

**JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
WÜRZBURG**

**Borole als Synthesebausteine für neue
Organoborverbindungen**

*Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades*

Johannes Wahler

Würzburg 2013

**Borole als Synthesebausteine für neue
Organoborverbindungen**

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

vorgelegt von

Johannes Wahler

aus

Schweinfurt

Würzburg 2013

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am:

25.09.2013

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze

3. Prüfer: Prof. Dr. Christoph Lambert

4. Prüfer: Prof. Dr. Jürgen Seibel

5. Prüfer: Prof. Dr. Tobias Brixner

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

21.11.2013

Doktorurkunde ausgehändigt am:

*Meiner
Familie*

Holzhacken ist deshalb so beliebt, weil man bei dieser Tätigkeit den Erfolg sofort sieht.

ALBERT EINSTEIN

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Februar 2010 bis Juni 2013 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Anleitung von PROF. DR. HOLGER BRAUNSCHWEIG durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

- **Chemical Reduction and Dimerization of 1-Chloro-2,3,4,5-tetraphenylborole**
Holger Braunschweig,* Ching-Wen Chiu, Johannes Wahler, Krzysztof Radacki, Thomas Kupfer
Chemistry – A European Journal **2010**, *16*, 12229–12233.
- **High-Yield Synthesis of a Hybrid 2,3,4,5-Tetracarba-1,6-nido-hexaborane(6) Cluster with an exo-Polyhedral Boracycle**
Holger Braunschweig,* Sundargopal Ghosh, Thomas Kupfer, Krzysztof Radacki, Johannes Wahler
Chemistry – A European Journal **2011**, *17*, 4081–4084.
- **Unwinding Antiaromaticity in 1-Bromo-2,3,4,5-tetraphenylborole**
Holger Braunschweig,* Ching-Wen Chiu, Alexander Damme, Katharina Ferkinghoff, Katharina Kraft, Krzysztof Radacki, Johannes Wahler
Organometallics **2011**, *30*, 3210–3216.
- **An Isolable Radical Anion Based on the Borole Framework**
Holger Braunschweig,* Vladimir Dyakonov, Jose Oscar Carlos Jimenez-Halla, Katharina Kraft, Ivo Krummenacher, Krzysztof Radacki, Andreas Sperlich, Johannes Wahler
Angewandte Chemie **2012**, *124*, 3031–3034; *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, *51*, 2977–2980.
- **Borole Derived Spirocyclic Tetraorganoborate**
Holger Braunschweig,* Christian Hörl, Florian Hupp, Krzysztof Radacki, Johannes Wahler
Organometallics **2012**, *31*, 8463–8466.
- **Lewis Acid-Base Adducts of 1-Mesityl- and 1-Chloro-2,3,4,5-tetraphenylborole**
Holger Braunschweig,* Ching-Wen Chiu, Daniela Gamon, Katrin Gruß, Christian Hörl, Thomas Kupfer, Krzysztof Radacki, Johannes Wahler
European Journal of Inorganic Chemistry **2013**, 1525–1530.
- **Free Boroles: the Effect of Antiaromaticity on their Physical Properties and Chemical Reactivity**
Holger Braunschweig,* Ivo Krummenacher, Johannes Wahler
Advances in Organometallic Chemistry **2013**, *61*, 1–53.
- **Synthesis of Zwitterionic Cobaltocenium Borate and Borataalkene Derivatives from a Borole Radical Anion**
Jürgen Bauer, Holger Braunschweig,* Christian Hörl, Krzysztof Radacki, Johannes Wahler
Chemistry – A European Journal **2013**, *19*, 13396–13401.
- **Ring Expansion of 7-Boranorbornadienes by Coordination with an N-Heterocyclic Carbene**
Holger Braunschweig,* Jonathan Maier, Krzysztof Radacki, Johannes Wahler
Organometallics **2013**, *32*, 6353–6359.
- **Si–H Bond Activation at the Boron Center of Pentaphenylborole**
Holger Braunschweig,* Alexander Damme, Christian Hörl, Thomas Kupfer, Johannes Wahler
Organometallics **2013**, *32*, 6800–6803.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt PROF. DR. HOLGER BRAUNSCHWEIG für die Möglichkeit die Promotion in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu dürfen. Die interessante und flexible Themenstellung unter nahezu idealen Arbeitsbedingungen sowie die Möglichkeit, meine Ergebnisse auf zahlreichen internationalen Tagungen vorzustellen, haben mir viel Freude bereitet. Vielen Dank Holger, für deine menschliche Art, dein Vertrauen und die hervorragende Betreuung mit der allzeit offenen Tür!

Allen weiteren MENSCHEN, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre, gebührt ebensoviel Dank und Anerkennung:

Der derzeitigen und ehemaligen Besetzung des Labors 220:

PROF. DR. CHING-WEN CHIU und DR. DANIELA GAMON für die Einführung in die hohe Kunst der Borolchemie sowie unvergesslich lustige, laute und kreative Tage, die zahlreiche „Früchte“ hervorgebracht haben!

CHRISTIAN HÖRL für die tägliche Rückendeckung in der „Danger Zone“, zahlreiche Taxidienste, die unkomplizierte Messung und Bearbeitung von Röntgenstrukturen sowie die schnelle und gründliche Durchsicht und Korrektur dieser Arbeit.

DR. QING YE, BENEDIKT WENNEMANN und HAUKE KELCH für die gute Zusammenarbeit in angenehmer Arbeitsatmosphäre, die ordentliche Laborbeschallung und die Spende von Laborerde.

Meinen fleißigen Praktikanten KATHARINA FERKINGHOFF und JONATHAN MAIER für ihre Lernbereitschaft und ihr Engagement.

Bedanken möchte ich mich auch bei DR. KRZYSZTOF RADACKI, der Schaltzentrale des Arbeitskreises, für alle technischen Hilfsmittel und Raffinessen, die Geduld und Mühe bei vielen Röntgenstrukturexperimenten und die kompetente Beratung dazu.

DR. IVO KRUMMENACHER für das überragend gründliche Korrekturlesen von Manuskripten und dieser Arbeit sowie sein Engagement bei der Messung und Auswertung von Cyclovoltammogrammen und ESR-Spektren.

Für die Messung von Kristallstrukturen danke ich außerdem: DR. THOMAS KUPFER, DR. ALEXANDER DAMME, DR. KATRIN GRUß, FLORIAN HUPP und THOMAS KRAMER.

Bei DR. JÜRGEN BAUER, DR. PHILIPP BISSINGER, DR. PETER BRENNER, CHRISTIAN HÖRL, THOMAS KRAMER, JAN MIES und ganz besonders bei den Laboranten KAI HAMMOND, SASCHA STELLWAG-KONERTZ und CHRISTINE WERNER möchte ich mich für das Bereitstellen von Chemikalien zur Synthese sowie für die Versorgung mit Labormaterialien bedanken.

Für die Durchführung quantenchemischer Rechnungen bedanke ich mich bei: PROF. DR. J. OSCAR C. JIMENEZ-HALLA, PROF. DR. CHING-WEN CHIU, DR. KRZYSZTOF RADACKI, DR. JÜRGEN BAUER und DR. ALEXANDER DAMME.

Dem GESAMTEN ARBEITSKREIS mit den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern danke ich für die schöne Zeit in einer entspannten und reibungslosen Arbeitsatmosphäre sowie die Diskussionsbereitschaft und viele hilfreiche Ratschläge. Auch den verantwortlichen Gerätewarten und -pflegern (v. a. Gloveboxen, Lösungsmitteldestillen und Laborabfälle) möchte ich für die verlässliche Unterstützung des alltäglichen Laborbetriebs meinen Dank aussprechen.

Den beteiligten Kooperationspartnern PROF. DR. VLADIMIR DYAKONOV und DR. ANDREAS SPERLICH (Physik), PROF. DR. CHRISTOPH LAMBERT und JOHANNES KLEIN (Organische Chemie) sowie DR. ANDREAS STEFFEN (Anorganische Chemie) danke ich für die Durchführung von spektroskopischen Messungen. PROF. DR. SUNDARGOPAL GHOSH (Anorganische Chemie, Chennai) und seinen Mitarbeitern danke ich für die Zusammenarbeit im Bereich der Carboranchemie und den Versuch, daraus ein neues Reaktionsfeld zu erschließen.

Bei den Angestellten des Instituts, namentlich DR. RÜDIGER BERTERMANN und MARIE-LUISE SCHÄFER (NMR-Spektroskopie), SABINE TIMMROTH und LISELOTTE MICHELS (Elementaranalyse), MARIA KROMM (Praktikumsvorbereitung), BERTHOLD FERTIG (Glasbläserei), WOLFGANG OBERT (Elektrowerkstatt), MANFRED REINHART (Feinmechanik), ALOIS RUF (Schreinerei) SABINE TIMMROTH, BIRGIT VOGEL-ZEPKE, CORNELIA WALTER und USCHI RÜPPEL (Sekretariat), bedanke ich mich für Beistand und Beratung rund um die alltäglichen und besonderen Herausforderungen.

Allen FEIERABENDFUßBALLERN danke ich für die Sportlichkeit und regelmäßige Präsenz auf dem Kunstrasen. Besonders stolz und dankbar bin ich dafür, dass die gemeinsamen Fußballspiele endlich den langersehnten CHEMCUP 2013 in den AK Braunschweig gebracht haben!

Besonders JÜRGEN BAUER möchte ich für Motivation und Unterstützung während des Studiums sowie den gemeinsamen Weg in Würzburg und Edinburgh meinen Dank aussprechen!

Auch meinen Kommilitonen und langjährigen Freunden v. a. NADJA BERTLEFF-ZIESCHANG, FABIAN ZIESCHANG, EVA SIEDLER, JOHANNES KLEIN, SEBASTIAN VÖLKER, SEBASTIAN BISCHOF, KATHARINA FERKINGHOFF, CHRISTIAN HÖRL, DANIEL ERTLER und BARBARA BREITENBÜCHER danke ich für die wunderbare Zeit in Würzburg und die Unterstützung sowohl im Studium als auch in vielen anderen Lebenslagen.

Auch meinen Freunden aus der Heimat (v. a. DOMINIK BRAUN, BASTIAN und NADINE ÖFTERING, CHRISTIAN IFF, STEFAN DEES, CORINNA KRÄMER, JOHANNES und PATRICIA SUHL sowie JAN PFRÄNGER) gebührt Dank für ihr Verständnis und am wichtigsten dafür, dass die Freundschaft trotz der mittlerweile seltenen Besuche nach wie vor ungetrübt ist.

Den wichtigsten Beitrag zu dieser Arbeit hat ohne Zweifel meine Familie geleistet. Meine Eltern NORBERT und BIRGIT WAHLER, meine Geschwister MARTIN und KILIAN, meine Großeltern OTTO und HELGA WAHLER sowie RUDOLF und KLARA FISCHER haben mir durch ihre Unterstützung das Hochschulstudium erst möglich gemacht. Ihr habt mir unablässig alle Hindernisse aus dem Weg geräumt, was bei Weitem keine Selbstverständlichkeit ist. Dafür möchte ich euch von ganzem Herzen DANKE sagen!

Zu guter Letzt: Vielen Dank für Alles, besonders für deine Geduld, liebe CHRIS!

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	21
1. Borole als antiaromatische Modellsysteme	21
1.1. <i>Synthese von Borolen</i>	24
1.2. <i>Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften von Borolen</i>	27
2. Antiaromatizität als Triebkraft für chemische Reaktionen	32
2.1. <i>Lewis-Säure-Base-Addukte</i>	33
2.2. <i>Reduktion von Borolen</i>	35
2.3. <i>Cycloaddition und Ringerweiterung</i>	38
2.4. <i>Bindungsaktivierung</i>	42
II. Diskussion der Ergebnisse	44
1. Synthese und Charakterisierung neuer Borolverbindungen	44
1.1. <i>Halogenborole</i>	44
1.2. <i>Arylborole</i>	49
1.3. <i>Platin-substituierte Borole</i>	52
2. Reaktivitätsstudien von Borolen und Borolderivaten	58
2.1. <i>Borole als Lewis-Säuren</i>	58
2.1.1. Lewis-Säure-Stärke in Abhängigkeit des Bor-ständigen Substituenten	58
2.1.2. Charakterisierung und Eigenschaften der Lewis-Addukte	62
2.2. <i>Reduktion von Borolen</i>	69
2.2.1. Elektrochemische Charakterisierung.....	70
2.2.2. Synthese und Charakterisierung von Borol-Radikalanionen	71
2.2.3. Synthese und Charakterisierung neuer Borol-Dianionen.....	76
2.2.4. Vergleich von Borol, Borol-Radikalanion und Borol-Dianion	81
2.3. <i>Reaktivität des isolierten Borol-Radikalanions</i>	84
2.3.1. Abfangreaktion mit Dibenzoylperoxid.....	84
2.3.2. Chemische Oxidation mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl	85
2.3.3. Reaktivität des Cobaltoceniumborats	90
2.4. <i>Cycloaddition und Ringerweiterung</i>	94
2.4.1. Theoretische Betrachtung pericyclischer Reaktionen der Borole	94
2.4.2. Ringerweiterung von 7-Boranorbornadienen nach Koordination mit einem N-heterocyclischen Carben	98
2.4.3. Ringerweiterung von Borolen zu 1,2-Azaborininen durch Reaktion mit einem Azid.	107
2.4.4. Cycloaddition mit C ₆₀	115
2.4.5. Reaktion mit einem Diaminoacetylen	120
2.4.6. Dimerisierung von Halogenborolen	125
2.5. <i>Bindungsaktivierung</i>	128
2.5.1. Spaltung einer Si-H-Bindung	128
2.5.2. Spaltung einer Sn-H-Bindung.....	132

3. Darstellung und Charakterisierung neuer 2,3,4,5-Tetracarba-<i>nido</i>-hexaboran(6)-Derivate ..	135
3.1. <i>Aufbau des 2,3,4,5-Tetracarba-<i>nido</i>-hexaboran(6)-Gerüsts</i>	135
3.2. <i>Reaktivität des 2,3,4,5-Tetracarba-<i>nido</i>-hexaborans(6)</i>	139
3.2.1. <i>Thermisch induzierte Umlagerung des Clustergerüsts</i>	139
3.2.2. <i>Photolytisch induzierte Umlagerung des Clustergerüsts</i>	141
3.2.3. <i>Photophysikalische Eigenschaften</i>	144
3.2.4. <i>Öffnung des Clustergerüsts durch eine Base</i>	147
III. Zusammenfassung	150
IV. Summary	156
V. Experimenteller Teil	162
1. Allgemeine Ausführungen	162
1.1. <i>Arbeitstechniken</i>	162
1.2. <i>Analytik</i>	162
1.3. <i>Ausgangsverbindungen</i>	164
2. Synthese und Charakterisierung	165
2.1. <i>Borolverbindungen</i>	165
2.2. <i>Lewis-Addukte von Borolen mit verschiedenen Lewis-Basen</i>	169
2.3. <i>Borol-Radikalanionen</i>	176
2.4. <i>Borol-Dianionen</i>	177
2.5. <i>Reaktivität des isolierten Radikalanions</i>	179
2.6. <i>Cycloadditionsreaktionen mit verschiedenen Dienophilen</i>	182
2.1. <i>Ringerweiterung von Borolen zu 1,2-Azaborinin-Derivaten</i>	188
2.2. <i>Aktivierung von Si-H- und Sn-H-Bindungen</i>	189
2.3. <i>2,3,4,5-Tetracarba-<i>nido</i>-hexaboran(6)-Derivate und deren Reaktivität</i>	190
2.4. <i>Weitere Reaktionen</i>	193
VI. Quantenchemische Rechnungen	195
VII. Kristallstrukturanalyse	200
1. Allgemeines	200
2. Kristallographische Daten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung	201
VIII. Literaturverzeichnis	214

Abkürzungsverzeichnis

A	Ampere	eV	Elektronenvolt
A	Hyperfeinkopplungskonstante	Φ_f	Fluoreszenzquantenausbeute
Å	Ångström	Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferrocenium
α, β, γ	Winkel	FLP	frustriertes Lewis-Paar
abs	Absorption	Fulv	Tetramethylfulven
anr	Anregung	g	Gramm
<i>anti</i>	auf der entgegengesetzten Seite einer Ebene liegend	G	Gauß
äq	äquatorial	g_{iso}	isotroper Landé-Faktor
Ar ^F	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl	gef.	gefunden
ASE	aromatische Stabilisierungsenergie	h	Stunde(n)
ax	axial	HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. Highest Occupied Molecular Orbital)
B	Magnetfeld	HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
BDE	Bindungsdissoziationsenergie	HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
ber.	berechnet	Hz	Hertz
br	breit	i	Stromstärke
Bu	Butyl	I	Kernspin
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl	I Me	<i>N,N'</i> -Dimethylimidazol-2-yliden
χ	Suszeptibilität	IR	Infrarot
cAAC	cyclisches Alkylaminocarben	K	Kelvin
<i>cis</i>	auf derselben Seite liegend	K	Orbitalkoeffizient
COD	1,5-Cyclooctadien	kJ	Kilojoule
Cp	Cyclopentadienyl	L	Liter
Cp ^B	Bor-substituiertes Cp-Fragment	λ	Wellenlänge
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	LB	Lewis-Base
Cp* ^B	Bor-substituiertes Cp*-Fragment	LDA	Lithiumdiisopropylamid
CW	Dauerstrich (engl. Continuous Wave)	LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
Cy	Cyclohexyl	Lut	Dimethylpyridin, Lutidin
°C	Grad Celsius	m	Multiplett
d	Dublett	M	Molarität
δ	chemische Verschiebung	max	Maximum
DBPO	Dibenzoylperoxid	Me	Methyl
DCB	1,2-Dichlorbenzol	Mes	2,4,6-Trimethylphenyl, Mesityl
DFT	Dichtefunktionaltheorie	mg	Milligramm
d. h.	das heißt	min	Minute(n)
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl	mol	Mol
Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl, Duryl	MW	Mikrowelle
E	Energie	m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential	n	natürliche Zahl
em	Emission		
E_{pc}	kathodisches Spitzenpotential		
ESR	Elektronenspinresonanz		
Et	Ethyl		

	(Null eingeschlossen)		
NBO	Natural Bond Orbital	SOMO	einfach besetztes Molekülorbital (engl. Singly Occupied Molecular Orbital)
NHC	N-heterocyclisches Carben		
NICS	Kern-unabhängige chemische Verschiebung (engl. Nucleus Independent Chemical Shift)	<i>syn</i>	auf derselben Seite einer Ebene liegend
nm	Nanometer	T	Tesla
NMR	Kernmagnetresonanz (engl. Nuclear Magnetic Resonance)	τ_f	Fluoreszenzlebensdauer
Pic	Methylpyridin, Picolin	Tipp	2,4,6-Triisopropylphenyl
Pip	Piperidin-1-yl	TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
Pf	Pentafluorphenyl	Tol	4-Methylphenyl, Toly
pm	Pikometer	<i>o</i> -Tol	2-Methylphenyl
ppm	parts per million	<i>trans</i>	auf der entgegengesetzten Seite liegend
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl	t	Triplett
Py	Pyridin	UV/Vis	Ultraviolett/Sichtbar (engl: Ultraviolet/Visible)
R	Substituent am Kohlenstoff	V	Volt
R'	Substituent am Bor	vgl.	vergleiche
s	Sekunde(n)	vs.	versus
Σ_α	Winkelsumme	vt	virtuelles Triplett
sep	Septett	VT	variable Temperatur
SET	Einelektronentransfer (engl. Single Electron Transfer)	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
SIMes	<i>N,N'</i> -Dimesitylimidazolidin-2-yliden	X	Halogen
sin	Singulett	Xyl	Dimethylbenzol, Xylol
<i>s-trans</i>	<i>trans</i> -Anordnung bzgl. der Einfachbindung in konjugierten Dien-Systemen	z. B.	zum Beispiel
		°	Grad

