

Julius-Maximilians-Universität Würzburg



Synthese und Reaktivität der Lewis-Säure-Base-Addukte von Monoboranen und Diboranen(4)

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

Katharina Wagner
Würzburg 2013

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Synthese und Reaktivität der
Lewis-Säure-Base-Addukte von
Monoboranen und Diboranen(4)

Angefertigt am Institut für Anorganische Chemie im Arbeitskreis von
Prof. Dr. H. Braunschweig

vorgelegt von Katharina Wagner
aus Öhringen
Würzburg 2013

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am:

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. **Gutachter:** Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. **Gutachter:** Prof. Dr. Maik Finze

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. **Prüfer:** Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. **Prüfer:** Prof. Dr. Maik Finze
3. **Prüfer:**

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von September 2009 bis Dezember 2012 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

Generation of a Carbene-Stabilized Bora-borylene and its Insertion into a C–H Bond

Philipp Bissinger, Holger Braunschweig, Alexander Damme, Rian D. Dewhurst, Thomas Kupfer, Krzysztof Radacki, Katharina Wagner

J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 19044–19047.

Quaternizing Diboranes(4): Highly Divergent Outcomes and an Inorganic Wagner-Meerwein Rearrangement

Holger Braunschweig, Alexander Damme, Rian D. Dewhurst, Thomas Kupfer, Krzysztof Radacki, Eva Siedler, Alexandra Trumpp, Katharina Wagner, Christine Werner

J. Am. Chem. Soc. **2013**, *135*, eingereicht.

Für
meine Eltern,
meine Oma
und Flo

Danke · Thank you · Gracias · Merci Grazie · ευχαριστώ · obrigado

Bedanken möchte ich mich...

an erster Stelle bei Prof. Dr. Holger Braunschweig für die Ermöglichung dieser Arbeit, die interessante Themenstellung, seine stets offene Tür, seine Diskussionsbereitschaft und das Vertrauen in meine Arbeit;

bei meinen Laborkollegen Sebastian Östreicher, Marius Schäfer, Bettina Lust und Christine Werner für die unkomplizierte Zusammenarbeit im Labor 215;

bei Alexander Damme und Dr. Krzysztof Radacki für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen;

bei Marie-Luise Schäfer und Dr. Rüdiger Bertermann für die Aufnahme von NMR-Spektren sowie bei Lieselotte Michels und Sabine Timmroth für CHN-Analysen;

bei Dr. Ivo Krummenacher für die Aufnahme von ESR- und CV-Spektren;

bei allen, von denen ich Edukte erhalten habe, darunter ein ganz besonderer Dank an Philipp Bissinger und Alexander Damme;

bei allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Braunschweig für eine gute Atmosphäre sowie zahlreiche Aktionen innerhalb und außerhalb der Universität;

bei Nicole Arnold, Dr. Rian D. Dewhurst und Dr. Florian Bauer für das gewissenhafte Korrekturlesen dieser Arbeit;

bei Sabin Suraru, Kristin Kröker, Daniel Lang, Nadine Laskowski und Martin Kullmann für die aufheiternden Gespräche und interessanten Diskussionen während den Mittags- und Kaffeepausen;

ganz besonders bei Flo, der immer in mich und meine Chemie Vertrauen hatte, mich in schwierigen Momenten liebevoll unterstützt hat, zahlreiche erfrischende und weiterführende fachliche Diskussionen mit mir führte und mich an mein Ziel erinnert hat;

und bei meinen Eltern, für die Unterstützung und dafür, dass sie mir mein Studium ermöglicht haben.

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
II	Ergebnisse	21
1	Diskussion der Ergebnisse	22
1.1	Synthese und Reaktivität von Monoboran-NHC-Addukten	22
1.2	Synthese und Reaktivität von Diboran(4)-Phosphan-Addukten	25
1.3	Reaktionen von Diboranen(4) mit NHCs	30
1.4	Reaktivität von Diboran(4)-NHC-Addukten	41
1.5	Syntheseveruche neuer Diborane(4)	49
1.6	Umsetzungen von Diboranen(4) mit Carbodiphosphoranen	53
2	Zusammenfassung	58
3	Summary	64
III	Experimenteller Teil	71
4	Allgemeines	72
4.1	Arbeitsbedingungen	72
4.2	Analysemethoden	72
4.3	Ausgangsverbindungen	73
5	Versuchsdurchführungen	74
5.1	Synthese von Monoboran-NHC-Addukten und deren Reaktivität . . .	74
5.1.1	Darstellung von MesBBr ₂ · SIMes (1)	74
5.1.2	Reduktion von MesBBr ₂ · SIMes (1)	74

5.1.3	Reduktion von MesBBr ₂ · SIMes (1) und anschließendes Abfangen mit TEMPO	74
5.1.4	Darstellung von PhBBr ₂ · SIMes (2)	75
5.1.5	Reduktion von PhBBr ₂ · SIMes (2)	75
5.1.6	Reduktion von PhBBr ₂ · SIMes (2) und anschließendes Abfangen mit TEMPO	76
5.1.7	Versuch zur Dehalogenierung von PhBBr ₂ · SIMes (2)	77
5.1.8	Reduktion von BI ₃ · IMe	77
5.1.9	Umsetzung von Br-9-BBN mit IMes	77
5.2	Synthese von Diboran(4)-Phosphan-Addukten und deren Reaktivität	77
5.2.1	Reaktion von B ₂ Cl ₂ Mes ₂ mit <i>Pi</i> Pr ₃	77
5.2.2	Darstellung von B ₂ Cl ₂ Mes ₂ · PMe ₃ (3)	78
5.2.3	Darstellung von B ₂ Br ₂ Mes ₂ · PMe ₃ (4)	78
5.2.4	Darstellung von B ₂ I ₂ Mes ₂ · PMe ₃ (5)	79
5.2.5	Versuch der Reduktion von B ₂ Cl ₂ Mes ₂ · PMe ₃ (3) mit KC ₈ . . .	79
5.3	Synthese von Diboran(4)-NHC-Addukten	79
5.3.1	Reaktion von B ₂ Cl ₂ Mes ₂ mit IMe (6)	79
5.3.2	Reaktion von B ₂ Br ₂ Mes ₂ mit IMe (7)	80
5.3.3	Darstellung von B ₂ Cl ₂ Mes ₂ · IDipp (8)	80
5.3.4	Reaktion von B ₂ Cl ₂ Mes ₂ mit <i>It</i> Bu	80
5.3.5	Darstellung von B ₂ Br ₂ Mes ₂ · IMes (10)	81
5.3.6	Darstellung von B ₂ Cl ₂ Mes ₂ · SIMes (11)	81
5.3.7	Darstellung von B ₂ Br ₂ Mes ₂ · SIMes (12)	82
5.3.8	Umsetzung von B ₂ Mes ₃ Ph mit SIMes	82
5.3.9	Umsetzung von B ₂ Mes ₃ OMe · 0.5 C ₅ H ₁₂ mit SIMes	82
5.4	Reaktivität von Diboran(4)-NHC-Addukten	83
5.4.1	Reduktion von B ₂ Cl ₂ Mes ₂ · IDipp mit KC ₈	83
5.4.2	Reduktion von B ₂ Cl ₂ Mes ₂ · SIMes (11) mit KC ₈ zu 13	83
5.4.3	Reduktion von B ₂ Cl ₂ Mes ₂ · SIMes (11) mit KC ₈ und anschließender Umsetzung mit TEMPO	84
5.4.4	Reaktion von 13 mit B(C ₆ F ₅) ₃	84
5.4.5	Reaktion von B ₂ Cl ₂ Mes ₂ · SIMes (11) mit Na[BAr ₄ ^f]	84
5.4.6	Reaktion von B ₂ Cl ₂ Mes ₂ · SIMes (11) mit Na[BAr ₄ ^f] und anschließender Abfangreaktion mit DMAP	84
5.4.7	Reaktion von B ₂ Cl ₂ Mes ₂ · SIMes (11) mit Na[BAr ₄ ^f] und anschließender Abfangreaktion mit (Bu ₄ N)SPh	85

5.5	Neue Diboran(4)-Verbindungen und deren Vorstufen	85
5.5.1	Darstellung von TolLi	85
5.5.2	Umsetzung von $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ mit TolLi	85
5.5.3	Umsetzung von $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ mit TolLi und anschließender <i>in situ</i> Methoxylierung	86
5.5.4	Umsetzung von $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ mit TolLi und anschließendem <i>in situ</i> NMe_2 -Chlor-Austausch	86
5.5.5	Darstellung von 4- <i>t</i> Bu C_6H_4Li	86
5.5.6	Umsetzung von $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ mit 4- <i>t</i> Bu C_6H_4Li	87
5.5.7	Umsetzung von $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ mit 4- <i>t</i> Bu C_6H_4Li und anschließender <i>in situ</i> Methoxylierung	87
5.5.8	Umsetzung von $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ mit 4- <i>t</i> Bu C_6H_4Li und anschließendem <i>in situ</i> NMe_2 -Chlor-Austausch	87
5.5.9	Darstellung von B_2ClMes_3	87
5.6	Darstellung eines „Henkel“-Carbodiphosphorans und Umsetzung von Carbodiphosphoranen mit Diboranen(4)	88
5.6.1	Darstellung von $Ph_3PMe^+I^-$	88
5.6.2	<i>In situ</i> -Darstellung von Ph_3PCH_2 und weitere Umsetzung mit 14 zu 15	88
5.6.3	Deprotonierung von 15 durch NaH und KO <i>t</i> Bu zu 16	88
5.6.4	Reaktion von $B_2Cl_2Mes_2$ mit PCP	89
5.6.5	Reaktion von $B_2Br_2Mes_2$ mit PCP	89
5.6.6	Reaktion von B_2ClMes_3 mit PCP	89
5.6.7	Reaktion von $B_2Cl_2Mes_2$ mit 16	90
5.6.8	Reaktion von $B_2Br_2Mes_2$ mit 16	90
IV Literaturverzeichnis		91
A Anhang zur Kristallstrukturanalyse		97

Abkürzungen

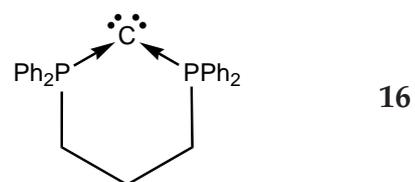
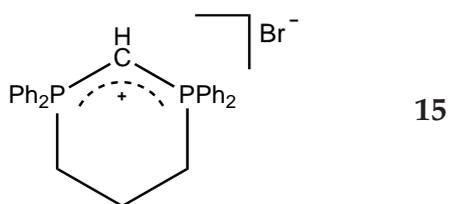
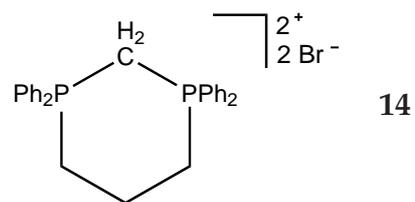
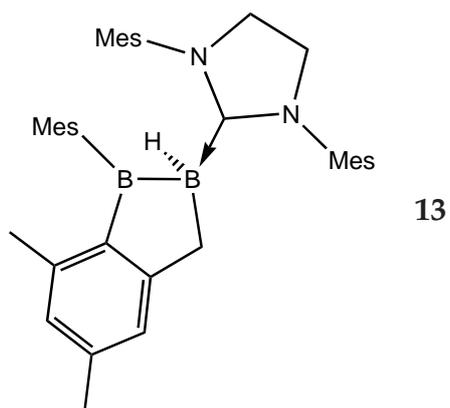
Å	Ångström [10^{-10} m]
Ar	Aryl
br	breit
Bu	Butyl, $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> Butyllithium
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
Cat	Catecholato, $-\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}-$
COSY	Korrelationsspektroskopie (<i>Correlation Spectroscopy</i>)
CV	Cyclovoltammetrie
Cy	Cyclohexyl, $-\text{C}_6\text{H}_{11}$
δ	Verschiebung in ppm [$\text{Hz} \cdot \text{MHz}^{-1} = 10^{-6}$] (<i>parts per million</i>)
d	Dublett
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>
Dipp	1,5-Di- <i>isopropylphenyl</i> -
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DSC	Differential Scanning Calorimetry
Dur	Duryl-, 2,3,5,6-Tetramethylphenyl
η	Haptizität
eq.	Äquivalent
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$
eV	Elektronenvolt
Fig.	<i>Figure</i>
g	Gramm
h	Stunde

HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum correlation</i>
Hz	Hertz
<i>i</i>	<i>iso</i>
IAd	1,3-Diadamantylimidazol-2-yliden
ICy	1,3-Dicyclohexylimidazol-2-yliden
IMe	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
IMes	1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden
IMesCl	1,3-Dimesityl-4,5-dichlor-2-yliden
<i>It</i> Bu	1,3-Di- <i>tert</i> -butylimidazol-2-yliden
<i>J</i>	Kopplungskonstante
kat.	katalytische Menge
KC ₈	Kaliumgraphit
LDA	Lithium-di- <i>isopropyl</i> amid
LDBB	Lithium-di- <i>tert</i> -butylbiphenylid
LM	Lösungsmittel
μ	verbrückend
m	Multipllett
Me	Methyl, –CH ₃
Mes	Mesityl-, 2,4,6-Trimethylphenyl
MHz	Megahertz
min	Minuten
mL	Milliliter
mmol	Millimol
NaNaph	Natriumnaphtalid
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
NMR	Kernmagnetische Resonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
PCP	Hexaphenylcarbodiphosphoran
Ph	Phenyl, –C ₆ H ₅
Pin	Pinacolato, –OC(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂ O–
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> Propyl, –CH(CH ₃) ₂
RT	Raumtemperatur (298 K)
s	Singulett
sep	Septett
SIMes	1,3-Dimesitylimidazolidin
<i>t</i>	<i>tert</i>

τ	Mischzeit
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
THF	Tetrahydrofuran
tht	Tetrahydrothiophen
Tol	<i>para</i> -Tolyl, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
Br-9-BBN	<i>B</i> -Brom-9-borabicyclo[3.3.1]nonan
$\text{Na}[\text{BAr}_4^f]$	Natriumtetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat
X	Halogen
z. B.	zum Beispiel
$^\circ$	Grad
$^\circ\text{C}$	Grad Celsius
%	Prozent
\sphericalangle	Winkelsumme

Verbindungsverzeichnis

MesBBr ₂ · SIMes	1	PhBBr ₂ · SIMes	2
B ₂ Cl ₂ Mes ₂ · PMe ₃	3	B ₂ Br ₂ Mes ₂ · PMe ₃	4
B ₂ I ₂ Mes ₂ · PMe ₃	5	B ₂ Cl ₂ Mes ₂ · IMe	6
B ₂ Br ₂ Mes ₂ · IMe	7	B ₂ Cl ₂ Mes ₂ · IDipp	8
BCl ₂ Mes · IDipp	9	B ₂ Br ₂ Mes ₂ · IMes	10
B ₂ Cl ₂ Mes ₂ · SIMes	11	B ₂ Br ₂ Mes ₂ · SIMes	12



Teil I

Einleitung

Die Chemie des Bors, verglichen mit anderen Elementen, ist einzigartig. Sie unterscheidet sich wesentlich von der seiner homologen Elemente (Al, Ga, In, Tl). Es ist das einzige Nichtmetall der 3. Hauptgruppe des Periodensystems und hat große Ähnlichkeit mit seinem Nachbarlement Kohlenstoff, sowie dem diagonal benachbarten Silicium.^[1]

Bor bevorzugt infolge der Kombination seiner Elektronegativität (Abb. 0.1), seiner hohen Ionisierungsenergie und seiner geringen Größe kovalente Bindungen. Darüber hinaus kann es auch Mehrzentrenbindungen ausbilden.^[2] Diese Fähigkeit ist ei-

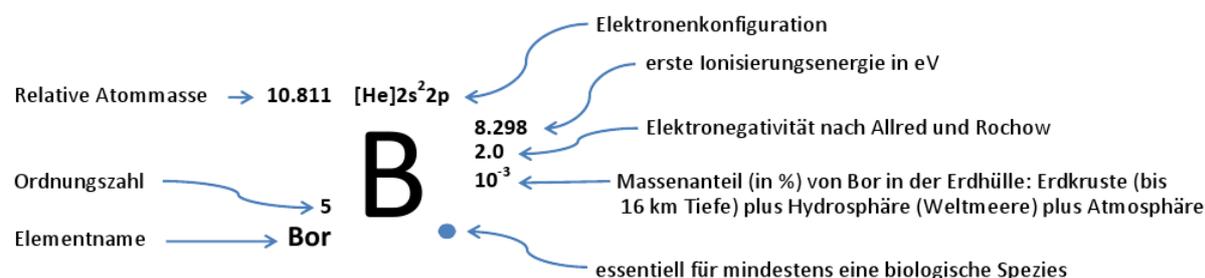


Abb. 0.1: Das Elementsymbol Bor im Periodensystem.^[3]

ne Folge des Elektronenmangels der Boratome, die vier Valenzorbitale, aber nur drei Valenzelektronen besitzen. Das Element Bor kristallisiert in mehreren Modifikationen. Diese besitzen alle B_{12} -Ikosaeder als Struktureinheit und stellen somit ein Beispiel für die Fähigkeit zur Ausbildung von Dreizentren-Zweielektronenbindungen dar.^[4]

Bor tritt in zwei stabilen, natürlich vorkommenden Isotopen auf. Diese werden als ^{10}B und ^{11}B bezeichnet und kommen in der Natur in einem Verhältnis von ca. 1 : 4 natürlich vor. Beide Isotope weisen einen Kernspin auf, wobei sich der Kernspin von $3/2$ des Isotops ^{11}B besonders gut für die NMR-Spektroskopie eignet. Dies bietet eine gute Analysemöglichkeit für Borverbindungen.

Jedes Boratom besitzt drei Valenzelektronen und vier Valenzorbitale (s , p_x , p_y , p_z). Dies führt nicht nur zu der bereits erwähnten Tendenz zu Mehrzentrenbindungen, sondern begründet auch das Elektronenakzeptorverhalten vieler Borverbindungen. Solche mit dreifachsubstituierten Boratomen sind häufig starke Lewis-Säuren.

Nach der Oktettregel^[5] ist das Erreichen der Edelgaskonfiguration oder das Erreichen einer halb besetzten Unterschale für Atome prinzipiell energetisch günstig. Diesen Zustand erreicht ein Boratom durch das Auffüllen seiner Elektronenlücke. Dafür gibt es mehrere Möglichkeiten: a) Durch ein Elektronenpaar eines Donormoleküls (z. B. ein Carben). Dabei erfolgt am Boratom eine Änderung der Hybridisierung

von sp^2 nach sp^3 . b) Durch eine Element-B- π -Bindung. Dies ist z. B. bei Stickstoff, Sauerstoff oder Fluor möglich. Voraussetzung ist ein freies Elektronenpaar mit einer räumlich passenden Ausrichtung. Dieses kann mit dem freien p-Orbital am Boratom in Konjugation treten.

Im Mittelpunkt der vorliegenden Doktorarbeit stehen Diborane(4). Hierbei handelt es sich um Verbindungen, in denen zwei Boratome über eine kovalente Bindung miteinander verbunden sind. In einem Diboran(4) trägt jedes Boratom zwei Reste, wie zum Beispiel Halogene oder Arylgruppen (Abb. 0.2). Die Reste können durch

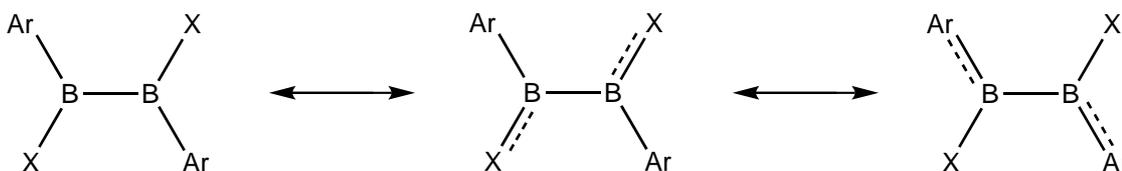


Abb. 0.2: Allgemeines Schema eines Diborans(4) mit Halogenen (X) und Arylresten (Ar).

elektronische, wie in Abb. 0.2 gezeigt, oder sterische Effekte zur Stabilisierung oder Destabilisierung des Diborans(4) beitragen.^[6]

Diborane(4)

Die ersten bekannten Vertreter dieser Verbindungsklasse sind tetrahalogenierte Diborane(4). Hierbei steht die Ziffer in Klammern für die Anzahl von Substituenten an beiden Boratomen. Eine zentrale Rolle bei dieser Verbindungsklasse spielt die Knüpfung der B–B-Bindung. Erstmals gelang diese Stock *et al.* 1925.^[7] Die Reduktion von BCl_3 zu B_2Cl_4 konnte in einem Zink-Lichtbogen erfolgreich durchgeführt werden. Später folgten weitere Arbeitsgruppen, die durch elektrische Glimmentladung^[8–10] und die Bestrahlung mit Mikrowellen^[11] B_2Cl_4 synthetisierten. Generell lässt sich sagen, dass B_2X_4 -Verbindungen eine geringe Stabilität aufweisen, sich leicht in BX_3 und $(\text{BX})_n$ zersetzen und sich spontan an der Luft entzünden.^[2] Erhöht man jedoch den sterischen Anspruch am Boratom und die Elektronendichte resultieren stabilere Verbindungen.^[12]

Brotherton *et al.*^[13] konnten 1960 erfolgreich $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ darstellen. Hierfür gingen sie von Bis(dimethylamino)haloborane aus und setzten diese mit Natrium um (Abb. 0.3). Diesen Syntheseweg erweiterten Nöth *et al.*^[14] 1961 auf weitere Monohalogen- und Dihalogenborane (BXY_2 und BX_2Y mit $\text{Y} = \text{NR}_2, \text{OR}, \text{R}, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R} = \text{Alkyl}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Die Bor–Bor-Bindung in $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ ist als Folge sterischer und elektro-

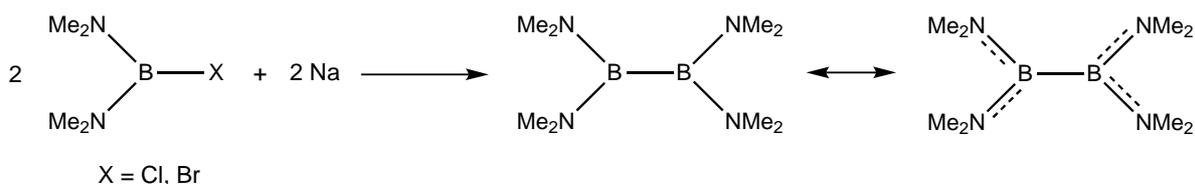


Abb. 0.3: Synthese von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$.

nischer Effekte (N–B- π -Bindung) im Vergleich zu B_2X_4 von geringer Reaktivität. Die thermische Stabilität von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ ist aufgrund des höheren π -Bindungsanteils größer als von B_2X_4 .^[2]

Ausgehend von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ können stufenweise die unterschiedlichsten Diborane(4) dargestellt werden (Abb. 0.4). Im Jahr 1964 schafften es Nöth *et al.*^[15] die ersten Bis(dimethylamino)dihalogendiborane(4) darzustellen. Hierzu setzten sie $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$

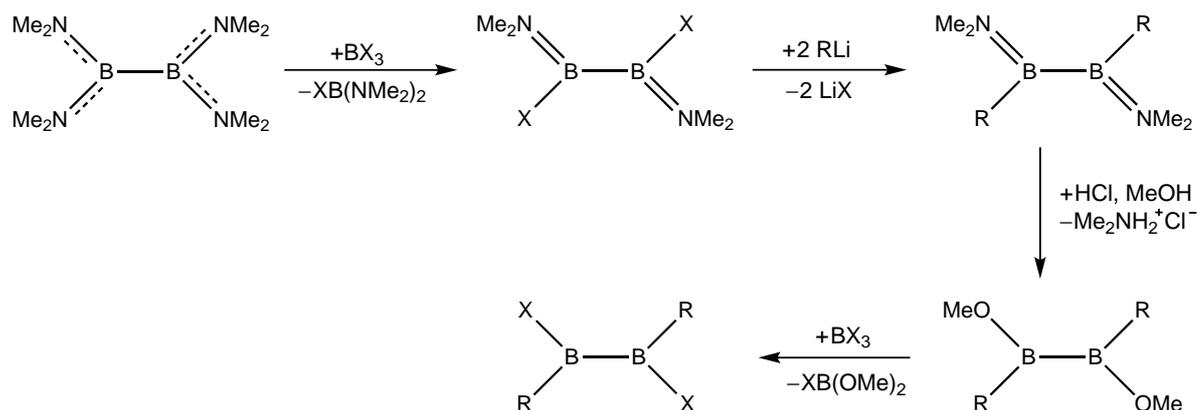


Abb. 0.4: Synthese unterschiedlicher Diboran(4)-Verbindungen; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; alle Reaktionsschritte werden in Pentan durchgeführt.

mit BX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) um. 1966 konnte unter Verwendung von BI_3 auch $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{I}_2$ synthetisiert werden.^[16] Zur Darstellung von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{Mes}$ ^[17], Dur ^[18] und $t\text{Bu}$ ^[19]) setzt man $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{X}_2$ mit den entsprechenden Lithiumverbindungen (MesLi , DurLi und $t\text{BuLi}$) um. Bringt man nun die erhaltenen Verbindungen unter sauren Bedingungen mit Methanol zur Reaktion, so erhält man $\text{B}_2(\text{OMe})_2\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{Mes}, \text{Dur}, t\text{Bu}$). Die erhaltenen Produkte reagieren mit Bortrihalogenen zu $\text{B}_2\text{X}_2\text{R}_2$.^[6,19,20]

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene mit zwei unterschiedlichen Gruppen substituierte Diborane(4) verwendet. Hierbei sind, falls nicht anders beschrieben, jeweils zwei unterschiedliche Substituenten an ein Boratom des Diborans(4) gebunden. Dies wird zum Beispiel für das 1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) allgemein in der verkürzten Schreibweise $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2$ ausgedrückt.

Ausgehend von $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ ^[21] lassen sich verschieden Aryldiborane(4) herstellen. Hierbei gelingt die Synthese von B_2Mes_4 jedoch vermutlich aufgrund des sterischen Anspruchs nicht.^[22] Allerdings lassen sich $\text{B}_2\text{Mes}_3\text{OMe}$ und $\text{B}_2\text{Mes}_3\text{Ph}$ synthetisieren, da eine Phenyl- oder eine Methoxygruppe im Vergleich zur Mesitylgruppe räumlich weniger Platz in Anspruch nehmen.^[23]

Das besondere Interesse bei den Dihalogendiaryldiboranen(4) ($\text{B}_2\text{X}_2\text{Ar}_2$) liegt in den freien Valenzorbitalen der beiden Boratome. Das Boratom ist in diesen Verbindungen „elektronisch nicht abgesättigt“, da keine bzw. nur schlechte π -Donoren gebunden sind. Daher sind diese Verbindungen zum einen wesentlich bessere Lewis-Säuren als z. B. $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$, aber andererseits sind sie auch reaktiver gegenüber Wasser. In die freien Valenzorbitale am Boratom können Elektronen bzw. Elektronenpaare aufgenommen werden. Diese Eigenschaft wurde in der vorliegenden Arbeit für

die Reaktion mit „Elektronenpaardonoren“ genutzt. Als solche wurden z. B. Phosphane und *N*-Heterocyclische Carbene (NHCs) verwendet.

N-Heterocyclische Carbene

Wanzlick^[24] sagte bereits in den 1960er Jahren die Existenz von N-Heterocyclischen Carbenen voraus und machte Vorschläge zu deren Laborsynthese. Er verstand, dass die Stabilität von Carbenen durch ein passendes Substitutionsmuster am Kohlenstoffatom verbessert werden kann (Abb. 0.5). Vicinale Substituenten, die π -Donor- und

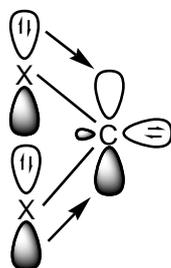


Abb. 0.5: Schematische Darstellung zur Stabilisierung durch π -Donor- und σ -Akzeptor-Eigenschaften am Carben-Kohlenstoffatom.

σ -Akzeptor-Charakter besitzen, können das freie p-Orbital am Carben-Kohlenstoffatom stabilisieren. Zusätzlich wird das freie Elektronenpaar am Carben-Kohlenstoffatom durch einen $-I$ -Effekt des Stickstoffatoms in seiner Elektrophilie gemindert. Das hypothetische Carben wird weniger reaktiv und somit stabiler.^[25,26]

Zunächst wurde aber eine andere Möglichkeit zur Stabilisierung von Carbenen verfolgt. Nicht die Idee der Stabilisierung des Kohlenstoffatoms durch Substituenten wurde eingesetzt, sondern der Gedanke das Carben-Zentrum in die Sphäre eines Übergangsmetalls einzubinden. So isolierten Fischer *et al.*^[27] im Jahr 1964 einen Wolfram-Komplex, in dem ein elektronenreiches Carben stabilisiert wird. Schrock^[28] hingegen erreichte 1974 die Stabilisierung eines elektronenarmen Carbens in einem Tantal-Komplex (Abb. 0.6). Seitdem findet man diese klassischen und wichtigen Beispiele für Carbene in vielen Lehrbüchern für Organometallchemie.^[29]

Erst 29 Jahre nach den Vorschlägen von Wanzlick konnte das erste Carben isoliert werden, das die Idee der Substituentenvariation am Carben-Kohlenstoffatom umsetzte. Im Jahr 1991 isolierten Arduengo *et al.*^[30] das erste vollständig charakterisierte und unter wasserfreien und sauerstofffreien Bedingungen stabile NHC.

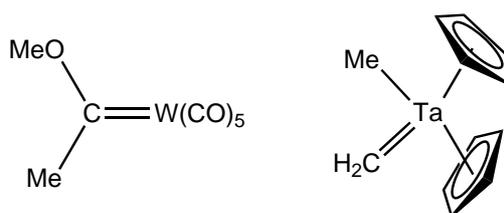


Abb. 0.6: Elektrophiler Fischer-Carben-Komplex (links) und nukleophiler Schrock-Carben-Komplex (rechts).

Sie erhielten durch Deprotonierung des Imidazoliumsalzes das gewünschte Produkt 1,3-Diadamantylimidazol-2-yliden (IAd) (Abb. 0.7). Die elektronische Stabilisierung

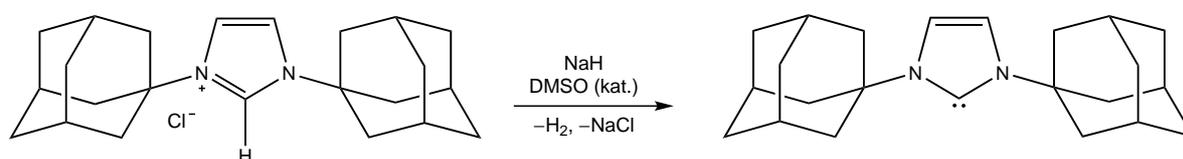


Abb. 0.7: Darstellung von IAd durch Deprotonierung des entsprechenden Imidazoliumsalzes mit NaH.

erfolgt durch die π -Donorfähigkeit der Stickstoffatome in das freie p-Orbital am Carben-Kohlenstoffatom. IAd weist für die Isolierung genügend kinetische (durch die großen, sterisch anspruchsvollen Adamantyl-Reste) und elektronische Stabilität (Orbitalüberlappung) auf. Somit ist es das erste „bottle-able“ Carben.

Die am häufigsten verwendete Nomenklatur für Carbene wird auch in der vorliegenden Arbeit genutzt. Man verwendet den Großbuchstaben „I“ um zu zeigen, dass es sich um ein Carben handelt. Die Verwendung ist durch Anlehnung an die verwandten Imidazole begründet. Der Buchstabe „I“ wird jedoch nie alleine verwendet, sondern die anschließende Nennung des Substituenten am Stickstoffatom ist zwingend erforderlich. Den Buchstaben „S“, der entsprechend vor das „I“ gesetzt wird, verwendet man, wenn es sich um ein gesättigtes (englisch: *saturated*) Carben handelt. Handelt es sich um ein ungesättigtes Carben, welches eine CH=CH-Einheit hat, setzt man keinen Buchstaben vor das „I“. Somit lässt sich die Abkürzung SIMes als gesättigtes Carben mit jeweils einer Mesitylgruppe am Stickstoffatom verstehen.

