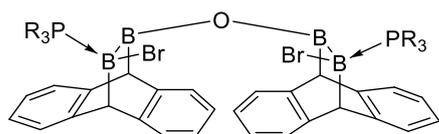
125-Cl X = Cl  
125-Br X = Br



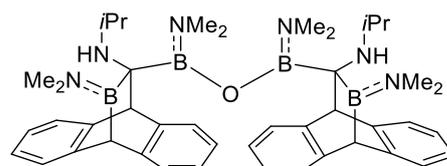
126



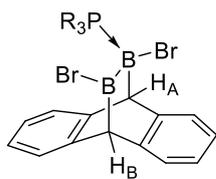
127a R = R' = Me  
127b R = R' = Et  
127c R = R' = *n*Bu  
127d R = Me; R' = Ph  
127e R = R' = Ph



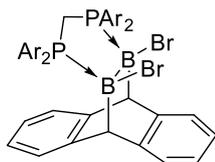
128a R = *n*Bu  
128b R = Ph



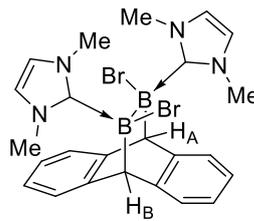
129



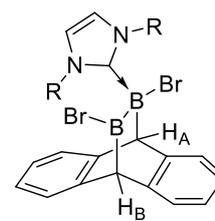
**130a** R = *i*Pr  
**130b** R = Cy



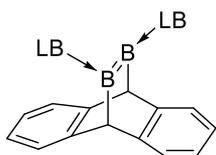
**131a** Ar = Ph  
**131b** Ar = 4-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>



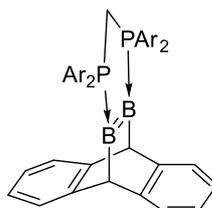
**132**



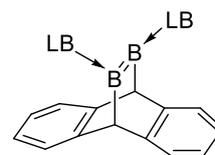
**133a** R = *i*Pr  
**133b** R = Mes  
**133c** R = Dipp



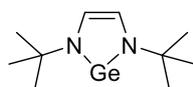
**134a** LB = PMe<sub>3</sub>  
**134b** LB = PEt<sub>3</sub>  
**134c** LB = *Pn*Bu<sub>3</sub>  
**134d** LB = PMe<sub>2</sub>Ph  
**134e** LB = PPh<sub>3</sub>  
**135** LB = IMe



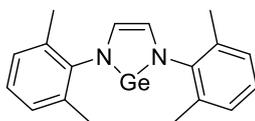
**136a** Ar = Ph  
**136b** Ar = *p*-Tolyl-CF<sub>3</sub>



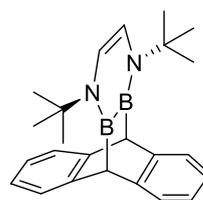
**137a** LB = P*i*Pr<sub>3</sub>  
**137b** LB = PCy<sub>3</sub>  
**138a** LB = *i*Pr  
**138b** LB = IMes  
**138c** LB = IDipp