Verzeichnis nummerierter Verbindungen

- 1 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol
- 2 *E,E*-1,4-Dilithio-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-dien
- 3 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol
- 4 1-Mesityl-2,3,4,5-tetrakis((5-Methyl)thien-2-yl)borol
- 5 1-Phenyl-2,3,4,5-tetramethylborol
- 6 1,2,3,4,5-Pentakis(Pentafluorphenyl)borol
- 7 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(pentafluorphenyl)borol
- 8 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 9 1,1-Bis(4-Methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborol-1-ylum-*tetrakis*(3,5-*bis*-(trifluoromethyl))-phenylborat
- 10 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 11 *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(BC₄Ph₄)(Cl)]
- 12 *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(BC₄Ph₄)]⁺
- 13 1-(Thien-2-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 14 1-(5-Methylfuran-2-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 15 1-(*N*-Methylpyrrol-3-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 16 5,5'-Bis[(2,3,4,5-tetraphenyl)borol-1-yl]-2,2'-bithiophen
- 17 1,3,5-Tris[(2,3,4,5-tetraphenyl)borol-1-yl]benzol
- 18 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 19 1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 20 1,1'-Bis[(2,3,4,5-tetraphenyl)borol-1-yl]ferrocen
- 21 Tris(pentafluorphenyl)boran
- 22 2-(2,6-Dimethylpyridinium-1-yl)-1,2,3,4,5-pentaphenyl-2*H*-borol-1-id
- 23 1-Diethylaminio-2,5-dihydroborol
- 24 Kalium-1-(*N,N'*-Dimesitylimidazolidin-2-yliden)-2,3,4,5-tetraphenylborolid
- 25 1-Methyl-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 26 1,2,3,4-Tetramethyl-7-phenyl-7-borabicyclo[2.2.1]hept-2-en
- 27 1,2,3,4,5,6,7-Heptaphenyl-7-borabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien
- 28 1,2,3,4,5,6,7-Heptaphenylborepin
- 29 2,3-Ditolyl-1,4,5,6,7-pentaphenyl-7-borabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien
- 30 1,2-Ditolyl-3,4,5,6,7-pentaphenyl-7-borabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien
- 31 Ditolyl-tetraphenyl-7-phenyl-7-borabicyclo[4.1.0]heptadien
- 32 1-Phenyl-ditolyl-tetraphenylborepin
- 33 2-(Diphenylmethyliden)-1,3,4,5,6-pentakis(pentafluorphenyl)-1,2-dihydroborinin
- 34 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-2,5-dihydroborol
- 35 1,2,3,4,5-Pentakis(pentafluorphenyl)-2,5-dihydroborol
- 36 1-Brom-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 37 1,6-Diiod-2,3,4,5-tetraphenyl-2,3,4,5-tetracarba-*nido*-hexaboran(6)
- 38 [4-(Diiodboryl)-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-dien-1-yl]iod(dimethyl)stannan
- 39 1,4-Bis(diiodboryl)-1,2,3,4-tetraphenylbutadien

- 40 1-Fluor-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 41 1,2,3,4,6,7,8,9-Octaphenyl-5-borasp[4.4]nona-1,3,6,8-tetraenid
- 42 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 43 1-Duryl-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 44 1-(2,4,6-Triisopropylphenyl)-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 45 *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(BC₄Ph₄)(Br)]
- 46 1-(4-Brombutoxy)-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 47 1-(Benzoyloxy)-2,3,4,5-tetraphenyl-1-mesityl-1*H*-borol-1-id
- 48 [1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenyl-1- $\{\eta^5\text{-(2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)methyl}\}$ -1*H*-borol-1-id][$\eta^5\text{-(pentamethylcyclopentadienyl)}$]cobalt(III)
- 49 Tetramethylfulven(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(I)
- 50 [1-Mesityl-2,2,3,4-tetraphenyl-5- $\{\eta^5\text{-(2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)methyl}\}$ -2*H*-borol-1-id][$\eta^5\text{-(pentamethylcyclopentadienyl)}$]cobalt(III)
- 51 [1-Mesityl-1-phenyl-2,3,4-triphenyl-5- $\{\eta^5\text{-(2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)methyl}\}$ -1*H*-borol-1-id][$\eta^5\text{-(pentamethylcyclopentadienyl)}$]cobalt(III)
- 52 1,2-Diethyl-3,4,5,6,7-pentakis(pentafluorphenyl)-7-borabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien
- 53 1,2,3,4,5,6,7-Heptakis(pentafluorphenyl)borepin
- 54 2,3-Dimethyl-1,4,5,6-tetraphenyl-7-mesityl-7-borabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien
- 55 1,2-Dimethyl-3,4,5,6-tetraphenyl-7-mesityl-7-borabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien
- 56 1-Mesityl-2,3,6,7-tetraphenyl-4,5-dimethylborepin
- 57 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborinin
- 58 2-Mesityl-3,4,5,6-tetraphenyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborinin
- 59 1,2-Dihydro-1,2-azaborinin
- 60 2,3-[[6,6]C₆₀]-1,4,5,6,7-pentaphenyl-7-borabicyclo[2.2.1]hept-5-en
- 61 2,3-[[6,6]C₆₀]-7-chlor-1,4,5,6,-tetraphenyl-7-borabicyclo[2.2.1]hept-5-en
- 62 1,2-Di(piperidin-1-yl)acetylen
- 63 2-Mesityl-1,3,6,7-tetraphenyl-4,5-di(piperidin-1-yl)-2-borabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien
- 64 2-Methylbicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien
- 65 7-Mesityl-1,4,5,6-tetraphenyl-2,3-di(piperidin-1-yl)-7-borabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien
- 66 5-Mesityl-1,2,3,4-tetraphenyl-6-(piperidin-1-yl)-6-((piperidin-1-yl)methyliden)-5-borabicyclo[2.1.1]hex-2-en
- 67 1,6-Dichlor-2,2,3,4,7,8,9,10-octaphenyl-1,6-diborasp[4.5]deca-3,7,9-trien
- 68 1,6-Dibrom-2,2,3,4,7,8,9,10-octaphenyl-1,6-diborasp[4.5]deca-3,7,9-trien
- 69 2-Triethylsilyl-1,2,3,4,5-pentaphenyl-2,5-dihydroborol
- 70 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-2-triphenylstannyl-2,5-dihydroborol
- 71 1,2-(*E,E*-1,2,3,4-Tetraphenylbuta-1,3-dienyl)-3,4,5,6-tetraphenyl-2,3,4,5-tetracarba-*nido*-hexaboran(6)
- 72 2,6-(*E,E*-1,2,3,4-Tetraphenylbuta-1,3-dienyl)-1,3,4,5-tetraphenyl-2,3,4,5-tetracarba-*nido*-hexaboran(6)
- 73 1,3-(*E,E*-1,2,3,4-Tetraphenylbuta-1,3-dienyl)-2,4,5,6-tetraphenyl-2,3,4,5-tetracarba-*nido*-hexaboran(6)
- 74 Kalium-3-(*tert*-butoxy(phenyl)boryl)-1,2,3,5,6,7,8-heptaphenyl-3*H*-borolo[1,2-*a*]-borinin-4-id

I. Einleitung

1. Borole als antiaromatische Modellsysteme

Cyclisch-konjugierte π -Systeme gehören zu den wichtigsten Strukturmotiven in der Natur, da sie an essenziellen Energiegewinnungs- und Stoffwechselprozessen, wie z. B. der Photosynthese, beteiligt sind.^[1] Die moderne Chemie sucht nach Möglichkeiten, solche Prozesse künstlich nachzuahmen, um den Energiebedarf der Menschheit in Zukunft nachhaltig decken zu können. Ein wichtiger Ansatzpunkt ist die Energiegewinnung durch Umwandlung von Sonnenlicht in Wärme und elektrischen Strom. Neben der etablierten photovoltaischen Zelle aus Silizium gewinnen organische Halbleiter in der Solarindustrie immer weiter an Bedeutung. Einen zentralen Aspekt der Forschung stellt die Wechselwirkung von Licht mit ausgedehnten π -Systemen dar, was prinzipiell die Möglichkeit bietet, Lichtabsorption durch Variation der Absorbermoleküle zu optimieren. Zudem versprechen organische Zellen Vorteile, wie billige Herstellungsverfahren sowie flexible Strukturen.^[2-3]

Einfache π -Systeme wie Ethen oder Benzol wurden bereits vor über 80 Jahren von ERICH HÜCKEL eingehend untersucht.^[4-6] Die elektronische Struktur solcher Verbindungen wurde qualitativ durch die *Hückel-Molekülorbital-Theorie* (HMO-Theorie) gleichermaßen einfach wie anschaulich beschrieben.^[6] Für planare, cyclische Kohlenwasserstoffe mit $4n + 2$ π -Elektronen in einem vollständig konjugierten System, ergibt sich demnach im Vergleich zu entsprechenden lokalisierten Resonanzstrukturen eine zusätzliche thermodynamische Stabilisierung aufgrund von Delokalisierung der Elektronendichte über die gesamte π -Ebene. Diese Verbindungsklasse wird als „aromatisch“ bezeichnet. Das nützliche Konzept der Aromatizität wurde später von RONALD BRESLOW erweitert, wobei eine Destabilisierung für „antiaromatische“ Moleküle mit $4n$ π -Elektronen in cyclischer Konjugation vorausgesagt und im Experiment bestätigt wurde.^[7-9] Die energetischen, strukturellen und magnetischen Eigenschaften von Aromaten und Antiaromaten unterscheiden sich grundlegend voneinander (Tabelle 1).^[10] Zudem zeichnen sich antiaromatische Verbindungen durch ein stark erhöhtes Reaktionsverhalten aus, was deren Isolierung erschwert. Aus diesem Grund sind detaillierte Untersuchungen an einfachen antiaromatischen Verbindungen wie Cyclobutadien^[11-12] oder dem Cyclopentadienyl-Kation^[13-14] $[[C_5H_5]^+]$ im Wesentlichen beschränkt auf spektroskopische Methoden bei tiefen Temperaturen oder Abfangreaktionen mit geeigneten Reagenzien. Durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller und elektronisch stabilisierender Gruppen am zentralen Strukturmotiv, konnten vereinzelt stabile Derivate isoliert werden.^[15-16] Allerdings ist im Fall von $[C_5H_5]^+$ bislang kein

stabiles Derivat der Stammverbindung zweifelsfrei strukturell charakterisiert worden.^[17-18]

Tabelle 1. Vergleich komplementärer Eigenschaften aromatischer und antiaromatischer Verbindungen.^[10]

Eigenschaft	aromatisch	antiaromatisch
Anzahl an π -Elektronen	$4n + 2$	$4n$
cyclische Konjugation	stabilisierend	destabilisierend
HOMO-LUMO-Abstand	hoch	gering
Bindungslängen	ausgeglichen	alternierend
Ringstrom im Magnetfeld	diamagnetisch	paramagnetisch
NICS	negativ	positiv
ASE	Energiegewinn	Energieaufwand

Obwohl die aus der HMO-Theorie abgeleitete Systematik hauptsächlich für Kohlenwasserstoffverbindungen entwickelt wurde, konnte bereits früh gezeigt werden, dass sie auch auf π -Systeme mit Heteroatomen, wie Pyridin oder Pyrrol übertragen werden kann.^[5] Dies wird zudem gestützt durch quantenchemisch berechnete Parameter, wie dem *Nucleus Independent Chemical Shift* (NICS)^[19-21] oder der *Aromatischen Stabilisierungsenergie* (ASE),^[22] basierend auf homodesmotischen Reaktionen.

Durch Funktionalisierung von sp^2 -hybridisierten organischen π -Systemen mit Hauptgruppenelementen wurde gezeigt, dass die strukturellen, optischen und elektronischen Eigenschaften von Materialien gezielt beeinflusst werden können.^[23-26] Im Gegensatz zu den Elementen der Gruppen 14 bis 16 kann durch das elektronenarme Element Bor (Gruppe 13) ein unbesetztes p_z -Orbital in das Rückgrat eingebunden werden, welches mit dem organischen π -System in Konjugation tritt.^[27-33] Der formale Austausch eines CH^+ -Fragments in $[C_5H_5]^+$ durch die BH-Einheit führt auf diese Weise zur isoelektronischen Neutralverbindung, dem 1*H*-Borol (C_4H_4BH). Als heterocyclische Vertreter antiaromatischer Verbindungen sind Borole von großem Interesse, da sie ungewöhnliche elektronische und optische Eigenschaften besitzen und damit prinzipiell für neuartige Anwendungen in Frage kommen.^[34]

Beim direkten Vergleich von $[C_5H_5]^+$ und $[C_4H_4BH]$ müssen einige intrinsische Unterschiede der beiden Spezies berücksichtigt werden. Der elektronische Grundzustand von $[C_5H_5]^+$ wurde durch quantenchemische Rechnungen als Triplett mit D_{5h} -Symmetrie vorhergesagt,^[20] was durch Elektronenspinresonanz- (ESR) und Photoelektronenspektroskopie experimentell belegt wurde.^[14, 35-36] Jedoch liegen zwei Jahn-Teller-verzerrte Singulettzustände energetisch nur geringfügig höher.^[37-39] Entgegen der Erwartung deuten ASE- und NICS-Rechnungen darauf hin, dass die Delokalisierung der

vier Elektronen im Triplett-Grundzustand (ASE: $-23.2 \text{ kcal mol}^{-1}$; NICS: -4.5 ppm) eine moderate aromatische Stabilisierung des Moleküls bewirkt, während die angeregten Singulettzustände (ASE: $28.5 \text{ kcal mol}^{-1}$; NICS: 49.2 ppm) eine antiaromatische Destabilisierung erfahren.^[40] Betrachtet man den elektronischen Grundzustand des neutralen $1H$ -Borols, so wird durch den Einbau des Boratoms in den fünfgliedrigen Ring die Molekülsymmetrie von D_{5h} auf C_{2v} erniedrigt, wodurch sich die Abfolge der Grenzorbitale verändert (Abbildung 1). Die antisymmetrischen Molekülorbitale (a_2) werden dabei kaum beeinflusst, während die symmetrischen Molekülorbitale (b_1) energetisch angehoben werden.^[41] Als direkte Konsequenz dieser Aufhebung der Orbitalentartung beim Übergang zum $1H$ -Borol resultiert ein elektronischer Singulett-Grundzustand mit zwei gepaarten Elektronen im höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO). Berechnete energetische (ASE: $22.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) und magnetische (NICS: 17.2 ppm) Eigenschaften sagen eine antiaromatische Destabilisierung des diamagnetischen Heterocyclus voraus.^[22]

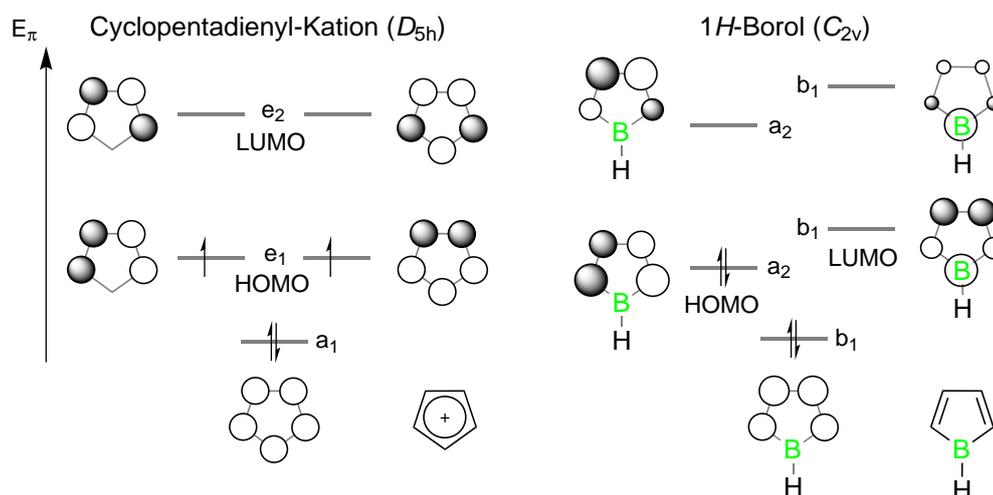


Abbildung 1. Qualitative Grenzorbitalschemata der π -Elektronen im elektronischen Grundzustand des Cyclopentadienyl-Kations mit D_{5h} -Symmetrie (links) und des $1H$ -Borols mit C_{2v} -Symmetrie (rechts).

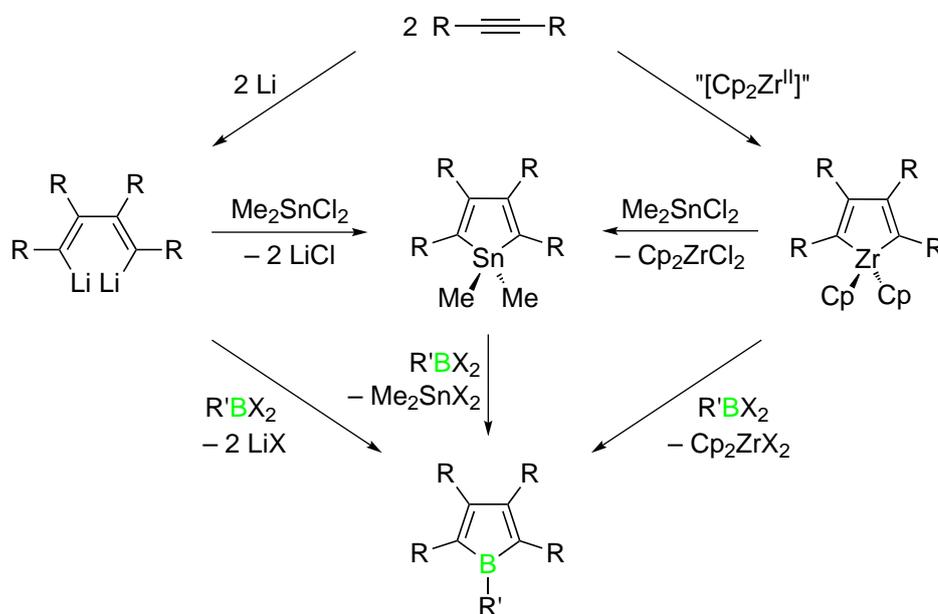
Im Vergleich zum HOMO des $1H$ -Borols liegt das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) energetisch vergleichsweise niedrig. Folglich ergibt sich ein relativ geringer HOMO-LUMO-Abstand, dessen elektronischer Übergang typischerweise im sichtbaren Spektralbereich des Lichts liegt. Borole sind deshalb intensiv gefärbt. Zudem bietet die energetische Lage der Grenzorbitale den Ausgangspunkt für zahlreiche chemische Reaktionen.

Die Isolierung freier Derivate des $1H$ -Borols gelingt nur durch eine sterische Abschirmung des C_4B -Gerüsts mit raumfüllenden Substituenten unter strikten Inertgasbedingungen.^[42] Als geeignete Substituenten hierfür haben sich Arylsubstituenten wie z. B. Phenylgruppen erwiesen. Alle im Folgenden behandelten Verbindungen, die sich

vom Stammkörper des 1*H*-Borols [C₄H₄BH] ableiten, werden vereinfacht als Borole [C₄R₄BR'] (R' = Substituent am Boratom, R = Substituent am Kohlenstoff des C₄B-Grundkörpers) bezeichnet. Zudem ist eine Abgrenzung zu strukturell verwandten Systemen wie den 9-Borafluorenen^[43-45] oder den Diazaborolen^[46] sinnvoll, da die elektronischen, chemischen und geometrischen Eigenschaften dieser Vertreter sehr stark von denen der freien Borole abweichen.

1.1. Synthese von Borolen

Die bislang erfolgreichsten Synthesemethoden für Borole stellen Transmetallierungsreaktionen des Butadienfragments, ausgehend von entsprechenden Zinn-^[42] oder Zirkoniumvorstufen,^[47-48] sowie die direkte Metathese von *E,E*-1,4-Dilithio-1,3-butadienen^[41] mit Dihalogenboranen dar (Schema 1).



Schema 1. Darstellungsmethoden für Borolderivate mit einheitlichem Substitutionsmuster (R) am Rückgrat und variablem Substituent (R') am Boratom. Einige Beispiele: Synthese von **1**: links/Mitte, R = R' = Ph, X = Cl; Synthese von **5**: rechts, R = Me, R' = Ph, X = Cl; Synthese von **7**: rechts/Mitte: R = Pf, R' = X = Br.