Bevor man sich jedoch Gedanken über die Nomenklatur der neuen Verbindungen machte, konnten unter Verwendung der entsprechenden Imidazoliumsalze Carben-Metall-Komplexe synthetisiert werden. Über die ersten Vertreter solcher NHC-Metall-Komplexe wurde bereits 1968 von Schönherr^[31] und Öfele^[32] berichtet. Mittlerweile sind NHCs als Liganden in NHC-Metall-Komplexen weitverbreitet. 1995 berichte-

ten Herrmann *et al.*^[33] über die erste Anwendung von NHCs als Liganden in der Übergangsmetall-Katalyse.

Bei einigen Katalysatoren (Abb. 0.8) wurde durch den Austausch von Phosphanen durch NHCs^[34,35] eine größere Stabilität und eine größere Reaktivität festgestellt. Zusätzlich gibt es viele katalytisch aktive Carben-Metall-Komplexe, die keine ver-

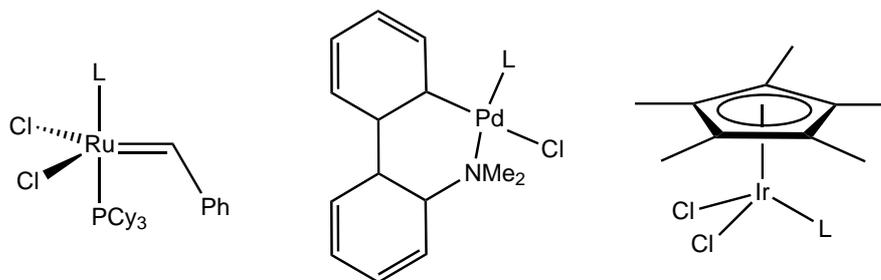


Abb. 0.8: Von links nach rechts: Katalysator für Olefinmethatase, Suzuki-Kupplung und C-H/C-D-Austausch; für den Liganden L kann PR_3 oder NHC eingesetzt werden.

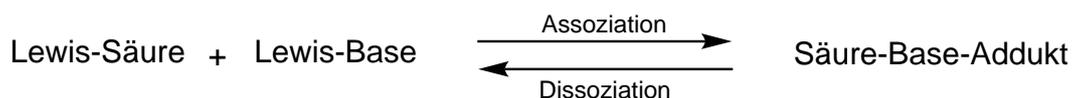
gleichbaren Phosphan-Analoga besitzen. Gegenüber Phosphanen haben *N*-Heterocyclische Carbene den Vorteil, dass ihre Struktur leichter modifiziert werden kann. Dies führt zur einfacheren Optimierung der Katalysatoren.^[36]

Im Jahr 2002 veröffentlichten Herrmann *et al.*^[37] einen homoleptischen Bis(NHC)-Komplex des nullwertigen Palladiums ($\text{Pd}^0(\text{IAD})_2$) der die Suzuki-Kreuzkupplungen - die Verknüpfung einer Boronsäure mit einem Halogenaren - bei RT katalysiert.

Einen Überblick zum Einsatz von Phosphan- und NHC-Liganden in C-C- und C-N-Kupplungsreaktionen von Arylhalogenen liefern Herrmann *et al.*^[38] in ihrem Übersichtsartikel.

Bereits existierende Monoboran- und Diboran-Addukte

J. N. Brønsted^[39] und T. M. Lowry^[40] haben unabhängig voneinander die Definition von Säuren als Protonen-Donoren und Basen als Protonen-Akzeptoren vorgeschlagen. In wässrigen Lösungen unterscheidet sich diese Definition nur wenig von der Arrhenius-Definition,^[1] nach der nur Wasserstoffionen Säuren und Hydroxidionen Basen sind. Der Vorteil der Brønsted-Lowry-Definition ist die Ausdehnung auf weitere Lösungsmittel. Das von G. N. Lewis 1923^[41] entwickelte und nach ihm benannte Lewis-Säure-Base-Konzept ist vom Proton unabhängig. Er definiert Säuren als Elektronenpaarakzeptoren, die unter Bildung einer kovalenten Bindung ein Elektronenpaar aufnehmen können (z. B. BF_3 und AlH_3). Basen werden als Elektronenpaardonatoren definiert, die ein freies Elektronenpaar besitzen und somit kovalente Bindungen eingehen können (z. B. NH_3 und PH_3).^[4,5] Der Vereinigungskomplex zwischen Lewis-Säure und Lewis-Base wird unter anderem als Säure-Base-Addukt bezeichnet.^[1]



Die bereits oben vorgestellten Diborane(4) sind doppelte Lewis-Säuren, denn sie besitzen zwei dreifach-kordinierte Borzentren jeweils mit freien p_z -Orbitalen. An diese können verschiedene Lewis-Basen koordiniert werden.

Haubold *et al.*^[42] untersuchten die Reaktionen von bifunktionellen Basen gegenüber B_2Cl_4 und konnten einige Produkte mit dem Strukturmotiv eines Diborans mit sp^2 - und sp^3 -koordinierten Zentren darstellen. Marder und Norman *et al.*^[43] zeigten, dass durch Reaktion der Lewisbase 4-Picolin mit B_2Cat_2 sowohl das Mono- als auch das Diaddukt dargestellt werden kann. Später konnte das gleiche Verhalten gegenüber $\text{B}_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$ ^[44] festgestellt werden. Ebenfalls konnte die Reaktion mit PMePh_2 als Base beobachtet werden. In Lösung liegt bei diesen Verbindungen ein

Gleichgewicht zwischen dem Mono- und Diaddukt vor. Für PEt_3 wurde nur ein Monoaddukt mit $\text{B}_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$ isoliert. Bei der Umsetzung von B_2Pin_2 mit $\text{ICy}^{[45]}$, kann in Lösung *via* ^{11}B -NMR-Spektroskopie eine Fluktuation des NHC-Liganden zwischen den beiden Boratom-Zentren beobachtet werden.

Bei dem Vergleich zwischen der Reaktivität von PEt_3 und PCy_2Me gegenüber $\text{B}_2\text{X}_2\text{Mes}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) konnte in unserer Arbeitsgruppe^[46] die Bildung zweier Konstitutionsisomere festgestellt werden, deren relatives Verhältnis vom sterischen Anspruch der Lewis-Base abhängt (Abb. 0.9). Die Koordination von PEt_3 liefert ein

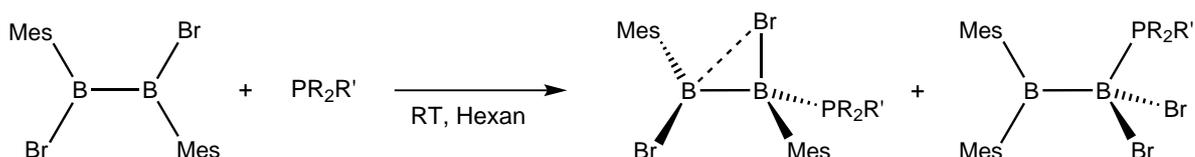


Abb. 0.9: Umsetzung von $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2$ mit Phosphanen; $\text{R}, \text{R}' = \text{Et}$ oder $\text{R} = \text{Cy}, \text{R}' = \text{Me}$.

1 : 1-Addukt mit einer seltenen B–Br–B-Halogenbrücke, während der sterische Anspruch von PCy_2Me eine 1,2-Arylverschiebung und die Bildung eines umgelagerten Strukturmotivs zu begünstigen scheint. Die beiden Produkte der Reaktion treten je nach Substituent am Phosphoratom in unterschiedlichem Verhältnis auf.

Neben dieser beschriebenen Möglichkeit einer Halogenbrücke, ist es auch möglich ein Wasserstoffatom in diese zu setzen. In der Literatur sind bisher nur drei Verbindungen bekannt, die eine B–B-Bindung in einem Fünfring besitzen, welche mit einem Wasserstoffatom verbrückt ist. Berndt *et al.*^[47–49] konnten solche nichtklassischen Diboracyclopentane darstellen, die eine solche B–H–B-Bindung aufweisen (Abb. 0.10). Von zwei Verbindungen (Abb. 0.10 Mitte und rechts) sind die ^1H -

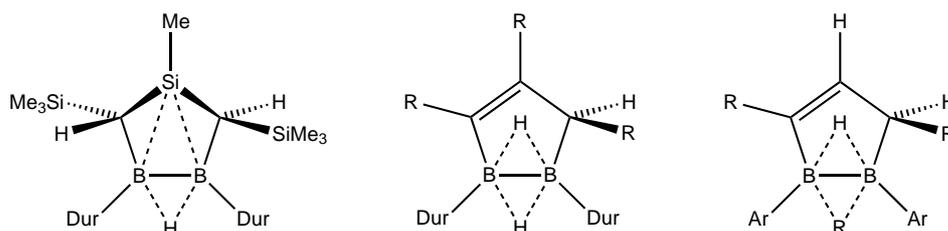


Abb. 0.10: Nichtklassische Diboracyclopentane; $\text{R} = \text{SiMe}_3$, $\text{Ar} = 2,4\text{-tert-Butylphenol}$.

NMR-Daten für die verbrückenden Wasserstoffatome veröffentlicht, sie liegen bei ca. 3 ppm. Allerdings sind für diese Verbindungen keine ^1H - ^{11}B -Korrelationsspektren bekannt. Aus der Kristallstruktur ergibt sich für die B–B-Bindung im Siladiboracyclopentan (Abb. 0.10, links) ein Wert von 1.770(2) Å. In den beiden weiteren Beispielen

len ist die B–B-Bindung mit 1.826(3) und 1.832(5) Å deutlich länger. Für die vorliegende Doktorarbeit sind solche brückenständigen Atome von großem Interesse.

Kuhn *et al.*^[50] konnten bereits 1993 verschiedene $\text{BH}_3\text{-NHC}$ -Addukte und ein $\text{BF}_3\text{-NHC}$ -Addukt darstellen. Im Jahr 2000 wurden von Arduengo *et al.* z. B. folgende $\text{BF}_3\text{-NHC}$ -Addukte dargestellt: $\text{BF}_3 \cdot \text{IMes}$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{IMesCl}$.^[51] In unserer Arbeitsgruppe konnten verschiedene Monoboran- IMe -Addukte synthetisiert werden, darunter $\text{BHCl}_2 \cdot \text{IMe}$ ^[52], $\text{BMesCl}_2 \cdot \text{IMe}$ ^[53] und $\text{BDurCl}_2 \cdot \text{IMe}$.^[53] Eine Beispielstruktur für ein Monoboran-NHC-Addukt ist in Abb. 0.11 dargestellt.

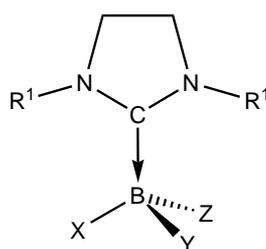


Abb. 0.11: Beispielstruktur für ein gesättigtes Monoboran-NHC-Addukt.

Bei der Reduktion von $\text{BHCl}_2 \cdot \text{IMe}$ mit Natriumnaphthalid und der anschließenden Reaktion der reaktiven Zwischenstufe mit dem entstehenden Naphthalin, erhalten Curran *et al.*^[54] zwei Produkte (Abb. 0.12). Für eines der Produkte postulieren sie eine Radikal-Radikal-Anionen-Kupplung mit einem Borylradikal als Intermediat. Für andere Reaktionen von $\text{BH}_3\text{-NHC}$ -Addukten zeigen Curran *et al.*, dass eine radikalische Zwischenstufe gebildet wird.^[55,56]

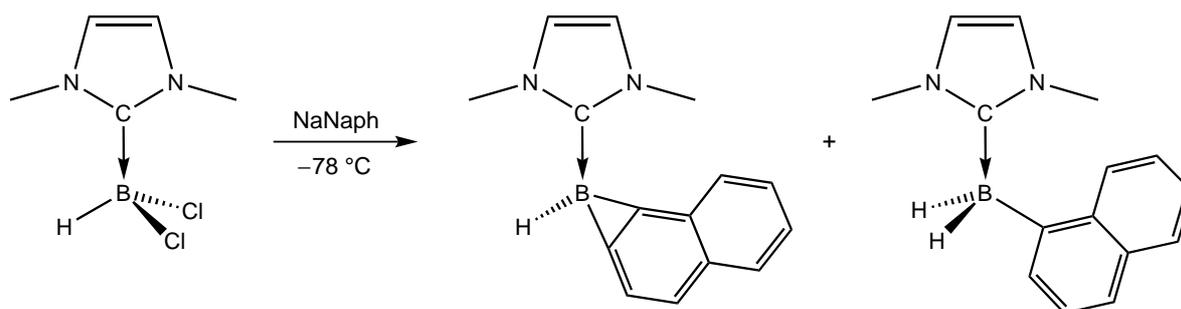


Abb. 0.12: Reaktion von $\text{BHCl}_2 \cdot \text{IMe}$ mit Natriumnaphthalid und den erhaltenen zwei Reaktionsprodukten.

In dieser Doktorarbeit wurden verschiedene Monoboran-NHC-Addukte dargestellt und hinsichtlich ihrer Reaktivität erforscht. Dabei wurden Monoborane mit Halogenen, Arylresten und Alkylresten gegenüber Carbenen als Donormolekül untersucht.

nationssphäre eines Übergangsmetalls (Ru)^[63] stabilisiert werden und theoretische Berechnungen dazu gemacht werden.^[64]

Im Jahr 2011 ist es Bertrand *et al.* gelungen ein stabilisiertes Borylen (:BH) zu synthetisieren und zu isolieren (Abb. 0.15). Dieses ist durch zwei cyclische Alkyl-

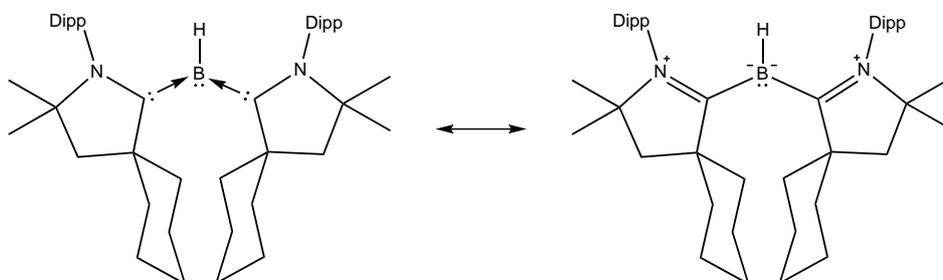


Abb. 0.15: Mesomere Strukturen eines neutralen dreifachkoordinierten Organoborans.

Amino-Carbene (CAACs) stabilisiert, isoelektronisch zu einem Amin und besitzt ein Boratom-zentriertes freies Elektronenpaar. Diese Verbindung reagiert durch eine Einelektronen-Oxidation zum Borinyliumion (H-B^+) und kann als Lewis-Base Protonen addieren.^[65]

Einen aktuellen Überblick über die Natur von Metall-Bor-Bindungen und deren Bindungssituation und Borylen-Transfer-Reaktionen gegenüber Übergangsmetallen und Hauptgruppenverbindungen findet man in der Literatur.^[66,67]

Carbodiphosphorane

Das Hexaphenylcarbodiphosphoran (PCP) (Abb. 0.16) wurde erstmals im Jahr 1961 von Ramirez *et al.*^[68] als gelber Feststoff isoliert. Durch die Umsetzung mit Was-

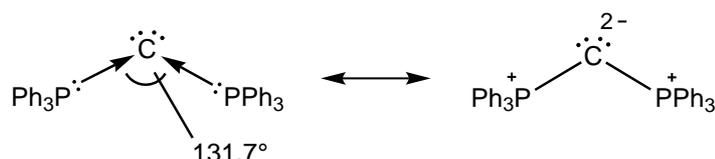


Abb. 0.16: Bindungssituation in Hexaphenylcarbodiphosphoran als Donor-Akzeptor-Wechselwirkung (links) und als Lewis-Struktur (rechts).

ser konnte eine hohe Protonenaffinität der freien Elektronenpaare gezeigt werden. Erst 1978 konnte von Zink und Kaska *et al.*^[69] die Kristallstruktur erhalten werden. Aus dieser ergibt sich eine gewinkelte Struktur mit einem P-C-P-Winkel von 131.7°. Tonner *et al.*^[70] haben ausführliche quantenmechanische Rechnungen zur Struktur von PCP durchgeführt und konnten diese dadurch näher charakterisieren. Sie beschreiben das Hexaphenylcarbodiphosphoran mit einem zentralen zwei-bindigen Kohlenstoffatom in der formalen Oxidationsstufe 0. Die Valenzelektronen des zentralen Kohlenstoffatoms bilden zwei freie Elektronenpaare, welche nicht in die Bindung zum Phosphoratom einbezogen werden. Die Bindung zwischen dem Phosphoratom und dem Kohlenstoffatom lässt sich als Donor-Akzeptor-Bindung beschreiben. Carbodiphosphorane zeigen generell eine hohe Nukleophilie^[71] und werden als mögliche elektronenreiche Kohlenstoffatom-zentrierte Liganden gesehen.

Setzt man Hexaphenylcarbodiphosphoran mit CuCl , AgCl oder $\text{AuCl}(\text{CO})$ ^[72] um, erhält man die Metallhalogenid-PCP-Addukte. Diese Verbindungen haben die Koordinationszahl 2, welche für Kupfer und Silber außerordentlich selten ist (Abb. 0.17, links). In allen Fällen bleibt hier die streng lineare Zweifachkoordination aufgrund der sterisch anspruchsvollen Phenylgruppen gewahrt. Gibt man zu einer Lösung von PCP in THF eine Lösung von $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ in THF erhält man einen dinuklearen Gold-PCP-Komplex (Abb. 0.17, Mitte).^[73] Neben einem BeCl_2 -PCP-Komplex^[74], der ein dreifach-koordiniertes Berylliumatom enthält (Abb. 0.17, rechts), sind auch die

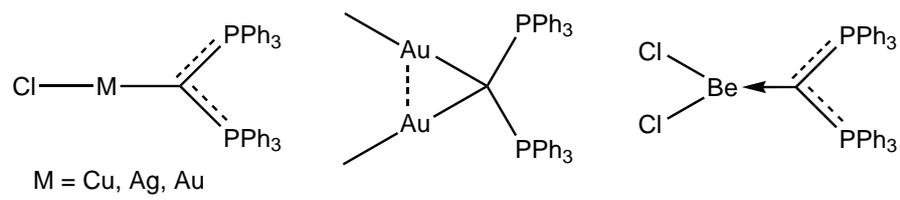


Abb. 0.17: Metall-Carbodiphosphoran-Addukte.

Additionsprodukte von PCP mit InMe_3 und AlBr_3 bekannt.^[75]

Reaktivität von Diboranverbindungen

Neben dem bisher besprochenen Ligandenaustausch an Diboranen(4) sind noch weitere Reaktivitäten dieser Verbindungsklasse bekannt. Es sollen hier die Reaktivitäten, die in Zusammenhang zur Chemie der vorliegenden Doktorarbeit stehen, gezeigt werden.

Das Boratom in 1,2-Diamino-1,2-dihalogenidiboranen(4) reagiert aufgrund der zusätzlich vorhandenen B–N- π -Wechselwirkung und der damit einhergehenden elektronischen Absättigung, nicht mit Lewis-Basen zu einfachen Säure-Base-Addukten. Setzt man $B_2Br_2(NMe_2)_2$ mit Carbenen (SIMes und IDipp) um, reagieren diese unter Abspaltung eines Bromidions zu einem Addukt. Als Produkt erhält man bisher unbekannte Basen-stabilisierte Diboreniumsalze (Abb. 0.18).^[76]

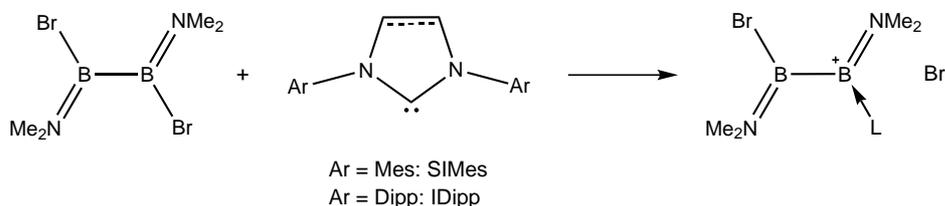


Abb. 0.18: Reaktion von $B_2Br_2(NMe_2)_2$ mit einem Carben (L)

In ihren Experimenten haben Grigsby und Power das Reduktionsverhalten von Tetraaryldiboranen(4) untersucht.^[77] Bei der Reduktion von B_2Mes_3Ph mit KC_8 erhalten sie das Monoradikalanion $B_2Mes_3Ph^{\cdot-}$. Bei der Reduktion von $B_2Mes_2OMe_2$ mit Lithium in Diethylether erhält man wiederum das entsprechende Radikalanion $B_2Mes_2(OMe)_2^{\cdot-}$. Die aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Daten zeigen eine deutliche Verkürzung der B–B-Bindung gegenüber dem jeweiligen Edukt.

Untersucht man $B_2(OMe)_3(2,6-Mes_2-C_6H_3)$ und $B_2(OMe)_2Mes(2,6-Mes_2-C_6H_3)$ hinsichtlich ihres Reduktionsverhaltens, ergibt sich ein anderer Reaktionsweg. Die Reduktion der beiden Verbindungen mit Lithium führt zu einem Produkt, das sich durch eine C–H-Insertion (Abb. 0.19, links unten) bzw. eine C–C-Insertion eines

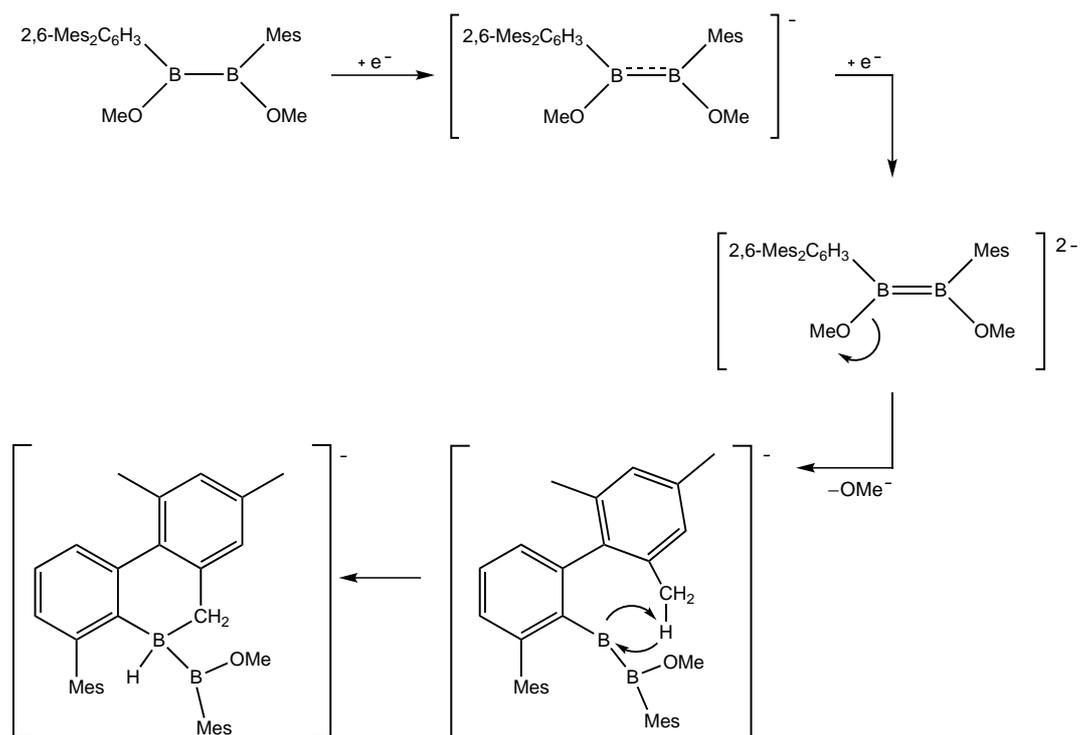


Abb. 0.19: Postulierter Mechanismus einer C,H-Insertion.

Borylens erklären lässt. Die C–C-Insertion erfolgt an der Methylgruppe, die gebunden an einer Mesitylgruppe am Arylrest ist. Bei diesen Aryl- und Arylmethoxydiboranen(4) sind keine Halogene vorhanden, deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit vor allem Dihalogendiaryldiborane(4) untersucht.

Ziel der Arbeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden neue Lewis-Säure-Base-Addukte dargestellt, die Mono- und Diborane als Lewis-Säure enthalten. Diese Verbindungen werden vollständig charakterisiert und wenn möglich deren Strukturaufklärung mittels kristallographischer Untersuchungen durchgeführt. Als Lewis-Base wird das sterisch wenig anspruchsvolle Trimethylphosphan mit verschiedenen sterisch anspruchsvolleren Carbenen verglichen. Falls Vertreter von Diboran(4)-NHC-Addukten erfolgreich dargestellt werden, sollen auch Carbodiphosphorane als Reaktionspartner von Diboranen(4) untersucht werden.

Darüber hinaus werden die erfolgreich dargestellten und charakterisierten Lewis-Säure-Base-Addukte hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht. Hier ist besonders die Reaktivität gegenüber Reduktionsmitteln interessant, da hier möglicherweise Borylene als Zwischenstufe entstehen könnten. Die erhaltenen Produkte werden wiederum vollständig charakterisiert.

Teil II

Ergebnisse

1 Diskussion der Ergebnisse

1.1 Synthese und Reaktivität von Monoboran-NHC-Addukten

In der Literatur sind bereits verschiedene Monoboran-NHC-Addukte bekannt. Keine dieser Verbindungen enthält jedoch ein Aryldihalogenboran. Es ist aber denkbar, dass auch diese Verbindungsklasse mit NHCs unter Addukt-Bildung reagiert.

Die beiden farblosen Feststoffe MesBBr₂ · SIMes (**1**) und PhBBr₂ · SIMes (**2**) erhielt man bei der Umsetzung von Mesityldibromboran mit SIMes und Phenyldibromboran mit SIMes (Abb. 1.1). Dies stimmt mit der Erwartung überein, dass diese Ver-

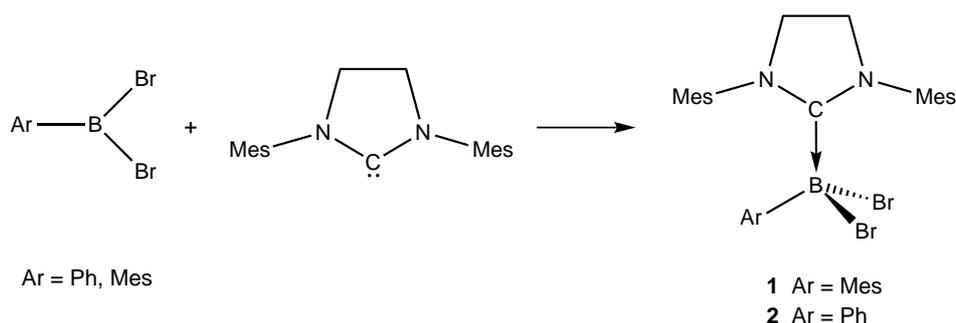


Abb. 1.1: Umsetzung zweier Monoborane mit SIMes.

bindungen nicht farbig sein sollten. MesBBr₂ · SIMes (**1**) zeigt im ¹¹B-NMR-Spektrum ein Signal bei -6.3 ppm und PhBBr₂ · SIMes (**2**) zeigt ein Signal bei -5.17 ppm. Diese liegen genau im erwarteten Bereich für ein Monoboran-NHC-Addukt.^[50] Im ¹H-NMR-Spektrum lassen sich die Signale mit den zu erwartenden Protonen-Verschiebungen und Integralen zuordnen. Nebenprodukte sind in den NMR-Spektren nicht zu sehen. Da sich die weitere Charakterisierung mittels CHN-Analyse bzw. Röntgenstrukturanalyse jedoch als schwierig erwies, wurden die isolierten Verbindungen mit diesem Charakterisierungsstand für Reduktionsversuche verwendet.

Bei der Reduktion von MesBBr₂ · SIMes (**1**) mit Lithium erhält man eine rote Reaktionslösung. Im ¹¹B-NMR-Spektrum ergibt sich für diese ein neues Signal bei

51.2 ppm (Tab. 1.1). Da die rote Farbe auf die Anwesenheit von Radikalen hindeuten könnte, wurde der Reaktionslösung TEMPO zugegeben, welches ein Radikalabfänger ist.^[78] Die Zugabe von TEMPO führt zu zwei neuen Signalen im ^{11}B -NMR-Spektrum bei -4.4 und -13.3 ppm und einer Verfärbung der Reaktionslösung nach orange.

Tab. 1.1: Übersicht der Reduktionsexperimente von $\text{MesBBr}_2 \cdot \text{SImes}$ und $\text{PhBBr}_2 \cdot \text{SImes}$ mit Lithium und Natriumnaphthalid.

Edukt	Reduktionsmittel	Lösungsmittel	^{11}B -NMR-Daten [ppm]
$\text{MesBBr}_2 \cdot \text{SImes}$ (1)	Lithium	THF	51.2
$\text{PhBBr}_2 \cdot \text{SImes}$ (2)	Lithium	THF	$-3.8, -14.0$
$\text{PhBBr}_2 \cdot \text{SImes}$ (2)	Lithium	DME	-13.3
$\text{PhBBr}_2 \cdot \text{SImes}$ (2)	Lithium	Toluol/THF	$46.0, -14.0$
$\text{PhBBr}_2 \cdot \text{SImes}$ (2)	NaNaph	THF	$-4.3, -13.7$

Hingegen bei der Reduktion von $\text{PhBBr}_2 \cdot \text{SImes}$ (2) mit verschiedenen Reduktionsmitteln tritt keine Färbung der Reaktionslösung ein. Beim Versuch der Reduktion von $\text{PhBBr}_2 \cdot \text{SImes}$ (2) mit Lithium in THF und Natriumnaphthalid in THF erhält man jeweils zwei Signale bei ca. -4 ppm und -14.0 ppm (Tab. 1.1), die im selben Bereich liegen. Bei der Reduktion mit Lithium in DME erhält man allerdings nur ein neues Signal bei -13.3 ppm. Dies könnte darauf hindeuten, dass nur ein Produkt entsteht. Wenn man $\text{PhBBr}_2 \cdot \text{SImes}$ (2) mit Lithium in einem Gemisch aus den beiden Lösungsmitteln Toluol und THF reduziert, findet man im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei neue Signale bei 46.0 und -14.0 ppm.

Die NMR-Signale für die Reduktion von $\text{MesBBr}_2 \cdot \text{SImes}$ (1) mit Li in THF liegen im gleichen Bereich wie die erhaltenen Signale bei der Reduktion von $\text{PhBBr}_2 \cdot \text{SImes}$ (2) mit Natriumnaphthalid. Die erhaltenen ^{11}B -NMR-Signale sind sehr breit, deshalb lassen sich über deren Intensität keine Rückschlüsse über das Verhältnis der gebildeten Verbindungen ziehen. Aufgrund der unterschiedlichen erhaltenen Signale kann nicht eindeutig gesagt werden, welches sich einem neuen Produkt zuordnen lässt und welches Zersetzungsprodukt darstellen könnte. Feststellen lässt sich, dass $\text{MesBBr}_2 \cdot \text{SImes}$ (1) Reaktivität gegenüber Reduktionsmitteln zeigt.

Bei der Reduktion von $\text{PhBBr}_2 \cdot \text{SImes}$ (2) mit Lithium und anschließendem Abfangen mit TEMPO, verfärbt sich die Reaktionslösung nach Zugabe von TEMPO von rot nach orange, aber im ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt sich ein Signal bei -12.4 ppm, wel-

ches im gleichen Bereich (-13.3 ppm) liegt, wie vor der Zugabe von TEMPO. Daraus folgt, dass mit TEMPO anscheinend keine Reaktion stattfindet.

Bei der Umsetzung von $\text{PhBBr}_2 \cdot \text{SImes}$ (**2**) mit $\text{Ag}[\text{BAr}_4^f]$ zur Dehalogenierung erhält man neben dem Eduktsignal bei -6.7 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum ein neues Signal bei 0.5 ppm. Dieses konnte nicht eindeutig einer Verbindung zugeordnet werden.