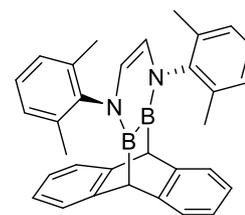
**139a**



**139b**



**140a**



**140b**



## 7 Literaturverzeichnis

- [1] N. Wiberg, A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102*, Berlin, **2007**.
- [2] H. Moissan, *J. Chem. Soc. Abstr.* **1895**, 6, 296–300.
- [3] E. Weintraub, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **1909**, 16, 165–184.
- [4] D. M. Schubert, in *Group 13 Chemistry III: Industrial Applications* (Eds.: H. W. Roesky, D. A. Atwood), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2003**, pp. 1-40.
- [5] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Elsevier, Oxford, U.K., **1997**.
- [6] E. K. J. Huheey, R. Keiter, *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität, Vol. 5*, **2014**.
- [7] C. Elschenbroich, *Organometallchemie, Vol. 6*, Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2008**.
- [8] W. N. Lipscomb, *Science* **1977**, 196, 1047-1055.
- [9] A. Stock, C. Massenez, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, 45, 3539-3568.
- [10] W. N. Lipscomb, *Chem. Phys.* **1954**, 22, 985-988.
- [11] K. Wade, *J. Chem. Soc.* **1971**, 792-793.
- [12] H. C. Brown, U. P. Dhokte, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2025-2032.
- [13] M.-A. Légaré, M.-A. Courtemanche, F.-G. Fontaine, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 11362-11365.
- [14] R. Declercq, G. Bouhadir, D. Bourissou, M.-A. Légaré, M.-A. Courtemanche, K. S. Nahi, N. Bouchard, F.-G. Fontaine, L. Maron, *ACS Catalysis* **2015**, 5, 2513-2520.
- [15] M. S. Hill, in *Metal-Metal Bonding* (Ed.: G. Parkin), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**, pp. 189-216.
- [16] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3574-3583.
- [17] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 96-115.
- [18] E. Osorio, J. K. Olson, W. Tiznado, A. I. Boldyrev, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 9677-9681.
- [19] D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 251-268.
- [20] B. Ruscic, M. Schwarz, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 4576-4581.
- [21] K. Hari Krishna Reddy, E. D. Jemmis, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 10633-10639.
- [22] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58, 643-657.
- [23] T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 3265-3266.
- [24] W. C. Schumb, E. L. Gamble, M. D. Banus, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 3225-3229.
- [25] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1629-1632.
- [26] E. Wiberg, W. Ruschmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1937**, 70, 1393-1402.
- [27] A. Wurtz, *Liebigs Ann. Chem.* **1855**, 96, 364-375.
- [28] B. Tollens, R. Fittig, *Liebigs Ann. Chem.* **1864**, 131, 303-323.
- [29] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6242-6245.
- [30] S. C. Malhotra, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 862-865.
- [31] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6245-6248.
- [32] A. Finch, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3573-3574.
- [33] H. Nöth, H. Pommerening, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 398-399.
- [34] W. Haubold, P. Jacob, *Z. anorg. allg. Chem.* **1983**, 507, 231-234.
- [35] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, A. Deißberger, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, C. Hörl, J. Mies, J. H. Muessig, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 8265-8267.
- [36] H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018, 2139-2154.

- [37] C. N. Welch, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 225-230.
- [38] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12613-12616.
- [39] H. Braunschweig, F. Guethlein, L. Mailänder, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14831-14835.
- [40] P. Nguyen, G. Lesley, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. L. Pickett, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4623-4624.
- [41] S. Shimada, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2168-2171.
- [42] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc.* **1979**, 866-867.
- [43] A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722-6737.
- [44] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437-3440.
- [45] X.-F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9047-9050.
- [46] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 401-410.
- [47] H. Schick, *Ludwig-Maximilians-Universität München* **1966**.
- [48] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2429-2434.
- [49] S. R. Wang, M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, H. Kelch, I. Krummenacher, J. D. Mattock, J. H. Müssig, T. Thiess, A. Vargas, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8009-8013.
- [50] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 56-57.
- [51] H. Hommer, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, H. Schwenk-Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 1519-1527.
- [52] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 115-121.
- [53] J. H. Muessig, D. Prieschl, A. Deißberger, R. D. Dewhurst, M. Dietz, J. O. C. Jiménez-Halla, A. Trumpp, S. R. Wang, C. Brunecker, A. Haefner, A. Gärtner, T. Thiess, J. Böhnke, K. Radacki, R. Bertermann, T. B. Marder, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13056-13063.
- [54] A. Moezzi, M. M. Olmstead, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* **1992**, *11*, 2383-2388.
- [55] R. Hunold, *Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades Philipps-Universität Marburg* **1988**.
- [56] A. Damme, *Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades Julius-Maximilians-Universität Würzburg*, **2013**.
- [57] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, New York, **2011**.
- [58] H. J. Arpe, K. Weissermel, *Industrial Organic Chemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2003**.
- [59] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 6th ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2020**.
- [60] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen - Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden*, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, **2004**.
- [61] M. Driess, H. Grützmaker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 828-856.
- [62] P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2939-2951.
- [63] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343-1344.
- [64] M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *J. Chem. Soc.* **1983**, 1010-1011.
- [65] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc.* **1984**, 480-482.
- [66] J. T. Snow, S. Murakami, S. Masamune, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4191-4194.
- [67] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1976**, 261-262.
- [68] K. W. Klinkhammer, T. F. Fässler, H. Grützmaker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 124-126.
- [69] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524-3525.