Als geeignete Ausgangsverbindungen werden symmetrisch substituierte Alkine eingesetzt, die entweder zum entsprechenden *E,E*-1,4-Dilithio-1,3-butadien-Derivat gekuppelt oder mit Organozirkoniumverbindungen zu Zirconacyclopentadienen umgesetzt werden.^[41, 47-50] Nach diesen Methoden können Borole mit einem einheitlichen Substitutionsmuster am Butadien-Rückgrat aufgebaut werden. So wurde 1,2,3,4,5-Penta-phenylborol (**1**, Abbildung 2) als erstes freies Borol aus Diphenylacetylen dargestellt, welches zunächst mit Lithium in Diethylether reduktiv zu 1,4-Dilithio-1,2,3,4-tetra-phenyl-1,4-butadien (**2**) gekuppelt und anschließend mit Dichlordimethylstannan zum

1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol (**3**) cyclisiert wurde. Die nachfolgende Zinn-Bor-Austauschreaktion mit Dichlor(phenyl)boran liefert **1** in guten Ausbeuten (Schema 1, links/Mitte).^[42] Ausgehend von **3** wurden nach diesem Syntheseprotokoll zahlreiche neue Borolderivate mit unterschiedlichen Bor-ständigen Substituenten erhalten. Das auf diese effiziente Weise gewonnene Produktspektrum umfasst Aryl-,^[42, 51-52] Heteroaryl-,^[53] Halogen-,^[49, 54] Ferrocenyl-^[52, 55] und Cymantrenylgruppen^[56-57] am Bor. Zudem konnten durch den Einsatz von entsprechenden Bis- und Tris(dihalogenboryl)-Vorstufen Verbindungen mit bis zu drei verbrückten Borolfragmenten im Molekül erhalten werden (Abbildung 2).^[53, 55, 57-58]

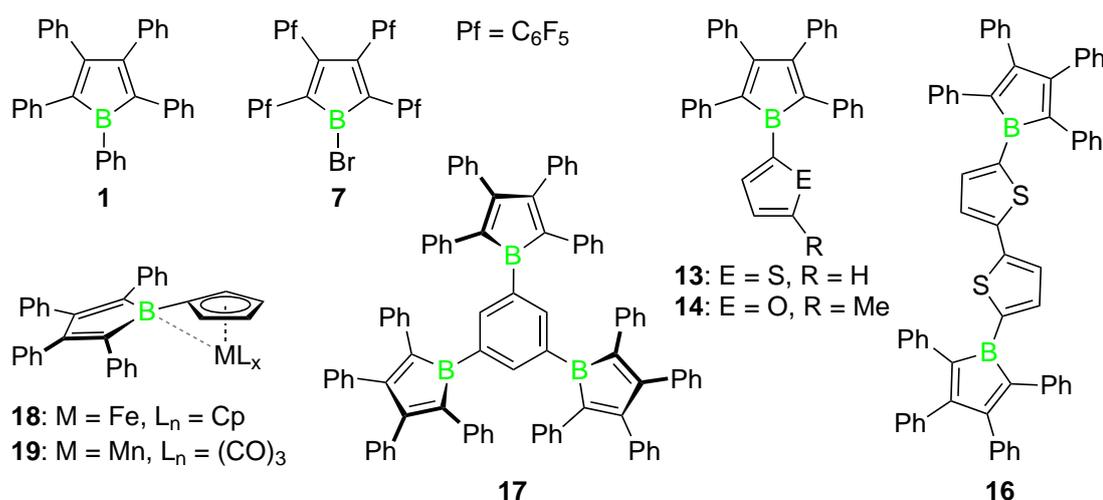
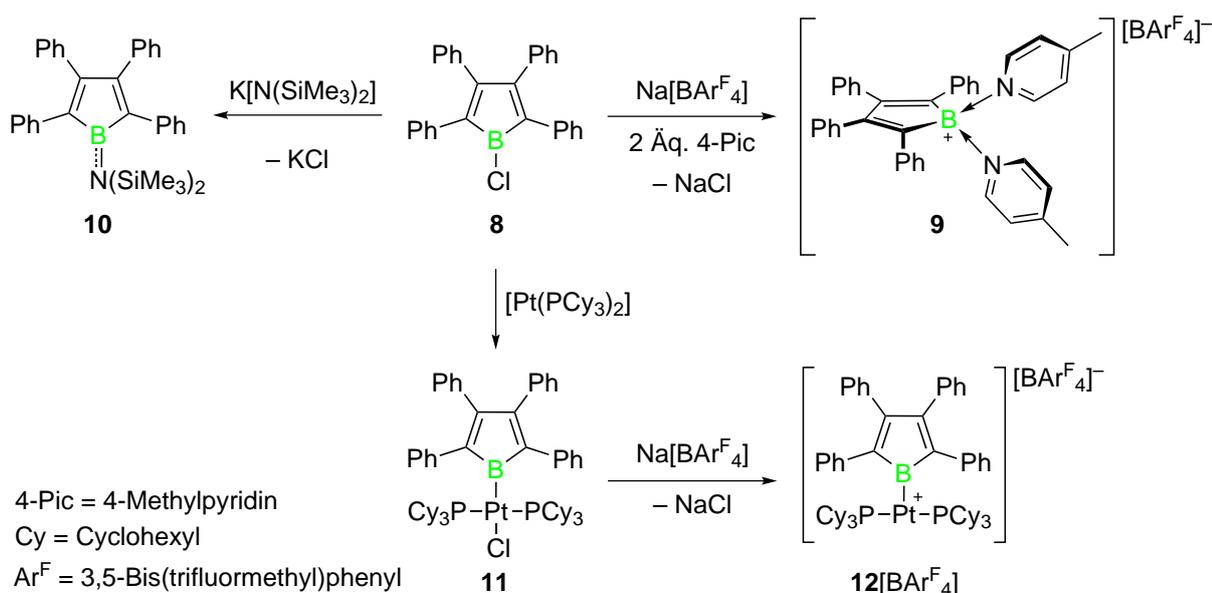


Abbildung 2. Ausgewählte Beispiele von Borolen, die durch Zinn-Bor-Austausch dargestellt wurden.

Alternativ kann **2** in einer Salzmetathese direkt mit Dichlor(phenyl)boran zur Reaktion gebracht werden. Aufgrund der Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel wird zunächst das Lewis-Addukt [**1**(Et₂O)] gebildet, aus dem **1** anschließend durch Erhitzen freigesetzt werden kann (Schema 1, links). Diese Methode ist zur Synthese von **1** aus präparativer Sicht gegenüber dem Zinn-Bor-Austausch benachteiligt.^[41] Allerdings führt sie auch bei Verwendung relativ unreaktiver Organodihalogenborane (z. B. Dichlor(*N*-methylpyrrol-3-yl)boran), die keinen Zinn-Bor-Austausch eingehen, zum Erfolg.^[53] Auch bei der Variation der Substituenten am Kohlenstoffgerüst des C₄B-Rings ist diese Methode hilfreich. Der Gruppe von SHIGEHIRO YAMAGUCHI ist es auf diesem Weg gelungen, (5-Methyl)thien-2-yl-Substituenten am Butadien-Gerüst einzuführen (**4**).^[50] Die direkte Transmetallierung von Zirkonacyclopentadienen mit Dihalogenboranen wurde bislang für das Borolsystem **5** (R = Me, R' = Ph) mit geringer sterischer Abschirmung demonstriert (Schema 1, rechts). **5** konnte jedoch nur in Form eines [4 + 2]-Cycloadditionsprodukts isoliert werden (vgl. Kapitel I.2.3).^[47-48] Eine kombinierte Variante wurde von WARREN PIERS *et al.* genutzt, um das besonders elektronenarme Borol 1,2,3,4,5-(Pentafluorphenyl)borol (**6**; R = R' = Pf; Pf = Pentafluorphenyl) zu erhalten. Das Einbringen der stark elektronenziehenden perfluorierten Phenylgruppen erfordert

zunächst die Synthese des Zirconacyclopentadiens, das im nächsten Schritt in einer kupferkatalysierten Reaktion zum Stannolderivat umgesetzt werden kann. Die anschließende Zinn-Bor-Austauschreaktion in reinem BBr_3 bei 120°C führt zum 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(pentafluorphenyl)borol (**7**, Schema 1, rechts/Mitte), das durch nucleophile Substitution am Borzentrum in **6** überführt wird.^[49]

Die zuletzt genannte Syntheseroute deutet bereits an, dass neben den direkten Darstellungsmethoden auch eine nachträgliche Funktionalisierung des Borzentrums möglich ist, wenn dieses ein Halogenatom trägt. Demnach ist das 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol (**8**) ein nützlicher Synthesebaustein für zahlreiche Borolderivate, die auf anderem Weg schwierig oder überhaupt nicht zugänglich sind (Schema 2).^[54] Es wurde beispielsweise gezeigt, dass die Reaktion von **8** mit $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-Bis(trifluormethyl)phenyl}$) in Gegenwart von zwei Äquivalenten der Lewis-Base 4-Picolin zur Halogenidabstraktion führt, wobei das basenstabilisierte Boroniumsalz **9** gebildet wird. Zudem ist durch die Salzeliminierung von **8** mit $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ das aminosubstituierte Borol **10** zugänglich.^[54] Die Knüpfung einer Übergangsmetall-Bor-Bindung wurde durch oxidative Addition der B–Cl-Bindung von **8** an den niedervalenten Pt(0)-Komplex $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ bewerkstelligt. Der gebildete Platin(II)- σ -Borylkomplex **11** ist der erste Vertreter mit η^1 -Koordination des Borolfragments an ein Übergangsmetall.^[59] Dieser Koordinationsmodus eines Borols steht im Gegensatz zu den zahlreichen bekannten Komplexen, in denen das Borol η^5 -koordiniert vorliegt.^[60-63] Durch Abstraktion des Chlorid-Liganden am Platin kann **11** in den kationischen Komplex **12** überführt werden.^[59]



Schema 2. Funktionalisierung von **8** durch Reaktionen der B–Cl-Bindung: Halogenidabstraktion (**9**), Salzeliminierung (**10**) und oxidative Addition (**11**, **12**).

Bis heute hat sich die Untersuchung von freien Borolen, aufgrund der gut zugänglichen Vorläufersubstanzen, bis auf wenige Ausnahmen auf Systeme mit Tetraphenyl-Rückgrat beschränkt. Die verfügbare Variationsbreite der Bor-ständigen Substituenten im ansonsten identischen Grundkörper ermöglicht es, Einflüsse dieser Substituenten auf die geometrischen, elektronischen und optischen Eigenschaften abzuleiten. Diese Zusammenhänge bilden die Basis für eine bewusste Steuerung dieser Parameter im Zielmolekül.

1.2. Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften von Borolen

Für die Untersuchung solcher Struktur-Eigenschafts-Beziehungen stehen die Röntgenbeugung an Einkristallen sowie NMR- und UV/Vis-spektroskopische Methoden zur Verfügung. Die Festkörperstrukturen neutraler Borole weisen typischerweise eine propellerartige Anordnung der vier Arylgruppen im Kohlenstoff-Rückgrat des planaren zentralen Fünfrings auf. Aufgrund der sterischen Überfrachtung resultiert eine Abstoßung benachbarter Arylringe, weshalb sie sich aus der Ebene herausdrehen. Sie dienen daher hauptsächlich der kinetischen Stabilisierung der Verbindungsklasse. Wie erwartet, ist die Bindungssituation im C_4B -Ring in der Regel streng alternierend mit lokalisierten C=C-Doppel- (134.3–136.9 pm),^[50, 54] C–C-Einfach- (151.6–153.5 pm)^[53] und B–C-Einfachbindungen (157.3–160.6 pm),^[50-51] was gut mit den berechneten Werten übereinstimmt.^[51-52] In Ausnahmefällen, wie bei **1** oder **6**, zeigen die Bindungslängen des Fünfrings im Festkörper einen ungewöhnlich ausgeglichenen Charakter. Im Fall von **1** konnte dies auf intermolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Borzentrum und einer C–H-Einheit am Bor-ständigen Phenylrest des benachbarten Moleküls zurückgeführt werden (Abbildung 3).^[52] Eine ähnliche paarweise Anordnung zweier Moleküle wurde allerdings auch in den Festkörperstrukturen anderer Pentaaryl-Borole gefunden, bei denen hingegen die antiaromatische Bindungslängenalternanz erhalten bleibt.^[51] Die Festkörperstruktur von **6** weist aufgrund einer Fehlordnung ein ähnlich ausgeglichenes konjugiertes π -System auf.^[49]

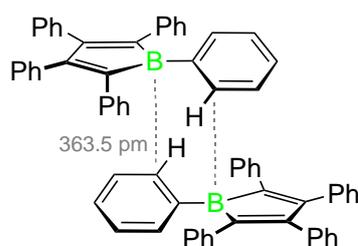


Abbildung 3. Wechselwirkung zwischen Bor und der Phenyl-C–H-Einheit eines Nachbarmoleküls im Festkörper von **1**. Die gestrichelten Linien geben den B–C-Abstand wieder.

Neben intermolekularen Wechselwirkungen, die bislang nur im Festkörper beobachtet wurden, tragen vor allem die intramolekularen Wechselwirkungen zur Stabilisierung des antiaromatischen Systems bei. Derartige Wechselwirkungen gehen von den *exocyclischen* Substituenten aus und werden entweder direkt auf das Boratom oder alternativ auf das Butadiengerüst ausgeübt. Im Allgemeinen führen elektronenziehende Substituenten zur Energieabsenkung der Grenzorbitale, während Elektronen-Donoren zur Anhebung der Grenzorbitalenergien führen.^[64] Da bei Borolen das unbesetzte p_z -Orbital am Bor wesentliche Anteile des LUMO besitzt, dort also ein hoher Orbitalkoeffizient vorliegt (Abbildung 1), ist der größte Effekt des Bor-ständigen Substituenten auf die energetische Lage des LUMO zu erwarten. Dies wird in der Tat auch beobachtet. So wird z. B. durch das freie Elektronenpaar des Bis(trimethylsilyl)-amino-Substituenten in **10** π -Elektronendichte auf das Boratom übertragen. Dadurch ergibt sich ein Doppelbindungscharakter der B=N-Bindung im Festkörper, wenngleich der hohe sterische Anspruch der SiMe_3 -Gruppen am Stickstoff eine coplanare Anordnung der beiden Molekülhälften unterbindet und damit einen effektiven π -Überlapp erschwert.^[54] Dieser Einfluss zeigt sich dennoch deutlich in den spektroskopischen Eigenschaften von **10**. Die langwelligste elektronische Absorptionsbande von **10** liegt bei $\lambda_{\text{max}} = 478 \text{ nm}$, was einer roten Farbe entspricht. Sie ist damit im Vergleich zum dunkelblauen Borol **1** ($\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$) signifikant hypsochrom verschoben. Dies steht im Einklang mit einer qualitativen Erhöhung der LUMO-Energie durch einen π -Donor-substituenten. Es muss jedoch festgehalten werden, dass die Absorption lediglich den Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO wiedergibt und keine Rückschlüsse über die tatsächliche energetische Lage der Orbitale erlaubt. Auch der Platin(II)komplex **11** zeigt ähnliche Absorptionseigenschaften ($\lambda_{\text{max}} = 485 \text{ nm}$), was auf einen π -Rückbindungsanteil der Pt-B-Bindung zurückgeführt werden kann. Dieser Effekt wird in abgeschwächter Form auch nach Halogenidabstraktion von **11** im kationischen Komplex **12** beobachtet ($\lambda_{\text{max}} = 524 \text{ nm}$).^[59]

Durch Substitution des Borzentrums mit elektronenreichen Heteroaromaten, wie Thienyl- (**13**), Furyl- (**14**) oder Pyrrolyl-Gruppen (**15**) wird ebenfalls Elektronendichte auf das Boratom übertragen (Abbildung 2). Dies geht im Besonderen aus der annähernd coplanaren Anordnung der beiden Heterocyclen im Festkörper hervor und wird ebenso durch die Absorptionsbanden bei $\lambda_{\text{max}} = 527 \text{ nm}$ (**13**), 530 nm (**14**) und 470 nm (**15**) bestätigt. In dieser Reihe wird die größte Blauverschiebung der Absorption für den Pyrrolyl-Substituenten gefunden, welcher der stärkste Donor ist.^[53] Im Kontrast dazu absorbieren die Boroleinheiten im 1,3,5-Tris[(2,3,4,5-pentaphenyl)borol-1-yl]benzol (**17**, $\lambda_{\text{max}} = 568 \text{ nm}$) im Vergleich zu **1** leicht bathochrom verschoben. Aufgrund des Vorliegens von drei elektronenziehenden Borolylgruppen um die verbrückende Aryleinheit ist diese elektronenärmer als ein Phenylrest. Zudem wird eine effektive

π -Konjugation einerseits durch die *meta*-ständige Gruppierung der Borolfragmente um die Brücke unterbunden und weiterhin durch die um etwa 40° verdrehte Anordnung gegeneinander erschwert.^[58]

Zur Übertragung von Elektronendichte auf das Boratom muss der entsprechende Donor nicht zwangsläufig direkt am Borzentrum gebunden sein. Die Festkörperstrukturen und Absorptionsspektren von 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol (**18**, $\lambda_{\max} = 390 \text{ nm}$)^[52] und 1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol (**19**, $\lambda_{\max} = 515 \text{ nm}$)^[56] belegen z. B. eine durch den Raum gerichtete Wechselwirkung zwischen den Übergangsmetallen und dem Borzentrum. Diese ist bei **18** stärker ausgeprägt als bei **19**, was sich in einer stärkeren Abwinkelung (α , vgl. Abbildung 4) des Borolfragments zum Metall (**18**: $\alpha = 29.4^\circ$; **19**: $\alpha = 11.4^\circ$) im Festkörper und dem deutlich hypsochrom verschobenen Absorptionsmaximum von **18** zeigt.^[52, 56]

Auch die ^{11}B -NMR-Spektroskopie reflektiert die elektronischen Substituenteneinflüsse und ist damit eine hilfreiche Analysemethode zum Vergleich der Borole mit einheitlichem Rückgrat. Auch hier dient **1** als Referenzverbindung zum Vergleich mit anderen Systemen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **1** zeigt eine Resonanz bei $\delta = 65 \text{ ppm}$.^[52] Substituenten mit π -Donoreigenschaften ergeben typischerweise eine Verschiebung der ^{11}B -Resonanz zu kleineren Frequenzen. Als Beispiel sei das aminosubstituierte Borol **10** ($\delta = 60 \text{ ppm}$)^[54] sowie die Borole mit Heteroarylresten **13** ($\delta = 58 \text{ ppm}$), **14** ($\delta = 52 \text{ ppm}$) und **15** ($\delta = 58 \text{ ppm}$) genannt.^[53]

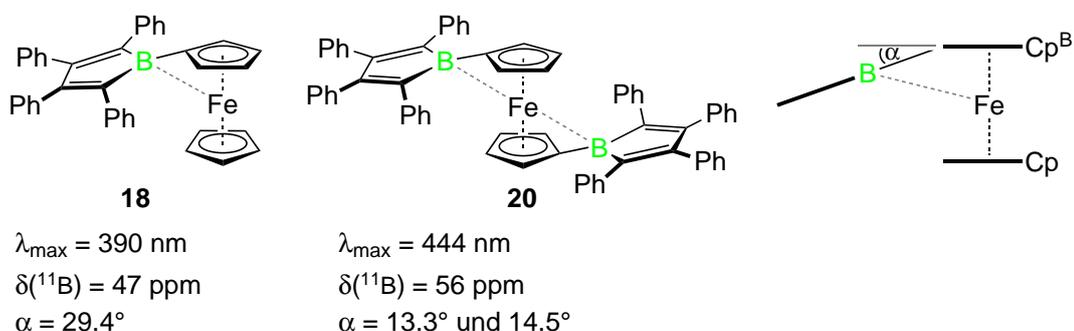


Abbildung 4. Einfluss der Eisen-Bor-Wechselwirkung auf Absorptionseigenschaften, ^{11}B -NMR-Signale und Geometrie der Komplexe **18** und **20**.