Bei der Reduktion von $\text{BI}_3 \cdot \text{Ime}$ mit Lithium konnten bei einer Reaktionskontrolle im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei neue Signale bei 17.7 und -0.3 ppm festgestellt werden. Nach 24 h konnte nur noch das weiter hochfeldverschobene Signal detektiert werden. Die erhaltenen Signale unterscheiden sich deutlich von dem Eduktsignal für $\text{BI}_3 \cdot \text{Ime}$, das bei -70.0 ppm liegt.

Setzt man IMes mit Br-9-BBN um (Abb. 1.2), erhält man im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei neue Signale bei 57.0 und 1.6 ppm. Diese unterscheiden sich deutlich von dem Signal für das Edukt Br-9-BBN , welches in C_6D_6 ein Signal bei 83.3 ppm^[79] zeigt. Das weiter tieffeldverschobene Signal der neuen Verbindung könnte für ein dreifach-

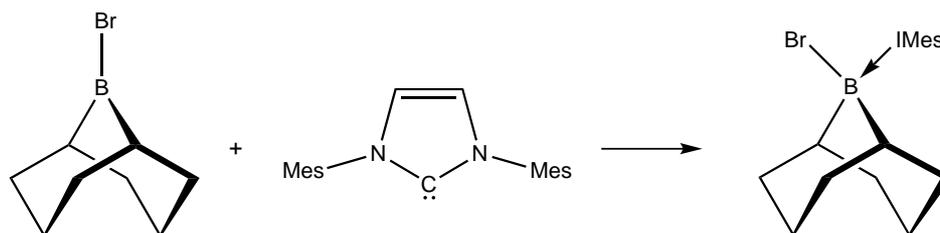


Abb. 1.2: Umsetzung von Br-9-BBN mit IMes .

koordiniertes Boratom sprechen. Das ^{11}B -NMR-Signal bei 1.6 ppm würde gut zu dem erwarteten 1 : 1-Addukt $\text{Br-9-BBN} \cdot \text{IMes}$ mit einem vierfach-koordinierten Boratom passen.

1.2 Synthese und Reaktivität von Diboran(4)-Phosphan-Addukten

Angelehnt an die oben beschriebenen Versuche, wurde nun versucht, durch die Umsetzung von Diboranen(4) mit verschiedenen Phosphanen als Basen entsprechende Addukte zu erhalten. In der Verbindungsklasse der 1,2-Dihalogen-1,2-dimesityldiborane(4) tragen die beiden sterisch anspruchsvollen Mesitylgruppen beachtlich zur Stabilisierung des Moleküls bei. Demgegenüber fällt die elektronische Stabilisierung am Borzentrum gering aus. Dies macht 1,2-Dihalogen-1,2-dimesityldiborane(4) zu deutlich reaktiveren Verbindungen als zum Beispiel 1,2-Dihalogen-1,2-diaminodiborane(4).^[80]

$B_2Cl_2Mes_2$ wurde mit Tri-*isopropyl*phosphan bei tiefen Temperaturen umgesetzt, um ein Addukt zu erhalten. Die gemessenen NMR-Spektren zeigen jedoch keinen Hinweis auf die Bildung eines Addukts, sondern Zersetzung.

Im Gegensatz dazu war die Umsetzung bei der Verwendung des kleineren Phosphans PMe_3 erfolgreich. Die erhaltenen Diboran(4)- PMe_3 -Addukte können durch 1 : 1-Umsetzung der Lewis-Säuren (Diborane(4)) und der Lewis-Base (Trimethylphosphan) erhalten werden (Abb. 1.3). Nur die Reaktion von $B_2I_2Mes_2$ mit PMe_3 wird bei tiefen Temperaturen durchgeführt, dadurch werden Nebenreaktionen vermieden. Die drei isolierten Verbindungen ($B_2Cl_2Mes_2 \cdot PMe_3$ (3), $B_2Br_2Mes_2 \cdot PMe_3$ (4)

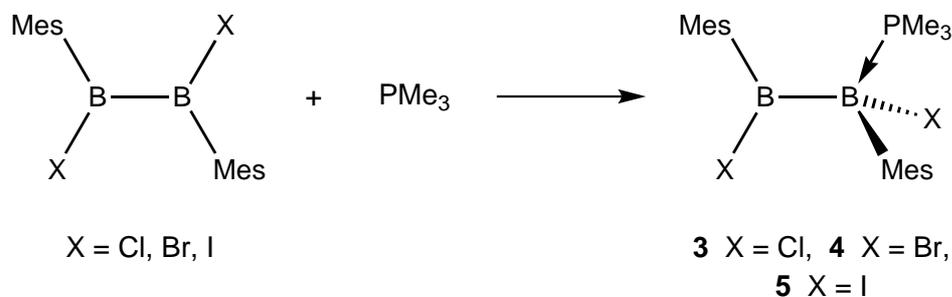


Abb. 1.3: Darstellung von $B_2X_2Mes_2 \cdot PMe_3$ ($X = \text{Cl, Br, I}$).

und $B_2I_2Mes_2 \cdot PMe_3$ (5)) können in Ausbeuten von 74%, 71% und 64% erhalten werden. Die Struktur der erhaltenen Verbindungen wurde am Beispiel der Chlor- und der Bromverbindung auch durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 1.4 und Abb. 1.5). Die entsprechenden Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus Toluol bei RT erhalten. Die spektroskopischen Daten der erhaltenen Verbindungen stimmen mit den Strukturvorschlägen überein.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum erhält man für die PMe_3 -Diboran(4)-Addukte NMR-Signale zwischen ca. -9.0 und -14.5 ppm (Tab. 1.2), wobei die Signale von der Chlor- über die Brom- zur Iodverbindung jeweils um ca. 5.0 ppm ins hohe Feld verschoben werden.

Tab. 1.2: ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Verschiebungen für $\text{B}_2\text{X}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{PMe}_3$ (X = Cl, Br, I).

NMR-Daten	^{11}B [ppm]	^{31}P [ppm]
$\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{PMe}_3$ (3)	80.8, -4.1	-9.37
$\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{PMe}_3$ (4)	56.5, -2.3	-10.46
$\text{B}_2\text{I}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{PMe}_3$ (5)	41.8, 1.6	-14.32

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt für das vierfach-koordinierte Boratom der drei Verbindungen ein Signal im erwarteten Bereich bei ca. 0 ppm (Tab. 1.2). Diese sind von Chlor über Brom nach Iod ins tiefe Feld verschoben. Das ^{11}B -NMR-Signal für das dreifach-koordinierte Boratom wird ebenfalls in der Reihe der Halogene verschoben, allerdings ins hohe Feld. Für die Verbindung $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{PMe}_3$ (3) erhält man ein Signal bei 80.8 ppm, für $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{PMe}_3$ (4) ein Signal bei 56.5 ppm und für $\text{B}_2\text{I}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{PMe}_3$ (5) ein Signal bei 41.8 ppm (Tab. 1.2). Diese drei Signale sind wie erwartet verbreitert.

Für die Diboran(4)- PMe_3 -Addukte erhält man im ^1H -NMR-Spektrum jeweils zwei Signale für die aromatischen Protonen der Mesitylgruppe zwischen ca. 6.90 und 6.70 ppm. Im aliphatischen Bereich zwischen 2.80 und 2.10 ppm erhält man mehrere Signale, die sich über die Integrale den Methylgruppen der beiden Mesitylgruppen zuordnen lassen.

Ein Dublett für die am Phosphoratom gebundenen Methylgruppen ergibt sich für alle drei Verbindungen. Für die Verbindung $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{PMe}_3$ (3) liegt es bei 0.78 ppm und zeigt eine Kopplungskonstante $^2J_{\text{PH}} = 11.2$ Hz, für $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{PMe}_3$ (4) ein Signal bei 1.36 ppm mit $^2J_{\text{PH}} = 10.0$ Hz und für $\text{B}_2\text{I}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{PMe}_3$ (5) ein Dublett bei 0.67 ppm mit $^2J_{\text{PH}} = 10.8$ Hz. Die erhaltenen Kopplungskonstanten stimmen sehr gut mit den gefundenen Kopplungskonstanten von $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{PMeCy}_2$ überein.^[46]

Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann für $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{PMe}_3$ (3) sogar ein Signal der Bor- gebundenen Kohlenstoffatome detektiert werden. Es handelt sich um ein breites Signal bei 142.8 ppm, welches den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Mesitylgruppen zugeordnet wurde. Für die anderen quartären Kohlenstoffatome der Mesitylgruppen

wurden vier Signale bei 139.1, 137.8, 135.5 und 135.5 ppm detektiert. Die Kohlenstoffatome, an die nur ein Proton gebunden ist, zeigen Signale bei 130.8 und 128.1 ppm. Im Bereich von 27.1 bis 20.8 ppm findet man die Methylreste der Mesitylgruppe. Bei 9.2 ppm findet man ein Dublett mit einer C,P-Kopplungskonstante ${}^2J_{CP} = 37.8$ Hz, welches sich den Kohlenstoffatomen des koordinierten PMe_3 zuordnen lässt. Die C,P-Kopplungskonstante liegt somit im erwarteten Bereich.^[46]

Bei der Verbindung $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{PMe}_3$ (**4**) konnten zwei Signale bei 143.1 und 139.6 ppm für die Bor-gebundenen Kohlenstoffatome detektiert werden. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit der Verbindung **4** in gängigen organischen Lösungsmitteln und der damit einhergehenden zu geringen Konzentration an Substanz, konnten jedoch keine Signale für die quartären Kohlenstoffatome gefunden werden. Die Signale für die Kohlenstoffatome der CH- und CH_3 -Gruppen liegen im gleichen Bereich wie bei der analogen Chlorverbindung. Das Dublett für das Kohlenstoffatomsignal der Phosphor-gebundenen Methylgruppen liegt bei 10.2 ppm und zeigt eine C,P-Kopplungskonstante ${}^2J_{CP} = 40.8$ Hz.

Für die Verbindung $\text{B}_2\text{I}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{PMe}_3$ (**5**) erhält man keine Signale für die Bor-gebundenen Kohlenstoffatome, aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung. Die quartären Kohlenstoffatome findet man zwischen 142.8 und 136.4 ppm. Für die Kohlenstoffatome der CH-Gruppen erhält man nur ein Signal bei 130.8 ppm, weitere Signale könnten mit dem Kohlenstoffatomrestsignal des Lösungsmittels überlagern. Im Bereich zwischen 29.2 und 20.9 ppm findet man drei Signale für die Methylgruppen der Verbindung. Bei 10.5 ppm findet man wiederum ein Dublett-Signal für die Phosphor-gebundenen Kohlenstoffatome mit einer C,P-Kopplungskonstante ${}^2J_{CP} = 41.4$ Hz.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse der drei neuen Verbindungen stimmen sehr gut überein mit den berechneten Werten für die Verbindungen.

Die Molekülstruktur von $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{PMe}_3$ (**3**) kann durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abb. 1.4). Man erhält einen Bor-Bor-Bindungsabstand von 1.721(3) Å, dieser ist geringfügig länger als in $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2$ (1.680(6) Å).^[6] Für die Bor-Phosphor-Bindung erhält man einen Wert von 1.970(2) Å. Die B1-C11-Bindung ist mit 1.955(2) Å deutlich länger als die zweite B-Cl-Bindung (1.812(2) Å) des Moleküls. Die beiden B-Cl-Bindungen sind merklich länger als im Edukt $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2$, hier haben diese einen Wert von 1.770(5) und 1.774(4) Å.^[6]

Die Erhöhung der Elektronendichte am vierfach-koordinierten Boratom aufgrund der Koordination von PMe_3 resultiert somit in einer Verlängerung der B1-C11-Bindung und der B-B-Bindung. Der Abstand zwischen B2 und C11 beträgt 2.555(2) Å.

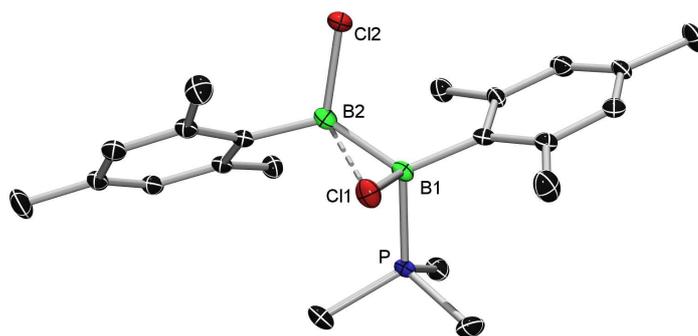


Abb. 1.4: Molekülstruktur von $B_2Cl_2Mes_2 \cdot PMe_3$ (**3**). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): B1–B2: 1.721(3), B1–P: 1.970(2), B1–Cl1: 1.955(2), B2–Cl2: 1.812(2), B2–Cl1: 2.555(2), $\sum B2$: 359.3, B2–B1–Cl1: 87.9(1), B1–B2–Cl2: 114.4(1), B2–B1–P: 120.0(1).

Der Winkel B1–B2–Cl2 ist mit $114.4(1)^\circ$ deutlich größer als der zweite Winkel B2–B1–Cl1 mit $87.9(1)^\circ$. Aus dem relativ kleinen Bindungsabstand zwischen B2 und dem daran nicht gebundenen Cl1 und aus dem relativ kleinen Winkel B2–B1–Cl1 erkennt man, dass das Cl1 deutlich zum zweiten Boratom (B2) hingeneigt ist. Die Geometrie für B2 ist trigonal-planar (sp^2 -B2), was sich durch eine Winkelsumme an B2 von 359.3° erkennen lässt. Im Gegensatz dazu weicht die Geometrie für B1 deutlich von einer tetraedrischen Anordnung (sp^3 -B1) ab.

Auch die Molekülstruktur von $B_2Br_2Mes_2 \cdot PMe_3$ (**4**) kann durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abb. 1.5). Für die Bor–Bor-Bindung erhält man einen Wert von $1.719(3)$ Å, sie liegt im gleichen Bereich wie die entsprechende Bindung in $B_2Cl_2Mes_2 \cdot PMe_3$ (**3**) ($1.721(3)$ Å). Auch die B–P-Bindung liegt mit $1.975(2)$ Å im gleichen Bereich wie bei $B_2Cl_2Mes_2 \cdot PMe_3$ (**3**) ($1.970(2)$ Å). Die Bor–Brom-Bindungen sind aufgrund des größeren Atomradius des Bromatoms^[5] länger als bei der analogen Chlorverbindung. Man stellt wiederum den gleichen Effekt fest wie bei Verbindung **3**, dass die B1–Br1-Bindung infolge der Erhöhung der Elektronendichte an B1 durch PMe_3 mit $2.157(2)$ Å deutlich länger ist als die B2–Br2-Bindung ($1.982(2)$ Å). Der Abstand zwischen B2 und Br1 beträgt $2.620(2)$ Å und ist damit nur minimal länger als in $B_2Cl_2Mes_2 \cdot PMe_3$ ($2.555(2)$ Å). Anhand des Winkels von $84.2(1)^\circ$ kann man erneut erkennen, dass Br1 deutlich zu B2 geneigt ist. Der entsprechende B1–B2–Br2-Winkel hat einen Wert von $113.0(1)^\circ$. Für den Winkel B2–B1–P erhält man einen Wert von $121.5(1)^\circ$, dieser ist nur minimal größer als bei der analogen Chlorverbindung.

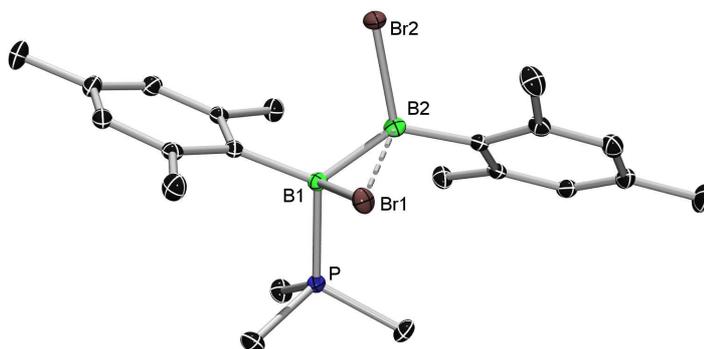


Abb. 1.5: Molekülstruktur von $B_2Br_2Mes_2 \cdot PMe_3$ (**4**). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–B2: 1.719(3), B1–P: 1.975(2), B1–Br1: 2.157(2), B2–Br2: 1.982(2), B2–Br1: 2.620(2), $\angle B2$: 359.8, B2–B1–Br1: 84.2(1), B1–B2–Br2: 113.0(1), B2–B1–P: 121.5(1).

Bei der Geometrie für die beiden Borzentren ergibt sich das gleiche Ergebnis wie bei der Verbindung $B_2Cl_2Mes_2 \cdot PMe_3$ (**3**). Mit einer Winkelsumme von 359.8° an B2 zeigt dieses eine trigonal-planare Geometrie (sp^2 -B2), die Geometrie für B1 weicht deutlich von einer tetraedrischen Anordnung (sp^3 -B1) ab.

Es wurde versucht, durch einen großen Überschuss von Trimethylphosphan bei der Reaktion mit Diboran(4) ein 2 : 1-Addukt zu erhalten. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erhält man jedoch nur Signale für das bekannte 1 : 1-Addukt.

Die erhaltene Verbindung $B_2Cl_2Mes_2 \cdot PMe_3$ (**3**) wurde bezüglich ihrer Redoxchemie untersucht. Setzt man $B_2Cl_2Mes_2 \cdot PMe_3$ (**3**) mit einem Überschuss an KC_8 um, so erhält man zwar neue Signale im ^{11}B -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektrum, jedoch lässt sich daraus auf keine eindeutige Reaktion schließen, vielmehr entsteht ein Produktgemisch.

1.3 Reaktionen von Diboranen(4) mit NHCs

Die Umsetzung von Diboranen(4) mit Trimethylphosphan war, wie oben gezeigt, erfolgreich. Nun soll untersucht werden, ob sich dieses Konzept auch auf die zu den Phosphanen isoelektronischen *N*-Heterocyclischen Carbene übertragen lässt.

Die beiden Diborane(4) $B_2Cl_2Mes_2$ und $B_2Br_2Mes_2$ konnten laut NMR-Spektrum erfolgreich mit dem sterisch wenig anspruchsvollen Carben IMe zu den Verbindungen $B_2Cl_2Mes_2 \cdot IMe$ (6) und $B_2Br_2Mes_2 \cdot IMe$ (7) umgesetzt werden (Abb. 1.6). Für

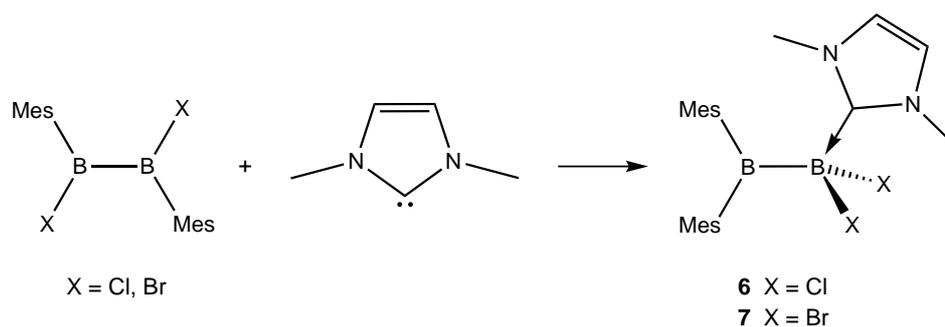


Abb. 1.6: Reaktion von $B_2X_2Mes_2$ mit IMe zu den Verbindungen 6 und 7.

beide Produkte erhält man ein breites Signal bei ca. 80 ppm, was für ein dreifachkoordiniertes Boratom spricht, und ein Signal bei ca. -4 ppm, was für ein vierfachkoordiniertes Boratom spricht.

Für $B_2Cl_2Mes_2 \cdot IMe$ (6) erhält man im 1H -NMR-Spektrum ein Signal bei 6.86 ppm für die Protonen der CH-Gruppen der Mesitylgruppen mit einem Integral für vier Protonen. Mit einem Integral für zwei Protonen erhält man bei 5.52 ppm das Signal für die CHCH-Gruppe des Carbens. Die Methylgruppen des Carbens besitzen ein Signal bei 3.08 ppm mit einem Integral für sechs Protonen. Die Methylgruppen in *ortho*- und *para*-Position der Mesitylgruppen zeigen ein Signal bei 2.40 ppm und bei 2.22 ppm. Sie lassen sich durch ihre Integrale unterscheiden, das Signal für die *ortho*-Methylgruppen besitzt ein Integral für zwölf Protonen und das Signal für die *para*-Methylgruppen besitzt ein Integral für sechs Protonen. Da man für die Mesitylgruppen nur einen Satz von Signalen erhält, muss man davon ausgehen, dass während der Adduktbildung eine 1,2-Arylverschiebung mit gleichzeitiger 1,2-Chlorverschiebung stattgefunden hat. Somit erhält man ein Produkt, indem beide Chloratome am vierfach-koordinierten Boratom gebunden sind und demzufolge beide Mesitylgruppen am dreifach-koordinierten Boratom gebunden sind. Für die entsprechende Bromverbindung $B_2Br_2Mes_2 \cdot IMe$ (7) liefert das 1H -NMR-Spektrum auf-

grund von vorhandenen Nebenprodukte nicht genügend Informationen für Rückschlüsse auf die Konstitution. Die als farbloser Feststoff isolierten Verbindungen $B_2Cl_2Mes_2 \cdot IMe$ (6) und $B_2Br_2Mes_2 \cdot IMe$ (7) könnten somit den postulierten Produkten in Abb. 1.6 entsprechen.

Die Addukt-Bildung zwischen $B_2Cl_2Mes_2$ und IDipp (Abb. 1.7) konnte bei tiefen Temperaturen ($-60^\circ C$) in Toluol erfolgreich durchgeführt werden. Man erhält einen

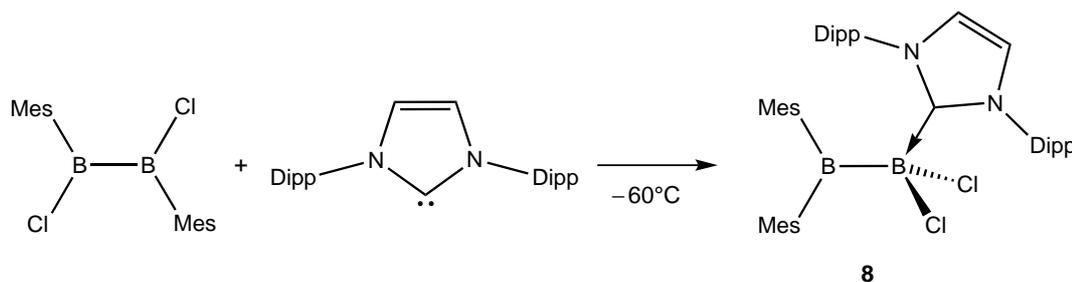


Abb. 1.7: Reaktion von $B_2Cl_2Mes_2$ mit IDipp zu $B_2Cl_2Mes_2 \cdot IDipp$ (8).

farblosen Feststoff als Produkt (8) in einer Ausbeute von 41%.

Im 1H -NMR-Spektrum erhält man ein Multiplett im Bereich von 7.07 bis 7.01 ppm, welches sich mit einem Integral für sechs Protonen den aromatischen Protonen der Dipp-Gruppen zuordnen lässt. Ein weiteres Signal bei 6.70 ppm, für das durch Integration vier Protonen ermittelt werden, wird den aromatischen Protonen der Mesitylreste zugeordnet. Das Signal für die CHCH-Gruppe des Carbens erhält man bei 6.42 ppm mit einem Integral für zwei Protonen. Bei 3.02 ppm ergibt sich ein Signal mit einem Integral für vier Protonen, was den Protonen der CH-Gruppen der *iso*Propylgruppen entspricht. Dieses Signal wird durch die Kopplung zu jeweils sechs magnetisch äquivalenten Protonen der benachbarten Methylgruppen zum Septett aufgespalten. Die Kopplungskonstante lässt sich zu $^3J_{HH} = 6.7 \text{ Hz}$ bestimmen, was im erwarteten Bereich liegt.^[81] Für die Methylgruppen der Mesitylreste erhält man ein Signal bei 2.16 ppm, welches sich zu 18 Protonen integrieren lässt. Für die Methylgruppen der Dipp-Reste erhält man hingegen Dubletts bei 1.18 und 0.93 ppm. Beide Signale zusammen haben ein Integral von 12 Protonen und besitzen die Kopplungskonstanten $^3J_{HH} = 6.5 \text{ Hz}$ bzw. $^3J_{HH} = 6.8 \text{ Hz}$ ^[81] aufgrund der Kopplung mit dem CH-Proton der *iso*Propylgruppe.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum erhält man für die Verbindung $B_2Cl_2Mes_2 \cdot IDipp$ (8) ein breites Signal bei 85.3 ppm für das dreifach-koordinierte Boratom und ein scharfes Signal bei 0.60 ppm für das vierfach-koordinierte Boratom. Beide Signale liegen im erwarteten Bereich.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum können die Signale für die quartären Kohlenstoffatome nicht aufgelöst werden, da die Löslichkeit der Verbindung in C_6D_6 nicht ausreichend ist. Die Verbindung ist in CD_2Cl_2 besser löslich, jedoch setzt innerhalb von ca. 2 h Zersetzung ein. Dies ist an zahlreichen, nicht zu der Verbindung gehörenden Signalen, erkennbar. Mittels einer kurzen ^{13}C -NMR-Messung konnten einige Signale, nicht jedoch die der quartären und Bor-gebundenen Kohlenstoffatome, zugeordnet werden. Für die Kohlenstoffatome der CH-Gruppen erhält man Signale bei 131.0, 128.6, 124.8 und 124.3 ppm. Das Signal bei 29.4 ppm lässt sich mit Hilfe eines ^{13}C - ^1H -Kopplungsexperiments (HMQC) den Methylgruppen der *iso*Propylreste zuordnen. Die Signale bei 26.7, 26.4, 22.2 und 21.1 ppm gehören zu den Kohlenstoffatomen der CH_3 -Gruppen der Mesitylreste.

Die erhaltenen Werte der Elementaranalyse stimmen sehr gut mit den berechneten Werten für das $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{IDipp}$ -Addukt überein. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden mittels Auflösen in Toluol und langsamer Kristallisation bei RT erhalten. Die Molekülstruktur von $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{IDipp}$ (8) kann durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abb. 1.8).

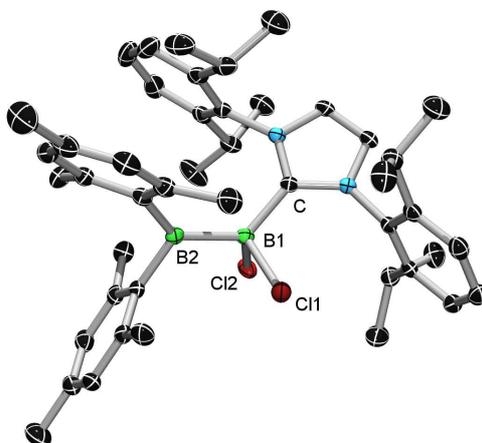


Abb. 1.8: Molekülstruktur von $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{IDipp}$ (8). Wasserstoffatome und ein cokrystallisiertes Lösungsmittelmolekül (Toluol) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–B2: 1.758(2), B1–C: 1.639(2), B1–Cl1: 1.902(2), B1–Cl2: 1.899(2), $\angle\text{B2}$: 359.1, B2–B1–Cl1: 112.2(1), B2–B1–Cl2: 100.5(1), B2–B1–C: 129.6(1).

In der Verbindung $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{IDipp}$ (8) zeigt sich mit 1.758(2) Å eine deutlich längere B–B-Bindung als im Edukt (B–B: 1.673(6) Å).^[6] Dies liegt zum einen an den

sterisch anspruchsvollen Dipp-Gruppen des Carbens und zum anderen an dem elektronenschiebenden Effekt des Carbens. Der Abstand zwischen dem Boratom und dem Carben-Kohlenstoffatom lässt sich auf 1.639(2) Å bestimmen. Für die beiden Bor–Chlor-Bindungen erhält man folgende Werte: 1.902(2) (B1–Cl1) und 1.899(2) (B1–Cl2) ppm. Die beiden eingeschlossenen Winkel B1–B2–Cl unterscheiden sich um mehr als 10° (B2–B1–Cl1: 112.2(1)° und B2–B1–Cl2: 100.5(1)°). Im vorliegenden Fall liegt keine Annäherung der Halogene an das dreifach-koordinierte Boratom vor, wie dies bei den Trimethylphosphan-Addukten **3** und **4** der Fall ist.

Die räumliche Struktur der Verbindung konnte erst mittels Röntgenstrukturanalyse vollständig bestimmt werden, da die erhaltenen Daten der NMR-Spektroskopie keine Aussage über die Konnektivität der einzelnen Atome zulassen. Überraschenderweise handelt es sich bei dem Produkt allerdings nicht um das einfache 1 : 1-Addukt der beiden Edukte. Vielmehr sind nun beide Chloratome an dem Boratom gebunden, welches zusätzlich das NHC trägt. Entsprechend trägt das dreifach-substituierte Boratom beide Mesitylsubstituenten. Somit müssen im Laufe der Reaktion eine B–Cl- und eine B–C-Bindung gebrochen worden sein und eine 1,2-Arylverschiebung sowie eine 1,2-Halogenverschiebung erfolgt sein. Der Mechanismus für diese Umlagerung ist bisher unbekannt. Eine ähnliche Umlagerung konnte bei der Reaktion von 1,2-Dichlor-1,2-diaryldiboranen(4) (Ar = Mes, Dur) mit Lithiumfluorid beobachtet werden.^[82] Hier sind in dem Produkt B₂F₂Ar₂ beide Fluoratome an ein Boratom und beide Arylreste an das zweite Boratom gebunden.

Eine weitere Besonderheit der Reaktivität von B₂Cl₂Mes₂·IDipp tritt bei längerer Lagerung der Verbindung in Toluol auf. Hierbei verfärbt sich diese, vermutlich lichtinduziert, innerhalb von ca. drei Tagen über violett nach gelb. Während diesem Vorgang kristallisieren bei RT farblose Einkristalle aus, die eine ausreichende Qualität für die Röntgenstrukturanalyse aufwiesen. Aus den erhaltenen Daten der Strukturanalyse (Abb. 1.9) ergibt sich die Bildung des Monoboran-NHC-Addukts MesBCl₂·IDipp (**9**). Hier ist eine B–B-Bindungsspaltung erfolgt, die bei allen anderen Diboran(4)-Basen-Addukten in dieser Arbeit nicht beobachtet werden konnte. Die B–C1-Bindung weist eine Länge von 1.647(5) Å auf. Beide B–Cl-Bindungen liegen mit 1.882(5) und 1.893(5) Å im gleichen Bereich. Der Winkel zwischen den beiden Chloratomen (Cl1–B–Cl2) beträgt 99.3(2)° und ist damit deutlich kleiner als bei einer idealen tetraedrischen Koordination (109.47°). Im Gegensatz dazu ist der „gegenüberliegende“ Winkel C1–B–C2 mit 115.8(3)° deutlich größer als in einem idealen Tetraeder. Diese Verzerrung resultiert aus dem sterischen Anspruch der Dipp-Gruppen am Carben.

von 82% das erwartete Addukt $B_2Br_2Mes_2 \cdot IMes$ (**10**) (Abb. 1.11). Das 1H -NMR-Spektrum zeigt bei 7.00 ppm ein relativ weit tieffeldverschobenes Signal für die CHCH-Gruppe. Für die aromatischen Protonen ergeben sich Signale bei 6.81 und 6.50 ppm. Die Signale für die CH_3 -Gruppen liegen im erwarteten aliphatischen Bereich (2.30, 2.25, 2.19, 2.08 und 1.99 ppm). Die jeweiligen Integrale stimmen mit der Anzahl der Protonen überein.