- [70] A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5930-5931.
- [71] M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1785-1787.
- [72] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*, 1755-1757.
- [73] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587-4589.
- [74] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5506-5507.
- [75] N. Tokitoh, Y. Arai, T. Sasamori, R. Okazaki, S. Nagase, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 433-434.
- [76] N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1997**, *277*, 78-80.
- [77] N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2842-2844.
- [78] R. J. Wright, A. D. Phillips, N. J. Hardman, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8538-8539.
- [79] R. J. Wright, A. D. Phillips, S. Hino, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4794-4799.
- [80] P. Bag, A. Porzelt, P. J. Altmann, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14384-14387.
- [81] C. Weetman, A. Porzelt, P. Bag, F. Hanusch, S. Inoue, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4817-4827.
- [82] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., **2013**.
- [83] B. M. Gimarc, *Molecular Structure and Bonding: The Qualitative Molecular Orbital Approach*, Academic Press, **1979**.
- [84] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 870-871.
- [85] W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235-2236.
- [86] W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368-375.
- [87] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715-2717.
- [88] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1082-1083.
- [89] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 1931-1937.
- [90] J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3402-3409.
- [91] L. B. Knight, Jr., K. Kerr, P. K. Miller, C. A. Arrington, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16842-16848.
- [92] D. Schleier, A. Humeniuk, E. Reusch, F. Holzmeier, D. Nunez-Reyes, C. Alcaraz, G. A. Garcia, J.-C. Loison, I. Fischer, R. Mitric, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 5921-5925.
- [93] B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 266-275.
- [94] N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13517-13525.
- [95] 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.
- [96] Z.-X. Wang, Z. Chen, H. Jiao, P. v. R. Schleyer, *J. Theor. Comput. Chem.* **2005**, *04*, 669-688.
- [97] 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.
- [98] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931-9934.
- [99] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326-12337.
- [100] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241-3244.
- [101] 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.

- [102] T. E. Stennett, P. Bissinger, S. Griesbeck, S. Ullrich, I. Krummenacher, M. Auth, A. Sperlich, M. Stolte, K. Radacki, C.-J. Yao, F. Würthner, A. Steffen, T. B. Marder, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6449-6454.
- [103] A. Hermann, M. Arrowsmith, D. E. Trujillo-Gonzalez, J. O. C. Jiménez-Halla, A. Vargas, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5562-5567.
- [104] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, **2015**, *54*, 359-362.
- [105] A. Hermann, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, T. Zorn, I. Krummenacher, B. Ritschel, K. Radacki, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15717-15725.
- [106] 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.
- [107] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420.
- [108] M. Zhou, N. Tsumori, Z. Li, K. Fan, L. Andrews, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12936-12937.
- [109] M. P. Mitoraj, A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2168-2174.
- [110] A. Stoy, *Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades Julius-Maximilians-Universität Würzburg*, **2021**.
- [111] 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.
- [112] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, K. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17169-17172.
- [113] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469-4473.
- [114] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5047-5050.
- [115] A. Hermann, J. Cid, J. D. Mattock, R. D. Dewhurst, I. Krummenacher, A. Vargas, M. J. Ingleson, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10091-10095.
- [116] T. Brückner, R. D. Dewhurst, T. Dellermann, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7375-7378.
- [117] R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1461-1473.
- [118] P. Braunstein, N. M. Boag, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2427-2433.
- [119] L. A. Adrio, K. K. Hii, in *Organometallic Chemistry*, Vol. 35, **2009**.
- [120] T. Imamoto, *Proc. Jpn. Acad.* **2021**, *97*, 520-542.
- [121] W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029-3070.
- [122] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.
- [123] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.
- [124] D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 1-8.
- [125] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, C71-79.
- [126] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 678-686.
- [127] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [128] J. Mies, *Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades Julius-Maximilians-Universität Würzburg*, **2013**.
- [129] J. Seufert, *Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades Julius-Maximilians-Universität Würzburg*, **2018**.
- [130] J. H. Muessig, M. Thaler, R. D. Dewhurst, V. Paprocki, J. Seufert, J. D. Mattock, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4405-4409.
- [131] M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, P. Pyykkö, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 118-126.
- [132] J. Vícha, S. Komarovskiy, M. Repisky, R. Marek, M. Straka, *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 3025-3039.
- [133] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6267-6271.
- [134] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, T. Kupfer, K. Radacki, E. Siedler, A. Trumpp, K. Wagner, C. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8702-8707.