Auch die Metall-Bor-Wechselwirkung in **18** ($\delta = 47 \text{ ppm}$)^[52] und **19** ($\delta = 58 \text{ ppm}$)^[56] führt zur Verschiebung des Signals zu geringeren Frequenzen. Wird auch der zweite Cyclopentadienyl-Ligand von **18** um eine Borolyleinheit erweitert (**20**), so erfährt das Borzentrum im Vergleich zu **18** eine Entschirmung ($\delta = 56 \text{ ppm}$), da sich die zusätzliche Elektronendichte des Eisens auf zwei Borolyleinheiten verteilt (Abbildung 4).^[55] Dies wird durch die gleichmäßige Aufweitung des Kippwinkels α in der Festkörperstruktur von **20** bestätigt. Eine deutliche Entschirmung im Vergleich zu **1** wird auch beim

Trisborol **17** ($\delta = 72$ ppm) gefunden, was auf den Elektronenmangel des verbrückenden Arylrestes im Vergleich zum Phenylsubstituenten zurückgeführt werden kann.^[58]

Systematische Untersuchungen zur Variation der Substituenten am Butadien-Gerüst von Borolen sind bislang nicht durchgeführt worden. Die wenigen bekannten Beispiele^[49-50] lassen jedoch einige qualitative Rückschlüsse auf den Einfluss der Substituenten auf die elektronische Struktur des Borols zu. Durch die Synthese von 1-Mesityl-2,3,4,5-tetrakis((5-Methyl)thien-2-yl)borol (**4**) wurden erstmals elektronenreiche Aryl-Substituenten an allen vier Positionen des Butadienfragments eingeführt.^[50] Die gefundene Bindungslängenalternanz des C₄B-Gerüsts im Festkörper sowie NICS-Rechnungen (**4**: 12.7 ppm; vgl. **1**: 12.9 ppm) bestätigen auch für **4** einen antiaromatischen Charakter im elektronischen Singulett-Grundzustand. Die Thienylgruppen in 2- und 5-Position zum Bor weisen eine abgeschwächte Verdrehung (10.7° und 38.2°) bezüglich des zentralen Borolrings sowie eine leichte Verkürzung der C–C-Bindungen zwischen Borol- und Thienylring auf. Dies spricht ähnlich zu **13** für eine Ausdehnung der π -Konjugation zwischen den Ringsystemen. Infolgedessen zeigt **4** allerdings eine stark bathochrom verschobene langwelligste Absorption bei $\lambda_{\max} = 735$ nm. Durch DFT-Rechnungen wurde belegt, dass dieses Phänomen auf eine Erhöhung der HOMO-Energie des Systems im Vergleich zu **1** zurückgeht, während das LUMO energetisch nahezu unverändert bleibt.^[50] Dieses Verhalten ist mit der Tatsache vereinbar, dass das HOMO zum Großteil am Butadiengerüst des C₄B-Systems lokalisiert ist, wonach das HOMO stärker als das LUMO von den Substituenteneinflüssen am Butadienrückgrat beeinflusst werden sollte (Abbildung 1).^[41]

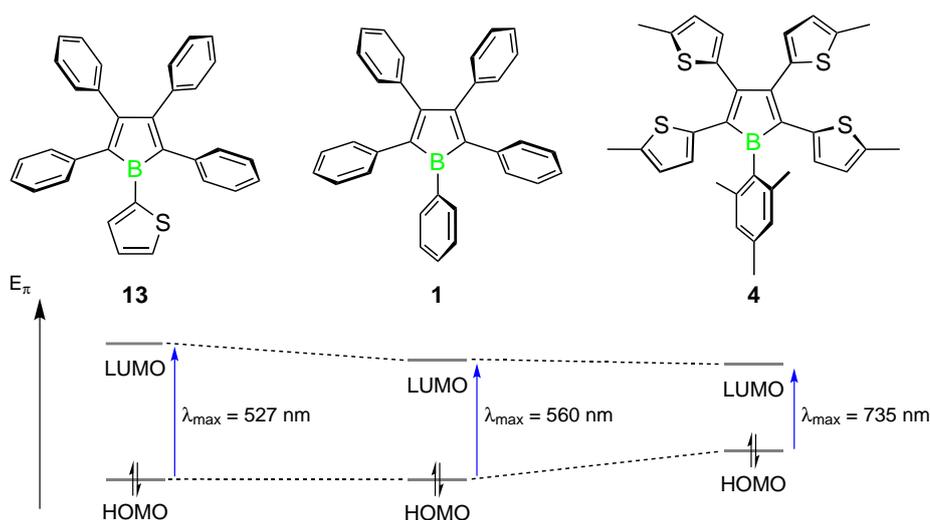


Abbildung 5. Änderung (qualitativ) der Grenzorbitalenergien durch die Substituenten des Borolrings.

In komplementärer Weise führt die Substitution am Boratom also hauptsächlich zur Änderung der LUMO-Energie, während die Substituenten am Rückgrat einen starken Einfluss auf die energetische Lage des HOMO haben (Tabelle 2). Nach dieser Systematik

ist folglich ein besonders geringer HOMO-LUMO-Energieunterschied für Borole mit Akzeptorsubstituenten am Bor und Donorsubstituenten am Butadienrückgrat zu erwarten.

Tabelle 2. Substituenteneinflüsse am Boratom bzw. dem Borolrückgrat im Vergleich zur Referenzverbindung **1**. Die relative Ausprägung des jeweiligen Effekts ist abhängig vom Donor- bzw. Akzeptorvermögen des Substituenten sowie vom Überlapp der beteiligten Orbitale.

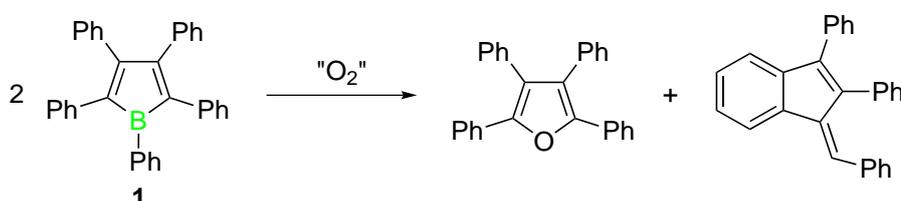
Einfluss auf:	Substituent am Borzentrum		Substituent am Rückgrat	
	Donor	Akzeptor	Donor	Akzeptor
HOMO	gering	gering	Anhebung	Absenkung
LUMO	Anhebung	Absenkung	gering	gering
UV/Vis	hypsochrom	bathochrom	bathochrom	hypsochrom
¹¹B-NMR	Abschirmung	Entschirmung	-[a]	-[a]

^[a] keine ausreichende Datenmenge zur Interpretation vorhanden.

Diese grobe Einteilung der Substituenteneffekte erklärt auch die ähnlichen Absorptionseigenschaften und ¹¹B-NMR-Spektren der Borolderivate **1** ($\lambda_{\max} = 560$ nm, $\delta = 65$ ppm)^[52] und **6** ($\lambda_{\max} = 530$ nm, $\delta = 66$ ppm),^[49] trotz ihrer sehr unterschiedlichen elektronischen Peripherie. Bei **6** liegen elektronenziehende Gruppen sowohl am Borzentrum als auch am Kohlenstoffrückgrat vor. Dadurch werden HOMO und LUMO vermutlich in ähnlichem Ausmaß abgesenkt, wodurch die HOMO-LUMO-Energiedifferenz im Vergleich zu **1** nicht stark variiert, sondern nur die relative energetische Lage der Grenzorbitale.

2. Antiaromatizität als Triebkraft für chemische Reaktionen

Die gezeigten Beispiele demonstrieren, wie die Substituenten durch sterische Abschirmung und ihre elektronischen Einflüsse, die kinetische und thermodynamische Stabilisierung und damit die Isolierung von Borolen ermöglichen. Der antiaromatische Charakter der Borole macht diese dennoch zu hochreaktiven Spezies, die eine Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten besitzen. Bereits die ersten Untersuchungen zu **1** belegen die spontane Oxidation zu Tetraphenylfuran und 1-Benzyliden-2,3-diphenylinden unter trockenen atmosphärischen Bedingungen (Schema 3).^[42]



Schema 3. Reaktion von **1** mit trockener Luft nach säulenchromatographischer Aufarbeitung.

Weitere Zersetzungsreaktionen des C_4B -Grundkörpers wurden durch Umsetzung mit verschiedenen protischen Reagenzien gefunden.^[41] Ein wesentlich höheres Synthesepotential haben allerdings solche Reaktionen, bei denen das Boratom im Produkt erhalten bleibt, da diese genutzt werden können, um neue Bor-haltige Systeme zu generieren.

Die Reaktivität der Borole wird bestimmt vom Bestreben, die antiaromatische Destabilisierung des Systems aufzuheben. Dies kann entweder durch Unterbrechung der π -Konjugation im Fünfring erfolgen oder durch eine Erweiterung der Elektronenanzahl im konjugierten System. Hierfür besitzen Borole im Grunde zwei reaktive Stellen: das Lewis-saure Borzentrum mit seinem unbesetzten p_z -Orbital sowie das elektronenarme Dienfragment.^[65]

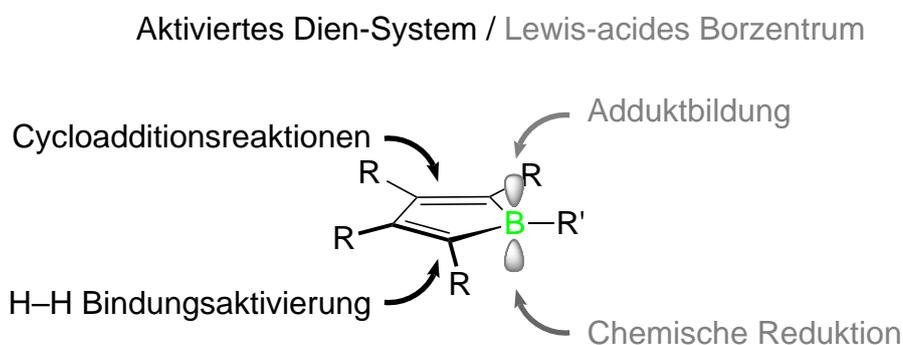
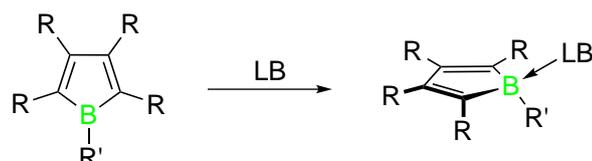


Abbildung 6. Reaktive Zentren und Reaktionsmöglichkeiten am Borolgerüst.

2.1. Lewis-Säure-Base-Addukte

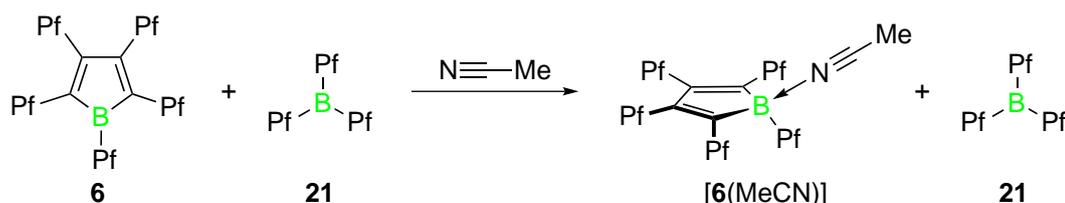
Das elektronenarme Boratom reagiert in der Regel irreversibel mit Elektronenpaardonoren (Lewis-Basen, LB) wie Ethern, Pyridin-Basen, Nitrilen oder N-heterocyclischen Carbenen (NHC) unter Bildung entsprechender Lewis-Addukte (Schema 4).^[41, 53-58, 66-67] Die Wechselwirkung des unbesetzten p_z -Orbitals am Bor mit der Lewis-Base führt zu einer Änderung der Hybridisierung von sp^2 nach sp^3 und damit zu einer tetraedrischen Umgebung am Bor, wodurch Ringspannung abgebaut wird.



Schema 4. Reaktion des elektronenarmen Borzentrums mit Lewis-Basen (LB) unter Bildung von Lewis-Addukten.

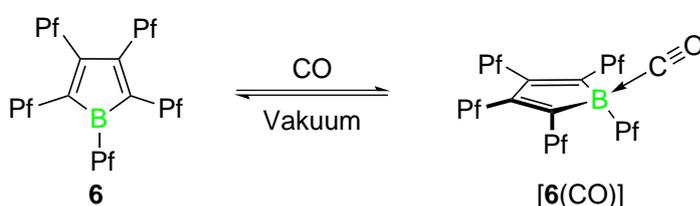
Daraus resultiert eine Unterbrechung der π -Konjugation im C_4B -Ring, was sich deutlich in einer Entfärbung der intensiv gefärbten Borole zeigt, die auf einem hypsochrom verschobenen UV/Vis-Absorptionsmaximum im Addukt beruht.^[41] Zudem wird eine Verschiebung der Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum zu kleineren Frequenzen beobachtet, die typisch für eine Vierfachkoordination am Bor ist. Durch Röntgenbeugung wurde belegt, dass die B–C-Bindungslängen der Lewis-Addukte im Vergleich zum unkoordinierten Borol verlängert sind und das Butadiengerüst alternierende Bindungslängen aufweist. Die Planarität des Fünfrings bleibt dabei erhalten.^[53-58, 66-67]

Die herausragende Lewis-Säurestärke des von WARREN PIERS *et al.* dargestellten perfluorierten Borols **6** wurde in einem Konkurrenzexperiment mit der Lewis-Säure BPf_3 (**21**; $Pf = C_6F_5$) veranschaulicht.^[49] Eine äquimolare Mischung aus **6** und BPf_3 wurde hierzu mit einem Äquivalent von Acetonitril (MeCN) versetzt, wobei ausschließlich die Bildung des Lewis-Addukts $[6(MeCN)]$ sowie vollständig unkoordiniertes BPf_3 nachgewiesen wurde. Folglich ist die Lewis-Säurestärke von **6** verglichen mit **21** signifikant erhöht. Dieses Experiment legt nahe, dass die antiaromatische Destabilisierung der Borole die Lewis-Acidität des Borzentrums zusätzlich verstärkt.^[49]



Schema 5. Konkurrenzexperiment der Lewis-Säuren **6** und **21** bezüglich der Koordination von Acetonitril.

Im Fall von **6** führt dies soweit, dass sogar mit der sehr schwachen Lewis-Base Kohlenmonoxid ein stabiles Addukt **[6(CO)]** gebildet wird, das als kristalliner Feststoff bei Raumtemperatur isoliert werden kann.^[68] Bemerkenswerterweise stellt **[6(CO)]** das erste isolierbare Lewis-Addukt eines Borans mit CO dar, das durch direkte Umsetzung der beiden Komponenten erhalten wurde. Durch Anlegen eines Vakuums oder durch Erhitzen kann die Reaktion vollständig umgekehrt werden (Schema 6). Die bei tiefen Temperaturen gebildete Spezies **[21(CO)]** dissoziiert zum Vergleich bereits bei -120 °C .^[69] Bezogen auf freies CO ($\tilde{\nu} = 2143\text{ cm}^{-1}$)^[70] ist die CO-Streckschwingung in **[6(CO)]** ($\tilde{\nu} = 2199\text{ cm}^{-1}$) zu höheren Wellenzahlen verschoben, was auf eine Stärkung der CO-Bindung bei Komplexbildung hinweist. Eine entsprechende Verkürzung der CO-Bindung wurde auch durch die Festkörperstruktur bestätigt.



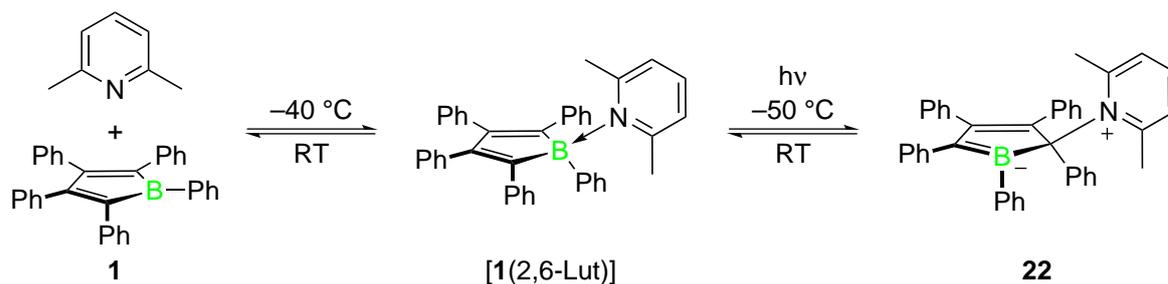
Schema 6. Reversible Bildung des Lewis-Addukts **[6(CO)]** bei Raumtemperatur.

Die Wechselwirkung zwischen Bor und CO hat einen hohen elektrostatischen Anteil und wird am besten durch eine reine σ -Donation des freien Elektronenpaares am CO zum Borzentrum beschrieben.^[68, 71] Diese Bindungssituation wurde auch für andere Boran-Carbonyl-Addukte^[69] gefunden und ist verwandt mit der in kationischen Übergangsmetall-Carbonylkomplexen, bei denen die π -Rückbindung vom Metall in das anti-bindende π^* -Orbitale des CO nur wenig zur Bindung beiträgt.^[72]

Ein Beispiel für schwach ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen Borol und Lewis-Base stellt die Kombination von **1** und 2,6-Lutidin dar. Aufgrund der sterischen Überfrachtung des Donors durch die Methylgruppen in Nachbarschaft zum Stickstoff erfolgt bei Raumtemperatur unter Erhalt der dunkelblauen Farbe lediglich eine anteilige Koordination, wie sie bei frustrierten Lewis-Paaren (FLP)^[73] gefunden wird. Durch Abkühlung kann das Gleichgewicht zugunsten des gelben Lewis-Addukts **[1(2,6-Lut)]** verschoben werden (Schema 7).^[74]

Neben diesem thermochromen Verhalten zeigt das System zusätzlich eine interessante Photochemie. Unter Bestrahlung von **[1(2,6-Lut)]** bei -50 °C mit UV-Licht wandert die Lewis-Base vom Borzentrum an den benachbarten Kohlenstoff im Fünfring, wobei das zwitterionische Borataalken-Derivat **22** gebildet wird. Während **22** bei tiefer Temperatur beständig ist, was sich anhand der grünen Farbe in Lösung zeigt, bewirkt die Temperaturerhöhung eine Umkehr der Reaktion und Farbänderung zu gelb. Die

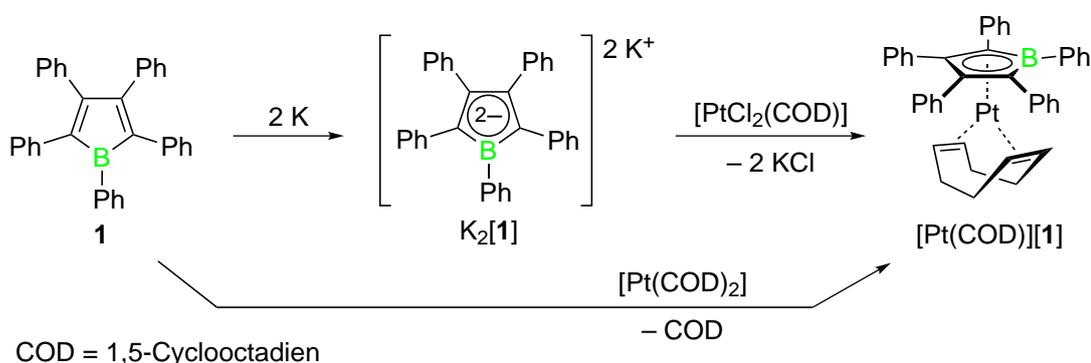
Zusammensetzung von **22** konnte durch die Kombination von NMR-Spektroskopie und quantenchemischen Rechnungen aufgeklärt werden.^[74]



Schema 7. Thermochromes und photochemisches Verhalten des Lewis-Paars von **1** und 2,6-Lutidin.

2.2. Reduktion von Borolen

Neben der Wechselwirkung mit Lewis-Basen begünstigt die niedrige energetische Lage des LUMO von Borolen auch die Aufnahme von Elektronen durch chemische Reduktion. Durch die Reduktion mit zwei Elektronen kann das antiaromatische System (vier π -Elektronen) relativ einfach auf sechs π -Elektronen erweitert werden, wodurch sich ein dianionisches und damit formal aromatisches System bildet.^[41] Die direkte Reduktion von **1** gelang erstmals der Gruppe von GERHARD HERBERICH durch Umsetzung mit elementarem Kalium in THF, wodurch $K_2[1]$ als extrem sauerstoff- und hydrolyseempfindlicher, dunkelroter Feststoff erhalten wurde.^[61] Borol-Dianionen sind isoelektronisch zum Cyclopentadienyl-Anion und können analog als η^5 -gebundene Liganden in Übergangsmetallkomplexen eingesetzt werden.^[60-63, 75-84] Die Darstellung von $[Pt(COD)][1]$ erfolgt z. B. durch Salzeliminierung von $[Pt(COD)Cl_2]$ mit $K_2[1]$. Bessere Ausbeuten werden allerdings durch den redoxneutralen Ligandenaustausch ausgehend von neutralem **1** und $[Pt(COD)_2]$ erzielt (Schema 8).^[61]

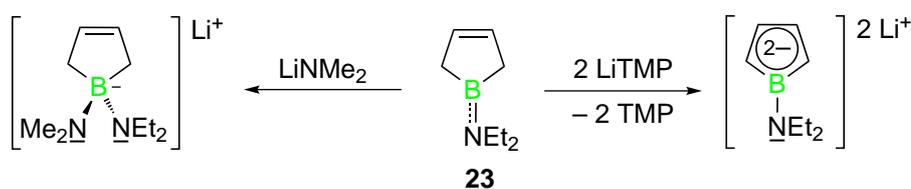


Schema 8. Reduktion von **1** zum Dianion $K_2[1]$ und Umsetzung zum η^5 -koordinierten Übergangsmetallkomplex $[Pt(COD)][1]$.