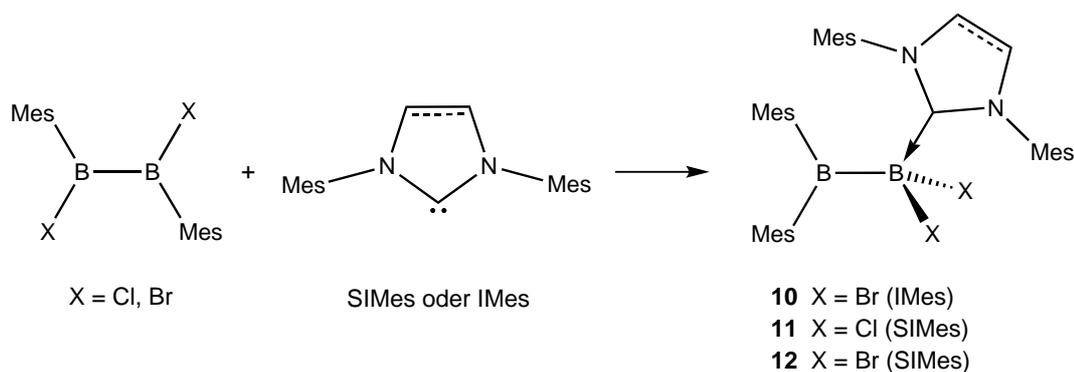


Abb. 1.11: Reaktion von $B_2X_2Mes_2$ ($X = Cl, Br$) mit IMes bzw. SIMes zu den Produkten $B_2Br_2Mes_2 \cdot IMes$ (**10**), $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**11**) und $B_2Br_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**12**).

Im ^{11}B -NMR-Spektrum erhält man für die Verbindung $B_2Br_2Mes_2 \cdot IMes$ (**10**) zwei Signale. Für das vierfach-koordinierte Boratom bei 82.3 ppm und für das dreifach-koordinierte Boratom bei 3.9 ppm. Eine gemessene Elementaranalyse zeigt für die Verbindung sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Werten.

Die Umsetzung von $B_2Cl_2Mes_2$ mit SIMes (Abb. 1.11) führt analog den vorher beschriebenen Reaktionen zu dem 1 : 1-Addukt $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**11**). Das Produkt zeigt im Gegensatz zu $B_2Cl_2Mes_2 \cdot IDipp$ (**8**) eine gute Löslichkeit und Stabilität in Dichlormethan. Im 1H -NMR-Spektrum erhält man für die aromatischen Protonen zwei Signale bei 6.77 und 6.55 ppm. Bei 3.97 ppm findet man ein Signal für die CH_2CH_2 -Gruppe des Carbens. Für die Methylgruppen der Mesitylreste erhält man vier Signale bei 2.35, 2.25, 2.18 und 1.86 ppm. Die Integrale der Signale lassen sich alle entsprechend der erwarteten Protonenzahl integrieren.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Signal für das vierfach-koordinierte Boratom bei 87.4 ppm und für das dreifach-koordinierte Boratom bei -0.2 ppm. Diese Signale liegen im erwarteten Bereich.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann man bei dieser Verbindung zwei breite Signale bei 140.7 und 134.6 ppm für die Bor-gebundenen Kohlenstoffatome der Mesitylgruppen

beobachten. Für die quartären Kohlenstoffatome erhält man zwei Signale bei 136.7 und 139.1 ppm. Bei 129.7 und 127.9 ppm zeigen sich Signale für die Kohlenstoffatome der CH-Einheit der Mesitylreste. Für die Kohlenstoffatome der CH₂CH₂-Gruppe des Carbens erhält man ein Signal bei 52.0 ppm. Für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen erhält man drei Signale bei 21.0, 20.9 und 19.0 ppm. Die jeweiligen Integrale stimmen mit der Anzahl der Protonen überein. Die erhaltenen Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Werte für die Summenformel C₃₉H₄₈B₂Cl₂N₂. Die Verbindung B₂Cl₂Mes₂ · SIMes (**11**) konnte mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden (Abb. 1.12). Dafür geeignete Einkristalle wurden mittels Auflösen in CH₂Cl₂ und langsamer Kristallisation bei RT erhalten.

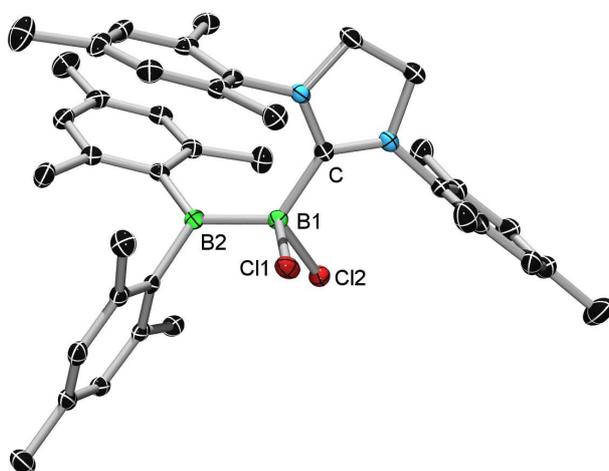


Abb. 1.12: Molekülstruktur von B₂Cl₂Mes₂ · SIMes (**11**). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–B2: 1.774(3), B1–Cl1: 1.653(2), B1–Cl2: 1.889(2), B1–C1: 1.906(2), ∠B2: 359.4, B2–B1–Cl1: 112.5(2), B2–B1–Cl2: 101.2(1), B2–B1–C1: 124.2(2).

Die B–B-Bindung in Verbindung **11** ist mit 1.774(3) Å beträchtlich länger als in B₂Cl₂Mes₂ (1.680(6) Å).^[6] Auch die beiden Bor–Chlor-Bindungen sind mit 1.889(2) und 1.906(2) Å gegenüber dem Edukt B₂Cl₂Mes₂ (1.770 und 1.774 Å) deutlich verlängert. Der Abstand zwischen dem Boratom, welches die beiden Chloratome trägt, und dem Kohlenstoffatom des Carbens beträgt 1.653(2) Å und liegt somit im gleichen Bereich wie bei der oben besprochenen Verbindung **8**. Das dreifach-koordinierte Bor-

atom ist annähernd planar koordiniert, wie die Summe der Winkel von 359.4° um dieses Boratom zeigt. Der Winkel zwischen B2-B1-Cl1 ist mit $112.5(2)^\circ$ etwas größer als zwischen B2-B1-Cl2 ($101.2(1)^\circ$). Das dreifach-koordinierte Boratom ist mit einer Winkelsumme von 359.4° annähernd planar koordiniert. Allerdings ergibt sich für das vierfach-koordinierte Borzentrum aus der Kristallstrukturanalyse eine verzerrt tetraedrische Koordination.

Für Verbindung **11** konnte ein Cyclovoltammogramm in THF gemessen werden (Abb. 1.13). Man detektiert nur eine irreversible Reduktionswelle bei $E_{1/2}^0 = -3.0$ eV. Der gemessene Wert liegt im Bereich für den Wert von $[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$ $E_{1/2}^0 = -3.1$ eV, der ebenfalls in THF gemessen wurde.^[83] Zersetzungsprodukte der Reduktion zeigen zwei weitere Oxidationswellen bei $E_{1/2}^0 = -1.9$ und -1.1 eV und weisen somit auf den Zerfall der Verbindung hin. Bei der Messung in Dichlormethan ergab sich ebenfalls nur eine irreversible Reduktionswelle bei $E_{1/2}^0 = -2.4$ eV.

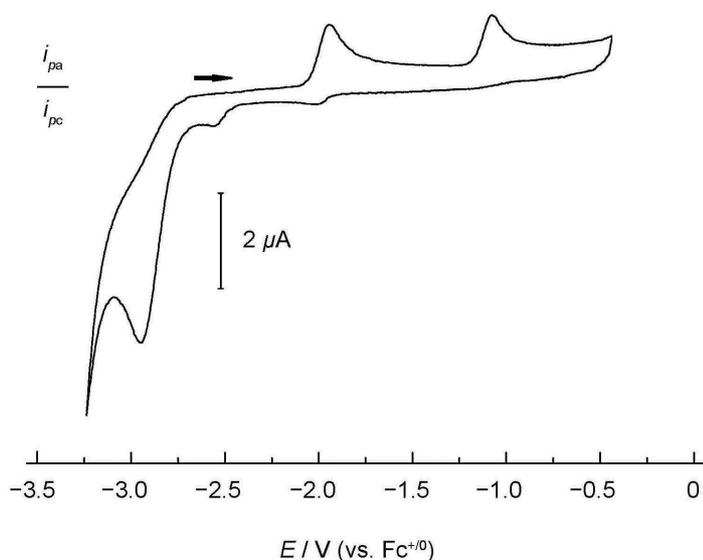


Abb. 1.13: Cyclovoltammogramm von **11** bei RT in THF, 0.1 molL^{-1} $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$. Vorschubgeschwindigkeit 250 mVs^{-1} . Die Potentiale wurden gegen Fc/Fc^+ als internen Standard kalibriert.

Setzt man $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2$ bei tiefen Temperaturen mit SIMes um, erhält man auch das einfache Addukt $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{SIMes}$ (**12**) der beiden Edukte (Abb. 1.11). Die spektroskopischen Daten der erhaltenen Verbindung $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{SIMes}$ (**12**) stimmen überein mit den Strukturvorschlägen und liegen im Bereich der Daten, welche für die zuvor genannten Diboran(4)-NHC-Addukte erhalten wurden.

Im ^1H -NMR-Spektrum erhält man bei 6.72 und 6.60 ppm zwei Signale für die aromatischen Protonen. Das Signal für die CH_2CH_2 -Gruppe des Carbens erhält man bei 3.03 ppm. Die Methylgruppen zeigen Signale im erwarteten Bereich zwischen 2.26 und 2.03 ppm, die Integrale der Signale stimmen mit der Anzahl der Protonen der Methylgruppen überein.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum erhält man, wie bereits bei den Verbindungen **8** und **10** gezeigt, zwei Signale. Das dreifach-koordinierte Boratom zeigt ein Signal bei 79.9 ppm und das vierfach-koordinierte Boratom zeigt ein Signal bei -5.0 ppm. Wie erwartet ist der Einfluss des gesättigten Carbens in Verbindung **11** im Vergleich zur Verbindung mit dem ungesättigten Carben (**10**) auf die Verschiebung im ^{11}B -NMR-Spektrum gering (^{11}B -NMR-Spektrum: 79.7, -5.0 ppm (**11**) und 82.3, -3.9 ppm (**10**)).

Wie bereits bei Verbindung **8** berichtet, ist auch die vorliegende Substanz (**12**) in Dichlormethan instabil, deshalb musste das ^{13}C -NMR-Spektrum in C_6D_6 gemessen werden und zeigt aufgrund der schlechten Löslichkeit generell sehr schwache Signale. Für die quartären Kohlenstoffatome konnten keine Signale aufgelöst werden. Für die Kohlenstoffatome der CH -Gruppen der aromatischen Ringe erhält man zwei Signale bei 129.3 und 128.6 ppm. Die Kohlenstoffatome der CH_2CH_2 -Gruppe findet man bei 51.6 ppm und für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen erhält man drei Signale bei 21.4, 21.1 und 20.8 ppm. Für die Zuordnung wurde neben dem ^{13}C -NMR-Spektrum ein ^{13}C - ^1H -Kopplungsexperiment (HMQC) verwendet.

Die Elementaranalyse zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den erhaltenen Werten für die Summenformel $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_2$. Die Verbindung $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{SIMes}$ (**12**) konnte mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden (Abb. 1.14). Geeignete Einkristalle wurden mittels Auflösen in CH_2Cl_2 und langsamer Kristallisation bei RT gewonnen.

Die Bor–Bor-Bindung ist in Verbindung $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{SIMes}$ (**12**) mit 1.762(4) Å deutlich länger als in dem nicht stabilisierten Diboran(4) $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2$ (1.673(6) Å).^[6] Die beiden Bor–Brom-Bindungen sind mit jeweils 2.083(3) und 2.061(3) Å merklich länger als im Edukt (1.928(4) und 1.932(4) Å). Das Bromatom benötigt in dieser Struktur aufgrund seines größeren Atomradius^[5] im Vergleich zum Chloratom in der Verbindung $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{SIMes}$ (**11**) mehr Raum. Dies erkennt man unter anderem an den deutlich unterschiedlichen B2-B1-Br-Winkeln. Bei $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2$ (**12**) erhält man für den Winkel B2-B1-Br1 98.6(2)° und für den zweiten Winkel B2-B1-Br2 einen Wert von 114.1(2)°. Im Vergleich dazu ergeben sich für $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2$ (**11**) folgende Winkel: B2-B1-Cl1 112.5(2) und B2-B1-Cl2 101.2(1)°. Durch das Carben erhält man in der Verbindung **12** einen weiteren Winkel zwischen Carben-Kohlenstoffatom,

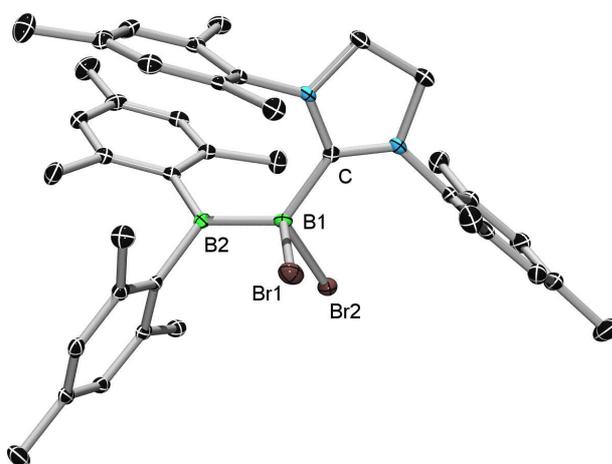


Abb. 1.14: Molekülstruktur von $B_2Br_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**12**). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–B2: 1.762(4), B1–C: 1.652(4), B1–Br1: 2.083(3), B1–Br2: 2.061(3), $\angle B2$: 359.6, B2–B1–Br1: 98.6(2), B2–B1–Br2: 114.1(2), B2–B1–C: 125.8(2).

B1 und B2: 125.8(2)° (B2–B1–C1). Der Abstand zwischen dem Boratom und dem Carben-Kohlenstoffatom beträgt 1.652(4) Å und liegt damit im gleichen Bereich wie bei $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**11**) (1.653(1) Å). Das dreifach-koordinierte Boratom ist mit einer Winkelsumme von 359.6° annähernd planar koordiniert. Für das vierfach-koordinierte Borzentrum ergibt sich aus der Kristallstrukturanalyse eine verzerrt tetraedrische Koordination.

Es wurde versucht, Diboran(4) mit Carbenen in einem Verhältnis 1 : 2 umzusetzen. Im ^{11}B -NMR-Spektrum gab es keinen Hinweis auf die Bildung eines 1 : 2-Addukts, sondern man erhielt die bereits bekannten Signale für das 1 : 1-Addukt. Das gleiche Ergebnis zeigte sich, wie bereits in Kapitel 1.2 beschrieben, bei der Umsetzung von Diboran(4) mit einem Überschuss an PMe_3 . Auch für den Versuch ein Diboran(4)-Carben-Addukt mit Trimethylphosphan umzusetzen, erhält man kein entsprechendes Addukt.

Im Folgenden wurde die Frage untersucht, ob sich bei Einsatz eines unsymmetrischen Diborans(4) eine Präferenz für die Adduktbildung gegenüber einem Boratom zeigt, oder ob ein Produktgemisch resultiert. Bei der Umsetzung der beiden farblosen Verbindungen B_2Mes_3Ph und $SIMes$ bei tiefen Temperaturen wurde eine Farbveränderung nach blau und anschließend nach gelb beobachtet (Abb. 1.15). Nimmt

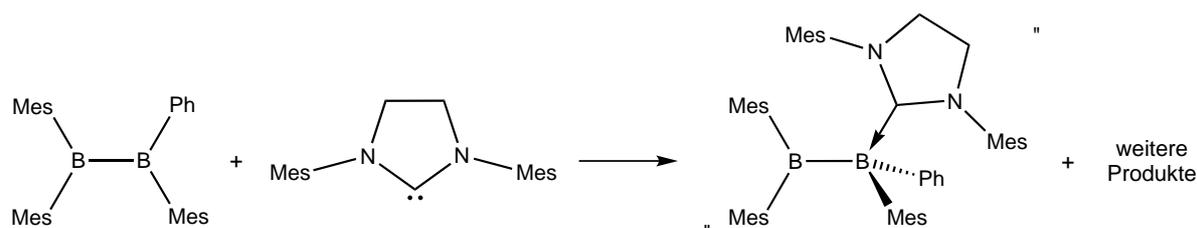


Abb. 1.15: Umsetzung von B_2Mes_3Ph mit SIMes.

man vom Rückstand ein ^{11}B -NMR-Spektrum auf, so erhält man drei Signale bei 95.5, 48.9 und -1.3 ppm.

Um zu überprüfen, ob die Farbänderung auf ein temperaturabhängiges Lewis-Säure-Base-Addukt-Gleichgewicht zurückzuführen ist, wurden die Edukte bei tiefen Temperaturen (-45 °C) umgesetzt, langsam erwärmt (23 °C) und anschließend wieder abgekühlt (-70 °C). Die blaue Reaktionslösung wurde innerhalb von 4 h 40 min schrittweise von -45 °C auf 23 °C erwärmt. Erst bei einer Temperatur von 23 °C färbte sich die Reaktionslösung innerhalb von ca. 30 min von blau über grünblau, hellgrün nach gelb. Anschließendes Abkühlen auf -22 °C und lagern über Nacht bei -70 °C führte zu keiner weiteren Farbveränderung, die Reaktionslösung blieb gelb. Somit kann man bei dieser vorliegenden Reaktion nicht von einer Gleichgewichtsreaktion ausgehen.

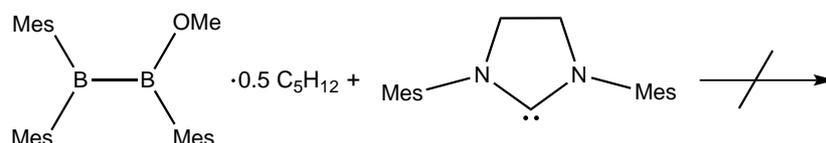


Abb. 1.16: Versuch zur Umsetzung von $B_2Mes_3OMe \cdot Et_2O$ mit SIMes.

Bei der Umsetzung von $B_2Mes_3OMe \cdot 0.5 C_5H_{12}$ mit SIMes bei tiefen Temperaturen (Abb. 1.16) konnte im NMR-Spektrum kein Hinweis auf ein gebildetes Addukt gefunden werden. Vielmehr muss man von der Zersetzung ausgehen, da nicht zuzuordnende Signale auftraten.

1.4 Reaktivität von Diboran(4)-NHC-Addukten

Die erhaltenen Diboran(4)-NHC-Addukte $B_2Cl_2Mes_2 \cdot IDipp$ (**8**), $B_2Br_2Mes_2 \cdot IMes$ (**10**), $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**11**) und $B_2Br_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**12**) verfügen über B–Halogen-Bindungen und tragen ein NHC als Substituenten. Dieses NHC gilt als sterisch anspruchsvoll und stabilisiert das Borzentrum durch seine σ -Donor-Eigenschaften. Diese Konstitution macht die Diboran(4)-NHC-Addukte zu vielversprechenden Verbindungen bezüglich der Untersuchung ihrer Redoxchemie. Dies konnte bereits für $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**11**) durch die Messung eines Cyclovoltammogramms (Abb. 1.13) gezeigt werden. Bei der Reduktion der Verbindungen wäre es vorstellbar, dass eventuell auftretende reaktive Teilchen durch das direkt gebundene NHC stabilisiert werden.

Setzt man $B_2Cl_2Mes_2 \cdot IDipp$ (**8**) mit Kaliumgraphit im Überschuss bei $-70^\circ C$ in THF um, erhält man einen hellblauen Feststoff. Dieser zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Signale bei -0.7 und 65.5 ppm. Die Verschiebung des weiter tieffeldverschobenen Signals von fast 20 ppm gegenüber dem Edukt (**8**) spricht zwar eindeutig für die Bildung eines neuen Produkts, jedoch gelang es nicht die Verbindung weiter zu isolieren und zu charakterisieren.

Bei der Reduktion von $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**11**) mit Lithium erhält man kein neues Produkt, da vermutlich das Reduktionspotential von Lithium nicht im passenden Bereich liegt. Reduziert man jedoch $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**11**) mit Kaliumgraphit (Abb. 1.17) erhält man eine sehr interessante neue Verbindung (**13**). Die Daten der

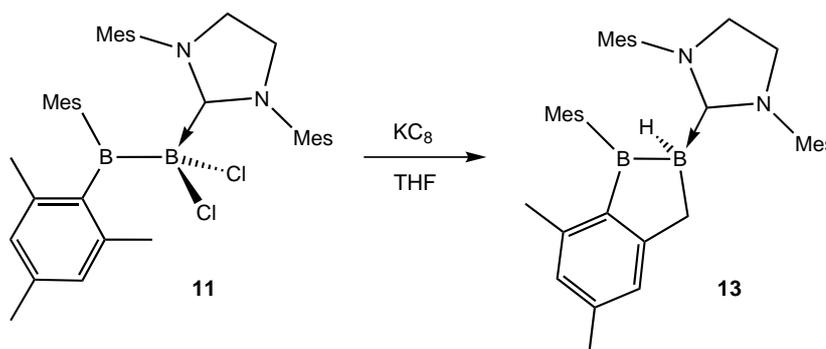


Abb. 1.17: Reduktion von $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**11**) mit KC_8 zu **13**.

NMR-Spektren und die Aufklärung der Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse offenbaren eine erstaunliche neue Konstitution für die Verbindung. Die beiden Halogene sind im Produkt nicht mehr vorhanden und es bildet sich ein Fünfring, der beide Boratome beinhaltet. Bemerkenswert ist außerdem, dass das NHC-stabilisierte

Boratom noch ein Proton trägt.

Das gemessene ^1H -NMR-Spektrum zeigt im Bereich von 7.10 bis 6.63 ppm vier Signale für die Protonen der CH-Gruppen an den Mesitylresten. Bei 3.02 ppm erhält man ein Multiplett für die Protonen der CH_2CH_2 -Gruppe des Carbens. Das Vorliegen eines Multipletts könnte für die gehinderte Rotation des Carbens um die B1–C-Achse sprechen, wodurch die Kopplung der beiden CH_2 -Einheiten miteinander verursacht wird. Für die Bor-gebundene CH_2 -Gruppe erhält man zwei Signale bei 2.57 und 1.82 ppm. Beide Signale sind Dubletts, mit einer Kopplungskonstante $^2J_{\text{HH}} = 18.5 \text{ Hz}$. Im Bereich von 2.43 bis 1.94 ppm und bei 1.51 ppm finden sich sieben Signale für die Methylgruppen der Mesitylreste. Bei 0.81 ppm erhält man ein breites Signal, welches bei der Messung eines $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrums deutlich schmaler wird. Dies ist das Signal für das Bor-gebundene Wasserstoffatom. Für alle Signale ergeben sich Integrale entsprechend der Anzahl der Wasserstoffatome.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum findet man ein Signal bei 57.5 ppm, welches im Vergleich zum Signal des Edukts (**11**) bei 87.4 ppm weiter ins hohe Feld verschoben ist. Das zweite Signal bei 0.2 ppm liegt im erwarteten Bereich für ein vierfach-koordiniertes Boratom.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erhält man bei 161.3 ppm ein Signal für das Kohlenstoffatom, welches mit der Bor-gebundenen CH_2 -Gruppe verbunden ist. Die Signale bei 148.3 und 145.5 ppm stehen für die beiden Bor-gebundenen Kohlenstoffatome der Mesitylgruppen. Bei 141.9 und 133.7 ppm findet man zwei Signale für die am Stickstoffatom gebundenen Kohlenstoffatome der Mesitylgruppen. Im Bereich von 138.6 bis 135.6 ppm findet man sieben Signale für die quartären Kohlenstoffatome. Für die Kohlenstoffatome der CH-Gruppen der Mesitylringe ergeben sich sechs Signale zwischen 130.0 und 125.8 ppm. Für die Kohlenstoffatome der CH_2CH_2 -Gruppe des Carbens erhält man bei 50.1 ppm ein Signal. Das Signal für die Boratom-gebundene CH_2 -Gruppe tritt bei 27.4 ppm auf. Für die CH_3 -Gruppen der Mesitylreste findet man acht Signale im Bereich von 27.4 bis 17.6 ppm.

Geeignete Einkristalle konnten durch Auflösen des gelben Feststoffs der Verbindung **13** in Hexan und Überschichten mit einem Fünftel der Menge Toluol bei RT erhalten werden. Die Molekülstruktur von **13** kann durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abb. 1.18). Die B–B-Bindung (1.670(3) Å) der Verbindung **13** ist deutlich kürzer als in der Ausgangsverbindung **11** (1.774(3) Å). Auch die Bindung B1–C1 ist mit 1.553(3) Å gegenüber der Ausgangsverbindung **11** (1.653(2) Å) deutlich verkürzt. Bemerkenswerterweise kann das am Boratom gebundene Proton mittels Röntgenstrukturanalyse detektiert werden. Es ist stark zum zweiten Boratom

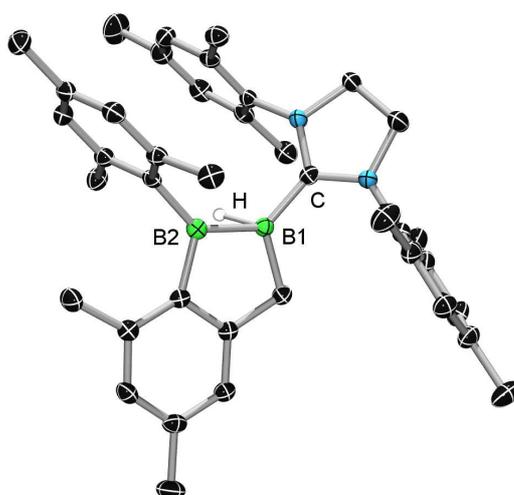


Abb. 1.18: Molekülstruktur von **13**. Wasserstoffatome, bis auf das Bor-gebundene, und ein cokrystallisiertes Lösungsmittelmolekül (Toluol) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1–B2: 1.670(3), B1–C1: 1.553(3), B1–H: 1.25(2), B2–H: 1.51(2), \angle B2: 359.9, \angle B1: 357.5, H–B1–B2: 60.1(9), H–B2–B1: 45.8(8), B2–B1–C1: 128.1(2).

abgewinkelt (B1–H: 1.25(2) Å; B2–H: 1.51(2) Å; H–B1–B2: 60.1(9)°). Alle Reste um das Boratom B2 sind trigonal planar koordiniert, dies erkennt man an der Winkelsumme von 359.9°. Die Winkelsumme von 357.5° zeigt, dass das zweite Boratom B1 ebenfalls annähernd planar koordiniert.

Aus der beschriebenen Struktur resultiert die Fragestellung, ob der Boratom-gebundene Wasserstoff terminal oder verbrückend angeordnet ist. In der Literatur sind wenige nicht-Clusterverbindungen bekannt, die zwei Boratome in einem Ring besitzen, wovon eines zusätzlich ein Wasserstoffatom trägt. Berndt *et al.*^[47–49] konnten nicht-klassische Diboracyclopentane darstellen (Abb. 0.10). Von diesen sind für das entsprechende Proton jedoch keine ¹H-NMR-Spektren und keine ¹¹B,¹H-NMR-Korrelationsspektren bekannt.

Bis heute ist keine Vergleichsverbindung bekannt, die ein durch ein NHC-stabilisiertes Diborapentan-Strukturmotiv aufweist, in dem ein Boratom-gebundenes Wasserstoffatom vorhanden ist. Deshalb lässt sich aus den erhaltenen Bindungslängen und -winkel aus der Einkristallstrukturanalyse keine Aussage treffen, ob der Wasserstoff verbrückend oder terminal gebunden ist. Aus diesem Grund wurden weitere

NMR-Spektren aufgenommen.

Die Messung und der Vergleich eines borgekoppelten und eines -entkoppelten ^1H -NMR-Spektrums erwies sich als nicht ausreichend, um die 1J -Kopplungskonstante zu bestimmen, da die Halbwertsbreite des erhaltenen Signals offensichtlich größer ist als die 1J -Kopplungskonstante. Deshalb wurde eine Reihe von $^{11}\text{B}, ^1\text{H}$ -HMQC-NMR-Korrelationsspektren mit verschiedenen Mischzeiten ($\tau = \frac{1}{2 \cdot J_{\text{BH}}}$) aufgenommen, die jeweils einer $^{11}\text{B}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten von 45, 60, 80, 100, 120, 140, 160 und 180 Hz entsprechen (Abb. 1.19).

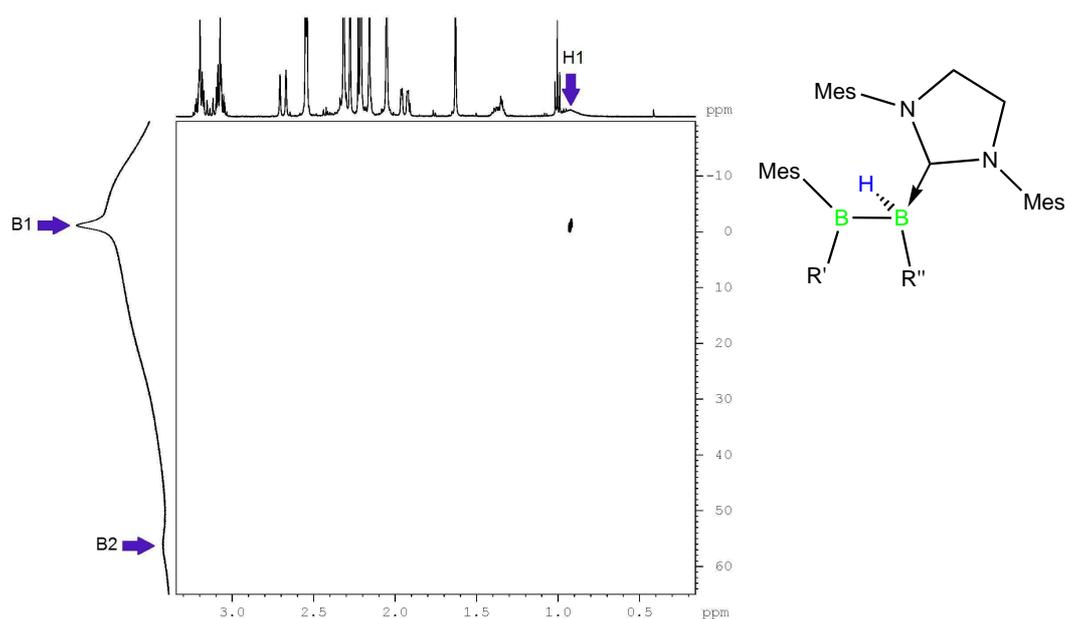


Abb. 1.19: $^{11}\text{B}, ^1\text{H}$ -HMQC-NMR-Korrelationsspektrum mit einer Mischzeit, die sich aus einer $^{11}\text{B}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstante von 160 Hz errechnet (links). Mit Pfeilen sind die Signale markiert, die für das Zustandekommen eines Kreuzsignals interessant sind. Strukturausschnitt aus der gemessenen Verbindung (rechts).

Das dreifach-koordinierte Boratom B2 zeigt hierbei in keinem dieser $^{11}\text{B}, ^1\text{H}$ -HMQC-NMR-Korrelationsspektren ein Kreuzsignal mit dem Bor-gebundenen Wasserstoffatom. Daraus kann geschlossen werden, dass dieses Boratom B2 weder mit einem verbrückenden noch mit einem terminalen Wasserstoffatom verknüpft ist. Für die Kopplung zwischen dem Boratom-gebundenen Proton und dem vierfach-koordinierten Boratom B1 ergibt sich das intensivste Kreuzsignal in dem $^{11}\text{B}, ^1\text{H}$ -HMQC-NMR-Spektrum, dass mit einer Mischzeit, die sich aus einer $^{11}\text{B}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstante von 160 Hz errechnet, aufgenommen wurde. Aus diesem Wert kann man schließen,

dass das Boratom-gebundene Proton der Verbindung **13** in Lösung terminal gebunden ist und nicht verbrückend. Für ein verbrückendes Proton würde man Kopplungen von 30 bis 60 Hz erwarten und für ein terminales Proton 130 bis 180 Hz.^[84]

Zur Abstraktion des Bor-gebundenen Wasserstoffatoms wurde versucht, die Verbindung **13** mit dem Hydridabstraktionsreagenz $B(C_6F_5)_3$ umzusetzen. Ein gemessenes NMR-Spektrum zeigt jedoch nur die Bildung von Zersetzungsprodukten.