- [135] N. Arnold, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, L. Pentecost, K. Radacki, S. Stellwag-Konertz, T. Thiess, A. Trumpp, A. Vargas, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 4898-4901.
- [136] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*, 2 ed., Oxford University Press Inc., New York, **2012**.
- [137] G. Wagner, W. Brickner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, 32, 2302-2325.
- [138] H. Meerwein, *Liebigs Ann. Chem.* **1914**, 405, 129-175.
- [139] L. Birladeanu, *Journal of Chemical Education* **2000**, 77, 858.
- [140] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5689-5693.
- [141] 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.
- [142] C. Cleas, *Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades Julius-Maximilians-Universität Würzburg*, **2016**.
- [143] T. E. Stennett, J. D. Mattock, L. Pentecost, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 15276-15281.
- [144] T. E. Stennett, J. D. Mattock, I. Vollert, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 4098-4102.
- [145] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 9829-9832.
- [146] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 359-362.
- [147] H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, M. Hess, F. R. Knight, A. Rempel, C. Schneider, S. Ullrich, A. Vargas, J. D. Woollins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 5606-5609.
- [148] H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10271-10275.
- [149] L. Englert, *Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades Julius-Maximilians-Universität Würzburg*, **2021**.
- [150] J. P. Claverie, F. Schaper, *MRS Bull.* **2013**, 38, 213-218.
- [151] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541-547.
- [152] G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 393-403.
- [153] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Stereospecific Olefin Polymerization with Chiral Metallocene Catalysts, Vol. 34*, **1995**.
- [154] P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas, R. D. Dewhurst, A. Damme, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4362-4366.
- [155] S. Rixin Wang, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. Paprocki, L. Winner, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 11945-11947.
- [156] S. R. Wang, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, M. Dömling, J. D. Mattock, C. Pranckevicius, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 10661-10664.
- [157] M. Dömling, T. E. Stennett, A. Belyaev, B. Hupp, C. Claes, S. Ullrich, S. Endres, E. Freytag, T. Kramer, T. Kupfer, F. Schorr, T. Thiess, M. Arrowsmith, A. Steffen, H. Braunschweig, *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 14058-14066.
- [158] C. Lichtenberg, J. Engel, T. P. Spaniol, U. Englert, G. Raabe, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9805-9811.
- [159] A. Guerrero, E. Martin, D. L. Hughes, N. Kaltsoyannis, M. Bochmann, *Organometallics* **2006**, 25, 3311-3313.
- [160] E. Bukhaltsev, I. Goldberg, R. Cohen, A. Vigalok, *Organometallics* **2007**, 26, 4015-4020.
- [161] D. Barr, A. J. Edwards, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, K. L. Verhorevoort, D. S. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, 175-179.
- [162] S. Dietrich, N. Mansilla, A. Hildebrandt, N. Wetzold, G. Rheinwald, T. Ruffer, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 2491-2498.
- [163] D. Bentz, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Organometallics* **2006**, 25, 3175-3178.
- [164] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3838-3839.
- [165] W. Lu, R. Kinjo, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 15656-15662.