Neben der direkten chemischen Reduktion von Borolen kann zur Darstellung von Borol-Dianionen alternativ eine Deprotonierungsreaktion von 2,5-Dihydroborolen wie **23**

genutzt werden (Schema 9). Diese Synthesestrategie wurde für Systeme mit 1-Dialkylamino-Substituenten am Bor entwickelt und benötigt keine besondere sterische Abschirmung am Butadienrückgrat.^[85-87] Geeignete nicht-nucleophile Basen sind Lithiumdiisopropylamid (LDA), Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP) oder *tert*-Butyllithium (*t*BuLi). Werden Basen mit geringerem sterischen Anspruch eingesetzt, so kommt es zur Quarternisierung des Borzentrums unter Bildung des entsprechenden Borats als Konkurrenzreaktion (Schema 9, links).^[86]

Da diese Methode allerdings keine weitreichende Variation des Bor-ständigen Substituenten zulässt, wird die chemische Reduktion neutraler Borole mit Alkalimetallen bevorzugt zur Darstellung von Borol-Dianionen verwendet.

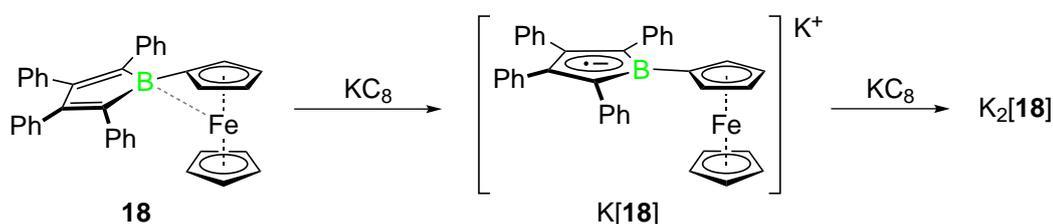


Schema 9. Synthese von Borol-Dianionen durch Deprotonierung von **23** (rechts) und Quarternisierung von **23** mit einer nucleophilen Base (links).

Aufgrund der Besetzung des LUMO neutraler Borole mit zwei Elektronen resultiert für die Borol-Dianionen ein vergrößerter HOMO-LUMO-Abstand und damit eine hypsochrom verschobene langwelligste Absorption.^[41] Borol-Dianionen sind deshalb orange bis rot gefärbt. Die Resonanz des Dianions im ¹¹B-NMR-Spektrum (z. B. K₂[**1**]: $\delta = 29$ ppm)^[51, 61] liegt typischerweise im Bereich von 20–30 ppm, wird also im Vergleich zum neutralen Borol (vgl. **1**: $\delta = 65$ ppm) bei niedrigeren Frequenzen gefunden.^[52]

Die Analyse der Festkörperstrukturen von Borol-Dianionen durch Röntgenbeugung zeigt generell einen annähernd planaren C₄B-Ring.^[51, 55, 58, 86-87] Die beiden Kationen sitzen ober- und unterhalb der Ringebene zentriert in η^5 -Koordination, wobei häufig zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen zu Nachbar- und Lösungsmittelmolekülen vorliegen. Verglichen mit der ausgeprägten Bindungslängenalternanz der antiaromatischen Borole ist die Bindungssituation im Fünfring bei den Dianionen deutlich ausgeglichen. Die B–C-Bindungen im Fünfring sind demnach vergleichsweise kurz (K₂[**1**]: 152.2 pm und 154.3 pm) während die drei C–C-Abstände im relativ ähnlichen Bereich liegen (K₂[**1**]: 140.9–146.9 pm).^[51] Die Struktur der Borol-Dianionen spiegelt also einen delokalisierten und damit aromatischen Charakter wider, wie man es für ein cyclisch konjugiertes π -System mit sechs π -Elektronen erwartet. Bei der Interpretation dieser Daten ist allerdings zu berücksichtigen, dass durch die Koordination an die Gegenionen ein gewisser Einfluss auf die Ladungsdelokalisierung zu erwarten ist.

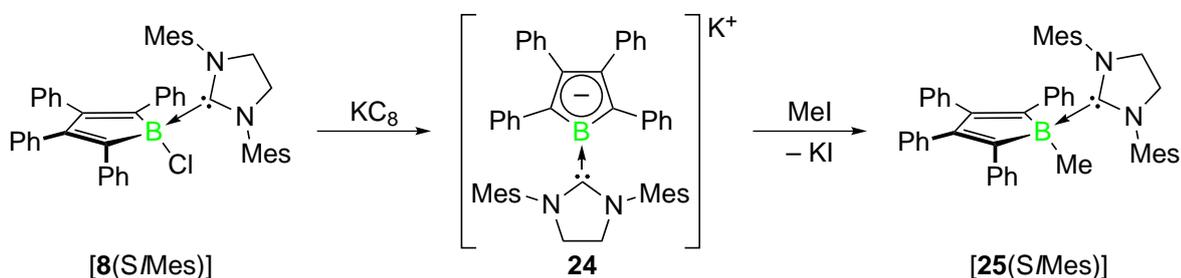
Eingehende Untersuchungen zur Elektrochemie von Borolen wurden erstmals von HOLGER BRAUNSCHWEIG und FRANK BREHER am Beispiel des Borols **18** durchgeführt.^[88] Cyclovoltammetrische Messungen belegen zwei separierte Reduktionsereignisse bei $E_{1/2} = -1.96$ V und $E_{pc} = -2.56$ V (gegen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺)), was für zwei getrennte Eielektronenübertragungsreaktionen auf das neutrale Borol spricht. Die erste Reduktionswelle ist quasireversibel^[89] und ist verbunden mit der Bildung des persistenten^[90] Radikalanions [**18**]^{•-}, das darauffolgend *in situ* generiert und mittels UV/Vis- und Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) nachgewiesen werden konnte.^[88] Durch Umsetzung von **18** mit einem Äquivalent Kaliumgraphit (KC₈) in THF wurde eine tiefviolette Lösung von K[**18**] erhalten (Schema 10). Das Absorptionsmaximum von K[**18**] liegt bei $\lambda_{max} = 541$ nm und ist damit stark bathochrom gegenüber **18** ($\lambda_{max} = 390$ nm) verschoben. Dies deutet eine Unterbrechung der Eisen-Bor-Wechselwirkung nach Elektronenaufnahme an (vgl. Kapitel 1.2). Das ESR-Spektrum zeigt vier Linien in Übereinstimmung mit der Kopplung eines ungepaarten Spins mit einem ¹¹B-Kern ($I = 3/2$). Die geringe Hyperfeinkopplungskonstante $A(^{11}\text{B}) = 3.73$ G deutet auf eine Delokalisierung der Elektronendichte in einer planaren Ringstruktur hin, was durch DFT-Rechnungen bestätigt wurde. Die zweite irreversible elektrochemische Reduktion bei $E_{pc} = -2.56$ V belegt erwartungsgemäß die Bildung von [**18**]²⁻.^[88]



Schema 10. Synthese der persistenten Radikalanion-Spezies K[**18**] in Lösung.

Während die Reduktion von freien Borolen zu Radikalanionen und Dianionen führt, ergibt sich im Fall des Lewis-Addukts [**8**(*S*Mes)], gebildet aus **8** und dem N-heterocyclischen Carben *N,N'*-Dimesitylimidazolidin-2-yliden (*S*Mes), eine interessante Variationsmöglichkeit. Die Kombination aus neutralem Elektronenpaar-Donor (*S*Mes) und einer reaktiven B–Cl-Bindung ergibt bei Reduktion mit zwei Elektronen das Carben-stabilisierte Boryl-Anion **24**.^[66] Durch Wechselwirkung mit dem unbesetzten sp²-Hybridorbital am Borzentrum wird die äquatoriale Position am Ringsystem vom NHC besetzt, das als starker σ -Donor agiert. In der π -Ebene senkrecht dazu zählt man folglich analog den Borol-Dianionen insgesamt sechs π -Elektronen. Das System ist damit als aromatisch einzustufen, was durch die Analyse der Festkörperstruktur bestätigt wurde. Durch quantenchemische Rechnungen wurde gezeigt, dass zusätzlich ein gewisser π -Bindungscharakter zum Carben existiert, was zur Stabilisierung des Systems beiträgt. Erste Reaktionsstudien deuten einen nucleophilen Charakter des Borzentrums

an. So wurde bei der Reaktion von **24** mit Methyljodid die Bildung des Lewis-Addukts [**25(S/Mes)**] beobachtet (Schema 11).^[66] Zudem erfolgt bei der Reaktion mit der schwachen Brønstedsäure Triethylammoniumchlorid eine Protonierung am Boratom.^[67]



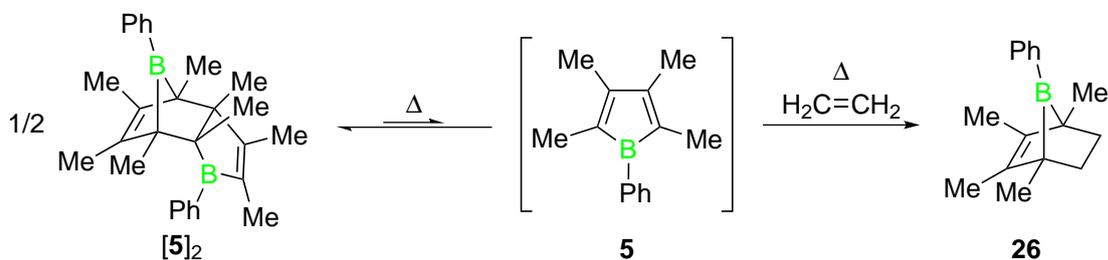
Schema 11. Synthese des π -Boryl-Anions **24** sowie dessen Reaktion mit Methyljodid.

Die gezeigten Beispiele demonstrieren, wie das Borolsystem der Antiaromatizität durch Erweiterung der Elektronenzahl ausweichen kann. Die π -Konjugation im Fünfring bleibt dabei erhalten, wodurch eine aromatische Stabilisierung erreicht wird.

2.3. Cycloaddition und Ringerweiterung

Zusätzlich zu den Reaktionen, die am elektronenarmen Borzentrum ablaufen, können geeignete Substrate auch am Rückgrat des Borols reagieren. Die energetische Lage der Grenzorbitale macht Borole zu elektronenarmen Dienen, die gegenüber $[4 + 2]$ -Cycloadditionsreaktionen besonders aktiviert sind.^[42]

Im Kapitel I.1.1 wurde bereits erwähnt, dass Borole mit gering raumfüllenden Substituenten wie Methylgruppen (**5**) am Rückgrat in freier Form nicht isoliert werden können. Dies geht auf eine spontan ablaufende $[4 + 2]$ -Cycloadditionsreaktion zurück, in der das Dimer **[5]₂** gebildet wird, was an die Reaktion von Cyclopentadien zu Dicyclopentadien erinnert (Schema 12).^[91] Bei erhöhter Temperatur liegt ein Gleichgewicht zwischen Dimer und Monomer vor.

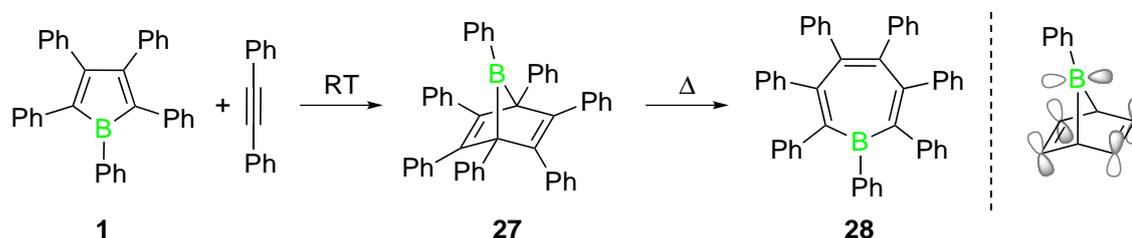


Schema 12. Dimerisierung von **5** sowie Abfangreaktion mit Ethen zum 7-Boranorboren **26**.

Durch Verwendung einer Reihe von Alkenen und Alkinen kann auf diese Weise *in situ* erzeugtes **5** irreversibel in einer weiteren Diels-Alder-Reaktion abgefangen werden.

Auffällig ist, dass sogar nicht-aktivierte Dienophile wie Ethen unter milden Bedingungen zum entsprechenden 7-Boranorbornen-Derivat **26** führen.^[47]

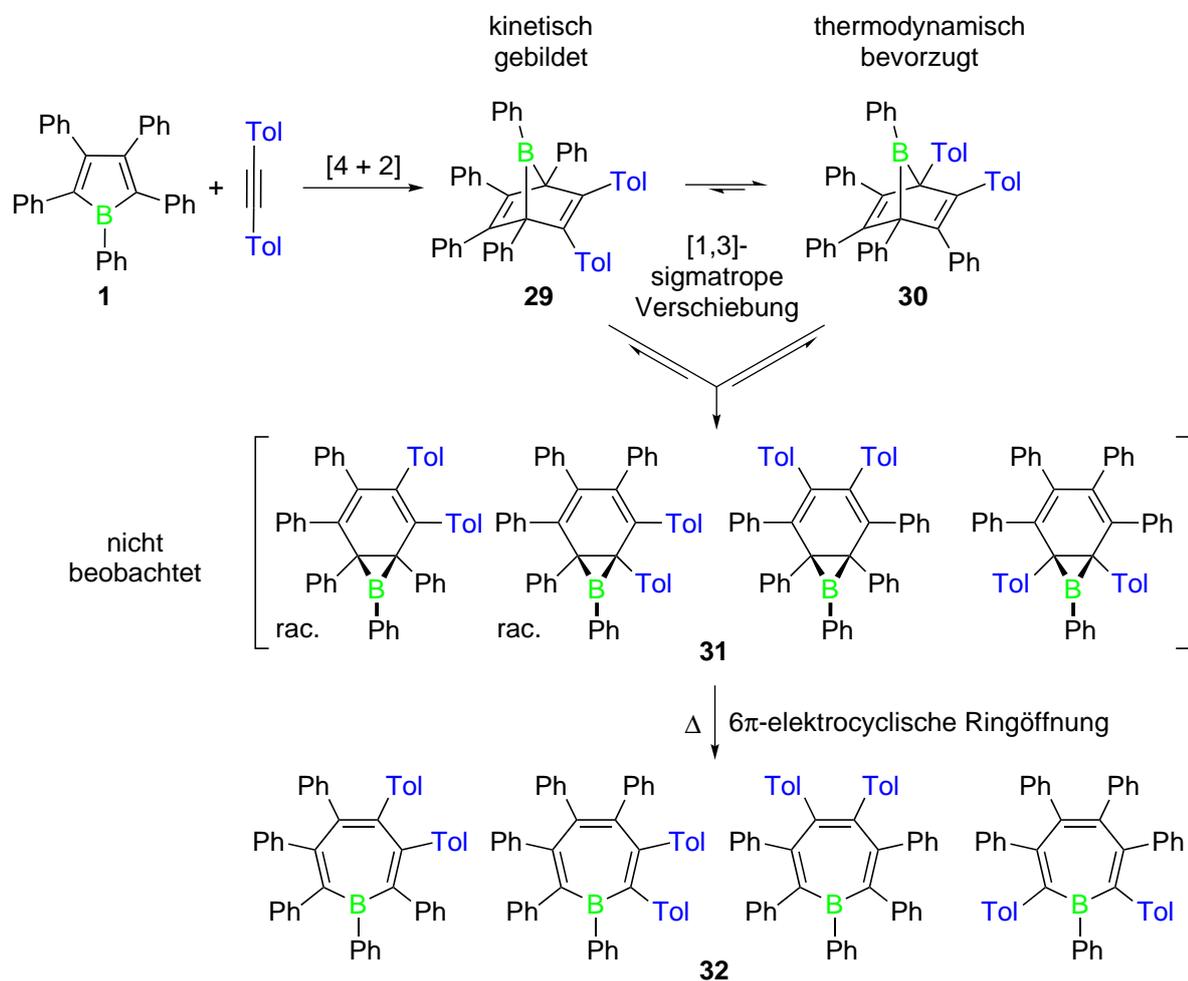
Weitere Beispiele für Diels-Alder-Reaktionen des Borols **1** wurden von JOHN EISCH *et al.* durch Umsetzung mit Diarylalkinen untersucht. Im einfachsten Fall wurde **1** mit Diphenylacetylen zur Reaktion gebracht, was bereits bei Raumtemperatur zum symmetrisch substituierten Bicyclus **27** führt.^[42] Die π -Konjugation im Molekül wird bei **27** durch die verbrückende Boryleinheit unterbrochen, wodurch ein gespanntes Ringsystem gebildet wird. Besonders ungewöhnlich ist die Resonanz von **27** im ^{11}B -NMR-Spektrum, die bei $\delta = -5$ ppm^[92] gefunden wird, was für eine Boranspezies eine deutliche Verschiebung zu geringerer Frequenz bedeutet (vgl. 9-Phenyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan: $\delta = 80$ ppm).^[93] Diese extreme Abschirmung des Boratoms wird der Wechselwirkung des p_z -Orbitals des Boratoms mit den π -Orbitalen der räumlich benachbarten C=C-Doppelbindungen zugeordnet (Schema 13, rechts).^[92, 94-95] Die Ringspannung von **27** kann in einem Folgeschritt durch Erhitzen abgebaut werden, wodurch das Borepin-System **28** entsteht.^[96] Auch bei dieser Reaktionssequenz wird in der Summe die Anzahl der π -Elektronen im konjugierten Ringsystem von vier im Borol (**1**) auf sechs im Borepin (**28**) erweitert und damit der Antiaromat in einen Aromaten überführt.



Schema 13. [4 + 2]-Cycloaddition von **1** mit Diphenylacetylen sowie Ringerweiterung zum symmetrisch substituierten Borepin **28**. Rechts: Orbitalwechselwirkungen zwischen dem p_z -Orbital am Bor und den benachbarten C=C-Doppelbindungen.