Setzt man die Verbindung $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ mit den Reduktionsmitteln Natriumnaphthalid oder $Ti(NPh\textit{t}Bu)_3$ ^[85] um, erhält man im ^{11}B -NMR- und 1H -NMR-Spektrum wiederum die Signale für Verbindung **13**. Es bildet sich folglich, unabhängig vom Reduktionsmittel, das gleiche Produkt. Der Vorteil der Verwendung von KC_8 bei einer Reduktionsreaktion in kleinem Maßstab ist, dass sich die entstandenen Nebenprodukte leicht durch Filtration entfernen lassen. Wenn man Natriumnaphthalid einsetzt, muss man das entstandene Naphthalin durch Sublimation entfernen. Dies ist bei der Verwendung einer kleinen Menge praktisch schwierig umzusetzen. Die Darstellung von $Ti(NPh\textit{t}Bu)_3$ erfolgt in mehreren Stufen, im Vergleich dazu ist die Darstellung von KC_8 einfacher.

Bei der Reaktion von $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ mit KC_8 zu **13**, kommt es zur reduktiven Abspaltung der beiden Halogenatome am vierfach-koordinierten Boratom, dadurch erhält dieses Boratom eine höhere Elektronendichte. Wahrscheinlich entsteht hierbei ein „borylenartiger“ Übergangszustand, welcher ein freies Elektronenpaar am Boratom besitzt. Dieses durch $SIMes$ stabilisierte Boraborylen könnte dann in eine der C–H-Bindungen an der *ortho*-Methylgruppe eines Mesitylrests insertieren (Abb. 1.20). Hierbei entsteht ein Fünfring, der zwei Boratome enthält. Der glückli-

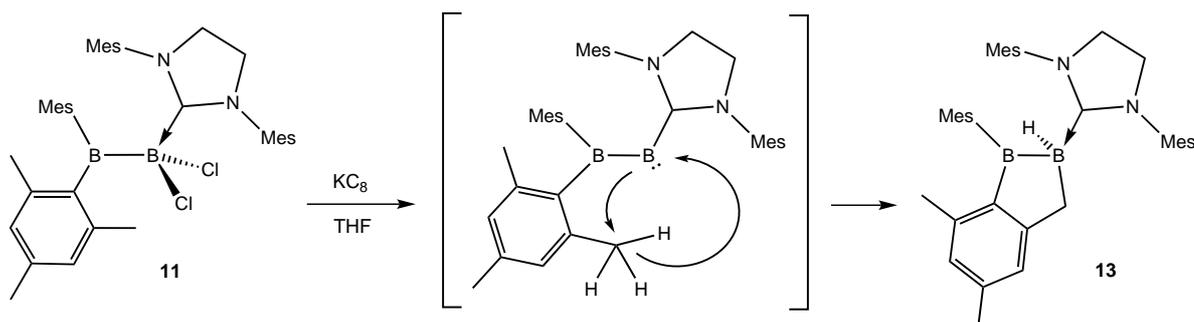


Abb. 1.20: Reduktion von $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**11**) mit KC_8 zu **13** mit einem Borylen als vermuteter Übergangszustand.

che Umstand, dass in der Verbindung $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ beide Chloratome an dem NHC-stabilisierten Boratom sind, ermöglicht diesen Reaktionsweg.

Eine radikalische Zwischenstufe wäre eine weitere denkbare Möglichkeit, wie die Reduktionsreaktion ablaufen könnte. Um dies zu untersuchen, wurde nach Zugabe des Reduktionsmittels KC_8 der Radikalfänger TEMPO zugegeben. Jedoch erfolgte bei dieser Reaktionsführung laut NMR-Spektroskopie nur die Bildung der bereits bekannten Verbindung **13**. Somit ist die Bildung einer eventuellen radikalischen Zwischenstufe auf diesem Wege nicht nachweisbar, kann aber auch nicht endgültig ausgeschlossen werden.

Bei der Darstellung von **13** durch die Reduktion von $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{SiMes}$ (**11**) mit KC_8 tritt bereits nach einigen Sekunden eine Verfärbung der Reaktionslösung nach rot auf. Nach längerem Schütteln verfärbt sich die Reaktionslösung braun. Das Auftreten dieser roten Farbe könnte ein Hinweis für eine Verbindung mit ungepaarten Elektronen sein. Da diese nicht mit TEMPO umgesetzt werden kann, wurde ein ESR-Spektrum kurz nach Beginn der Reaktion und nach Filtration der Reaktionslösung gemessen. Dieses zeigt jedoch nur ein breites und schwaches ESR-Signal mit einer Linienbreite von ca. 30 G (Abb. 1.21). Es kann keine Hyperfeinkopplung zu

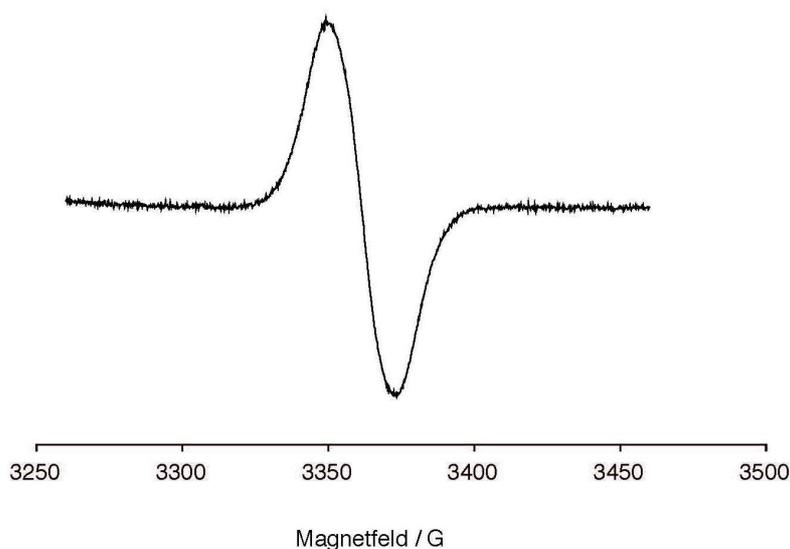


Abb. 1.21: ESR-Spektrum (9.5 GHz) der Umsetzung von $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{SiMes}$ (**11**) mit KC_8 nach **13**, gemessen in Et_2O bei 22°C .

weiteren Heterokernen im ESR-Spektrum aufgelöst werden, deshalb kann man aus dem ESR-Spektrum keine weitere Strukturinformation erhalten. Die einzige mögliche Aussage ist, dass während der Reaktion eine Verbindung auftritt, die mindestens ein ungepaartes Elektron besitzt.

Prinzipiell könnte es möglich sein, dass sich die Verbindung **13** nochmals redu-

zieren lässt. Zur Untersuchung dieser Eigenschaft wurde ein Cyclovoltammogramm gemessen. Dieses zeigt eine irreversible Reduktion bei $E_{1/2}^0 = -3.23$ eV und eine irreversible Oxidation bei $E_{1/2}^0 = 0.12$ eV. Somit liegt der erhaltene Wert für eine irreversible Reduktion im Bereich für den Wert von $[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$ $E_{1/2}^0 = -3.1$ eV, der in THF gemessen wurde.^[83]

Die Verbindung $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{SIMes}$ (**11**) trägt zwei Halogene. Dass diese bei der Anwesenheit von Reduktionsmitteln reagieren, konnte bereits gezeigt werden. Weiter ist es interessant zu wissen, ob diese auch als Halogenidion abstrahiert werden können. Hierzu wurde $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{SIMes}$ (**11**) mit einem Äquivalent $\text{Na}[\text{BAr}_4^f]$ umgesetzt (Abb. 1.22). Es konnte bereits gezeigt werden, dass man mit diesem Reagenz aus verschiedenen Verbindungen Halogenidionen abstrahieren und so bemerkenswerte Kationen erzeugen kann.^[86,87]

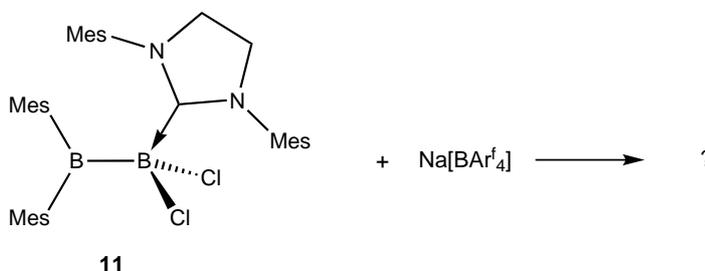


Abb. 1.22: Umsetzung von $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{SIMes}$ (**11**) mit $\text{Na}[\text{BAr}_4^f]$.

Im ^1H -NMR-Spektrum erhält man Signale für eine neue Verbindung im aromatischen Bereich (7.74, 7.75, 6.81, 6.70, 6.52 ppm). Auch im aliphatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrum erhält man mehrere neue Singulets im Bereich von 2.35 bis 1.77 ppm, jedoch lassen sich diese Signale nicht zweifelsfrei zuordnen. Einzig ein Signal bei 4.37 ppm kann man eindeutig der CH_2CH_2 -Gruppe des NHC zuordnen.

Ein aufgenommenes ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt vier Signale. Das scharfe Signal bei -7.5 ppm lässt sich dem Anion $[\text{BAr}_4^f]^-$ zuordnen. Davon ca. 6 ppm entfernt bei -1.4 ppm befindet sich ein neues Signal, welches im Bereich für das Signal (0.2 ppm) des vierfach-koordinierten Boratoms im Edukt liegt. Die beiden ^{11}B -NMR-Signale bei 79.3 und 73.5 ppm sind sehr breit und überlappen stark (Abb. 1.23). Bei der Messung in einem Quarzglas-NMR-Rohr erhält man, im Gegensatz zu der Verwendung eines Borosilikat-NMR-Röhrchens, kein Signal für das im Glas enthaltene Bor. Dadurch lassen sich besonders breite Signale besser bestimmen. Trotz der Verwendung eines solchen Quarzglas-NMR-Rohrs und der ^{11}B -NMR-Messung bei 160.5 MHz konnte nicht endgültig festgestellt werden, ob ein oder zwei Signale

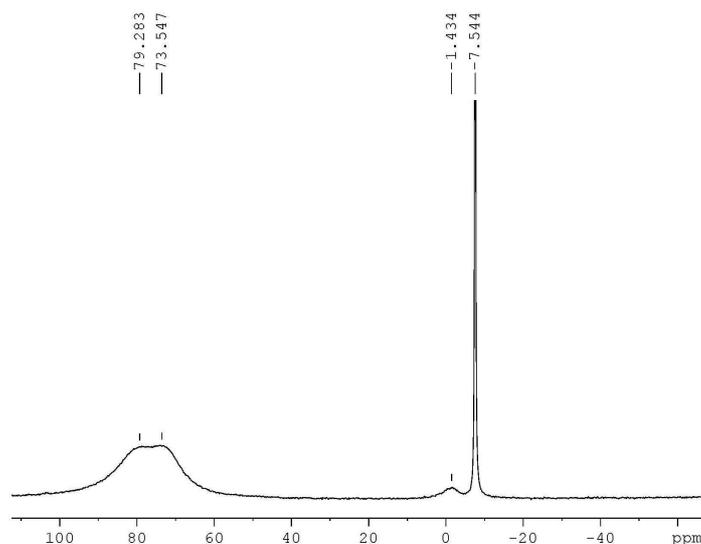


Abb. 1.23: ^{11}B -NMR-Spektrum (160.5 MHz) der Reaktion von $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{SiMes}$ (**11**) mit $\text{Na}[\text{BAr}_4^f]$ gemessen in einem Quarzglas-NMR-Rohr.

vorliegen. Die Reaktionslösung verfärbt sich ca. 30 min nach Beginn der Reaktion orange. Von dieser orangen Lösung wurden die NMR-Spektren aufgenommen. Bewahrt man die Reaktionslösung länger als ca. 3 h bei RT auf, beobachtet man eine Verfärbung nach rot. Misst man von der rot gefärbten Reaktionslösung ein NMR-Spektrum, lässt sich durch das Auftreten von neuen Signalen, auf die Zersetzung der entstandenen Verbindungen schließen.

Um die vermutete kationische Spezies zu stabilisieren, wurde die orange Reaktionslösung, die man nach der Umsetzung von $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{SiMes}$ (**11**) mit $\text{Na}[\text{BAr}_4^f]$ erhält, mit einem Nukleophil (DMAP bzw. $(\text{Bu}_4\text{N})\text{SPh}$) versetzt. In beiden Fällen erkennt man an der Farbänderung nach blau bzw. gelb, dass eine Reaktion stattgefunden hat. Die neuen Signale im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich jedoch nicht eindeutig zuordnen.

1.5 Syntheseveruche neuer Diborane(4)

Wie zuvor beschrieben (Kap. 1.4), liegt die Vermutung nahe, dass die nach der Reduktion von $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (11) isolierte Fünfringspezies **13** durch intramolekulare C,H-Insertion entsteht (Abb. 1.20).

Um diesen Reaktionsweg zu verhindern und so möglicherweise die reaktive Spezies stabilisieren zu können, wurde versucht ein Diaryldihalogenidiboran(4) zu synthetisieren, dessen Arylrest in *ortho*-Position nur ein Proton besitzt (Abb. 1.24). Als viel-

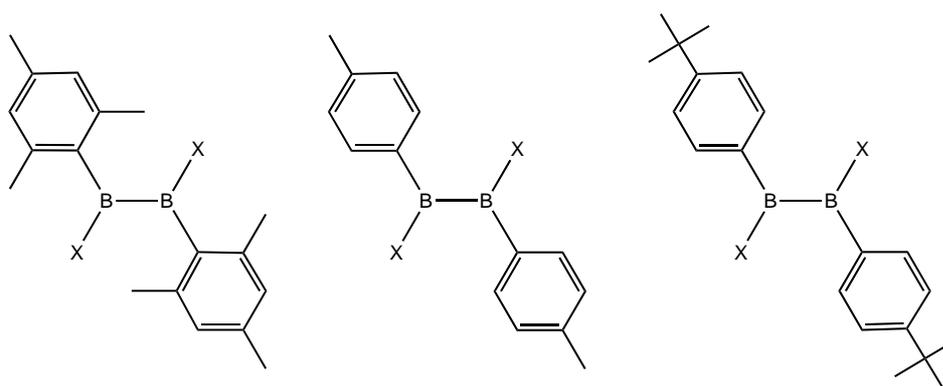


Abb. 1.24: $B_2X_2Mes_2$ ($X = \text{Halogen}$) und zwei neue Diboran(4)-Verbindungen mit jeweils zwei *para*-Tolyl- und *para-tert*-Butylphenylresten als Synthesziel (von links nach rechts).

versprechende Kandidaten wurden ein *para*-Tolylrest und ein *para-tert*-Butylphenylrest ausgewählt.

Die Synthese von *para*-Tolylithium (TolLi) erfolgt in Anlehnung an die Synthese von Mesityllithium^[88] (Abb. 1.25). Man erhält die gewünschte Verbindung in gu-

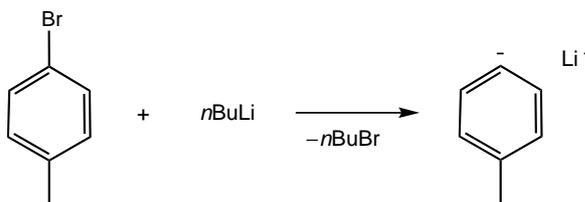


Abb. 1.25: Synthese von TolLi.

ten Ausbeuten (67%), diese wurde nach Waschen ohne weitere Charakterisierung verwendet.

Setzt man bei RT $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ mit TolLi um, verfärbt sich die Reaktionslösung von farblos nach grün. Diese Verfärbung würde man für das gewünschte Produkt

nicht erwarten. Deshalb wurde die Reaktion bei tiefen Temperaturen ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) durchgeführt (Abb. 1.26). Auch konnten NMR-spektroskopische Messungen für die Re-

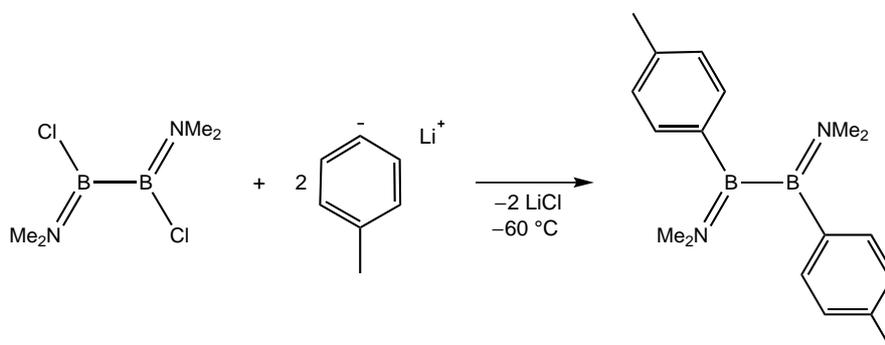


Abb. 1.26: Synthese von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Tol}_2$.

aktion bei RT keine Hinweise auf das Produkt liefern. Für die Synthese bei tiefen Temperaturen wurden Et_2O , Toluol und Hexan als Lösungsmittel getestet, wobei letzteres die besten Ergebnisse lieferte, da hier die wenigsten Nebenprodukte im ^{11}B -NMR-Spektrum auftraten. Die Reaktionskontrolle der Umsetzung in Hexan mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie ergibt nach ca. 5 h ein Hauptsignal bei 49.7 ppm. Die Verschiebung für die vergleichbare Verbindung $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Mes}_2$ liegt im ^{11}B -NMR-Spektrum bei 49.5 ppm.^[17] Diese stimmt recht gut mit dem erhaltenen Produkt überein. Es gelang jedoch nicht, das Produkt aus der Reaktionslösung zu isolieren, da bei der Aufarbeitung erneut Verfärbung eintrat und das ^{11}B -NMR-Spektrum die Bildung von Zersetzungsprodukten nahelegt.

Deshalb wurde zur Darstellung von $\text{B}_2\text{Tol}_2(\text{OMe})_2$ bei tiefen Temperaturen (-60 °) $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Tol}_2$ *in situ* mit Methanol und etherischer HCl umgesetzt (Abb. 1.27). Im

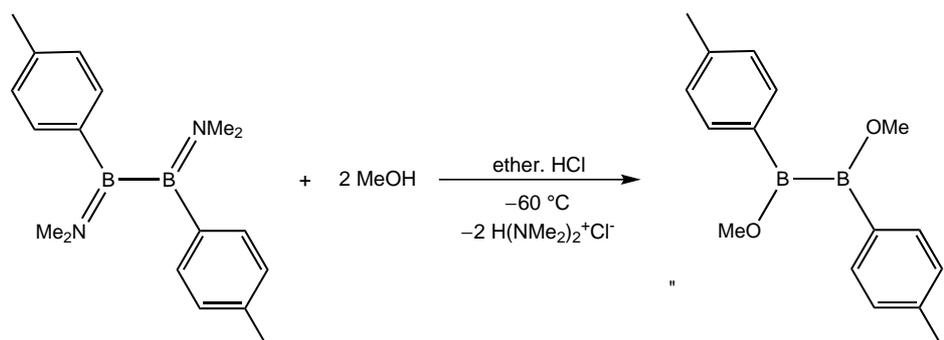


Abb. 1.27: Versuchte Synthese von $\text{B}_2\text{Tol}_2(\text{OMe})_2$.

^{11}B -NMR-Spektrum konnte jedoch kein Signal im erwarteten Verschiebungsbereich

($B_2Mes_2(OMe)_2$: 59.0 ppm ($CDCl_3$)^[23]) detektiert werden. Man erhält lediglich fünf Signale zwischen 46 und 2 ppm. So muss man davon ausgehen, dass $B_2Tol_2(OMe)_2$ auf diesem Wege nicht synthetisierbar ist.

Auch der Austausch der $(NMe)_2$ -Gruppe in $B_2(NMe_2)_2Tol_2$ gegen Chlor durch die Umsetzung mit BCl_3 , die im Falle des Mesitylderivats erfolgreich ist, führte nicht zum gewünschten Produkt $B_2Cl_2Tol_2$. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand zeigt ein Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum bei 55.0 ppm. Für das gewünschte Produkt würde man eine Verschiebung weiter ins tiefere Feld erwarten, da die vergleichbare Verbindung $B_2Cl_2Mes_2$ ein ^{11}B -NMR-Signal bei 85.0 ppm ($CDCl_3$)^[20] zeigt. Das erhaltene Signal bei 55.0 ppm lässt eine Spaltung der B–B-Bindung vermuten, da die ^{11}B -NMR-Signale von $PhBCl_2$ und $TolBCl_2$ bei 54.8 bzw. 53.7 ppm^[84] liegen.

In Anlehnung an Quast *et al.*^[89] lässt sich *para-tert*-Butylphenyllithium in einer Ausbeute von 87% darstellen (Abb. 1.28). Dieses wurde nach Waschen ohne weite-

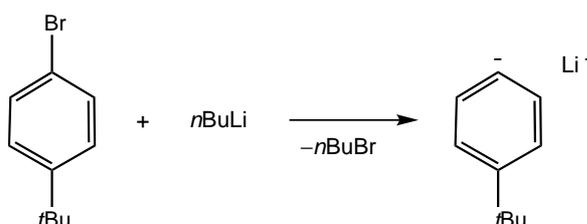


Abb. 1.28: Synthese von *para-tert*-Butylphenyllithium.

re Charakterisierung verwendet. Setzt man $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ mit *para-tert*-Butyllithium bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ um (Abb. 1.29), erhält man einen Rückstand der mehrere Signale im

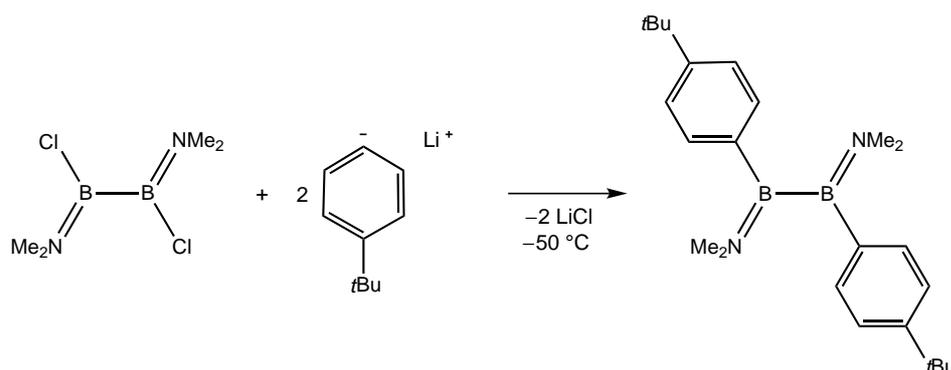


Abb. 1.29: Synthese von $B_2(NMe_2)_2(tBuC_6H_4)_2$.

^{11}B -NMR-Spektrum zeigt. Davon liegt ein Signal bei 49.3 ppm. Die Vergleichsverbindung $B_2(NMe_2)_2Mes_2$ zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum, gemessen in C_6D_6 , ein Signal

bei 49.5 ppm.^[17] Somit liegt das erhaltene Signal sehr gut im erwarteten Bereich für die Verbindung.

Aufgrund der oben besprochenen Schwierigkeiten bei der Isolierung des Produkts wurde die Reaktionslösung *in situ* mit Methanol und etherischer HCl bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt (Abb. 1.30). Das am weitesten ins tiefe Feld verschobene Signal im ^{11}B -

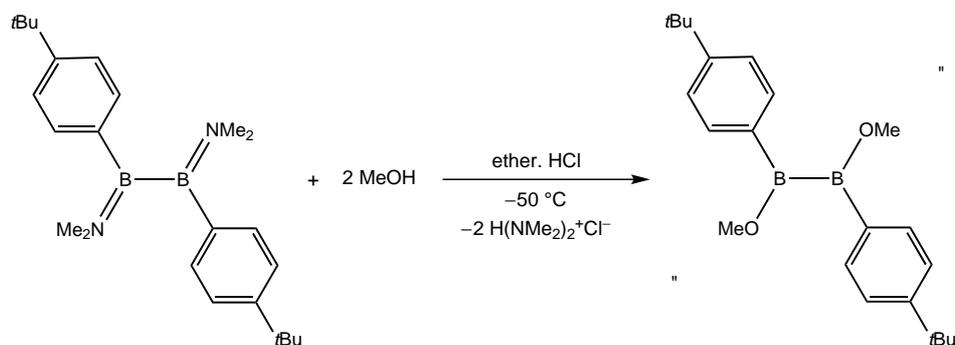


Abb. 1.30: Synthese von „ $\text{B}_2(\text{tBuC}_6\text{H}_4)_2(\text{OMe})_2$ “.

NMR-Spektrum liegt bei 53.6 ppm. Damit ist dieses Signal ca. 5 ppm von dem vergleichbaren Signal für die Verbindung $\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{OMe})_2$ (59.0 ppm^[23]) entfernt. Jedoch gelang es nicht, das entstandene Produkt zu isolieren. Bei der *in situ* Umsetzung mit BCl_3 , wobei ein Austausch der NMe_2 -Gruppen gegen Chlor erfolgen sollte, kann im ^{11}B -NMR-Spektrum nur Zersetzung festgestellt werden. Die Syntheseversuche der Diborane(4) mit Arylgruppen, die keine *ortho*-Methylgruppe tragen, erwecken den Anschein, dass aus dem Fehlen der *ortho*-Methylgruppe instabile Verbindungen resultieren. Somit ist diese *ortho*-Methylgruppe für die Stabilität der Verbindungen wichtig, jedoch bei dem hier untersuchten Reaktionsweg hinderlich.

Darüber hinaus konnte ein Triarylhalogendiboran(4) dargestellt werden. Setzt man $\text{B}_2\text{Mes}_3\text{OMe} \cdot 0.5\text{ C}_5\text{H}_{12}$ mit einer BCl_3 -Lösung um, erhält man einen gelben Feststoff. Dieser zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Signale bei 92.0 und 41.1 ppm, ist jedoch nicht ganz frei von Nebenprodukten. Die Verbindung enthält zwei unterschiedlich koordinierte Boratome, die im ^{11}B -NMR-Spektrum verschiedene Signale zeigen. Dies trifft auch für die Verbindung $\text{B}_2\text{Mes}_3\text{OMe} \cdot 0.5\text{ C}_5\text{H}_{12}$ zu, die im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei 96.8 und 61.2 ppm zeigt.^[23] Besonders die weiter ins tiefe Feld verschobenen Signale liegen in einem ähnlichen Bereich.

1.6 Umsetzungen von Diboranen(4) mit Carbodiphosphoranen

Nach der erfolgreichen Umsetzung von Diboranen(4) sowohl mit Phosphanen als auch mit Carbenen, sollte der Fragestellung nachgegangen werden, wie sich Diborane(4) gegenüber Carbodiphosphoranen (PCP) verhalten, die potenzielle „Zweielektronenpaardonoren“ sind. Durch die Reaktion dieser beiden Verbindungsklassen wären prinzipiell auch 1 : 1-Addukte mit einem B–P–B-Dreiring denkbar.

Die Reaktionen von $B_2X_2Mes_2$ ($X = Cl, Br$) mit PCP wurden bei tiefen Temperaturen ($-50\text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt, da bei Raumtemperatur Verfärbung der Reaktionsmischung nach rot auftrat. Als geeignetes Lösungsmittel für die Reaktionsführung erwies sich Toluol, da man hier die wenigsten Nebenprodukte erhielt.

Die Produkte aus der Umsetzung von $B_2Cl_2Mes_2$ bzw. $B_2Br_2Mes_2$ mit PCP sind jeweils unlöslich in Hexan, C_6D_6 und Toluol (Abb. 1.31).

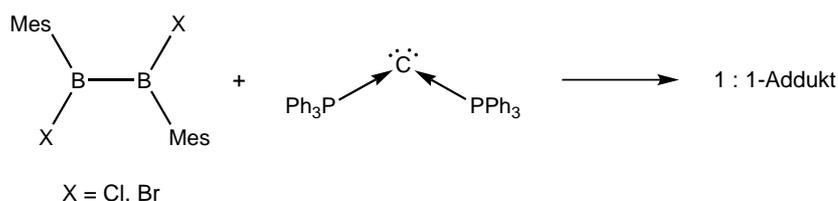


Abb. 1.31: Umsetzung von $B_2X_2Mes_2$ mit PCP.

In polaren Lösungsmitteln wie CD_2Cl_2 und $1,2-C_6H_4F_2$ ist die Löslichkeit jedoch hoch genug, sodass diese Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie eingesetzt wurden. In den Arbeiten zur Reaktion von $BeCl_2$ mit Carbodiphosphoranen haben Petz *et al.*^[74] ein Halogenbenzol ($1-Br-2-F-C_6H_4$) als Lösungsmittel verwendet. Deshalb wurde bei der Umsetzung von Diboranen(4) mit PCP das Halogenbenzol $1,2-C_6H_4F_2$ als Lösungsmittel eingesetzt, da man hier von einer ähnlichen Polarität ausgehen kann.

Man erhält aus der Reaktion des Carbodiphosphorans mit den beiden Diboranen(4) jeweils einen farblosen Feststoff. In beiden Fällen zeigt die CHN-Analyse eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen und der berechneten Werte für die Annahme eines 1 : 1-Addukts mit der Summenformel $C_{55}H_{52}B_2Cl_2N_2P_2$ bzw. $C_{55}H_{52}B_2Br_2N_2P_2$.

Für das Produkt aus der Umsetzung von $B_2Cl_2Mes_2$ mit PCP ergeben sich im ^{11}B -NMR-Spektrum in den Lösungsmitteln C_6H_5F und THF jeweils ein Signal bei

ca. 31.0 ppm (Tab. 1.3). Misst man das Spektrum in den halogenierten Lösungsmitteln

Tab. 1.3: NMR-Verschiebungen der Umsetzung von $B_2Cl_2Mes_2$ mit PCP.

NMR	^{11}B [ppm]	^{31}P [ppm]
C_6H_5F	31.7	18.9
THF	30.6	20.0
CD_2Cl_2	32.9, 0.5	20.6
1,2- $C_6H_4F_2$	32.2, 0.6	19.8

in CD_2Cl_2 oder 1,2- $C_6H_4F_2$ taucht im Spektrum zusätzlich ein weiteres Signal bei ca. 0.5 ppm auf. Im ^{31}P -NMR-Spektrum erhält man in allen verwendeten Lösungsmitteln ein einziges Signal bei ca. 20 ppm. Da man in allen Lösungsmitteln im ^{31}P -NMR-Spektrum nur ein Signal erhält und in zwei Fällen im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Signale, kann man die erhaltenen Signale nicht eindeutig dem Produkt zuordnen.

Die NMR-Daten für die Umsetzung von $B_2Br_2Mes_2$ mit PCP liegen im ^{31}P -NMR-Spektrum im gleichen Bereich wie für die entsprechende Chlorverbindung, jedoch ergeben sich zwei Signale (Tab. 1.4). Im ^{31}P -NMR-Spektrum, gemessen in CD_2Cl_2 ,

Tab. 1.4: NMR-Verschiebungen der Umsetzung von $B_2Br_2Mes_2$ mit PCP.

NMR	^{11}B [ppm]	^{31}P [ppm]
CD_2Cl_2	31.3, 20.6	20.6, 19.4
1,2- $C_6H_4F_2$	58.6, 28.8	19.8, 26.1
DME	20.3	—

besitzen die beiden Signale annähernd die gleiche Intensität. Dahingegen erhält man bei dem ^{31}P -NMR-Spektrum gemessen in 1,2- $C_6H_4F_2$ ein deutlich intensiveres Signal bei 26.1 ppm im Vergleich zu dem zweiten erhaltenen Signal bei 19.8 ppm. Verwendet man DME als Solvent erhält man im ^{31}P -NMR-Spektrum kein Signal.

Vergleicht man die aufgenommenen Spektren in 1,2- $C_6H_4F_2$ der beiden erhaltenen farblosen Feststoffe bleibt unklar, warum beim bromhaltigen Produkt ein neues Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum bei 58.6 ppm auftritt und bei der entsprechenden

Umsetzung von $B_2Cl_2Mes_2$ mit PCP ein Signal bei 0.6 ppm auftritt. Bei beiden Reaktionen erhält man ein Signal bei ca. 30 ppm. In CD_2Cl_2 erhält man im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei ca. 30 ppm, wie bei der entsprechenden Chlorverbindung. Zusätzlich ergibt sich ein Signal bei 20.6 ppm. In diesem Bereich erhält man auch ein Signal bei der Messung des Spektrums in DME, jedoch ist dieses das einzige Signal in diesem Lösungsmittel. Die erhaltenen Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum sprechen für eine neue Verbindung. Es bleibt jedoch unklar, ob sich die erhaltene Verbindung in Dichlormethan zersetzt oder nicht.