- [166] W. Lu, R. Kinjo, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 8842-8844.
- [167] H. C. Brown, *Tetrahedron* **1961**, 12, 117-138.
- [168] H. Brown, B. C. Rao, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 1136-1137.
- [169] H. Brown, B. C. Rao, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 1137-1138.
- [170] S. J. Geier, C. M. Vogels, J. A. Melanson, S. A. Westcott, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, 51, 8877-8922.
- [171] H. Braunschweig, C. Hörl, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 10983-10985.
- [172] A. J. Welch, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 3615-3616.
- [173] 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.
- [174] T. E. Stennett, A. Jayaraman, T. Brückner, L. Schneider, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 1335-1341.
- [175] T. E. Stennett, R. Bertermann, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 15896-15901.
- [176] W. Lu, K. Xu, Y. Li, H. Hirao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 15691-15695.
- [177] 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.
- [178] A. Stoy, J. Böhnke, J. O. C. Jiménez-Halla, R. D. Dewhurst, T. Thiess, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 5947-5951.
- [179] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 14287-14292.
- [180] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 460, 98-122.
- [181] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, 2, 565-598.
- [182] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1668-1698.
- [183] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004-2021.
- [184] B. L. Oliveira, Z. Guo, G. J. L. Bernardes, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 4895-4950.
- [185] P. Thirumurugan, D. Matosiuk, K. Jozwiak, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 4905-4979.
- [186] T. Agou, K. Nagata, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10818-10821.
- [187] M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4206-4210.
- [188] 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.
- [189] W. Lu, Y. Li, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 5164-5168.
- [190] C. H. Suresh, S. R. Gadre, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2505-2512.
- [191] D. Setiawan, E. Kraka, D. Cremer, *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 9669-9686.
- [192] A. Okorn, A. Jayaraman, L. Englert, M. Arrowsmith, T. Swoboda, J. Weigelt, C. Brunecker, M. Hess, A. Lamprecht, C. Lenczyk, M. Rang, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2022**, 13, 7566-7574.
- [193] P. P. Power, *Inorganica Chimica Acta* **1992**, 198-200, 443-447.
- [194] 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.
- [195] Z. He, L. Liu, Z. Zhao, S. K. Møllerup, Y. Ge, X. Wang, N. Wang, S. Wang, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 12403-12410.
- [196] P. K. Elkin, V. V. Levin, A. D. Dilman, M. I. Struchkova, P. A. Belyakov, D. E. Arkhipov, A. A. Korlyukov, V. A. Tartakovsky, *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 5259-5263.
- [197] P. J. Domaille, J. D. Druliner, L. W. Gosser, J. M. Read, Jr., E. R. Schmelzer, W. R. Stevens, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 189-194.
- [198] S. Fu, N.-Y. Chen, X. Liu, Z. Shao, S.-P. Luo, Q. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8588-8594.
- [199] G. Wypych, in *Handbook of Solvents (Second Edition)*, ChemTec Publishing, Oxford, **2014**.
- [200] 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.
- [201] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3353-3362.
- [202] P. Nguyen, C. Dai, N. J. Taylor, W. P. Power, T. B. Marder, N. L. Pickett, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4290-4291.
- [203] W. Clegg, C. Dai, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, N. L. Pickett, W. P. Power, A. J. Scott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 839-846.
- [204] C. Kleeberg, A. G. Crawford, A. S. Batsanov, P. Hodgkinson, D. C. Apperley, M. S. Cheung, Z. Lin, T. B. Marder, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 785-789.
- [205] I. A. Cade, W. Y. Chau, I. Vitorica-Yrezabal, M. J. Ingleson, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7506-7511.
- [206] S. Pietsch, U. Paul, I. A. Cade, M. J. Ingleson, U. Radius, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9018-9021.
- [207] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956-2965.
- [208] W. Clegg, M. R. J. Elsegood, F. J. Lawlor, N. C. Norman, N. L. Pickett, E. G. Robins, A. J. Scott, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5289-5293.
- [209] R. Schaeffer, Q. Johnson, J. Kane, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7614-7615.
- [210] R. Dabestani, I. N. Ivanov, *Photochemistry and Photobiology* **1999**, *70*, 10-34.
- [211] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Hydrocarbons*, Wiley-Interscience, London, **1970**.
- [212] J. Ohshita, H. Ohsaki, M. Ishikawa, *Organometallics* **1991**, *10*, 2695-2700.
- [213] M. A. Kropp, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2316-2317.
- [214] C. Fan, L. G. Mercier, W. E. Piers, H. M. Tuononen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9604-9606.
- [215] H. Braunschweig, T. Brückner, A. Deißberger, R. D. Dewhurst, A. Gackstatter, A. Gärtner, A. Hofmann, T. Kupfer, D. Prieschl, T. Thiess, S. R. Wang, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9491-9494.
- [216] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044-19047.
- [217] S. Pospiech, S. Brough, M. Bolte, H.-W. Lerner, H. F. Bettinger, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5886-5888.
- [218] S. Pospiech, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2014**, *33*, 6967-6974.
- [219] A. D. Hunter, T. R. Williams, B. M. Zarzyczny, H. W. Bottesch, II, S. A. Dolan, K. A. McDowell, D. N. Thomas, C. H. Mahler, *Organometallics* **2016**, *35*, 2701-2706.
- [220] S. O. Grim, W. McFarlane, *Nature* **1965**, *208*, 995-996.
- [221] M. Mehta, I. Garcia de la Arada, M. Perez, D. Porwal, M. Oestreich, D. W. Stephan, *Organometallics* **2016**, *35*, 1030-1035.
- [222] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.
- [223] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754-1757.
- [224] J. Seufert, E. Welz, I. Krummenacher, V. Paprocki, J. Böhnke, S. Hagspiel, R. D. Dewhurst, R. Tacke, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10752-10755.
- [225] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2015**, *71*, 3-8.
- [226] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112-122.
- [227] I. Noviadri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters, L. Phillips, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6713-6722.
- [228] H. C. Brown, N. Ravindran, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2938-2940.
- [229] W. Wolfsberger, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 167-173.