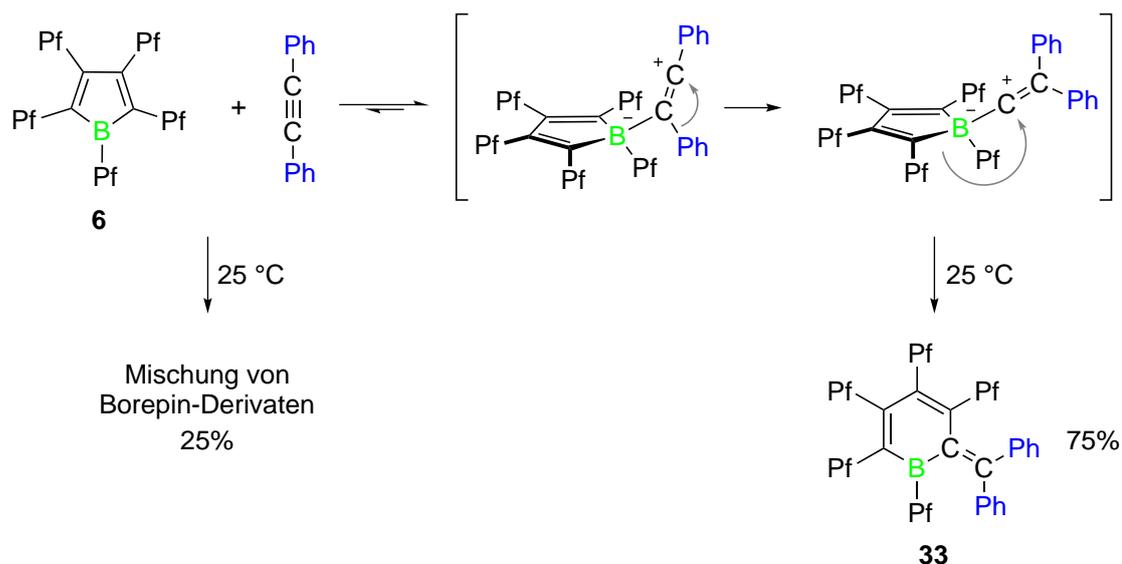
Genauere Untersuchungen dieses Reaktionstyps deuten darauf hin, dass eine Reihe von pericyclischen Reaktionen bei der Bildung des Borepin-Derivats **28** beteiligt ist. Hierzu wurde **1** mit *Bis*(4-tolyl)acetylen umgesetzt, so dass im ersten Reaktionsschritt ein unsymmetrisch substituierter Bicyclus **29** entsteht. In Übereinstimmung mit einer konzertiert ablaufenden disrotatorischen [4 + 2]-Cycloaddition wird zunächst das Isomer **29** mit Tolygruppen in 2- und 3-Position gebildet. Thermodynamisch stabiler ist allerdings das Isomer **30**, das durch reversible [1,3]-sigmatrope Umlagerungen der Bor-Brücke mit **29** im Gleichgewicht steht.^[94] Dies wird auch durch neuere Arbeiten zur Reaktion des perfluorierten Borols **6** mit 3-Hexin bestätigt.^[97] Für die thermische Isomerisierung zum Borepin-Derivat werden weiter intermediär beteiligte suprafacial verlaufende [1,3]-sigmatrope Verschiebungsreaktionen zu vier möglichen Konstitut-

ionsisomeren des 7-Borabicyclo[4.1.0]heptadiens **31** angenommen, die allerdings nicht nachgewiesen werden konnten. Die anschließende 6π -elektrocyclische Ringöffnung liefert schließlich eine Mischung der Borepine **32**.^[94, 97]



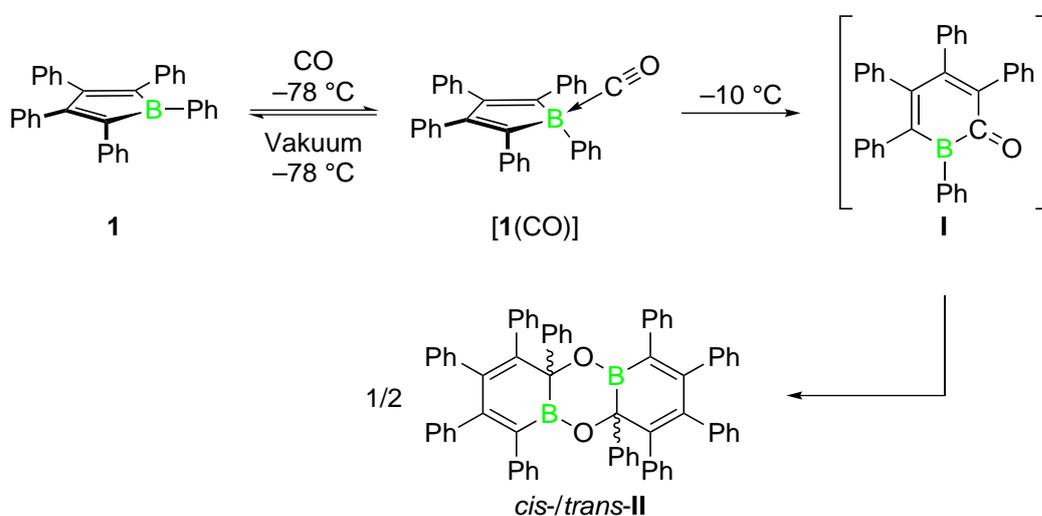
Schema 14. Beteiligte pericyclische Reaktionen bei der Umsetzung von **1** mit Bis(4-tolyl)acetylen zu unsymmetrisch substituierten Borepin-Derivaten **32**.^[97]

Ein völlig anderer Reaktionsverlauf wird bei der Umsetzung des Borols **6** mit Diphenylacetylen beobachtet. Die Reaktion läuft unmittelbar bei Raumtemperatur ab, wodurch ein komplex zusammengesetztes Produktgemisch erhalten wird. Die verschiedenen erwarteten Borepin-Isomere machen dabei lediglich etwa 25% der Mischung aus. Als Hauptprodukt konnte das Boracyclohexadien **33** identifiziert werden (Schema 15). Zur Bildung von **33** wird aufgrund der hohen Lewis-Säurestärke von **6** einleitend ein elektrophiler Angriff des Borols an die $C\equiv C$ -Dreifachbindung des Alkyls postuliert. Nach [1,2]-Umlagerung der Phenylgruppe erfolgt die Ringerweiterung zu **33**. Der elektrophile Angriff ist vermutlich reversibel, weshalb dieser Reaktionspfad mit einer [4 + 2]-Cycloaddition und der damit verbundenen Reaktion zu verschiedenen Borepin-Derivaten konkurriert.^[97]



Schema 15. Ringerweiterung des Borols **6** durch elektrophilen Angriff am Alkin und anschließende Sequenz von [1,2]-Umlagerungen.

Eine weitere Ringerweiterungsreaktion wurde bei der Reaktion von **1** mit CO gefunden.^[68] Analog zu **6** wird bei tiefer Temperatur zunächst das Lewis-Addukt [**1**(CO)] gebildet. Wird die Temperatur allerdings erhöht, so findet keine Dissoziation des Komplexes sondern eine irreversible Reaktion von **1** mit CO statt.



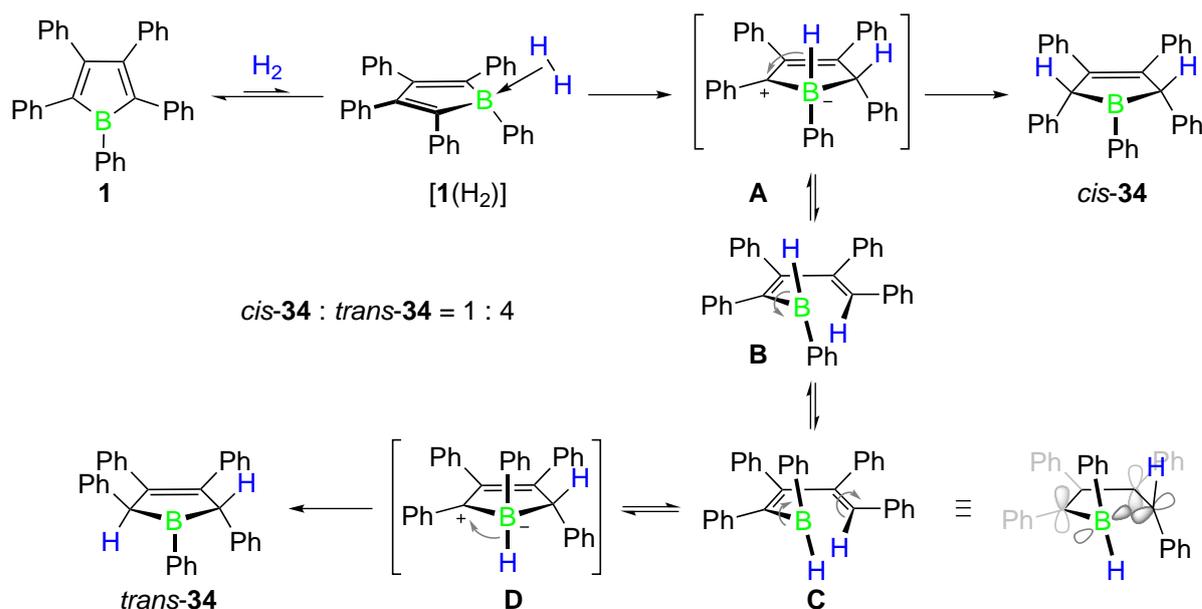
Schema 16. Reversible Bildung des Lewis-Addukts [**1**(CO)] bei tiefer Temperatur und Insertion von CO in die B-C-Bindung bei erhöhter Temperatur.

Die gefundenen Massenspektren und NMR-spektroskopischen Daten sprechen für eine Insertion von CO in die Ring-B-C-Bindung von **1**, gefolgt von einer Dimerisierung des postulierten Acylborans **I** (Schema 15) und anschließender Wanderung der Bor-ständigen Phenylgruppen an den benachbarten Kohlenstoff, was schließlich zu einem Isomerengemisch von *cis*- und *trans*-**II** führt.

2.4. Bindungsaktivierung

Ein weiterer Reaktionstyp der Borole ist die Aktivierung von molekularem Wasserstoff unter Addition des H₂-Moleküls am Butadiengerüst.^[98-100] Dieses außergewöhnliche Reaktionsverhalten ist vielfach für Übergangsmetallkomplexe beschrieben, umfasst aber wesentlich weniger Beispiele metallfreier Systeme. Aktuelle Forschungsarbeiten haben einige Vertreter von Hauptgruppenverbindungen hervorgebracht, die sich aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften ähnlich verhalten wie Übergangsmetalle. Dadurch läuft beispielsweise die Reaktion von cyclischen Alkyl(amino)carbenen (cAAC) oder frustrierten Lewis-Paaren (FLP) mit H₂ bereits unter milden Bedingungen ab.^[101-103]

Auf diese Art führt die Umsetzung der Borole **1** und **6** mit H₂ irreversibel zur Bildung einer Mischung der *cis*- und *trans*-Isomere der farblosen 2,5-Dihydroborole **34** und **35**.^[98-99] Folglich wird auch hier die π -Konjugation im Borolring unterbrochen. Die Reaktion kann bei Raumtemperatur sowohl in Lösung und im Fall von **6** auch im Festkörper durchgeführt werden. Aufgrund der stärkeren Lewis-Acidität verläuft die Umsetzung von **6** (20 s) mit H₂ in Lösung im Vergleich zu **1** (2 h) bedeutend schneller. Die Bildung beider Diastereomere von **34** bzw. **35** setzt einen komplexen Reaktionsmechanismus voraus, der sowohl die formale *syn*-Addition zum *cis*-Isomer als auch die *anti*-Addition zum *trans*-Isomer erklärt. Ein plausibler Mechanismus wurde durch experimentelle Arbeiten und quantenchemische Rechnungen von WARREN PIERS *et al.* erarbeitet (Schema 17).^[98] Demnach wird im ersten Schritt durch Wechselwirkung des LUMO am Borol mit dem bindenden σ -Orbital (HOMO) von H₂ das schwach gebundene Lewis-Addukt [**1**(H₂)] gebildet. Die H–H-Bindung wird dadurch geschwächt und kann heterolytisch gespalten werden. Dabei agiert das π -System des Borols als interne Lewis-Base, wodurch H₂ zunächst in einer *syn*-Addition an die B–C-Bindung des Borols addiert. Das gebildete zwitterionische Intermediat **A** erfährt eine Stabilisierung der positiven Ladung, die sich gleichzeitig in Benzyl- bzw. Allylstellung befindet. Aus **A** kann durch eine [1,2]-sigmatrope Hydridwanderung vom Borzentrum zum benachbarten Kohlenstoff *cis*-**34** gebildet werden. Zur Bildung des thermodynamisch stabileren *trans*-Isomers muss eine B–C-Bindungsspaltung erfolgen. Diese kann ausgehend von **A** durch eine 4 π -elektrocyclische Ringöffnung vollzogen werden, wobei das 1-Bora-2,4-pentadien **B** gebildet wird. Durch Drehung um die B–C-Bindung steht dieses im Austausch mit dem Rotamer **C**. Der konrotatorische 4 π -elektrocyclische Ringschluss von **C**, gefolgt von einer [1,2]-Hydridverschiebung im Intermediat **D**, liefert schließlich *trans*-**34**.^[98]



Schema 17. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der H_2 -Aktivierung am Borol **1** zum Isomerengemisch von *cis*-**34** und *trans*-**34**. Unten rechts: konrotatorischer 4π -elektrocyclischer Ringschluss von **C**.

Die genannten Beispiele geben einen Einblick in die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten der Borole, die sich aus deren einzigartiger elektronischer Struktur ergeben. Zudem zeigt sich ein Einfluss der Substituenten am zentralen C_4B -Ring auf die elektronischen Eigenschaften und damit auf die Reaktivität des Systems, die für neuartige Reaktionstypen genutzt werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen zunächst durch Veränderung des Bor-ständigen Substituenten neue Borol-Derivate synthetisiert werden. Diese dienen zur Ausweitung der Untersuchungen bereits bekannter Reaktionspfade und dabei auftretender reaktiver Zwischenstufen sowie als Ausgangsbasis zur Erforschung weiterer, bislang unbekannter Reaktionstypen. Ein Fokus liegt in der Erschließung von Syntheserouten zu neuen Organoborverbindungen bzw. Bor-haltigen konjugierten Systemen, die aufgrund der antiaromatischen Destabilisierung der Borole begünstigt sind. Von besonderem Interesse sind dabei die Charakterisierung der Reaktionsprodukte mit spektroskopischen und elektrochemischen Methoden sowie die Analyse derer Festkörperstrukturen.

II. Diskussion der Ergebnisse

1. Synthese und Charakterisierung neuer Borolverbindungen

1.1. Halogenborole

Borole mit einer *exo*-cyclischen Bor-Halogen-Bindung sind nützliche Synthesebausteine für neuartige Borol-Derivate, da das Halogenid mit relativ einfachen Mitteln substituiert werden kann (vgl. I.1.1).^[49, 53-54, 59, 104] Die Auswahl solcher Verbindungen beschränkt sich bislang allerdings auf wenige Vertreter,^[49, 54, 104] weshalb eine Erweiterung des Spektrums an Halogenborolen als sinnvoll erachtet wird. Die starken Elektronegativitätsunterschiede^[105] der Halogene sowie die in der homologen Reihe F > Cl > Br > I abnehmende Fähigkeit, π -Wechselwirkungen mit dem unbesetzten p_z -Orbital am Bor einzugehen,^[106-110] lassen zudem einen hohen Einfluss auf die Reaktivität und Eigenschaften der homologen Halogenborole erwarten.

Strukturelle Charakterisierung von 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol

Da zu Beginn dieser Arbeit keine strukturelle Charakterisierung Halogen-substituierter Borole vorlag, wurde zunächst die Aufklärung der Festkörperstruktur des bekannten Borols 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol (**8**) durch Röntgenbeugung an geeigneten Einkristallen angestrebt. Die Synthese von **8** erfolgte gemäß der literaturbekannten Vorschrift.^[54] Einkristalle wurden aus einer konzentrierten Lösung in CH_2Cl_2 bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Neben **8** liegen in der Elementarzelle zwei Moleküle des Lösungsmittels CH_2Cl_2 vor. Die vier Phenylgruppen weisen die typische propellerartige Anordnung auf und es handelt sich um ein isoliertes Borolsystem. Anders als bei einigen Pentaarylborolen^[51-52] findet man keine auffällig kurzen B–C-Kontakte zwischen benachbarten Molekülen. Der zentrale C_4B -Ring ist annähernd planar und das Borzentrum ist mit einer Winkelsumme von $\Sigma_{\text{q}} = 360.0^\circ$ trigonal-planar koordiniert (Abbildung 7). Die Bindungslängen im zentralen Fünfring belegen eine alternierende Struktur mit B–C-Einfach- (B1–C1: 156.4(2) pm, B1–C4: 156.6(2) pm) sowie C–C-Einfach- (C2–C3: 152.0(2) pm) und C=C-Doppelbindungen (C1–C2: 136.2(2) pm, C3–C4: 135.5(2) pm) im Butadiengerüst. Die gefundenen Werte liegen allesamt im Bereich der durch DFT-Rechnungen vorhergesagten Geometrie von Borolen im Singulett-Grundzustand.^[51-52] Der B1–Cl1-Abstand (174.3(2) pm) ist vergleichbar mit denen in anderen elektronenarmen Chlor(diaryl)boranen wie ClBPf₂ (174.6(5) pm)^[111] oder ClB(C₆H₃F₂)₂ (175.5(2) pm).^[112]

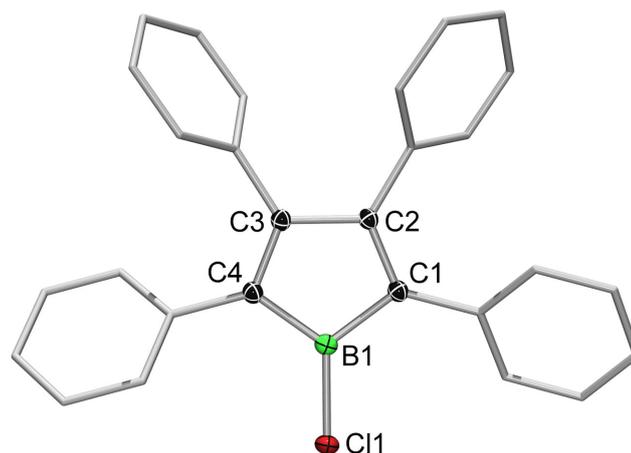
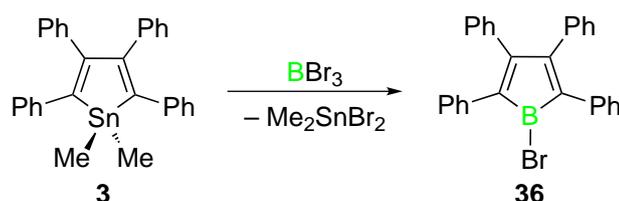


Abbildung 7. Molekülstruktur von **8** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle ($2 \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$) und Ellipsoide der Phenylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 156.4(2), B1–C4 156.6(2), B1–Cl1 174.3(2), C1–C2 136.2(2), C2–C3 152.0(2), C3–C4 135.5(2); C1–B1–C4 107.7(1), B1–C1–C2 104.4(1), C1–C2–C3 111.6(1), C2–C3–C4 112.0(1), C3–C4–B1 104.4(1), C1–B1–Cl1 126.3(1), C4–B1–Cl1 125.9(1).

Darstellung von 1-Brom-2,3,4,5-tetraphenylborol

Die Synthese von 1-Brom-2,3,4,5-tetraphenylborol (**36**) gelang in Anlehnung an die Synthese von **8** durch eine Zinn-Bor-Austauschreaktion.^[54] Hierfür wurde 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol (**3**) bei 0 °C mit 2.5 Äquivalenten BBr_3 in Hexan umgesetzt. Durch die Wahl des unpolaren Lösungsmittels wird gewährleistet, dass **36** direkt als dunkelvioletter Feststoff anfällt, der lediglich mit Dibromdimethylstannan verunreinigt ist. Nach Entfernen des Stannans durch Sublimation bei konstant niedriger Temperatur erhält man **36** als analysenreinen, dunkelvioletten Feststoff in Ausbeuten von 71%.



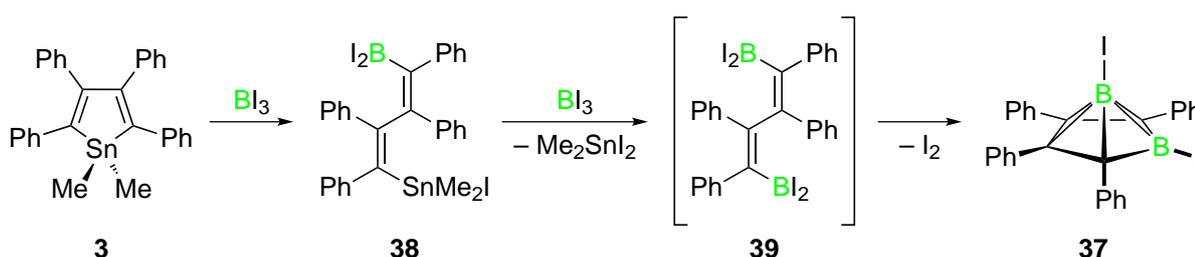
Schema 18. Synthese von 1-Brom-2,3,4,5-tetraphenylborol (**36**).

Mittels Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie wurde **36** zweifelsfrei identifiziert. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt eine breite Resonanz bei $\delta = 70.0$ ppm, die verglichen mit **8** ($\delta = 66.4$ ppm)^[54] zu etwas höheren Frequenzen verschoben ist. Dies liegt im erwarteten Bereich beim Übergang vom Chlorboran zum entsprechenden Brom-substituierten Derivat.^[113] Ähnlich wie **8** ist **36** extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich und bei Raumtemperatur erfolgt Zersetzung innerhalb weniger Stunden. Unter einer Argonatmosphäre kann **36** bei -30 °C problemlos über einen Zeitraum von einigen Monaten

aufbewahrt werden. In Lösung ist **36** allerdings auch unter Inertgasbedingungen nicht beständig, weshalb keine verlässlichen UV/Vis-Spektren sowie geeignete Einkristalle zur Röntgenbeugung erhalten werden konnten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer konzentrierten Lösung von **36** in CDCl_3 zeigt die entsprechenden Aryl-Resonanzen im typischen Bereich zwischen $\delta = 6.78$ und 7.23 ppm mit dem korrekten Integrationsverhältnis. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -spektroskopische Untersuchung deutet neben dem Signalsatz von **34** bereits auf geringfügige Verunreinigungen hin, die sich aufgrund der Zersetzung von **36** während der Aufnahme des Spektrums bilden. Die geringe thermische Stabilität von **36** steht im Kontrast zum perfluorierten 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(pentafluorphenyl)borol (**7**), das erst bei 120 °C in guten Ausbeuten dargestellt werden kann.^[49]

Versuche zur Synthese von 1-Iod-2,3,4,5-tetraphenylborol

Alle Versuche zur Synthese eines entsprechenden Iod-substituierten Borols durch Zinn-Bor-Austausch blieben ohne Erfolg. Allerdings konnten einige Erkenntnisse über die ablaufenden Reaktionen erhalten werden. Hierzu wurde **3** zunächst in Hexan bei -78 °C mit BI_3 umgesetzt. Ein merklicher Reaktionsfortschritt tritt erst oberhalb von -50 °C ein, was sich in einer Farbänderung der Reaktionsmischung von blassgelb nach violett äußert. Nach etwa drei Stunden bei -35 °C wurde der violette Feststoff abfiltriert und gewaschen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts belegt, dass es sich dabei hauptsächlich um ein Gemisch des nicht umgesetzten Edukts **3** sowie geringen Mengen von Diioddimethylstannan handelt. Die violette Farbe deutet auf Verunreinigungen mit elementarem Iod hin. Im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum treten zwei Resonanzen geringer Intensität bei $\delta = -19.0$ und -50.3 ppm auf, die keinem Produkt zweifelsfrei zugeordnet werden können.