Alle Versuche die beiden erhaltenen Feststoffe zu kristallisieren, um die Konstitution der beiden Verbindungen aufzuklären, lieferten PCP als Einkristalle. Es konnte somit nicht endgültig geklärt werden, welche Struktur das Diboran-PCP-Addukt besitzt.

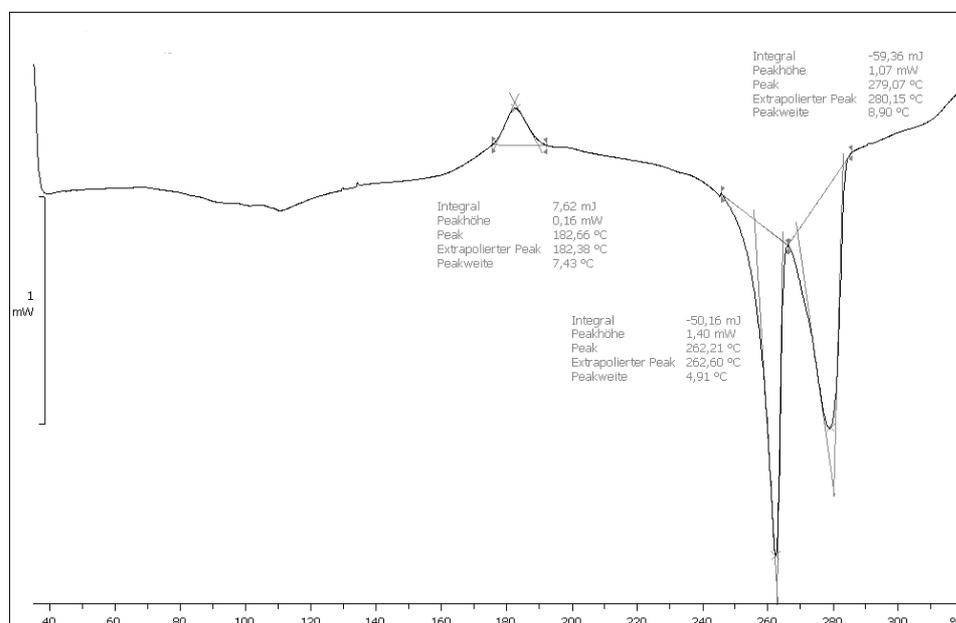


Abb. 1.32: DSC-Spektrum des erhaltenen Produkts aus der Umsetzung von $B_2Br_2Mes_2$ mit PCP (3.0 mg).

Da bei der Umsetzung von $B_2Cl_2Mes_2$ mit PCP im ^{11}B -NMR-Spektrum, gemessen in $1,2-C_6H_4F_2$, noch ein Signal für das Edukt bei 83.5 ppm zu beobachten war, wurde die Reaktion mit 2 eq. an Carbodiphosphoran durchgeführt. Jedoch änderte das Eduktverhältnis von 1 : 2 ($B_2Cl_2Mes_2$: PCP) nichts an der nicht vollständigen Umsetzung des Diborans(4). Demzufolge könnte man davon ausgehen, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem gebildeten Produkt und den Edukten vorliegt.

Für das entstandene 1 : 1-Addukt bei der Umsetzung von $B_2Br_2Mes_2$ mit PCP

wurde ein DSC-Spektrum aufgenommen (Abb. 1.32). Dieses zeigt einen exothermen Zersetzungsprozess bei ca. 170 °C. Somit kann man davon ausgehen, dass die Verbindung bis zu einer Temperatur von ca. 170 °C stabil ist. Das DSC-Spektrum zeigt zudem zwei endotherme Prozesse bei ca. 263 und 280 °C.

Setzt man PCP mit B_2ClMes_3 um, beobachtet man im ^{11}B -NMR-Spektrum Zersetzungsprodukte. Daraus lässt sich schließen, dass die Erhöhung des sterischen Anspruchs am Diboran(4) für diese Reaktion nicht hilfreich ist.

Die Produkte der Umsetzung der 1,2-Dihalogen-1,2-dimesityl-diborane(4) mit PCP sind nicht löslich in unpolaren Lösungsmitteln und teilweise nicht gut löslich in polaren Solventien. Beim Lösen in polaren Solventien kann nicht immer eine Zersetzung ausgeschlossen werden. Deshalb wurde versucht, die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln durch die Einführung eines größeren aliphatischen Restes am Carbodiphosphoran zu erhöhen. Bereits literaturbekannt ist ein „Henkel“-Carbodiphosphoran.^[90] Hat man das Grundgerüst des Moleküls aufgebaut, lässt sich das Produkt **16** durch zwei Deprotonierungsschritte erhalten (Abb. 1.33). In der Literatur ist die

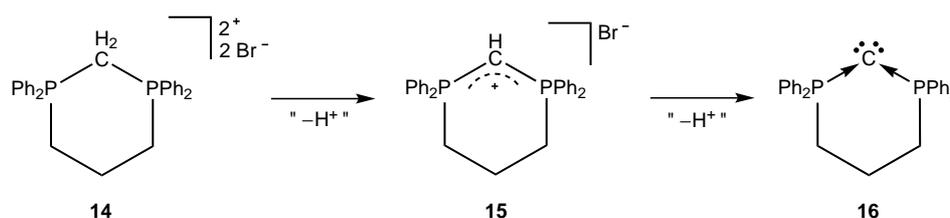
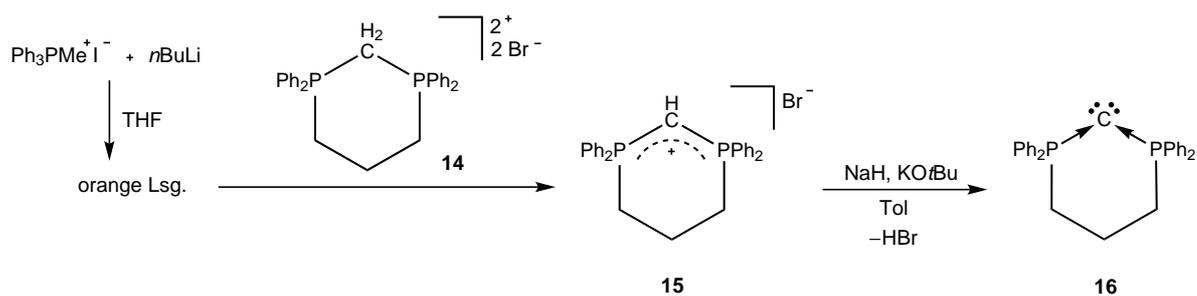


Abb. 1.33: Reaktionsschema von 1,1,3,3-Tetraphenyl-1,3-diphosphoniacyclohexandibromid (links) **14** über 1,1,3,3-Tetraphenyl-1-phosphonia-3 λ^5 -phosphacyclohexenbromid (Mitte) **15** nach 1,1,3,3-Tetraphenyl-1,3-di-3 λ^5 -phosphacyclohexadien (rechts) **16**.

Deprotonierung von **14** mit Trimethylmethylenphosphoran ($(CH_3)_3PCH_2$) beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Literaturvorschrift abgewandelt, indem als Base Triphenylmethylenphosphoran ($(Ph_3)_3PCH_2$) verwendet wurde.

Für die Darstellung von Ph_3PCH_2 wurde $Ph_3PCH_3^+I^-$ synthetisiert und mit $nBuLi$ deprotoniert (Abb. 1.34). Man erhält eine orange Lösung. Da aus dieser die Verbindung nicht isoliert werden konnte, wurde nach einer ^{31}P -NMR-Kontrolle, die das erwartete Signal bei 20.4 ppm zeigte, zur orange Lösung **14** zugegeben um **15** zu erhalten. Die erfolgreiche Reaktion zu **15** zeigt die ^{31}P -NMR-Kontrolle an (13.8 ppm). Versuche **14** mit $KOtBu$ oder LDA zu deprotonieren waren nicht erfolgreich. Die weitere Deprotonierung von **15** nach **16** erfolgt mit einem Überschuss an Natriumhydrid und katalytischen Mengen an $KOtBu$. Man erhält für das Produkt ein ^{31}P -

Abb. 1.34: Darstellung von **16**.

NMR-Signal bei -9.0 ppm.

Durch die Umsetzung von $\text{B}_2\text{X}_2\text{Mes}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit einem „Henkel“-Carbodiphosphoran (**16**) könnte man für das Produkt von einer besseren Löslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln aufgrund des höheren aliphatischen Anteils ausgehen.

Es konnte gezeigt werden, dass sich das aus der Umsetzung von $\text{B}_2\text{X}_2\text{Mes}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit **16** erhaltene Produkt im Gegensatz zu den Addukten mit PCP in C_6D_6 löst. Hier erhält man im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei 13.6 ppm. Dieses ist gegenüber dem Edukt, das ein Signal bei -9.0 ppm zeigt, deutlich verschoben. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erhält man zwei neue Signale bei 58.7 und 31.5 ppm, wobei das weiter tieffeldverschobene Signal deutlich breiter im Vergleich zu dem zweiten Signal ist. Somit könnte das Signal bei 31.5 ppm auch einem Nebenprodukt zugeordnet werden.

Setzt man $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2$ mit „Henkel“-Carbodiphosphoran (**16**) um, so erhält man im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei 59.1 ppm. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt jedoch drei Signale bei 18.9 , 18.0 und 17.4 ppm, sodass man nicht von der Bildung eines einzigen Produkts ausgehen kann. Dementsprechend konnte auch durch die Wahl eines Carbodiphosphorans, mit größerem aliphatischem Anteil, die Struktur des sich bildenden Produkts nicht aufgeklärt werden.

2 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Addukte von Lewis-Säuren und Lewis-Basen synthetisiert und hinsichtlich ihrer Reaktivität, vor allem gegenüber verschiedenen Reduktionsmitteln, untersucht.

Als Lewis-Säuren wurden Monoborane und Diborane(4) eingesetzt. Aus der Verbindungsklasse der Monoborane wurden die Aryldihalogenborane MesBBr_2 und PhBBr_2 untersucht, da diese durch ihre zwei Halogene und ihren sterisch anspruchsvollen Arylrest möglicherweise zu niedervalenten Borverbindungen führen.

In der Verbindungsklasse der Diborane(4) wurden $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2$, $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2$ und $\text{B}_2\text{I}_2\text{Mes}_2$ für die Synthese von Addukten verwendet.

Aus der Umsetzung von ArBBr_2 ($\text{Ar} = \text{Mes}$ und Ph) mit SIMes erhält man die Monoboran-NHC-Addukte $\text{MesBBr}_2 \cdot \text{SIMes}$ (**1**) und $\text{PhBBr}_2 \cdot \text{SIMes}$ (**2**) (Abb. 2.1). Beide Verbindungen sind farblose Feststoffe und zeigen im ^{11}B -NMR-Spektrum ein

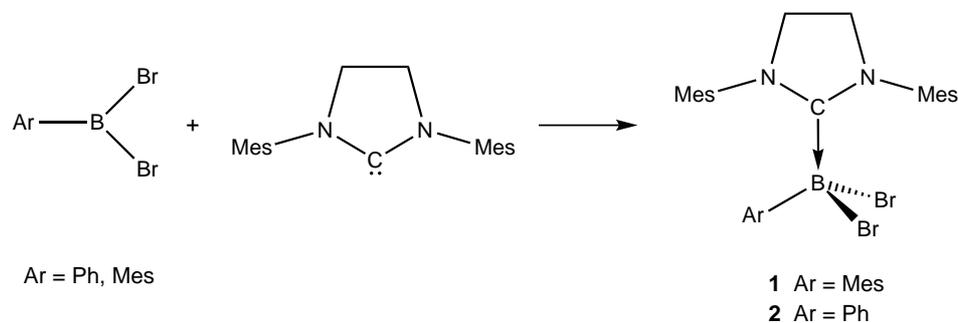


Abb. 2.1: Reaktion von ArBBr_2 ($\text{Ar} = \text{Mes}, \text{Ph}$) mit SIMes .

Signal im erwarteten Bereich bei ca. -5 ppm. Die erhaltenen Signale im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich den entsprechenden Protonen zuordnen und die Integrale stimmen mit der Anzahl der Protonen überein. Beide Verbindungen sind schlecht löslich, daher konnten keine Einkristalle für eine nähere Strukturbestimmung erhalten werden.

Die erhaltenen Monoboran-NHC-Addukte reagieren in Anwesenheit von Reduktionsmitteln. Dies ist erkennbar am Auftreten von neuen Signalen im ^{11}B -NMR-Spektrum und an der Veränderung der Farbe der Reaktionslösung. Jedoch konnten

Nicht nur Trimethylphosphan reagiert mit Diboranen(4) zu 1 : 1-Addukten, auch N-Heterocyclische Carbene konnten erfolgreich mit Diboranen(4) umgesetzt werden. Die beiden Addukte $B_2Cl_2Mes_2 \cdot IMe$ (**6**) und $B_2Br_2Mes_2 \cdot IMe$ (**7**) konnten als farblose Feststoffe isoliert werden (Abb. 2.4) und mit Hilfe der ^{11}B -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Beide zeigen, wie auch alle weiteren dargestellten Diboran(4)-

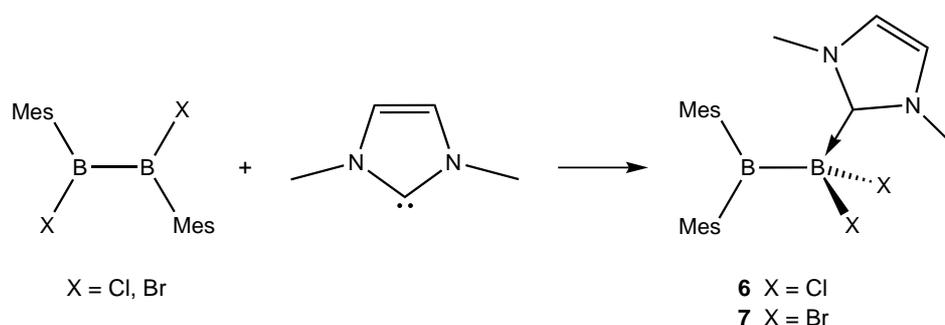


Abb. 2.4: Reaktion von $B_2X_2Mes_2$ mit IMe zu den Verbindungen **6** und **7**.

NHC-Addukte, ein breites Signal (87.7 ppm (**6**) und 76.2 ppm (**7**)) für das dreifach-koordinierte Boratom und ein Signal (-4 ppm (**6**) und -3.5 ppm (**7**)) für das vierfach-koordinierte Boratom.

Verwendet man als Carben das deutlich sterisch anspruchsvollere IDipp, erhält man in einer Ausbeute von 41% bei der Umsetzung bei tiefen Temperaturen einen farblosen Feststoff von $B_2Cl_2Mes_2 \cdot IDipp$ (**8**) als Produkt (Abb. 2.5). Die erhaltene

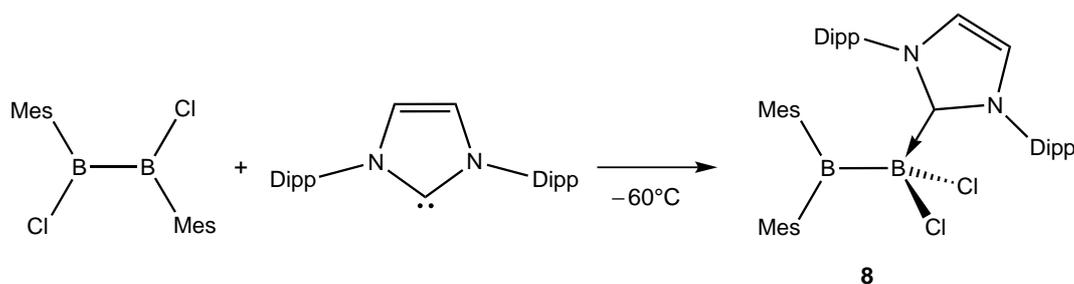


Abb. 2.5: Reaktion von $B_2Cl_2Mes_2$ mit IDipp zu $B_2Cl_2Mes_2 \cdot IDipp$ (**8**).

Verbindung $B_2Cl_2Mes_2 \cdot IDipp$ (**8**) konnte mittels 1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden. Die so erhaltenen Daten konnten jedoch keine endgültige Aussage über die Konnektivität der einzelnen Atome liefern. Die genaue Molekülstruktur konnte mit Hilfe der Röntgenkristallographie aufgeklärt werden. Überraschenderweise handelt es sich bei dem Produkt nicht um

das einfache 1 : 1-Addukt der beiden Edukte. Vielmehr sind nun beide Chloratome an dem Boratom gebunden, welches zusätzlich das NHC trägt. Entsprechend trägt das dreifach-substituierte Boratom beide Mesitylsubstituenten. Somit müssen im Laufe der Reaktion eine B–Cl- und eine B–C-Bindung gebrochen worden, eine 1,2-Arylverschiebung sowie eine 1,2-Halogenverschiebung erfolgt sein. Dies konnte zuvor bei den Diboran(4)-PMe₃-Addukten nicht beobachtet werden. Die Verbindung B₂Cl₂Mes₂ · IDipp (**8**) zeigt mit einer B–B-Bindungslänge von 1.758(2) Å einen deutlich längeren Abstand als im Edukt.

Eine weitere Besonderheit der Reaktivität von B₂Cl₂Mes₂ · IDipp (**8**) tritt bei längerer Lagerung der Verbindung in Toluol auf. Hierbei kristallisieren bei Raumtemperatur Einkristalle aus, deren Strukturanalyse die Bildung des Monoboran-NHC-Addukts MesBCl₂ · IDipp (**9**) zeigt.

Die drei Diboran(4)-NHC-Addukte B₂Br₂Mes₂ · IMes (**10**), B₂Cl₂Mes₂ · SIMes (**11**) und B₂Br₂Mes₂ · SIMes (**12**) konnten erfolgreich dargestellt werden (Abb. 2.6). Alle Verbindungen wurden mit Hilfe von ¹H-, ¹¹B- und ¹³C-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Zusätzlich konnten für die beiden Verbindungs-

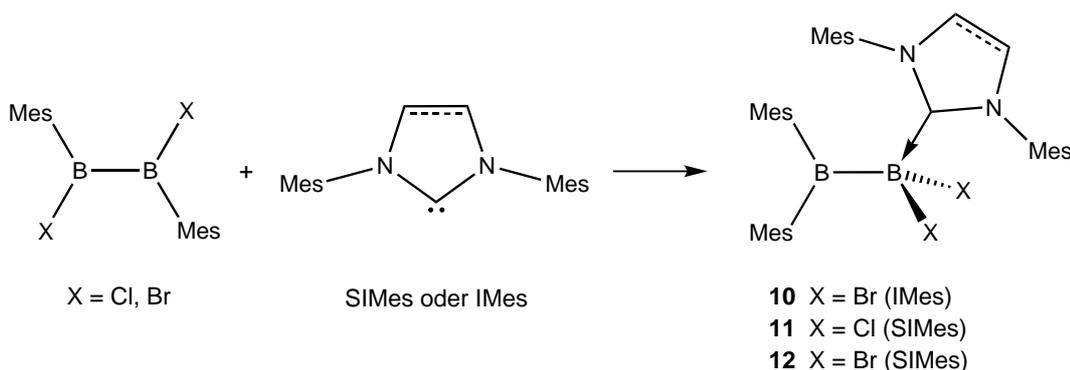


Abb. 2.6: Reaktion von B₂X₂Mes₂ (X = Cl, Br) mit IMes bzw. SIMes zu den Produkten B₂Br₂Mes₂ · IMes (**10**), B₂Cl₂Mes₂ · SIMes (**11**) und B₂Br₂Mes₂ · SIMes (**12**).

en B₂Cl₂Mes₂ · SIMes (**11**) und B₂Br₂Mes₂ · SIMes (**12**) Einkristalle erhalten werden und eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Bei beiden Verbindungen erfolgt, wie bereits bei der Reaktion zu B₂Cl₂Mes₂ · IDipp (**8**) beobachtet, eine 1,2-Arylverschiebung mit gleichzeitiger 1,2-Halogenverschiebung. Die B–B-Bindungslängen haben für die beiden Diboran(4)-SIMes-Addukte Werte von 1.774(3) (**11**) und 1.762(4) Å (**12**).

Für die Verbindung B₂Cl₂Mes₂ · SIMes (**11**) wurde mit Hilfe der Messung eines Cyclovoltammogramms eine irreversible Reduktionswelle bei E⁰_{1/2} = –3.0 eV ermittelt.

Der erhaltene Wert liegt im Bereich von chemischen Reduktionsmitteln. Daraufhin wurden verschiedene Reduktionsreaktionen mit Diboran(4)-NHC-Addukten durchgeführt. Bei der Reduktion von $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**11**) mit KC_8 konnte ein interessantes Produkt erhalten werden (Abb. 2.7), in dem die beiden Halogene nicht mehr vorhanden sind und sich ein Fünfring gebildet hat, der beide Boratome beinhaltet. Wahrscheinlich entsteht bei der Reaktion zu **13** ein „borylenartiger“ Übergangszustand. Bemerkenswert ist außerdem, dass das NHC-stabilisierte Boratom noch ein

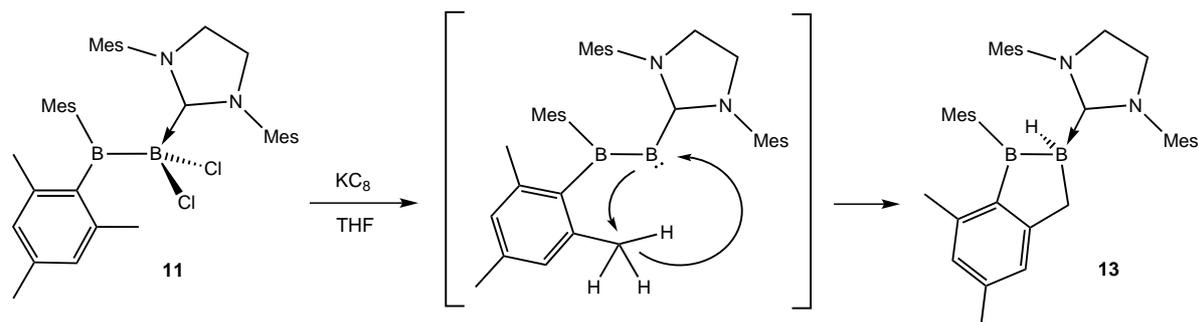


Abb. 2.7: Reduktion von $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**11**) mit KC_8 zu **13** mit einem Borylen als vermuteter Übergangszustand.

Proton trägt. Die Verbindung **13** wurde mittels NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert.

Bei der Messung eines $^{11}B, ^1H$ -HMQC-NMR-Korrelationsspektrums lag die intensivste Kopplung bei der Mischzeit τ mit einer Kopplungskonstante von $J_{BH} = 160$ Hz. Daraus kann man schließen, dass das Bor-gebundene Proton in der Verbindung **13** in Lösung terminal gebunden ist.

Aufbauend auf die Ergebnisse der Reaktionen von Diboranen(4) mit NHCs, wurde versucht, neue Diaryldiborane(4) zu synthetisieren und deren Reaktivität zu untersuchen. Die Reaktion, bei der Verbindung **13** als Produkt entsteht läuft über eine C,H-Insertion an der *ortho*-Methylgruppe eines Mesitylrestes ab. Zur Umgehung dieses Reaktionswegs wurde versucht zwei Verbindungen zu synthetisieren ($B_2X_2Ar_2$), die prinzipiell zu einer solchen C,H-Insertion nicht fähig sind. Die entsprechenden Vorstufen $B_2Ar_2(NMe_2)_2$ ($Ar = Tol, tBuC_6H_4$) konnten nur *in situ* dargestellt werden, da kein Weg für ihre Isolation gefunden werden konnte. Die weitere Umsetzung zu $B_2Cl_2Ar_2$ ($Ar = Tol, tBuC_6H_4$) war nicht erfolgreich.

Als weitere Elektronendonoren wurden Carbodiphosphorane (PCPs) bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber Diboranen(4) untersucht. Bei der Umsetzung von $B_2X_2Mes_2$

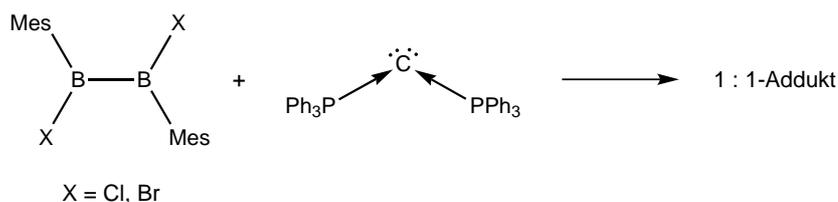


Abb. 2.8: Umsetzung von $B_2X_2Mes_2$ mit PCP.

(X = Cl, Br) mit PCP (Abb. 2.8) erhielt man jeweils einen farblosen Feststoff. Untersucht man diese mit Hilfe einer Elementaranalyse, erhält man Werte, die zu einem 1 : 1-Addukt passen. Beide erhaltenen Verbindungen sind schwer löslich in unpolaren Solventien. NMR-Spektren können für die Verbindungen zwar aufgenommen werden, jedoch erhält man je nach Lösungsmittel unterschiedliche Signale, die somit nicht eindeutig einem Produkt zugeordnet werden können. Dieser Sachverhalt ändert sich auch nicht bei der Verwendung eines Carbodiphosphorans mit größerem aliphatischen Anteil.

3 Summary

In the course of this work a range of Lewis acid-base adducts were prepared and their reactivity, especially towards reducing agents, was investigated.

Monoboranes and diboranes(4) were used as Lewis acids. In the role of monoboranes the aryldihalogenboranes MesBBr₂ and PhBBr₂ were investigated. These compounds are very interesting due to the two halogens and the sterically demanding aryl groups which may allow the stabilization of low-valent boron species.

In the terms of diboranes(4), B₂Cl₂Mes₂, B₂Br₂Mes₂ and B₂I₂Mes₂ were used for the synthesis of adducts.

From the reaction of ArBBr₂ (Ar = Mes, Ph) with SIMes the monoborane-NHC adducts MesBBr₂·SIMes (**1**) and PhBBr₂·SIMes (**2**) (Fig. 3.1) were obtained. Both

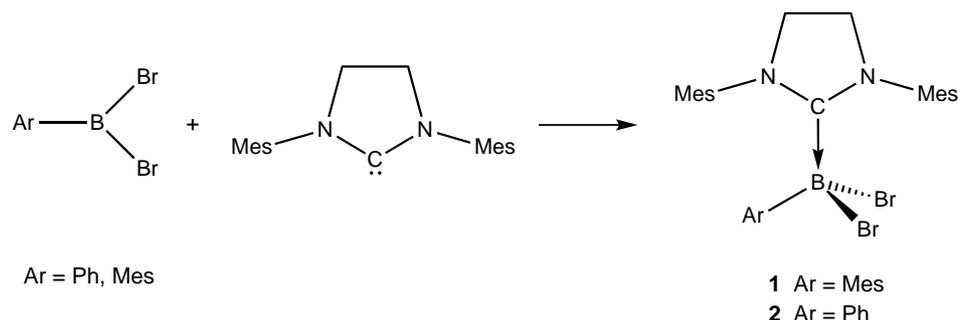


Figure 3.1: Reaction of ArBBr₂ (Ar = Mes, Ph) with SIMes.

compounds are colourless solids and show a signal at ca. -5 ppm in the ¹¹B NMR spectrum, which is in the estimated range. The respective signals in the ¹H NMR spectrum can be assigned to the corresponding protons and the integrals are in good agreement with the number of protons. The solubility of the two compounds is not good, so it was not possible to grow crystals for a structure determination by X-ray.

The obtained monoborane-NHC adducts **1** and **2** react in the presence of reductants. This is observable by the appearance of new signals in the ¹¹B NMR spectrum and the colour change of the reaction solution. However, the produced compound could neither be isolated nor further characterized.

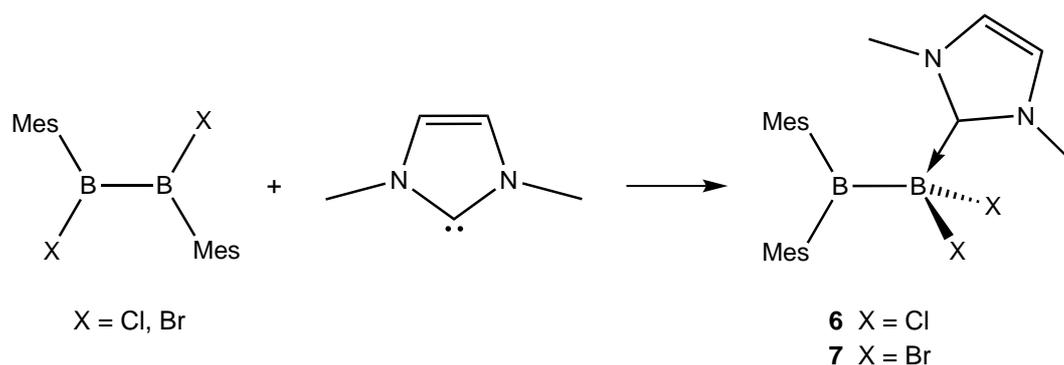


Figure 3.4: Reaction of $B_2X_2Mes_2$ with IMe to provide the compounds **6** and **7**.

NHC adducts, a broad signal (87.7 ppm (**6**) and 76.2 ppm (**7**)) for the threefold coordinated boron atom and a signal for the fourfold coordinated boron atom (−4 ppm (**6**) and −3.5 ppm (**7**)).

Usage of the considerably sterically demanding carbene IDipp in the reaction at low temperatures leads to a colourless solid of $B_2Cl_2Mes_2 \cdot IDipp$ (**8**) in a yield of 41% (Fig. 3.5). The product was characterised by 1H , ^{11}B and ^{13}C NMR spectro-

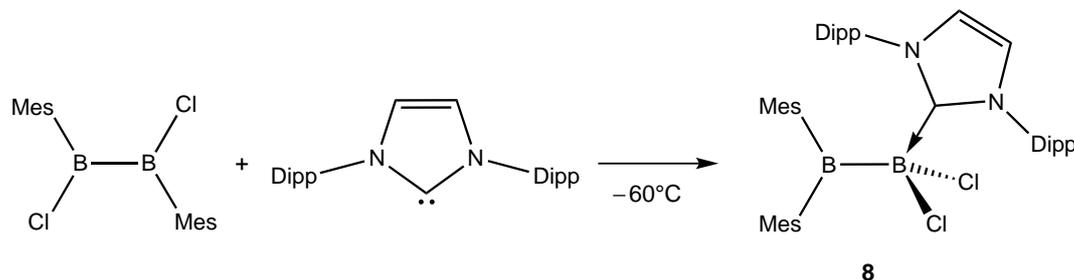


Figure 3.5: Reaction of $B_2Cl_2Mes_2$ with IDipp to provide $B_2Cl_2Mes_2 \cdot IDipp$ (**8**).

py and elemental analysis. The data gained from these analyses was insufficient to clarify the final connectivity of the compound. The molecular structure was instead ascertained by X-ray crystallography. To our surprise the product is not just a simple 1 : 1 adduct of the precursors. Both chlorine atoms are bound to the boron atom that is stabilised by the NHC. Accordingly, both mesityl groups are bound to the threefold coordinated boron atom.

Hence, one B–Cl and one B–C bond were cleaved during the reaction and a 1,2-aryl shift and a 1,2-halogen shift have taken place. This had not been observed before in the formation of diborane(4)- PMe_3 adducts. The product $B_2Cl_2Mes_2 \cdot IDipp$ (**8**) shows a B–B bond length of 1.758(2) Å which is considerably longer than in the

starting material.

An additional feature of the reactivity of $B_2Cl_2Mes_2 \cdot IDipp$ (**8**) appears when the compound is stored for several days at room temperature in toluene. In doing so, single crystals are formed, whose structure determination reveals the formation of the monoborane-NHC adduct $MesBCl_2 \cdot IDipp$ (**9**).