## 8 Danksagung

Zu allererst möchte ich mich bei meinem Doktorvater **PROF. DR. HOLGER BRAUNSCHWEIG** bedanken. Danke Holger, dass du mir ermöglicht hast, meine Doktorarbeit unter den besten Bedingungen in deinem Arbeitskreis anzufertigen. Vor allem für die wissenschaftliche Freiheit die du mir gelassen hast, dein Vertrauen in mich und deine menschliche Art – und natürlich auch für die ein oder andere Schafkopfrunde!

Ein großes Dankeschön geht natürlich auch an **BIRGIT, KATHA** und **CORNELIA** für sämtliche Hilfen bei bürokratischen Angelegenheiten.

Ein besonderer Dank gilt auch dir **MERLE** für die ganze Zeit und Mühen die du für mich investiert hast und dadurch einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hast!

Danke natürlich an alle Service-Abteilungen die stets dafür sorgen, dass ein reibungsloser Laborbetrieb unter den besten Voraussetzungen gewährleistet ist. Insbesondere **DR. RÜDIGER BERTERMANN, MARIE-LUISE SCHÄFER** und **LAURA WOLZ** für NMR-Messungen, **CHRISTOPH MAHLER** für HRMS-Messungen, **IVO** für die CV-Messungen und **KAI-UWE** für Chemikalien! Ebenfalls unersetzlich **GERTRUD WUNDERLING, ALFRED SCHERTZER** und **STEPHAN KÖPER**, die den Laden am Laufen halten.

Besonders danke ich auch dir **KRZYSZ**, nicht nur für die vielen Hilfen mit dem Kristall- und Computerzeugs, sondern auch für die teils tiefgründigeren Gespräche!

Dem guten alten 220er-Labor **CARSTEN, GUILLAUME, DIPAK** und ganz besonders **SCHLONZI** danke ich für die unfassbar lustige Zeit im Labor!

Außerdem natürlich auch ein großer Dank an alle Ehemaligen, **FELIX, Anna, MAX, BRÜGGI, JACKY, JENS, SAALE, MATLER** und und und... für die schöne Zeit während und vor allem nach dem Laboralltag! Ich werde die guten alten Zeiten nie vergessen!

Natürlich auch ein genauso großes Dankeschön an mein neues Labor und alle anderen Weggefährten, **STEFFI, ANNA, ALENA, SAMMY, THERESA, SONJA, ROB, CARRY, REGINA** und **AJ** für die geniale Zeit sowohl im als auch außerhalb des Labors!

Ein ganz spezieller Dank geht natürlich an **STEFFI, MERLIN** und **SCHLONZI**! Ihr wart nicht nur die besten Laborkollegen, sondern seid auch außerhalb des Labors zu wichtigen Menschen für mich geworden!

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Praktikanten und Bacheloranten, **KOLJA, GERSTNER, JEANETTE** und besonders **THERESA**! Ihr habt ebenfalls einen großen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet!

## DANKSAGUNG

---

Bei **MEINEN ELTERN** möchte ich mich auch von ganzen Herzen bedanken! Danke, dass ihr mir das alles ermöglicht habt und mich immer, ohne Wenn und Aber, unterstützt habt!

Zu guter Letzt möchte ich mich natürlich bei dir **ANNA** bedanken! Ich bin froh dich kennengelernt zu haben. Ich wüsste nicht, wie ich die letzten Jahre ohne dich überstanden hätte!

Abschließend Danke ich allen ehemaligen und aktuellen Mitglieder des **AK BRAUNSCHWEIGS** und allen, die ich vergessen habe zu erwähnen! Danke für die schönen Erinnerungen!