Schema 19. Mögliche Reaktionsfolge der Reaktion von **3** mit BI_3 zum 2,3,4,5-Tetracarba-*nido*-hexaboran(6) **37**.

Führt man die Reaktion bei Raumtemperatur in CDCl_3 mit einem leichten Überschuss an BI_3 durch, so kommt es zu einer sofortigen Violettfärbung der Reaktionsmischung. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt einen vollständigen Umsatz von **3** unter Bildung von Diioddimethylstannan. Das $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum deutet allerdings nicht auf die Bildung eines Borols hin. Anstelle dessen kann 1,6-Diiod-2,3,4,5-tetraphenyl-2,3,4,5-tetracarba-*nido*-hexaboran(6) **37** ($\delta = 7.8$ und -50.3 ppm) als Reak-

tionsprodukt identifiziert werden.^[114] Eine weitere Resonanz bei $\delta = 49.2$ ppm deutet auf eine zusätzliche Diiodboryl-Spezies hin.^[113] In Schema 19 ist eine mögliche Reaktionsfolge dieser Umsetzung gezeigt. Demnach ist eine Ringöffnung des Stannols **3** durch BI_3 vorstellbar, die zum Butadiensystem **38** führt. Die ^{11}B -Resonanz bei $\delta = 49.2$ ppm ist mit einer derartigen Struktur vereinbar.^[113] Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Diiodboryl- sowie der Ioddimethylstannyl-Gruppe wird vermutlich eine *s-trans*-Konfiguration des Dienfragments angenommen. Der Ringschluss zum Borol wird dadurch möglicherweise verhindert. Anstelle dessen kann **38** mit einem weiteren Molekül BI_3 unter Abspaltung von Dioddimethylstannan zum Bis(diiodboryl)-Butadienderivat **39** reagieren. Unter Eliminierung von elementarem Iod entsteht schließlich **37** als thermodynamisch bevorzugtes Produkt.

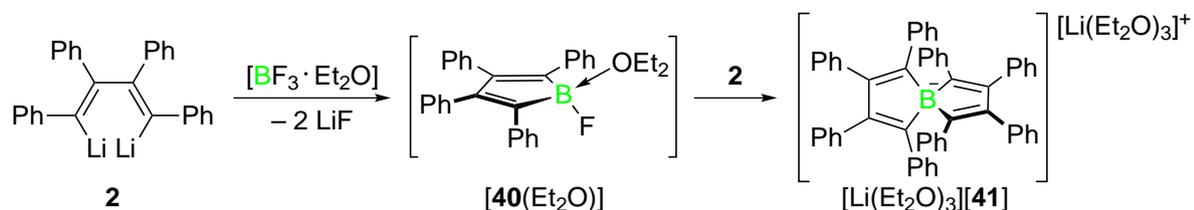
Darstellung eines spirocyclischen Tetraorganoborats

Auch der Darstellungsversuch von 1-Fluor-2,3,4,5-tetraphenylborol (**40**) durch Zinn-Bor-Austausch zwischen **3** und BF_3 führte nicht zum gewünschten Produkt. Halogen-austauschreaktionen der Borole **8** und **36** mit verschiedenen Fluorierungsmitteln (ZnF_2 , SbF_3 , BF_3) scheiterten einerseits an der geringen Reaktivität der Fluorierungsreagenzien bei tiefer Temperatur sowie der geringen Beständigkeit von **8** und **36** in Lösung bei erhöhter Temperatur.

Als Alternative wurde eine Salzeliminierungsreaktion ausgehend von $[\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})]$ mit 1,4-Dilithio-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-butadien **2** durchgeführt, um zunächst das Lewis-Addukt $[\mathbf{40}(\text{Et}_2\text{O})]$ darzustellen. Die Reaktion von **2** mit einem hohen Überschuss an $[\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})]$ (37 Äquivalente) bei -78 °C in Et_2O ergab ein komplexes Produktgemisch, das nicht aufgetrennt werden konnte. Bei der Verwendung eines geringen Überschusses an $[\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})]$ (1.4 Äquivalente) und Variation des Lösungsmittels zu Benzol konnte ein definiertes Produkt erhalten werden. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der isolierten gelben Verbindung zeigt bei $\delta = -1.4$ ppm eine Resonanz im Bereich von sp^3 -hybridisiertem Bor in tetraedrischer Umgebung. Im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann allerdings keine Resonanz detektiert werden, weshalb die Bildung des Lewis-Addukts $[\mathbf{40}(\text{Et}_2\text{O})]$ ausgeschlossen werden kann. Die Untersuchung mittels ^7Li -NMR-Spektroskopie ($\delta = -1.8$ ppm) deutet an, dass es sich um ein Boratsalz mit einem Lithium-Kation handelt. Außerdem wurden im ^1H -NMR-Spektrum neben den Aryl-Resonanzen zwei breite Singulets bei $\delta = 0.85$ und 2.99 ppm gefunden, deren Integration auf drei Ethermoleküle hindeutet. Die Resonanzen sind im Vergleich zu freiem Et_2O ($\delta = 1.11$ und 3.26 ppm)^[115] leicht verschoben, was mit einer Koordination an das Lithium-Kation vereinbar ist.

Durch Umkristallisation aus THF/ Et_2O konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenbeugung erhalten werden. Die erhaltene Festkörperstruktur zeigt, dass es sich um das cyclische Tetraorganoborat $[\text{Li}(\text{THF})_4][\mathbf{41}]$ handelt, bei dem das zentrale Boratom in

Spiroposition zwischen zwei 1,2,3,4-Tetraphenyl-buta-1,3-dien-Fragmenten sitzt. Das Strukturmotiv des Anions in $[\text{Li}(\text{THF})_4][\mathbf{41}]$ leitet sich vom isoelektronischen Spiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen ab.^[116-118] Über analoge perphenylierte Neutralverbindungen der Gruppe 14 mit Si,^[119] Ge, Sn^[120] und Pb^[121] in der Spiroposition wurde bereits in früheren Arbeiten berichtet.



Schema 20. Synthese von $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\mathbf{41}]$ durch Salzeliminierung.

Das erhaltene Produkt $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\mathbf{41}]$ entsteht folglich durch die Reaktion von $[\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})]$ mit zwei Äquivalenten von **2**, wobei das Borol Lewis-Addukt $[\mathbf{40}(\text{Et}_2\text{O})]$ vermutlich als reaktive Zwischenstufe gebildet wird, die wesentlich schneller mit **2** reagiert als $[\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})]$ (Schema 20). Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\mathbf{41}]$ schließlich in Ausbeuten von 58% erhalten.

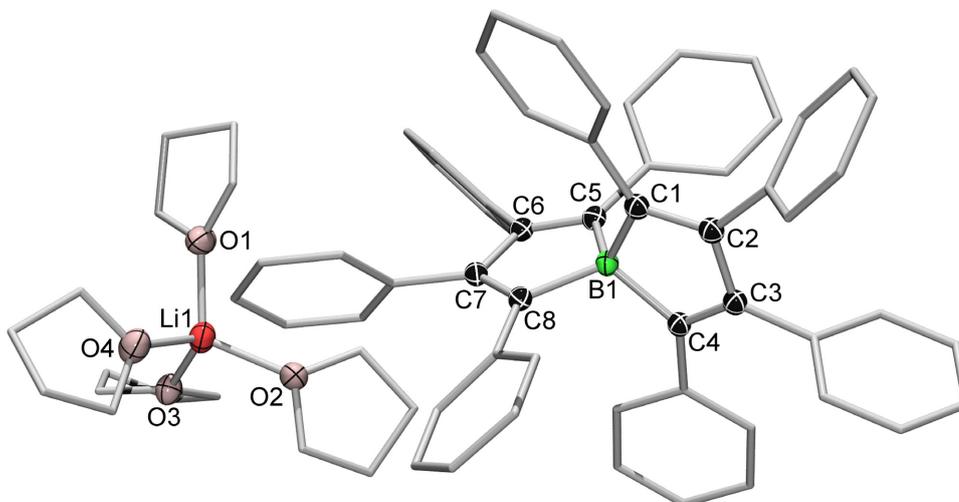


Abbildung 8. Molekülstruktur von $[\text{Li}(\text{THF})_4][\mathbf{41}]$ im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, das zusätzliche Lösungsmittelmolekül (THF) sowie Ellipsoide peripherer Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 162.7(2), B1–C4 163.7(2), B1–C5 163.5(2), B1–C8 162.3(2), C1–C2 136.8(2), C2–C3 148.1(2); C3–C4 136.5(2), C5–C6 136.5(2), C6–C7 148.0(2), C7–C8 136.3(2); C1–B1–C4 100.1(2), C1–B1–C5 112.2(2), C1–B1–C8 115.3(2), C4–B1–C5 114.3(2), C4–B1–C8 116.6(2), C5–B1–C8 99.1(2), B1–C1–C2 107.9(2), C1–C2–C3 112.0(2), C2–C3–C4 111.8(2) C3–C4–B1 108.0(2).

Die Analyse der Festkörperstruktur zeigt ein separiertes Ionenpaar, wobei das Lithiumkation von vier THF-Molekülen koordiniert wird. Durch die sperrigen Phenylringe am konjugierten System ist das geladene Borzentrum sterisch gut abgeschirmt, wodurch die

Bildung eines Kontaktionenpaars verhindert wird. Das Boratom weist eine idealisierte D_{2d} -Symmetrie auf. Die über das Boratom verknüpften Fünfringe sind annähernd planar und stehen fast senkrecht aufeinander [$89.7(1)^\circ$]. Die B–C-Bindungslängen [162.3(2) bis 163.7(2) pm] sowie die C–C-Einfach- [148.0(2) bis 148.1(2) pm] und C=C-Doppelbindungen [136.3(2) bis 136.8(2) pm] des Spirocyclus sind vergleichbar mit denen in Lewis-Addukten von Borolen mit verschiedenen Lewis-Basen.^[54, 56-57, 66, 74] Demnach spiegelt die Bindungssituation die von *E,E*-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-dien [C–C: 148.3(2) pm; C=C: 135.5(2) pm],^[122] wider. Im UV/Vis-Spektrum wird ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 356 \text{ nm}$ ($34490 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) gefunden (Kapitel II.1.3, Abbildung 13).

1.2. Arylborole

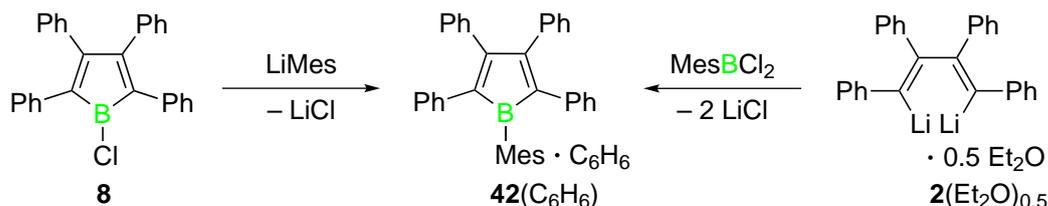
Pentaarylborole sind generell luft- und feuchtigkeitsempfindlich und weisen selbst unter Inertgasbedingungen ein ausgeprägtes Reaktionsverhalten mit den verschiedensten Reaktionspartnern auf (Kapitel I.2). Häufig spielt dabei die Wechselwirkung des Substrats mit dem Bor-zentrierten LUMO eine entscheidende Rolle. Aus diesem Grund wurde die Synthese von Borolen mit sterisch anspruchsvollen Aryl-Substituenten wie Mesityl-, Duryl- oder Triisopropylphenylgruppen am Boratom angestrebt, um die Reaktivität herabzusetzen. Zudem könnten reaktive Zwischenstufen durch die sterische Abschirmung stabilisiert werden und damit neue Erkenntnisse zu den ablaufenden Reaktionen gewonnen werden. Nicht zuletzt ist eine sterische Abschirmung des Borzentrums bereits auf dieser Stufe für die Synthese von Folgeprodukten von Interesse, die als Bor-haltige Funktionsmaterialien Anwendung finden könnten.

Darstellung von 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol

Das erwünschte 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol (**42**) kann nicht durch eine sonst übliche Zinn-Bor-Austauschreaktion von **3** mit Dichlor- bzw. Dibrom(mesityl)boran dargestellt werden. Dies ist vermutlich auf die erhöhte sterische Abschirmung des Borzentrums durch die Mesitylgruppe zurückzuführen.^[123]

Zur Darstellung von **42** erweist sich jedoch **8** als wichtiger Synthesebaustein. Die Funktionalisierung des Borzentrums von **8** über nucleophile Substitution des Chloridliganden mit Mesityllithium liefert das gewünschte Produkt in Ausbeuten von 41% (Schema 21). Neben der Substitution am bereits vorhandenen Borolgrundkörper, kann **42** effizienter durch eine Salzeliminierungsreaktion von Dichlor(mesityl)boran mit *E,E*-1,4-Dilithio-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-dien (**2**) aufgebaut werden. Durch Verwendung dieser Methode kann die Ausbeute auf 66% erhöht werden. Die Isolierung von **42** erfolgt jeweils durch Kristallisation aus einer stark konzentrierten Lösung in Benzol, wodurch dunkelgrüne, analysenreine Kristalle des Cokristallisats **42**(C₆H₆) erhalten

werden. Auch unter Vakuum bleibt das Solvens im Kristall gebunden. Aufgrund des chemisch inerten Charakters von Benzol ergibt sich dadurch kein Nachteil für weitere Umsetzungen. Die relativ hohen Ausbeuteverluste sind bedingt durch die im Vergleich zu **1** stark erhöhte Löslichkeit von **42**, das sich selbst in unpolaren, aliphatischen Solvenzien wie Hexan und Pentan mäßig löst. Die bei **1** beobachtete Bildung eines Lewis-Addukts mit schwachen Donoren wie Et₂O oder THF^[41] unterbleibt, was bereits auf eine gewisse sterische Abschirmung des Borzentrums von **42** hindeutet. Dennoch zersetzt sich **42** an Luft innerhalb kurzer Zeit.



Schema 21. Mögliche Syntheserouten zur Darstellung des Borols **42**.

Im ¹¹B-NMR-Spektrum wird eine breite Resonanz bei $\delta = 79.4$ ppm detektiert, die im Vergleich zu **1** deutlich entschirmt ist. Außerdem ist die dunkelgrüne Farbe von **42** eher unerwartet für die gewöhnlich blauen Pentaarylborole (**1**: $\lambda_{\text{max}} = 560$ nm).^[52] Das UV/Vis-Spektrum von **42** (vgl. Kapitel II.2.2.4, Abbildung 28) zeigt eine Absorption bei $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 578$ nm ($870 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), eine weniger gut aufgelöste Absorption bei ca. $\lambda = 425$ nm sowie ein zweites Maximum bei $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 365$ nm ($8180 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die grüne Farbe resultiert folglich aus einer Farbmischung von Blau und Gelb. Gemäß der einleitend dargelegten Systematik (Kapitel I.1.2) kann die bathochrome Verschiebung der energetisch niedrigsten elektronischen Absorption (HOMO-LUMO-Übergang) mit einer Absenkung des LUMO erklärt werden. Diese ergibt sich durch eine stärkere Verdrehung der Mesityl-Gruppe bezogen auf den C₄B-Ring aufgrund der Methylgruppen in *ortho*-Position der Aryleinheit. Daraus resultiert ein schwächerer π -Überlapp der beiden Systeme über das Boratom.

Durch Röntgenbeugung an geeigneten Einkristallen konnte die Struktur von **42** im Festkörper untersucht werden (Abbildung 9). Wie erwartet ist der Torsionswinkel zwischen der Mesitylgruppe und der C₄B-Ringebene mit $68.7(1)^\circ$, verglichen zu **1** ($32.7(1)^\circ$),^[52] signifikant aufgeweitet. Zudem ist die *exo*-cyclische B1–C5-Bindung ($156.0(2)$ pm) bezogen auf **1** ($151.6(2)$ pm) und andere Pentaarylborole^[51] leicht verlängert. Die Bindungslängen und -winkel im zentralen Fünfring sind vergleichbar mit bekannten Pentaarylborolen^[50-51, 53] sowie denen von **8** (Kapitel II.1.1). Auch bei **42** sind im Festkörper alle B–C-Abstände zwischen benachbarten Molekülen unauffällig, was als weiteres Indiz für eine effektive sterische Abschirmung des Borzentrums angesehen werden kann.

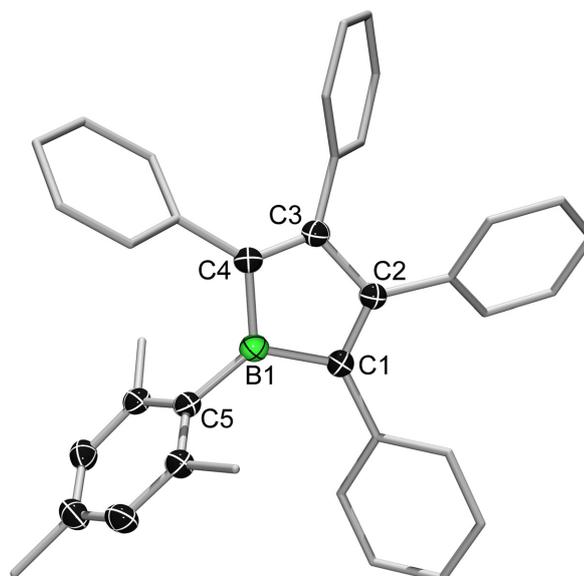


Abbildung 9. Molekülstruktur von **42** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Ellipsoide der Phenyl- sowie der Methylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 158.6(2), B1–C4 157.5(2), B1–C5 156.0(2), C1–C2 135.6(2), C2–C3 153.7(2), C3–C4 135.1(2); C1–B1–C4 105.2(1), C1–B1–C5 127.7(1), C4–B1–C5 126.8(1), B1–C1–C2 106.0(1), C1–C2–C3 110.7(1), C2–C3–C4 111.3(1), C3–C4–B1 105.9(1).

Darstellung von 1-Duryl- und 1-(2,4,6-Triisopropylphenyl)-2,3,4,5-tetraphenylborol

Zur Variation des sperrigen Bor-ständigen Substituenten wurde **8** mit (2,3,5,6-Tetramethylphenyl)lithium (DurLi) sowie 2,4,6-Triisopropyllithium (TippLi) umgesetzt. Auf diesem Weg wurden 1-Duryl-2,3,4,5-tetraphenylborol (**43**) und 1-(2,4,6-Triisopropylphenyl)-2,3,4,5-tetraphenylborol (**44**) in Ausbeuten von 67% bzw. 36% als dunkelgrüne, analysenreine, kristalline Feststoffe erhalten. Die Resonanzen im ^{11}B -NMR-Spektrum liegen bei $\delta = 77.7$ ppm (**43**) bzw. $\delta = 79.9$ ppm (**44**) und werden damit bei ähnlich hohen Frequenzen detektiert. Während **43** eine vergleichbare Stabilität wie **42** aufweist, wurde entgegen der Erwartung bei **44** durch wiederholte ^1H -NMR-spektroskopische Messung bei Raumtemperatur eine langsame Zersetzung in Lösung (CDCl_3 und C_6D_6) beobachtet, weshalb keine verlässlichen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- sowie UV/Vis-Spektren der Verbindung erhalten werden konnten. Das UV/Vis-Spektrum von **43** ($\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 570$ nm ($680 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ca. $\lambda = 430$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 358$ nm ($5490 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)) zeigt entsprechende Absorptionseigenschaften wie **42**. Ähnlich zu **42** fällt **43** als Cokristallat mit Benzol an, von dem allerdings keine brauchbaren Einkristalle zur Röntgenbeugung erhalten werden konnten. Die Festkörperstruktur von **44** konnte durch Röntgenbeugung an geeigneten Einkristallen untersucht werden (Abbildung 10).