$B_2Br_2Mes_2 \cdot IMes$ (**10**), $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**11**) and $B_2Br_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**12**) were successfully synthesised (Fig. 3.6). All three compounds were characterised *via* 1H , ^{11}B and ^{13}C NMR spectroscopy and elemental analysis. In addition, for the two

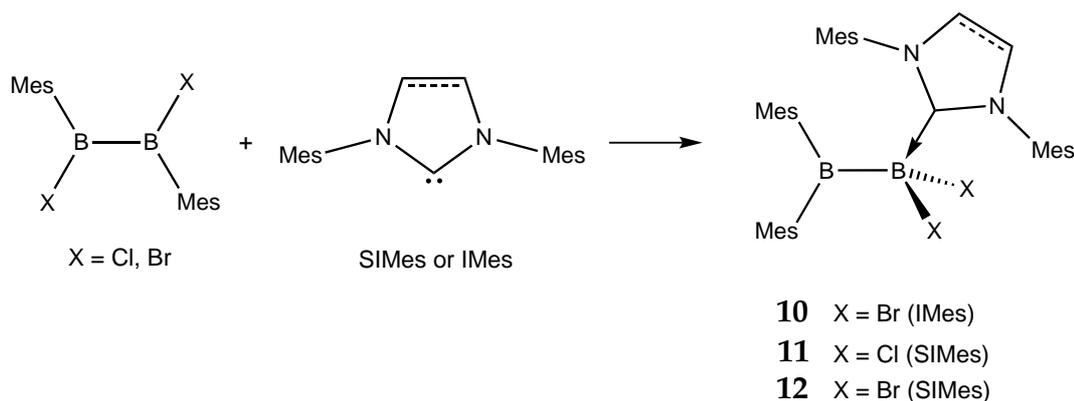


Figure 3.6: Reaction of $B_2X_2Mes_2$ (X = Cl, Br) with IMes or SIMes to provide the products $B_2Br_2Mes_2 \cdot IMes$ (**10**), $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**11**) and $B_2Br_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**12**).

compounds $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**11**) and $B_2Br_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**12**), it was possible to grow single crystals suitable for X-ray diffraction analysis. Both compounds show the shifted substitution pattern that was previously detected in the preparation of $B_2Cl_2Mes_2 \cdot IDipp$ (**8**). The length of the B–B bonds for the two diborane(4)-SIMes adducts are 1.774(3) Å (**11**) and 1.762(4) Å (**12**), respectively.

For the compound $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**11**) a cyclic voltammogram was measured that showed one irreversible reduction wave at $E_{1/2}^0 = -3.0$ eV. This measured value is in the range of chemical reducing agents. Hence, different reduction reactions with diborane(4)-NHC adducts were tested. By reduction of $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**11**) with KC_8 a highly interesting product was obtained (Fig. 3.7).

The product does no longer contain any halogen atoms and a five-membered ring including both boron atoms was formed. A „borylene-like“ transition state presumably occurs in the reaction to form **13**. It is remarkable that in this compound the boron atom stabilised by the NHC bears also a proton. The compound **13** was completely characterised *via* NMR spectroscopy, elemental analysis and X-ray diffraction.

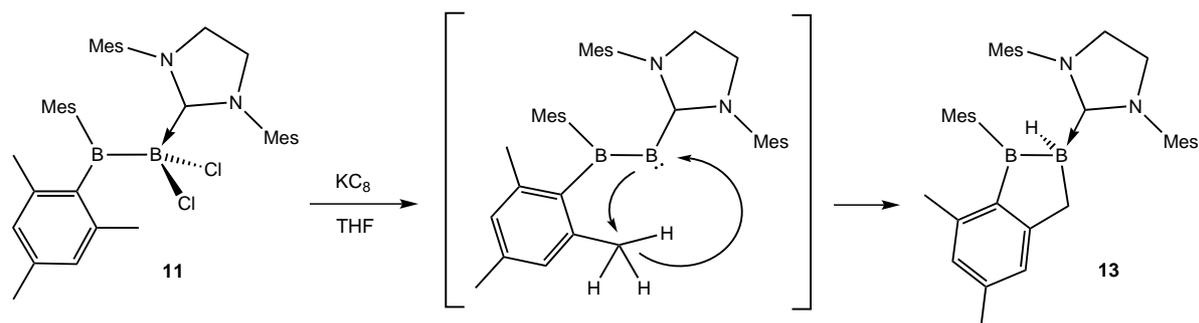


Figure 3.7: Reduction of $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (**11**) with KC_8 to provide **13** with a supposed borylene as transition state.

During the measurement of an ^{11}B 1H HMQC NMR correlation spectrum for the compound **13** the most intense coupling was detected at 160 Hz. This results in the conclusion that the boron-bound proton is coordinated terminally in solution.

Based on the results from the reactions of diboranes(4) with NHCs, it was intended to synthesize new diaryldiboranes(4) and explore their reactivity. The reaction resulting **13** proceeds *via* a C,H insertion at an *ortho*-methyl group of a mesityl unit. To avoid this reaction it was attempted to prepare two compounds ($B_2X_2Ar_2$) that are not able to react with such a C,H insertion pathway. The preparation of the suitable precursors $B_2Ar_2(NMe_2)_2$ ($Ar = Tol, tBuC_6H_4$) could only be performed successfully *in situ* because there was no possibility to isolate them as pure substances. The following conversion into $B_2Cl_2Ar_2$ ($Ar = Tol, tBuC_6H_4$) was not successful.

As further electron-donating agents, carbodiphosporanes were reacted with diboranes(4). The reactions of $B_2X_2Mes_2$ ($X = Cl, Br$) with PCP (Fig. 3.8) both resulted in the formation of a colourless solid. The results of an elemental analysis show a

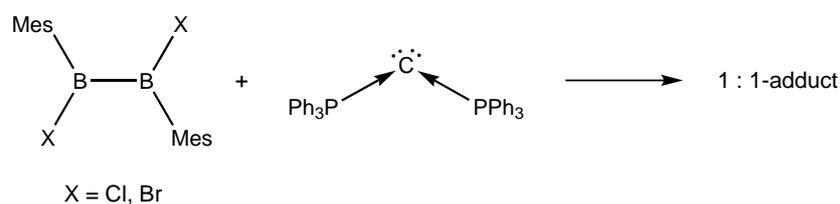


Figure 3.8: Reaction of $B_2X_2Mes_2$ with PCP.

good agreement with a 1 : 1 adduct of the two precursors in both cases. The resulting products are poorly soluble in nonpolar solvents. It was possible to run NMR spectra for the compounds, however, the fact that different signals appeared depending on

the solvent used made it difficult to assign them to any product. This circumstance does not change by using a carbodiphosphorane with an aliphatic backbone.

Teil III

Experimenteller Teil

4 Allgemeines

4.1 Arbeitsbedingungen

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre trockenen Argons (Reinheit 5.0) unter Verwendung der üblichen Schlenk- und Glovebox-Techniken durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden durch Refluxieren über Na (THF, Toluol, DME), K (Benzol) oder Na/K-Legierung (Pentan, Hexan, Et₂O) getrocknet und anschließend entgast. Alle Lösungsmittel wurden über Molsieb (4 Å) und unter einer Argonatmosphäre gelagert. Deuterierte Lösungsmittel (Dichlormethan-*d*₂, Benzol-*d*₆, Toluol-*d*₈) und 1,2-Difluorbenzol wurden auf Molsieb (4 Å) gegeben und durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast. Chloroform-*d*₃ wurde zuvor mittels Filtration durch aktiviertes Al₂O₃ (basisch, Aktivität I) getrocknet.

4.2 Analysemethoden

NMR-Spektren wurden entweder an einem Bruker Avance 200 (¹H: 200.130 MHz, ¹¹B: 64.210 MHz, ³¹P: 81.014 MHz), einem Bruker Avance 400 (¹H: 400.130 MHz, ¹¹B: 128.385 MHz; ¹³C: 100.613 MHz; ³¹P: 161.975 MHz) oder einem Bruker Avance 500 (¹H-NMR: 500.130 MHz, ¹¹B: 160.471 MHz, ¹³C: 125.758 MHz, ³¹P: 202.456 MHz) gemessen. Als externer Standard wurde bei ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen TMS, bei ¹¹B-NMR-Messungen BF₃·OEt₂ und bei ³¹P-NMR-Messungen H₃PO₄ (85%) verwendet. Alle Proben wurden bei Raumtemperatur gemessen. Ein positiver Wert bedeutet eine Tieffeldverschiebung bezüglich des Standards. Die Interpretation der ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren wurde durch zweidimensionale Experimente (¹H,¹H-COSY, DEPT-135, ¹³C,¹H-COSY (HMOC bzw. HMBC)) unterstützt. ¹¹B,¹H-HMOC-Korrelationsspektren wurden zur Bestimmung der Kopplungskonstanten aufgenommen.

Elementaranalysen (C, H, N) wurden mit einem Vario Micro Cube durchgeführt. DSC-Daten wurden auf einem Mettler Toledo Differential Scanning Calorimeter 423

aufgenommen. UV-Vis-Spektren wurden an einem JASCO-V660 UV-Vis-Spektrometer unter Schutzgasatmosphäre (Argon) aufgenommen.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden mit einem EG&G Potentiostat (PAR-model 263A) und einer elektrochemischen Zelle unter Schutzgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. Die Messapparatur bestand aus einer frisch polierten Platinscheibe als Messelektrode, einem Platindraht als Gegenelektrode sowie einem Silberdraht als Referenzelektrode. Als Elektrolyt wurde $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ in Dichlormethan mit einer Konzentration von 0.1 M verwendet. Die Redoxpotentiale wurden gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Paar kalibriert, welches ein Potential von $E^0_{1/2} = 0.352$ V vs. Ag/AgCl besitzt. Die Messungen wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) durchgeführt.

Das ESR-Spektrum wurde auf einem Bruker ESP300E X-Band-Spektrometer mit einem Hewlett-Packard 5350B Mikrowellenfrequenzmessgerät in THF aufgenommen. Das Magnetfeld wurde unter Verwendung von DPPH (2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazil; $g = 2.0036$) als Standard kalibriert. Die Spektrensimulationen wurden mit dem Bruker Simfonia Programmpaket durchgeführt.

4.3 Ausgangsverbindungen

Die Edukte $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ ^[20], $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2$ ^[20], $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2$ ^[6], SiMes ^[81], IMe ^[91], Mesityllithium^[88], 1,1,3,3-Tetraphenyl-1,3-diphosphoniacyclohexan-dibromid (**14**)^[90], Tetramethoxydiboran^[21], $\text{B}_2\text{Mes}_3\text{OMe} \cdot 0.5 \text{C}_5\text{H}_{12}$ ^[23], $\text{B}_2\text{Mes}_3\text{Ph}$ ^[23], Br-9-BBN^[79] und PhBBr_2 ^[92] wurden nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt.

Die Verbindungen $\text{Na}[\text{BAr}_4^f]$, 4-Dimethylaminopyridin, $\text{P}i\text{Pr}_3$, KC_8 , $\text{B}_2\text{I}_2\text{Mes}_2$, PCP, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, LDA, *It*Bu, Phenyllithium, $\text{BI}_3 \cdot \text{IMe}$ und Lithium-Puder wurden vom Arbeitskreis Braunschweig zur Verfügung gestellt.

$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$, BCl_3 , *n*BuLi und TEMPO wurden gekauft und, sofern nicht anders beschrieben, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

5 Versuchsdurchführungen

5.1 Synthese von Monoboran-NHC-Addukten und deren Reaktivität

5.1.1 Darstellung von MesBBr₂ · SIMes (1)

In einem Schlenkrohr wurden 0.142 g (0.490 mmol) Mesityldibromboran in Hexan gelöst und auf –40 °C gekühlt. Diese Lösung wurde zu einer Suspension von SIMes (0.150 g, 0.490 mmol) in Hexan bei –40 °C gegeben und für 3 h gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde zweimal mit Hexan und zweimal mit Toluol gewaschen. Man erhielt 0.080 g (0.134 mmol, 27%) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.71 (s, 4H, CH, MesN), 6.33 (s, 2H, CH, MesB), 3.94 (s, 4H, CH₂CH₂), 2.24 (s, 12 H, CH₃), 2.17 (s, 6H, CH₃), 2.15 (s, 6H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃). ¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆) δ = –6.3.

5.1.2 Reduktion von MesBBr₂ · SIMes (1)

In einem Schlenkkolben wurden 0.030 g (0.050 mmol) MesBBr₂ · SIMes in THF vorgelegt. Es wurde eine Spatelspitze Lithium-Puder (Überschuss) zugegeben und über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wurde filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Ein ¹¹B-NMR-Spektrum (64.2 MHz, C₆D₆) des Rückstands ergab ein Signal bei 51.2 ppm.

5.1.3 Reduktion von MesBBr₂ · SIMes (1) und anschließendes Abfangen mit TEMPO

In einem Schlenkrohr wurden ca. 4 mL DME als Lösungsmittel vorgelegt, 0.015 g (0.027 mmol) MesBBr₂ · SIMes und eine Spatelspitze Lithium-Puder (Überschuss) zugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich rot. Nach 5 h Rühren wurde die Reakti-

onlösung filtriert und 0.011 g (0.070 mmol) TEMPO gelöst in DME langsam zugegeben. Man erhielt eine orange Reaktionslösung die im ^{11}B -NMR-Spektrum (64.2 MHz, DME) zwei Signale bei -4.4 und -13.3 ppm zeigt.

5.1.4 Darstellung von $\text{PhBBr}_2 \cdot \text{SIMes}$ (2)

In einem Schlenkrohr wurden 0.469 g (1.893 mmol) Phenyldibromboran in Hexan gelöst und auf -30°C gekühlt. Diese Lösung wurde zu einer Suspension von 0.580 g (1.893 mmol) SIMes in Hexan bei -30°C gegeben und für 3 h gerührt. Anschließend wurde der ausgefallene Feststoff vom überstehenden Lösungsmittel mit Hilfe einer Filterkanüle abgetrennt und zweimal mit Hexan gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Man erhielt 0.590 g (1.065 mmol, 56%) eines farblosen Feststoffs.

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.76$ (d, 2H, CH, Ph), 6.89 (m, 3H, CH, Ph), 6.57 (s, 4H, CH, Mes), 2.95 (s, 4H, CH_2CH_2), 2.24 (s, 12H, CH_3), 2.05 (s, 6H, CH_3); ^{11}B -NMR (160.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.2$.

5.1.5 Reduktion von $\text{PhBBr}_2 \cdot \text{SIMes}$ (2)

a) mit Lithium in THF

In einer Glovebox wurden 0.020 g (0.036 mmol) $\text{PhBBr}_2 \cdot \text{SIMes}$ in THF suspendiert. Eine Spatelspitze Lithium-Puder (Überschuss) wurde zugegeben, woraufhin sich die Reaktionslösung sofort über rot nach dunkelvioletts verfärbte. Die Reaktionslösung wurde filtriert und an einer Schlenk-Linie wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in C_6D_6 gelöst (gelbe Lösung), ein ^{11}B -NMR-Spektrum (64.2 MHz, C_6D_6) ergab folgende Signale: -3.8 , -14.0 ppm. Es konnten keine Einkristalle aus einer Lösung in THF bei -40°C erhalten werden.

b) mit Lithium in DME

In einem Young-NMR-Rohr wurden 0.018 g (0.032 mmol) $\text{PhBBr}_2 \cdot \text{SIMes}$ in DME vorgelegt und eine Spatelspitze Lithium-Puder (Überschuss) zugegeben. Die Reaktionslösung verfärbte sich unter Schütteln nach rot. Diese wurde filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum (64.2 MHz, C_6D_6) ergab ein Signal bei -13.3 ppm. Ein Kristallisationsansatz in DME bei -40°C ergab keine Kristalle.

c) mit Lithium in Toluol und THF

In einer Glovebox wurden 0.023 g (0.042 mmol) $\text{PhBBr}_2 \cdot \text{SIMEs}$ in ein Schnappdeckelglas eingewogen und ca. 1 mL Toluol zugegeben. Es wurde eine Spatelspitze Lithium-Puder (Überschuss) zugegeben und für ca. 1 h gerührt. Es gab keine Veränderung in der Farbe der Reaktionslösung, sodass 1 mL THF zugegeben wurde. Die Reaktionslösung färbte sich dunkelviolet und wurde filtriert. Das erhaltene Filtrat wurde an einer Schlenk-Linie im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Über Nacht verfärbte sich der dunkelviolette Feststoff nach gelb. Es wurde ein ^{11}B -NMR-Spektrum (64.2 MHz, C_6D_6) aufgenommen, welches Signale bei 46.0 und -14.0 ppm zeigte.

d) mit NaNaph in THF

In einem Young-NMR-Rohr wurden 0.020 g (0.036 mmol) $\text{PhBBr}_2 \cdot \text{SIMEs}$ in THF vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden ca. 0.18 mL einer Natriumnaphthalid-Lösung ($c = 0.2 \text{ mol/L}$, 0.038 mmol, THF) langsam gegeben. Man erhielt eine violette Reaktionslösung. Eine Reaktionskontrolle mit Hilfe eines ^{11}B -NMR-Spektrums (64.2 MHz, THF) ergab zwei Signale bei -5.1 und -13.9 ppm. Das überstehende LM wurde von etwas entstandenem Feststoff abfiltriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats wurden im Vakuum entfernt. Entstandenes Naphthalin wurde durch vorsichtiges Erhitzen mit Hilfe eines Heißluftföns im Vakuum sublimiert. Der erhaltene Rückstand zeigte im ^{11}B -NMR-Spektrum (64.2 MHz, C_6D_6) Signale bei -4.3 und -13.7 ppm.

5.1.6 Reduktion von $\text{PhBBr}_2 \cdot \text{SIMEs}$ (2) und anschließendes Abfangen mit TEMPO

In einem Schlenkrohr wurden 0.017 g (0.031 mmol) $\text{PhBBr}_2 \cdot \text{SIMEs}$ und ca. 4 mL DME vorgelegt. Anschließend wurde eine Spatelspitze Lithium-Puder (Überschuss) zugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich rot. Nach 6 h Rühren wurde die Reaktionslösung abfiltriert und 0.011 g (0.070 mmol) TEMPO gelöst in DME langsam zugegeben. Man erhielt eine orange Reaktionslösung, die im ^{11}B -NMR-Spektrum (64.2 MHz, DME) ein Signal bei -12.4 ppm zeigte.

5.1.7 Versuch zur Dehalogenierung von PhBBr₂ · SIMes (2)

In einem Young-NMR-Rohr wurden 0.015 g (0.027 mmol) PhBBr₂ · SIMes in DME vorgelegt und 0.024 g (0.025 mmol) Ag[BAr₄^f] zugegeben. Von der erhaltenen Reaktionslösung wurde ein ¹¹B-NMR-Spektrum (64.2 MHz, DME) aufgenommen, das Signale bei 0.5 und –6.7 ppm zeigte. Das Erhitzen der Reaktionslösung auf 65 °C ergab keine Veränderung im NMR-Spektrum.

5.1.8 Reduktion von BI₃ · IMe

In THF wurden 0.020 g (0.043 mmol) BI₃ · IMe gelöst. Zur erhaltenen gelben Lösung wurde eine halbe Spatelspitze Lithium-Puder (Überschuss) gegeben. Nach 3 h wurde eine Probe entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Ein ¹¹B-NMR (64.2 MHz, THF) zeigt zwei neue Signale bei 17.7 und –0.3 ppm. Nach 24 h wurde erneut eine Probe entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Das ¹¹B-NMR-Spektrum (64.2 MHz, THF) zeigte ein Signal bei –0.3 ppm.

5.1.9 Umsetzung von Br-9-BBN mit IMes

In einem Schlenkkolben wurden 0.024 g (0.079 mmol) IMes in Hexan vorgelegt und auf –50 °C gekühlt. Langsam wurden ca. 2 mL einer Lösung von Br-9-BBN in Hexan (c = 0.040 mmol/L, 0.080 mmol, Hexan) zugegeben. Nach ca. 2 h bildete sich ein farbloser Feststoff. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt.

¹¹B-NMR-Spektrum (64.2 MHz, C₆D₆): δ = 57.0, 1.6.

5.2 Synthese von Diboran(4)-Phosphan-Addukten und deren Reaktivität

5.2.1 Reaktion von B₂Cl₂Mes₂ mit P*i*Pr₃

0.021 g (0.063 mmol) 1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) wurden in Toluol gelöst und auf –70 °C gekühlt. Tropfenweise wurden 0.1 mL P*i*Pr₃, welches ebenfalls auf –70 °C gekühlt wurde, zugegeben. Anschließend wurde die Reaktion innerhalb von ca. 2 h langsam auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Eine NMR-spektroskopische Messung ergab keinen Hinweis auf ein gebildetes Addukt.

5.2.2 Darstellung von $B_2Cl_2Mes_2 \cdot PMe_3$ (3)

Zu einer Lösung von 1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) (0.200 g, 0.600 mmol) in Toluol wurde tropfenweise eine Lösung von Trimethylphosphan (0.074 g, 0.970 mmol) in Toluol gegeben. Nach ca. 2 h Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit Hexan gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet. Man erhielt **3** als farbloses Produkt in einer Ausbeute von 74% (0.181 g, 0.445 mmol). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Umkristallisation des isolierten Produkts aus Toluol, überschichtet mit Hexan, bei RT erhalten.

1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 6.79 (s, 2H, CH), 6.72 (s, 2H, CH), 2.63 (s, 6H, CH_3 , Mes), 2.54 (s, 6H, CH_3 , Mes), 2.15 (s, 6H, CH_3 , Mes), 0.78 (d, $^2J_{PH}$ = 11.2 Hz, 9H, PCH₃); ^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): δ = 80.8 (br), -4.1; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 142.8 (br, C_qB), 139.1(C_q), 137.8 (C_q), 135.5 (C_q), 135.5 (C_q), 130.8 (CH), 128.1 (CH), 27.1 (CH₃), 24.0 (CH₃), 20.8 (CH₃), 20.8 (CH₃), 9.2 ($^2J_{CP}$ = 37.8 Hz, PCH₃); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.5 MHz, C_6D_6): δ = -9.37; **Elementaranalyse** berechnet (%) für $C_{21}H_{31}B_2Cl_2P$ (406.95): C 61.98, H 7.68; gefunden: C 62.24, H 7.66.

5.2.3 Darstellung von $B_2Br_2Mes_2 \cdot PMe_3$ (4)

Zu einer Lösung von 1,2-Dibrom-1,2-dimesityldiboran(4) (0.091 g, 0.220 mmol) in Hexan wurde tropfenweise eine Lösung von Trimethylphosphan in Hexan (0.030 g, 0.390 mmol) gegeben. Das Lösungsmittel wurde nach ca. 2 h im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand mit Pentan gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet. Man erhielt **4** als farblosen Feststoff (0.077 g, 0.155 mmol, 71%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Umkristallisation des isolierten Produkts aus Toluol bei RT erhalten.

1H -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 6.83 (s, 2H, CH), 6.79 (s, 2H, CH), 2.56 (m, 6H, CH_3 , Mes), 2.52 (s, 6H, CH_3 , Mes), 2.25 (d, 3H, CH_3 , Mes), 2.24 (m, 3H, CH_3 , Mes), 1.36 (d, $^2J_{PH}$ = 10.0 Hz, 9H, PCH₃); ^{11}B -NMR (128.4 MHz, CD_2Cl_2): δ = 56.5 (br), -2.3; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): δ = 143.1 (s, C_qB), 139.6 (s, C_qB), 130.4 (s, CH, Mes), 128.8 (s, CH, Mes), 27.3 (s, CH₃), 25.2 (s, CH₃), 21.0 (s, CH₃), 20.8 (s, CH₃), 10.2 (d, $^2J_{CP}$ = 40.8 Hz, PCH₃); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): δ = -10.46; **Elementaranalyse** berechnet (%) für $C_{21}H_{31}B_2Br_2P$ (495.87): C 50.78, H 6.30; gefunden: C 50.56, H 6.35.

5.2.4 Darstellung von $B_2I_2Mes_2 \cdot PMe_3$ (5)

0.102 g (0.199 mmol) 1,2-Diod-1,2-dimesityldiboran(4) wurden in Pentan gelöst und filtriert um eventuelle nicht lösliche Anteile zu entfernen. Zur erhaltenen gelben Lösung wurden bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 0.035 g (0.460 mmol) PMe_3 gelöst in Pentan langsam gegeben. Es fiel sofort ein farbloser Feststoff aus. Im Vakuum wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Man erhielt **5** als einen farblosen Feststoff 0.075 g (0.127 mmol, 64%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.94$ (s, 2H, CH), 6.81 (s, 2H, CH), 2.80 (s, 12H, CH_3 , Mes), 2.21 (s, 3H, CH_3 , Mes), 2.19 (s, 3H, CH_3 , Mes), 0.67 (d, $^2J_{PH} = 10.8\text{ Hz}$, 9H, PCH_3); $^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 41.8$ (br), 1.6; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 142.8$ (C_q), 137.2 (C_q), 135.5 (C_q), 136.4 (C_q), 130.8 (CH), 29.2 (CH_3), 27.0 (CH_3), 20.9 (CH_3), 10.5 (d, $^2J_{CP} = 41.4\text{ Hz}$, PCH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -14.32$; **Elementaranalyse** berechnet (%) für $C_{21}H_{31}B_2I_2P$ (589.87): C 42.76, H 5.30; gefunden: C 42.71, H 5.58.

5.2.5 Versuch der Reduktion von $B_2Cl_2Mes_2 \cdot PMe_3$ (3) mit KC_8

In einem Young-NMR-Rohr wurden 0.014 g (0.034 mmol) $B_2Cl_2Mes_2 \cdot PMe_3$ (3) und 0.007 g (0.052 mmol) KC_8 in Diethylether vorgelegt. Das NMR-Rohr wurde wiederholt geschüttelt. Von der Reaktionslösung wurde eine Probe für ein NMR-Spektrum entnommen.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, Et_2O): $\delta = 87.9, 80.6, 17.6, -4.0, -20.2$. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, Et_2O): $\delta = -8.4, -24.0$.

5.3 Synthese von Diboran(4)-NHC-Addukten

5.3.1 Reaktion von $B_2Cl_2Mes_2$ mit IMe (6)

0.023 g (0.070 mmol) 1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) wurden in Hexan gelöst und auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung wurden ca. 0.4 mL einer Lösung von IMe in Toluol ($c = 2.5 \cdot 10^{-4}\text{ mol/mL}$) gegeben. Nach ca. 1 h Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, zurück bleibt **6** als rosa Feststoff.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 6.86$ (s, 4H, CH), 5.52 (s, 2H, CHCH), 3.01 (s, 6H, NCH₃), 2.40 (s, 12H, CH₃, Mes), 2.22 (s, 6H, CH₃, Mes). **¹¹B-NMR** (128.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 87.7$ (br), -4.0.

5.3.2 Reaktion von B₂Br₂Mes₂ mit IMe (7)

0.030 g (0.071 mmol) 1,2-Dibrom-1,2-dimesityldiboran(4) wurden in Hexan gelöst und auf -70 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden ca. 0.4 mL einer Lösung von IMe in Toluol ($c = 2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/mL) gegeben. Nach ca. 1 h Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, zurück bleibt ein rosa Feststoff.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 76.2$ (br), -3.5.

5.3.3 Darstellung von B₂Cl₂Mes₂ · IDipp (8)

0.060 g (0.181 mmol) 1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) wurden in Toluol gelöst und auf -60 °C gekühlt. In einem zweiten Kolben wurden 0.070 g (0.181 mmol) IDipp in Toluol gelöst und auch auf -60 °C gekühlt. Beide Lösungen wurden unter Rühren zusammengegeben. Die Reaktionslösung wurde auf -30 °C erwärmt und über Nacht bei dieser Temperatur gelagert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand zweimal mit Toluol gewaschen und getrocknet. Man erhielt **8** als farblosen Feststoff 0.054 g (0.075 mmol, 41%). Durch erneutes Auflösen von **8** in Toluol und langsame Kristallisation bei RT konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.01 - 7.07$ (m, 6H, CH), 6.70 (s, 4H, CH), 6.42 (s, 2H, CHCH), 3.02 (sep, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 2.16 (18, CH₃), 1.18 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 12H, CH₃), 0.93 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, CH₃); **¹¹B-NMR** (128.4 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 85.3$ (br), 0.6; **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 131.0$ (CH), 128.6 (CH), 124.8 (CHCH), 124.3 (CH), 29.4 (CH(CH₃)₂), 26.7 (CH₃), 26.4 (CH₃), 22.2 (CH₃), 21.1 (CH₃); **Elementaranalyse** berechnet (%) für C₄₅H₅₈B₂Cl₂N₂ (719.50): C 75.12, H 8.12, N 3.89; gefunden: C 75.21, H 8.27, N 3.67.

5.3.4 Reaktion von B₂Cl₂Mes₂ mit ItBu

In einem Schlenkrohr wurden 0.060 g (0.181 mmol) 1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) und 0.033 g (0.181 mmol) ItBu wurden bei -70 °C in Toluol zusammengegeben. Die Reaktionslösung verfärbt sich langsam über himbeerrot nach blau. Nach

ca. 3 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, zurück bleibt ein tiefblauer Feststoff. Eine Elementaranalyse spricht für ein einfaches NHC-Diboran(4)-Addukt.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, THF): $\delta = 84.2, -0.4, -16.5$; **Elementaranalyse** berechnet (%) für $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$ (511.19): C 68.14, H 8.28, N 5.48; gefunden: C 67.97, 8.32, 4.65.

5.3.5 Darstellung von $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{IMes}$ (10)

Zu einer Lösung von 0.050 g (0.120 mmol) 1,2-Dibrom-1,2-dimesityldiboran(4) in Toluol wurden 0.036 g (0.118 mmol) IMes gelöst in Toluol gegeben. Nach 2 h Rühren wurde das überstehende Lösungsmittel mittels Filterkanüle abfiltriert und der verbleibende Rückstand einmal mit Toluol gewaschen und danach im Vakuum getrocknet. Man erhielt 0.071 g des Produkts **10** (0.098 mmol, 82%) als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.00$ (s, 2H, CHCH), 6.81 (s, 4H, CH), 6.55 (s, 4H, CH), 2.30 (s, 9H, CH_3), 2.25 (s, 3H, CH_3), 2.19 (s, 6H, CH_3), 2.08 (s, 12H, CH_3), 1.99 (s, 6H, CH_3); $^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 82.3$ (br), -3.9 ; **Elementaranalyse** berechnet (%) für $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_2$ (724.24): C 64.68, H 6.40, N 3.87; gefunden: C 64.13, H 6.40, N 3.83.

5.3.6 Darstellung von $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{SIMes}$ (11)

1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) (0.092 g, 0.28 mmol) und 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolin-2-yliden (0.085 g, 0.28 mmol) wurden in ca. 15 mL Toluol gelöst und gerührt. Nach 30 min wurde das Lösungsmittel abdekantiert und der verbleibende Rückstand wurde zweimal mit Toluol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhielt **11** als farblosen Feststoff (0.142 g, 0.233 mmol, 80%). Durch erneutes Auflösen von **11** in Dichlormethan und langsame Kristallisation bei RT konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.77$ (s, 4H, CH), 6.55 (s, 4H, CH), 3.97 (s, 4H, CH_2CH_2), 2.35 (s, 3H, CH_3), 2.25 (s, 18H, CH_3), 2.18 (s, 6H, CH_3), 1.86 (br, 9H, CH_3); $^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 87.4$ (br), -0.2 ; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 140.7$ (CB), 139.1 (C_q), 136.7 (C_q), 134.6 (C-B), 129.7 (CH), 127.9 (CH), 52.0 (CH_2), 21.0 (CH_3), 21.0 (CH_3), 19.0 (CH_3); **Elementaranalyse** berechnet (%) für $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$ (637.35): C 73.50, H 7.59, N 4.40; gefunden: C 73.18, H 7.48, N 4.15.

5.3.7 Darstellung von $B_2Br_2Mes_2 \cdot SIMes$ (12)

In Toluol wurden bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 0.075 g (0.179 mmol) 1,2-Dibrom-1,2-dimesityldiboran(4) vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 0.055 g (0.179 mmol) SIMes gelöst in Toluol und gekühlt auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von ca. 30 min auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wurde abfiltriert und zweimal mit Toluol gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Man erhielt 0.045 g (0.062 mmol, 35%) des farblosen Produkts **12**. Durch erneutes Auflösen in Dichlormethan und langsame Kristallisation bei RT wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.72$ (s, 4H, CH), 6.60 (s, 4H, CH), 3.03 (s, 4H, CH_2CH_2), 2.26 (m, 18H, CH_3), 2.18 (s, 6H, CH_3), 2.16 (s, 6H, CH_3), 2.03 (s, 6H, CH_3); $^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 79.7$ (br), -5.0 ; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 129.3$ (CH), 128.6 (CH), 51.6 (CH_2CH_2), 21.4 (CH_3), 21.1 (CH_3), 20.8 (CH_3); **Elementaranalyse** berechnet (%) für $C_{39}H_{48}B_2Br_2N_2$ (726.23): C 64.50, 6.66, 3.86; gefunden: C 63.84, H 6.62, N 4.04.

5.3.8 Umsetzung von B_2Mes_3Ph mit SIMes

0.020 g (0.066 mmol) SIMes wurden in Toluol bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt. Eine Lösung von 0.030 g (0.066 mmol) Trimesitylphenyldiboran(4) in Toluol gekühlt auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wurde unter Rühren langsam zugegeben. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von ca. 3 h auf RT erwärmt. Nach dem Entfernen von allen flüchtigen Bestandteilen im Vakuum verblieb ein violetter Rückstand. Gelöst in CD_2Cl_2 ergab sich eine gelbe Lösung, welche im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum (128.4 MHz, C_6D_6) Signale bei 95.5, 48.9 und -1.3 ppm zeigte.

5.3.9 Umsetzung von $B_2Mes_3OMe \cdot 0.5 C_5H_{12}$ mit SIMes

In einem Schlenkrohr wurden 0.019 g (0.062 mol) SIMes in Toluol bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt. Eine Lösung von 0.030 g (0.062 mmol) $B_2Mes_3OMe \cdot 0.5 C_5H_{12}$ in Toluol wurde auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und zugegeben. Die Reaktionslösung verfärbt sich über rot nach gelb. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Zum erhaltenen Rückstand wurde Hexan gegeben und im Vakuum wieder entfernt. Ein $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum (128.4 MHz, CD_2Cl_2) zeigte nur die Bildung von Zersetzungsprodukten.

5.4 Reaktivität von Diboran(4)-NHC-Addukten

5.4.1 Reduktion von $B_2Cl_2Mes_2 \cdot IDipp$ mit KC_8

0.086 g (0.120 mmol) $B_2Cl_2Mes_2 \cdot IDipp$ und 0.050 g (0.370 mmol) Kaliumgraphit wurden bei $-70^\circ C$ in THF umgesetzt. Es entstand sofort eine blaue Reaktionslösung. Nach Filtration der Reaktionslösung, erhielt man eine hellblaue Lösung. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Es blieb ein hellblauer Feststoff zurück, welcher im ^{11}B -NMR-Spektrum (128.4 MHz, THF) zwei Signale bei 65.5 und -0.7 ppm zeigte.

5.4.2 Reduktion von $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (11) mit KC_8 zu 13

$B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (0.060 g, 0.11 mmol) wurde mit KC_8 (0.029 g, 0.21 mmol) in 2 mL THF umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde für mehrere Minuten geschüttelt, bis sie sich dunkelbraun färbte. Nach Filtration erhielt man eine rote Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der verbleibende rote Rückstand in einer Mischung aus Hexan und Toluol (5 : 1) suspendiert. Nach einer Woche bei $-30^\circ C$ bildete sich ein gelber Feststoff. Nach Umkristallisation aus Benzol bei $0^\circ C$ und waschen mit Hexan und Toluol erhielt man **13** als gelben Feststoff (0.014 g, 0.03 mmol, 27%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Umkristallisation des isolierten Produkts **13** aus einem Gemisch von Hexan und Toluol im Verhältnis 5 : 1 bei RT erhalten.

1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.10 (s, 1H, CH), 6.91 (s, 1H, CH), 6.72 (s, 3H, CH), 6.69 (s, 1H, CH), 6.63 (s, 2H, CH), 3.02 (m, 4H, CH_2CH_2), 2.57 (d, $^2J_{HH}=18.5$ Hz, 1H, CH_2), 2.43 (s, 3H, CH_3), 2.42 (s, 3H, CH_3), 2.20 (s, 6H, CH_3), 2.16 (s, 3H, CH_3), 2.10 (s, 6H, CH_3), 2.04 (s, 3H, CH_3), 1.94 (s, 6H, CH_3), 1.82 (d, $^2J_{HH}=18.5$ Hz, 1H, CH_2), 1.51 (s, 3H, CH_3), 0.81 (br, 1H, BH); ^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): δ = 57.5, 0.2; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 161.3 (BCCCH₂B), 148.3 (CB), 145.5 (CB), 141.9 (CN), 138.6 (C_q), 138.1 (2 C_q), 137.6 (C_q), 137.3 (C_q), 136.4 (C_q), 136.0 (C_q), 135.6 (C_q), 133.7 (CN), 130.0 (CH), 129.7 (CH), 127.5 (CH), 127.3 (CH), 126.6 (CH), 125.8 (CH), 50.1 (CH_2CH_2), 27.4 (br, CH_2 -B), 23.7 (CH_3), 23.0 (CH_3), 21.6 (CH_3), 21.5 (CH_3), 21.2 (CH_3), 21.0 (CH_3), 18.5 (CH_3), 17.6 (CH_3); **Elementaranalyse** berechnet (%) für $C_{39}H_{48}B_2N_2$ (566.44) C 82.70, H 8.54, N 4.95; gefunden: C 82.32, H 8.65, 4.46.

Die Reduktion von $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ wurde auch mit Natriumnaphthalid und mit $Ti(NPh_tBu)_3$ durchgeführt. Die NMR-Spektren zeigen die Entstehung des gleichen

Produktes wie bei der Reduktion mit KC_8 .

5.4.3 Reduktion von $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{SiMes}$ (11) mit KC_8 und anschließender Umsetzung mit TEMPO

0.011 g (0.017 mmol) $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{SiMes}$ und 0.011 g (0.081 mmol) KC_8 wurden zusammen in einem Schnappdeckelglas gerührt. Die violette Reaktionslösung wurde nach ca. 5 min filtriert. Dazu wurde langsam 0.003 g (0.022 mmol) TEMPO gelöst in THF gegeben. Die Reaktionslösung verfärbt sich sofort grün. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erhielt man nur Signale für die Verbindung 13.

5.4.4 Reaktion von 13 mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

In einem Young-NMR-Rohr wurden 0.020 g (0.035 mmol) 13 in ca. 0.5 mL C_6D_6 gelöst. Hierzu wurden 0.020 g (0.039 mmol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ gegeben und die Mischung geschüttelt. Im NMR-Spektrum wurde die Bildung mehrerer Zersetzungsprodukte beobachtet.

5.4.5 Reaktion von $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{SiMes}$ (11) mit $\text{Na}[\text{BAR}_4^f]$

Zu einer Suspension von 0.034 g (0.038 mmol) $\text{Na}[\text{BAR}_4^f]$ in CD_2Cl_2 wurden 0.024 g (0.038 mmol) $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{SiMes}$ gelöst in CD_2Cl_2 gegeben. Nach 1 h Rühren wurde die orange Reaktionslösung abfiltriert. Anschließend wurde eine genommene Probe sofort NMR-spektroskopisch vermessen. Kristallisationsversuche bei -30°C ergaben kein Ergebnis.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 79.3$ (br), 73.5 (br), -1.4 , -7.5 .

5.4.6 Reaktion von $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{SiMes}$ (11) mit $\text{Na}[\text{BAR}_4^f]$ und anschließender Abfangreaktion mit DMAP

Es wurden 0.020 g (0.031 mmol) $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2 \cdot \text{SiMes}$ (11) in CD_2Cl_2 gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0.027 g (0.031 mmol) $\text{Na}[\text{BAR}_4^f]$, suspendiert in CD_2Cl_2 , gegeben. Die Reaktionslösung verfärbte sich orange. Nach 30 min Rühren wurden 0.004 g (0.031 mmol) DMAP zugegeben, die Reaktionslösung verfärbte sich sofort nach blau. Ein ^1H -NMR-Spektrum ergab neue Signale, diese lassen sich jedoch nicht eindeutig einem Produkt zuordnen.

5.4.7 Reaktion von $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (11) mit $Na[BAR_4^f]$ und anschließender Abfangreaktion mit $(Bu_4N)SPh$

Das in CD_2Cl_2 gelöste $B_2Cl_2Mes_2 \cdot SIMes$ (0.020 g, 0.031 mmol) wurde zu 0.027 g (0.031 mmol) $Na[BAR_4^f]$, suspendiert in CD_2Cl_2 , gegeben. Die Reaktionslösung verfärbte sich orange. Nach 30 min Rühren wurden 0.011 g (0.031 mmol) $PhS(NBu_4)$ zugegeben, die Reaktionslösung verfärbte sich nach gelb. Ein 1H -NMR-Spektrum ergab neue Signale, diese ließen sich jedoch nicht eindeutig einem Produkt zuordnen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum veränderte sich nicht gegenüber dem ^{11}B -NMR-Spektrum, welches bei der Reaktion 5.4.5 erhalten wurde.

5.5 Neue Diboran(4)-Verbindungen und deren Vorstufen

5.5.1 Darstellung von TolLi

Diese Versuchsbeschreibung lehnt sich an die Synthese für Mesityllithium^[88] und an einen bereits publizierten Syntheseweg an.^[93] In einem 250 mL-Schlenkkolben wurden 20.0 g (0.117 mol) 4-Bromtoluol in Et_2O vorgelegt. Das Reaktionsgefäß wurde auf $0^\circ C$ gekühlt und 1.2 eq. (ca. 56 mL) $nBuLi$ wurden langsam über eine Transferkanüle zugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich leicht gelb. Anschließend wurde 2 Tage gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Etwas Lösungsmittel wurde abgezogen, die Reaktionslösung mit Pentan überschichtet und auf $-70^\circ C$ gekühlt. Nach dem Filtrieren über eine Umkehrfritte wurde der Rückstand zweimal mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhielt 13.49 g (0.078 mol, 67%) eines farblosen Feststoffes.

5.5.2 Umsetzung von $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ mit TolLi

Dieser Versuch wurde bei tiefen Temperaturen in Et_2O , Toluol und Hexan durchgeführt und wird hier exemplarisch für Hexan beschrieben.

0.767 g (4.428 mmol) TolLi wurden in Hexan suspendiert und auf $-60^\circ C$ gekühlt. In einem zweiten Kolben wurden 0.400 g (2.214 mmol) $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ gelöst in Hexan auf $-60^\circ C$ gekühlt. Das Diboran(4) in Hexan wurde zu TolLi in Hexan gegeben. Die

Reaktionslösung wurde gerührt und langsam aufgetaut. Eine Reaktionskontrolle ergab Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum (128.4 MHz, Toluol) bei 49.7, 36.7 und -2.3 ppm. Beim Versuch das Produkt zu isolieren tritt eine Verfärbung nach grün ein, weshalb die Reaktionslösung *in situ* umgesetzt wurde.

5.5.3 Umsetzung von $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ mit TolLi und anschließender *in situ* Methoxylierung

Zur erhaltenen Reaktionslösung aus Versuch 5.5.2 wurden bei -60 °C ca. 2 mL Methanol ($\delta = 0.81$ g/mL bei 25 °C, 22 eq.) und ca. 4 mL etherische HCl ($c = 2.5$ mol/L, 4.2 eq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde gerührt und langsam aufgetaut. Es bildeten sich zwei Phasen, welche separiert wurden und von beiden wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum (128.4 MHz, C_6D_6) des Rückstands der Hexan-Phase ergab Signale bei 45.9, 37.9, 28.9, 18.7 und 2.2 ppm.

5.5.4 Umsetzung von $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ mit TolLi und anschließendem *in situ* NMe_2 -Chlor-Austausch

0.520 g (2.878 mmol) $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ und 1.000 g (5.756 mmol) Tollyllithium wurden analog dem unter 5.5.2 geschilderten Vorgehen umgesetzt und *in situ* bei -30 °C langsam mit ca. 1 mL BCl_3 -Lösung in Hexan (4.03 mol/L, 3.5 eq.) versetzt. Nach ca. 3 h wurde die Reaktionslösung filtriert, wobei die Vorlage auf 0 °C gekühlt wurde. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel bei -20 °C im Vakuum entfernt und vom erhaltenen Rückstand wurde ein ^{11}B -NMR-Spektrum (C_6D_6) gemessen, welches ein Signal bei 55.0 ppm zeigte.

5.5.5 Darstellung von 4-*t*Bu $\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$

Die Reaktion wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[89] durchgeführt. In einem Reaktionskolben wurden 10.0 g (0.047 mol) 1-Brom-4-*tert*-Butylbenzol in Toluol vorgelegt und langsam unter Rühren ca. 19 mL *n*BuLi ($c = 2.5$ mol/L, 1.01 eq.) zugegeben. Nach 60 h Rühren wurde der entstandene Feststoff über eine Fritte abfiltriert, dreimal mit Pentan gewaschen und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhielt 5.83 g (0.042 mol, 87%) eines farblosen Feststoffs.

5.5.6 Umsetzung von $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ mit 4-*t*BuC₆H₄Li

In einem Schlenkkolben wurden 0.330 g (1.826 mmol) $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ in Hexan zu 0.512 g (3.652 mmol) 4-*t*BuC₆H₄Li gegeben. Man rührte ca. 3 h und bewahrte die Reaktionslösung über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ auf. Die überstehende Lösung wurde mit Hilfe einer Filterkanüle abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats wurden im Vakuum entfernt. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum (128.4 MHz, C_6D_6) ergab Signale bei 49.3 (br), 36.6, 33.0 und -2.2 ppm.

5.5.7 Umsetzung von $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ mit 4-*t*BuC₆H₄Li und anschließender *in situ* Methoxylierung

0.380 g (2.103 mmol) $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ und 0.600 g (4.281 mmol) *para-tert*-Butylphenyllithium wurden analog dem unter 5.5.6 geschilderten Vorgehen umgesetzt. Zu dieser Reaktionslösung wurden bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ca. 2 mL Methanol ($\delta = 0.81\text{ g/mL}$ bei $25\text{ }^\circ\text{C}$, 24 eq.) und ca. 4 mL etherische HCl ($c = 2.5\text{ mol/L}$, 4.8 eq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde gerührt und langsam erwärmt. Eine Reaktionskontrolle mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie zeigte Signale bei 53.6, 33.9, 28.6, 18.6 und 1.4 ppm.

5.5.8 Umsetzung von $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ mit 4-*t*BuC₆H₄Li und anschließendem *in situ* NMe₂-Chlor-Austausch

Zur Reaktionslösung aus 5.5.6 wurden bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ca. 1 mL BCl_3 -Lösung in Hexan (4.03 mol/L , 2.2 eq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Im ^{11}B -NMR-Spektrum konnte Zersetzung festgestellt werden.

5.5.9 Darstellung von B_2ClMes_3

In einem Schlenkkolben wurden 0.210 g (0.435 mmol) $B_2Mes_3OMe \cdot 0.5 C_5H_{12}$ in Pentan vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden langsam unter Rühren ca. 0.15 mL BCl_3 -Lösung in Hexan ($c = 4.03\text{ mol/L}$, 12 eq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Das Produkt ist ein gelber Feststoff, jedoch nicht ganz frei von Nebenprodukten.

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.76 - 6.66$ (m, 6H), $2.32 - 2.06$ (m, 27H); ^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6) $\delta = 92.0$ (br), 41.1.

5.6 Darstellung eines „Henkel“-Carbodiphosphorans und Umsetzung von Carbodiphosphoranen mit Diboranen(4)

5.6.1 Darstellung von $\text{Ph}_3\text{PMe}^+\text{I}^-$

Die Reaktion wurde in Anlehnung an die Arbeiten von McCortney *et al.*^[94] durchgeführt. In einem 250 mL-Schlenkkolben wurden 10.0 g (0.038 mol) PPh_3 in ca. 100 mL Toluol vorgelegt. Es wurden langsam 5.40 g (0.038 mol) Methyljodid zugetropft. Unter Rühren wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 14.08 g (0.035 mol, 92%) des farblosen Produkts.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.8$.

5.6.2 *In situ*-Darstellung von Ph_3PCH_2 und weitere Umsetzung mit 14 zu 15

In THF wurden 4.40 g (0.011 mol) $\text{Ph}_3\text{PMe}^+\text{I}^-$ vorgelegt und auf -70°C gekühlt. Anschließend wurden langsam ca. 10.9 mL (0.016 mol) $n\text{BuLi}$ zugetropft und die Reaktionsmischung wurde für 1.5 h gerührt. Zur Reaktionskontrolle für die Entstehung von Ph_3PCH_2 wurde ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (THF) aufgenommen, das ein Signal bei 20.4 ppm zeigt. Die erhaltene orange Reaktionslösung wurde zu 6.382 g (0.011 mol) 14 in THF gegeben. Die Reaktion wurde über Nacht bei 0°C gerührt. Das überstehende Lösungsmittel wurde abfiltriert, der verbleibende Rückstand zweimal mit Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhielt 4.50 g eines gelben Feststoffs, der mit $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Br}^-$ verunreinigt ist.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.3, 13.8$.

5.6.3 Deprotonierung von 15 durch NaH und KOtBu zu 16

In einem Schlenkrohr wurden 0.80 g (1.583 mmol) 15, 0.114 g (4.750 mmol) NaH und eine Spatelspitze KOtBu vorgelegt. Nach der Zugabe von Toluol wurde die Reaktionsmischung für 10 h unter Rühren auf 68°C erhitzt. Die Reaktionslösung wurde abfiltriert und eingeeengt, anschließend mit Pentan überschichtet und über Nacht bei

–30 °C aufbewahrt. Die überstehende Lösung wurde abfiltriert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Man erhielt 0.107 g (0.252 mmol, 16%) eines gelben Feststoffs.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -9.0$.

5.6.4 Reaktion von $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2$ mit PCP

Bei –50 °C wurden 0.050 g (0.151 mmol) 1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) gelöst in Toluol zu einer Suspension von 0.081 g (0.151 mmol) PCP in Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wurde bei dieser Temperatur für 1.5 h gerührt und anschließend über Nacht bei –30 °C aufbewahrt. Die überstehende Reaktionslösung wurde abfiltriert und der erhaltene gelbe Rückstand im Vakuum getrocknet (0.051 g, 0.059 mmol, 39%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$): $\delta = 19.8$. ^{11}B -NMR (128.4 MHz, 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$): $\delta = 32.2, 0.6$. **Elementaranalyse** berechnet (%) für $\text{C}_{55}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2$ (867.49) C 76.15, H 6.04; gefunden: C 76.31, H 6.26.

5.6.5 Reaktion von $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Mes}_2$ mit PCP

Bei –50 °C wurden 0.030 g (0.071 mmol) 1,2-Dibrom-1,2-dimesityldiboran(4) gelöst in Toluol zu einer Suspension von 0.038 g (0.071 mmol) PCP in Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wurde bei dieser Temperatur für 2 h gerührt und anschließend über Nacht bei RT aufbewahrt. Die überstehende Reaktionslösung wurde abfiltriert und der erhaltene gelbe Rückstand einmal mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.032 g, 0.033 mmol, 46%). Zur Bestimmung des Schmelzpunktes und der thermischen Stabilität wurde eine DSC-Analyse durchgeführt (Abb. 1.32).

^{11}B -NMR (128.4 MHz, 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$): $\delta = 31.0, 20.4$; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 20.6, 19.4$; **Elementaranalyse** berechnet (%) für $\text{C}_{55}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{P}_2$ (867.49) C 69.07, H 5.48; gefunden: C 68.18, H 5.46.

5.6.6 Reaktion von B_2ClMes_3 mit PCP

0.030 g (0.066 mmol) B_2ClMes_3 wurden bei –50 °C in Toluol mit 0.035 g (0.066 mmol) PCP umgesetzt. Man erhielt eine grüne Reaktionslösung, die langsam erwärmt wurde. Nach ca. 2 h Reaktionszeit wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum (128.4 MHz, 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$) zeigte Zersetzung.

5.6.7 Reaktion von $B_2Cl_2Mes_2$ mit **16**

0.048 g (0.145 mmol) 1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) und 0.060 g (0.141 mmol) **16** wurden in einem Schlenkrohr bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ in THF gerührt. Die erhaltene Reaktionslösung wurde langsam auf RT erwärmt. Von der Reaktionslösung wurde für ein NMR-Spektrum eine Probe entnommen. Die Isolierung eines Feststoffs war nicht möglich.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 58.7$ (br), 31.5; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.6$.

5.6.8 Reaktion von $B_2Br_2Mes_2$ mit **16**

0.021 g (0.050 mmol) 1,2-Dibrom-1,2-dimesityldiboran(4) und 0.021 g (0.050 mmol) **16** wurden bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Schlenkrohr in THF gerührt. Man erhielt eine orange Lösung, die langsam auf RT erwärmt wurde. Von der Reaktionslösung wurde für ein NMR-Spektrum eine Probe entnommen.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, THF): $\delta = 59.1$; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, THF): $\delta = 18.9, 18.0, 17.4$.

Literatur

- [1] N. Wiberg, *Hollemann · Wiberg - Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [2] N. N. Greenwood, E. A., *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [3] E. Fluck, K. G. Heumann, *Periodensystem der Elemente*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [4] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2002**.
- [5] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [6] H. Hommer, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, H. Schwenk-Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1519–1527.
- [7] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58, 643–657.
- [8] G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5293–5298.
- [9] T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 3265–3266.
- [10] A. K. Holliday, A. G. Masey, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 4744–4745.
- [11] J. W. Frazer, R. T. Holzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2907–2908.
- [12] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 324, 129–145.
- [13] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6242–6245.
- [14] H. Nöth, W. Meister, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 509–514.
- [15] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 401–410.
- [16] H. Schick, *Dissertation 1966*, Universität München.
- [17] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2429–2434.
- [18] A. Damme, *Dissertation 2013*, Universität Würzburg.

- [19] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 63–64; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 56–57.
- [20] R. Hunold, *Dissertation* **1988**, Universität Marburg.
- [21] R. J. Brotherton, I. McCloskey, L. Boone, H. M. Manasevit, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6245–6248.
- [22] P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198-200*, 443–447.
- [23] A. Moezzi, M. M. Olmstead, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* **1992**, *11*, 2383–2388.
- [24] H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129–134; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 75–80.
- [25] H.-W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 493.
- [26] H.-W. Wanzlick, F. Esser, H.-J. Kleiner, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1208–1212.
- [27] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580–581.
- [28] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796–6797.
- [29] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [30] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [31] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141–142; *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154.
- [32] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1962**, *12*, 42–43.
- [33] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602–2605; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *51*, 2371–2374.
- [34] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162–2187.
- [35] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- [36] W. Kirmse, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8980–8983; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8798–8801.
- [37] C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1421–1423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1363–1365.

- [38] W. A. Herrmann, K. Öfele, D. von Preysing, S. K. Schneider, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 229–248.
- [39] J. N. Brønsted, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1923**, *42*, 718–728.
- [40] T. M. Lowry, *Chem. Ind. (London)* **1923**, *42*, 43.
- [41] G. N. Lewis, *Valence and the structure of atoms and molecules*, The Chemical Catalog Company, inc., New York, **1923**.
- [42] W. Haubold, J. Hrebicek, G. Sawitzki, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1027–1031.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6372–6376; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6267–6271.
- [47] D. Scheschkewitz, M. Hofmann, A. Ghaffari, P. Amseis, C. Präsang, W. Mesbah, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 262–270.
- [48] C. Präsang, P. Amseis, D. Scheschkewitz, G. Geiseler, W. Massa, M. Hofmann, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6897–6899; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6745–6747.
- [49] C. Präsang, Y. Sahin, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5046–5055.
- [50] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041–2045.
- [51] A. J. Arduengo III, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, R. Schmutzler, *Monatsh. Chem.* **2000**, *131*, 251–265.
- [52] P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4801–4804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704–4707.
- [53] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069–10073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934.
- [54] A. Boussonnière, E. Lacôte, D. P. Curran, *Abstract: IME Boron XIV* **2011**, 11.–15. September.

- [55] S.-H. Ueng, B. Makhoulouf, L. Derat, E. Fensterbank, M. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10082–10083.
- [56] S.-H. Ueng, A. Solovyev, X. Yuan, L. Geib, E. Fensterbank, M. Lacôte, M. Malacria, M. Newcomb, J. C. Walton, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11256–11262.
- [57] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632.
- [58] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 444–445; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 454–455.
- [59] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904–905; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825–826.
- [60] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *14*, 210–221.
- [61] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, A. W. Ehlers, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1080–1090.
- [62] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180.
- [63] D. Vidovic, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3723–3726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3669–3672.
- [64] X. Wang, B. O. Roos, L. Andrews, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 161–164; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 157–160.
- [65] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613.
- [66] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3197–3208.
- [67] C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, *27*, 6381–6389.
- [68] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3539–3560.
- [69] G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska, J. C. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8001–8002.
- [70] R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8206–8211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038–8042.

- [71] O. I. Kolodiazhnyi, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1855–1929.
- [72] H. Schmidbaur, C. E. Zybilla, G. Müller, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 753–755; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 729–730.
- [73] J. Vicente, A. R. Singhal, P. G. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 5887–5900.
- [74] W. Petz, K. Dehnicke, N. Holzmann, G. Frenking, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1702–1710.
- [75] W. Petz, C. Kutschera, S. Tschan, F. Weller, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1235–1244.
- [76] H. Braunschweig, A. Trumpp, **2013**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [77] W. J. Grigsby, W. P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, 368–375.
- [78] S. Barriga, *Synlett* **2001**, 563.
- [79] H. C. Brown, S. U. Kulkarni, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2422–2445.
- [80] H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, F. Seeler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1875–1879.
- [81] A. J. Arduengo, III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.
- [82] A. Höfner, B. Ziegler, R. Hunold, P. Willershausen, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 580–582; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 594–596.
- [83] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 877–910.
- [84] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin, **1978**.
- [85] J. C. Peters, A. R. Johnson, A. L. Odom, P. W. Wanandi, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10175–10188.
- [86] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4054–4057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3979–3982.
- [87] H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5009–5011; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4931–4933.
- [88] N. Auner, U. Klingebiel, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Thieme, Stuttgart, **1996**.
- [89] H. Quast, M. Seefelder, C. Becker, M. Heubes, E.-M. Peters, K. Peters, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2763–2779.

- [90] H. Schmidbaur, T. Costa, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3063–3069.
- [91] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196–4206.
- [92] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 853–854.
- [93] B. K. Ackerman, K. K. Andersen, I. Karup-Nielsen, N. B. Peynircioglu, S. A. Yeager, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 964–968.
- [94] B. A. McCortney, B. M. Jacobson, M. Vreeke, E. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3554–3559.

A Anhang zur Kristallstrukturanalyse

		3	4
CCDC-Nummer			
Empirische Formel		$C_{21}H_{31}B_2Cl_2P$	$C_{21}H_{31}B_2Br_2P$
Formelgewicht M [$g \cdot mol^{-1}$]		406.95	495.87
Temperatur [K]		103(2)	100(2)
Kristallsystem		triklin	monoklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$	$P2_1/c$
Zellparameter	a [Å]	7.4720(6)	7.6981(4)
	b [Å]	11.8180(9)	11.6970(6)
	c [Å]	12.4870(9)	24.5559(13)
	α [°]	98.147(3)	90.00
	β [°]	94.312(3)	93.652(2)
	γ [°]	91.124(4)	90.00
Volumen (Å ³)		1087.92(14)	2206.6(2)
Z		2	4
Berechnete Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]		1.242	1.493
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		0.375	3.749
$F(000)$		432	1008
Beugungsbereich [°]		1.65-26.06	1.66-26.74
Gemessene Reflexe		25745	44045
Unabhängige Reflexe		4290	4687
Transmission (min/max)		0.6194/0.7453	0.6203/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen		4290/244/0	4687/244/0
GOF von F^2 (<i>Goodness-of-fit</i>)		1.036	1.069
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]		$R_1 = 0.0409$ $wR^2 = 0.1113$	$R_1 = 0.0207$ $wR^2 = 0.0519$
R-Werte (alle Daten)		$R_1 = 0.0498$ $wR^2 = 0.1175$	$R_1 = 0.0238$ $wR^2 = 0.0533$
Restelektronendichte (max/min) [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]		0.564/-0.314	0.604/-0.308

	8	9
CCDC-Nummer		
Empirische Formel	$C_{51}H_{64}B_2Cl_2N_2$	$C_{36}H_{47}BCl_2N_2$
Formelgewicht M [$g \cdot mol^{-1}$]	797.56	589.50
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Zellparameter		
a [Å]	14.7943(11)	18.1899(15)
b [Å]	14.7283(10)	12.5435(10)
c [Å]	22.0276(16)	15.6635(13)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	107.558(2)	94.868(3)
γ [°]	90.00	90.00
Volumen (Å ³)	4576.1(6)	3561.0(5)
Z	4	2
Berechnete Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1.158	1.185
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.178	0.212
$F(000)$	1712	1364
Beugungsbereich [°]	1.48-26.78	1.12-26.79
Gemessene Reflexe	49640	39892
Unabhängige Reflexe	9739	7572
Transmission (min/max)	0.6375/0.7454	0.8336/1.0000
Daten/Parameter/Einschränkungen	9739/528/0	7572/422/0
GOF von F^2 (<i>Goodness-of-fit</i>)	1.013	1.037
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0397$ $wR^2 = 0.0957$	$R_1 = 0.0852$ $wR^2 = 0.2321$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0557$ $wR^2 = 0.1050$	$R_1 = 0.1386$ $wR^2 = 0.2691$
Restelektronendichte (max/min) [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.331 / -0.408	1.265 / -1.542

	11	12
CCDC-Nummer	837875	
Empirische Formel	$C_{39}H_{48}B_2Cl_2N_2$	$C_{39}H_{48}B_2Br_2N_2$
Formelgewicht M [$g \cdot mol^{-1}$]	637.31	726.23
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Zellparameter		
a [Å]	9.6051(7)	9.7256(3)
b [Å]	14.9897(9)	15.1950(5)
c [Å]	24.7674(17)	24.2696(6)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	96.221(3)	97.2930(10)
γ [°]	90.00	90.00
Volumen (Å ³)	3545.0(4)	3557.56(18)
Z	4	4
Berechnete Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1.194	1.356
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.213	2.308
$F(000)$	1360	1504
Beugungsbereich [°]	1.59-26.41	1.58-26.75
Gemessene Reflexe	103444	70155
Unabhängige Reflexe	7256	7545
Transmission (min/max)	0.6623/0.7454	0.8336/1.0000
Daten/Parameter/Einschränkungen	7256/418/0	7545/418/0
GOF von F^2 (<i>Goodness-of-fit</i>)	1.058	1.063
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0377$ $wR^2 = 0.0921$	$R_1 = 0.0340$ $wR^2 = 0.0864$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0504$ $wR^2 = 0.1006$	$R_1 = 0.0455$ $wR^2 = 0.0909$
Restelektronendichte (max/min) [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.376/-0.337	0.461/-0.837

		13
CCDC-Nummer		837876
Empirische Formel		C ₄₆ H ₅₆ B ₂ N ₂
Formelgewicht M [g · mol ⁻¹]		658.55
Temperatur [K]		100(2)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		P2 ₁ /c
Zellparameter	a [Å]	16.1228(8)
	b [Å]	20.1874(11)
	c [Å]	12.8165(7)
	α [°]	90.00
	β [°]	108.469(2)
	γ [°]	90.00
	Volumen (Å ³)	
Z		4
Berechnete Dichte [g · cm ⁻³]		1.106
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]		0.062
$F(000)$		1424
Beugungsbereich [°]		1.33-26.39
Gemessene Reflexe		57322
Unabhängige Reflexe		8075
Transmission (min/max)		0.6256/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen		8075/467/0
GOF von F^2 (<i>Goodness-of-fit</i>)		1.037
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]		R ₁ = 0.0568
		wR ² = 0.1458
R-Werte (alle Daten)		R ₁ = 0.0866
		wR ² = 0.1647
Restelektronendichte (max/min) [e · Å ⁻³]		0.426/-0.307