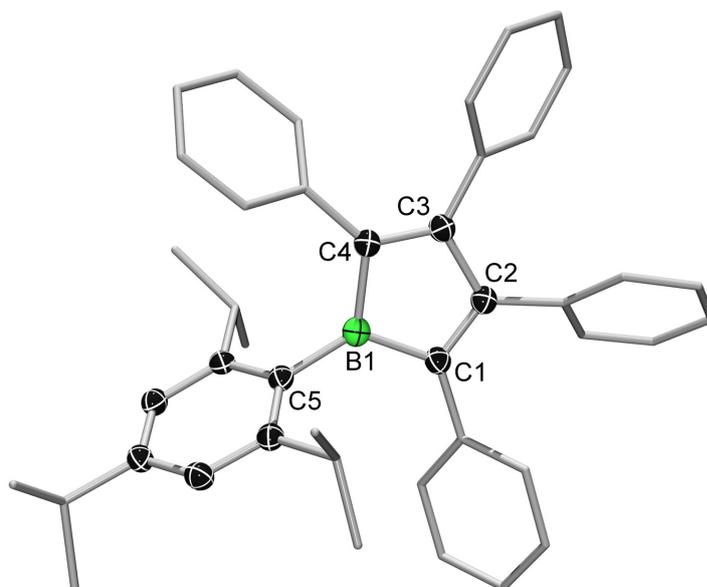


Abbildung 10. Molekülstruktur von **44** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Ellipsoide der Phenyl- sowie der Isopropylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 157.1(2), B1–C4 158.9(2), B1–C5 156.2(2), C1–C2 135.4(2), C2–C3 153.0(2), C3–C4 136.2(2); C1–B1–C4 104.5(2), C1–B1–C5 128.1(2), C4–B1–C5 127.5(2), B1–C1–C2 106.9(2), C1–C2–C3 111.4(2), C2–C3–C4 110.4(2), C3–C4–B1 106.7(2).

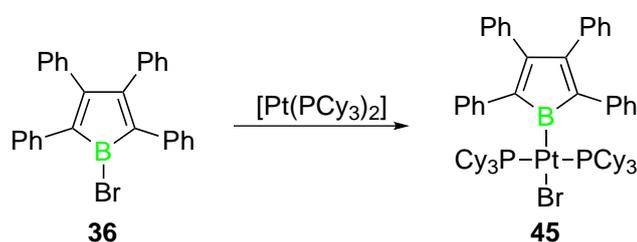
Im Festkörper sind die Isopropyl-Gruppen in *ortho*-Position des Aromaten so angeordnet, dass die Methyl-Substituenten einen möglichst großen Abstand zum Borolring einnehmen. Der Winkel zwischen der C₄B-Ringebene und der Triisopropyl-Gruppe (64.3(1)°) wird dadurch verglichen zu **42** nicht aufgeweitet, sondern ist sogar etwas spitzer. Auch die B1–C5-Bindung (156.2(2) pm) wird durch den erhöhten sterischen Anspruch des Arylrestes nicht signifikant verändert. Alle weiteren Bindungslängen und -winkel im Borolgerüst spiegeln die Situation von **42** wider.

1.3. Platin-substituierte Borole

Bereits in früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass die B–Cl-Bindung von **8** neben Substitutionsreaktionen auch eine oxidative Addition an das Pt(0)-Zentrum des Komplexes [Pt(PCy₃)₂] eingeht (Kapitel I.1.1).^[59] Auf diesem Weg kann ein Übergangsmetall in η^1 -Koordination an das Borzentrum angebunden werden. Zur Stabilisierung des Borolfragments im erhaltenen *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(BC₄Ph₄)(Cl)] (**11**) tragen nennenswerte π -Rückbindungsanteile vom Platin-Zentrum in das unbesetzte p_z-Orbital am Bor bei.^[59]

Darstellung von *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(BC₄Ph₄)(Br)]

Eine entsprechende Reaktion wurde deshalb auch mit **36** durchgeführt. Die oxidative Addition der B–Br-Bindung von **36** an das Platin-Zentrum von [Pt(PCy₃)₂] läuft wie bei **8** bereitwillig bei Raumtemperatur ab. Dies zeigt sich augenscheinlich in einer raschen Farbänderung von Dunkelviolett nach Dunkelrot bei Zugabe von [Pt(PCy₃)₂] zu einer Lösung von **36**. Die Resonanz im ¹¹B-NMR-Spektrum des isolierten Komplexes **45** wird als breites Signal bei $\delta = 93.4$ ppm detektiert, was im erwarteten Bereich eines Borols in η^1 -Koordination am Platin(II)-Fragment liegt (**11**: $\delta = 91.6$ ppm).^[59] Die gefundene Resonanz im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei $\delta = 34.6$ ppm ($^1J_{\text{Pt-P}} = 2942$ Hz) ist in Übereinstimmung mit einem planaren *trans*-Pt(II)-Borylkomplex.^[124]



Schema 22. Synthese des Platin-substituierten Borols **45** durch oxidative Addition.

Die anhand der spektroskopischen Daten erwartete Geometrie wurde durch Aufklärung der Festkörperstruktur von **45** bestätigt. Die aus einer Lösung in Hexan erhaltenen Einkristalle enthalten 1.5 Moleküle des Lösungsmittels pro Formeleinheit. Die strukturellen Parameter sind im Vergleich zu **11**^[59] unauffällig und zeigen die dort beobachtete Aufweitung der B–C-Bindungen (B1–C1: 162.4(4) pm, B1–C4: 162.0(4) pm) verglichen mit den zuvor gezeigten sowie literaturbekannten Pentaarylborolen.^[51] Gleichzeitig bleibt die ausgeprägte Bindungslängenalternanz im Butadien-Rückgrat des Borol-Fragments erhalten. Das Platin-Zentrum befindet sich in annähernd quadratisch-planarer Koordination und weist Platin-Ligand-Abstände bzw. Ligand-Platin-Ligand-Winkel auf, die im Bereich für entsprechende *trans*-Pt(II)-Borylkomplexe liegen.^[124]

Auch die Absorptionseigenschaften fügen sich gut in das von **11** erhaltene Bild ein. Das UV/Vis-Spektrum von **45** zeigt ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 487$ nm ($1410 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und weicht damit kaum von **11** ($\lambda_{\text{max}} = 485$ nm) ab, weshalb von einer vergleichbaren elektronischen Struktur der beiden Derivate ausgegangen werden kann.

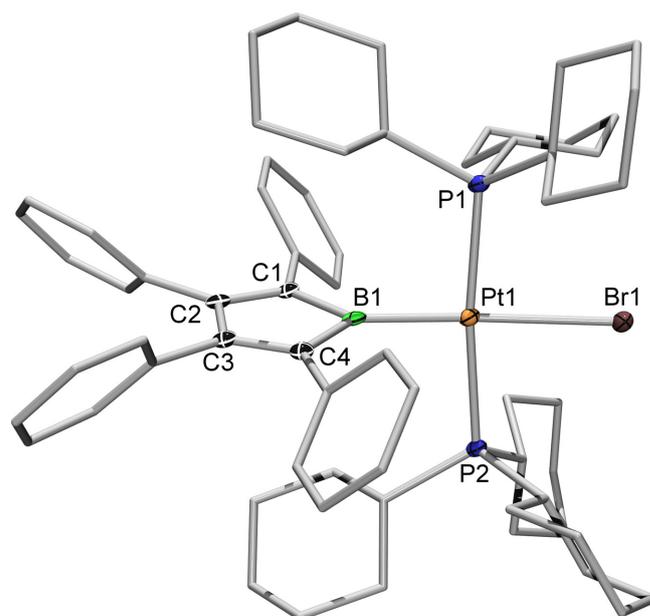


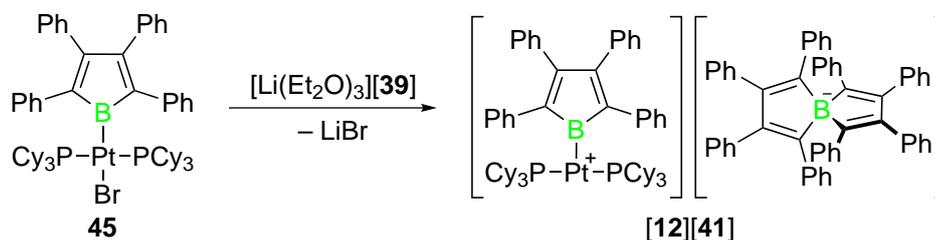
Abbildung 11. Molekülstruktur von **45** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle ($1.5 \times$ Hexan) sowie Ellipsoide der Phenyl- und Cyclohexylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 162.4(4), B1–C4 162.0(4), B1–Pt1 199.6(3), C1–C2 136.1(4), C2–C3 152.5(4), C3–C4 135.0(4), Pt1–Br1 264.0(1), Pt1–P1 235.1(1), Pt1–P2 235.6(1); C1–B1–C4 101.3(2), C1–B1–Pt1 132.5(2), C4–B1–Pt1 126.2(2), B1–C1–C2 107.8(2), C1–C2–C3 111.1(2), C2–C3–C4 111.5(2), C3–C4–B1 108.2(2), B1–Pt1–Br1 174.7(1), P1–Pt1–P2 172.2(1).

Halogenidabstraktion von *trans*-[(*Cy*₃P)₂Pt(*BC*₄Ph₄)(Br)]

Die eingangs gezeigte Chlorid-Abspaltung von **11** wurde durch Verwendung des schwach-koordinierenden Anions [*BAR*^F₄][−] bewerkstelligt und führte zum Salz [**12**][*BAR*^F₄] des kationischen Pt(II)-Komplexes (Kapitel I.1.1).^[59] An dieser Stelle ist weniger die Fragestellung nach einer analogen Bromid-Abstraktion am Komplex **45** von Interesse. Solche Reaktionen sind ebenfalls bestens durch Beispiele belegt.^[125-127] Vielmehr galt es zu überprüfen, ob sich das synthetisierte Borat-Salz [Li(Et₂O)₃][**41**] (Kapitel II.1.1), mit seinem sterisch abgeschirmten anionischen Zentrum, in ähnlicher Weise wie Na[*BAR*^F₄] für eine derartige Halogenid-Abstraktion eignet.

Zu diesem Zweck wurde [Li(Et₂O)₃][**41**] bei Raumtemperatur mit **45** in Benzol umgesetzt, in dem beide Reaktionspartner eine gute Löslichkeit aufweisen. Das Produkt [**12**][**41**] fiel dabei zusammen mit LiBr als rotbrauner Feststoff aus. Nach Filtration und Extraktion wurde das Rohprodukt umkristallisiert, wodurch [**12**][**41**] in Ausbeuten von 88% als rotbrauner Feststoff erhalten wurde. Die erhaltenen ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopischen Daten ($\delta = 53.5$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2848$ Hz) sprechen für die Bildung des kationischen T-förmigen 14-Elektronen-Komplexes.^[59, 125-126] Im ¹¹B-NMR-Spektrum wird die stark verbreiterte Resonanz der Boroleinheit bei $\delta = 63.9$ ppm detektiert. Das Signal

des Anions liegt bei $\delta = -1.7$ ppm und damit beinahe unverändert zu $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\mathbf{41}]$ ($\delta = -1.4$ ppm).



Schema 23. Synthese des kationischen T-förmigen 14-Elektronen-Komplexes $[\mathbf{12}][\mathbf{41}]$ unter Verwendung von $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\mathbf{41}]$ als Halogenid-Abstraktionsreagenz.

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum (Abbildung 13) von $[\mathbf{12}][\mathbf{41}]$ zeigt die energetisch niedrigste elektronische Anregung des Borol-Chromophors bei $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 521$ nm ($830 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) gefolgt von der Absorption des Anions bei $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 358$ nm ($27620 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die Absorption des Borol-Fragments ist verglichen zu $[\mathbf{12}][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$ ($\lambda_{\text{max}} = 524$ nm) beinahe unverändert. Folglich hat die Substitution des Anions keinen signifikanten Effekt auf die Absorptionseigenschaften des Kations. Dies kann in diesem Fall als Indiz für ähnliche Koordinationseigenschaften von $[\mathbf{41}]^+$ und $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^+$ gewertet werden. Auch die Absorption des Anions zeigt kaum Varianz zur Vorstufe $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\mathbf{41}]$ ($\lambda_{\text{max}} = 356$ nm).

Durch langsame Diffusion von Hexan in eine Lösung von $[\mathbf{12}][\mathbf{41}]$ in CH_2Cl_2 wurden Einkristalle zur Röntgenbeugung erhalten. In Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten in Lösung zeigt die Festkörperstruktur ein separiertes Ionenpaar. Im kationischen Fragment weist sowohl das C_4B -Ringsystem als auch das Platin-Zentrum eine annähernd planare Koordination auf. Die Bindungslängen und -winkel entsprechen näherungsweise denen, die bei $[\mathbf{12}][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$ gefunden wurden.^[59] Das Anion zeigt eine leichte Verzerrung des zentralen Spirocyclus verglichen zur Struktur von $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\mathbf{41}]$. Die beiden über das Borzentrum verknüpften Ringebenen stehen dabei nicht senkrecht zueinander, sondern weisen einen Winkel von lediglich $82.7(2)^\circ$ auf. Dies führt zu entsprechenden C–B–C-Winkeln, die im Bereich zwischen $108.4(3)^\circ$ und $123.5(3)^\circ$ liegen, verglichen zu den recht ausgeglichenen Werten von $112.2(2)^\circ$ bis $116.6(2)^\circ$ bei $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\mathbf{41}]$. Die Bindungslängen zeigen im Vergleich allerdings keine ungewöhnliche Abweichung. Unter Berücksichtigung der spektroskopischen Daten ist dies vermutlich auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen.

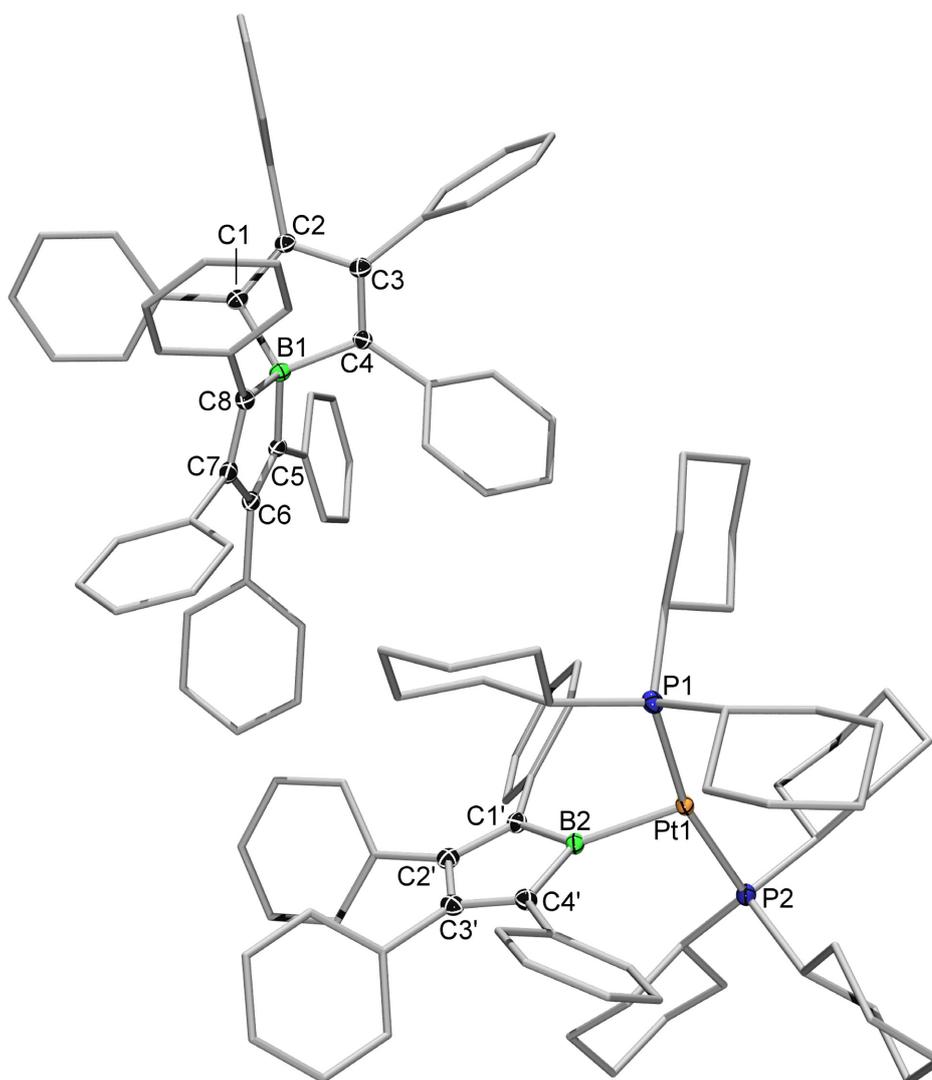


Abbildung 12. Molekülstruktur von **[12][41]** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle ($2 \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$) sowie Ellipsoide der Phenyl- und Cyclohexylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: *Anion*: B1–C1 162.8(5), B1–C4 162.1(5), B1–C5 162.9(5), B1–C8 162.8(5), C1–C2 136.5(4), C2–C3 147.4(4), C3–C4 135.5(4), C5–C6 136.9(5), C6–C7 147.8(4), C7–C8 135.5(4); C1–B1–C4 99.4(3), C1–B1–C5 123.5(3), C1–B1–C8 108.4(3), C4–B1–C5 112.1(3), C4–B1–C8 114.5(3), C5–B1–C8 99.6(3), B1–C1–C2 107.9(3), C1–C2–C3 112.0(3), C2–C3–C4 111.2(3), C3–C4–B1 109.1(3); *Kation*: B2–C1' 158.4(4), B2–C4' 157.8(5), B2–Pt1 195.3(3), C1'–C2' 135.2(4), C2'–C3' 151.8(4), C3'–C4' 135.3(4), Pt1–P1 232.8(1), Pt1–P2 233.0(1); C1'–B2–C4' 106.0(3), C1'–B2–Pt1 126.8(2), C4'–B2–Pt1 127.2(2), B2–C1'–C2' 105.1(3), C1'–C2'–C3' 111.8(3), C2'–C3'–C4' 111.9(3), C3'–C4'–B2 105.2(3), P1–Pt1–P2 166.4(1).

Der Vergleich der Festkörperstrukturen von **45** und **[12][41]** zeigt, dass die Bromid-Abstraktion vom Platin mit einer Verkürzung der B–Pt- und beider B–C-Bindungen einhergeht. Nach Entfernen des *trans*-ständigen Liganden bleibt ein koordinativ ungesättigtes Metallzentrum zurück, weshalb die B→Pt- σ -Bindung stärker wird. Gleichzeitig steht dem kationischen Pt-Zentrum weniger Elektronendichte zur Verfügung, wodurch die Pt→B- π -Rückbindung geschwächt wird. Folglich gleichen sich die B–C-Bindungen (B1–C1': 158.4(4) pm, B1–C4': 157.8(5) pm) dem gewohnten Maß an, was im

Einklang mit der beobachteten bathochromen Verschiebung der Absorption im elektronischen Anregungsspektrum steht (Abbildung 13).

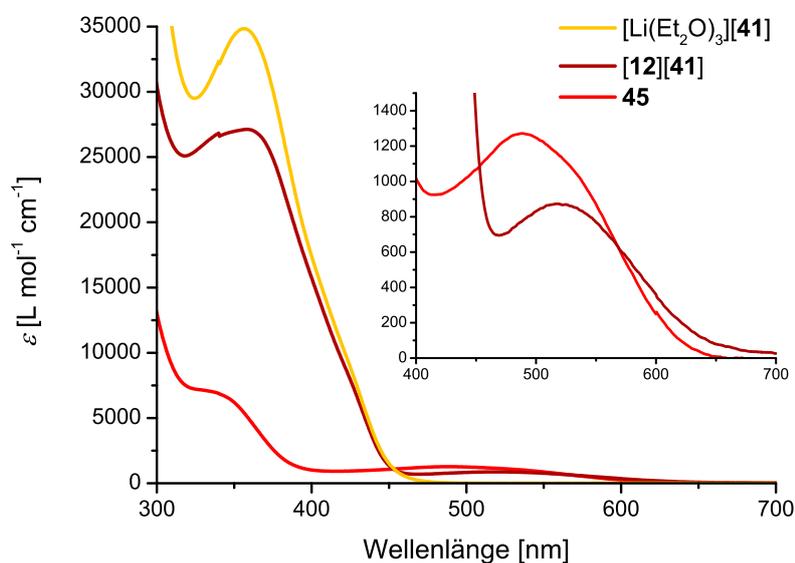


Abbildung 13. UV/Vis-Absorptionsspektren von $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\mathbf{41}]$ (Et_2O , $4.2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), $[\mathbf{12}][\mathbf{41}]$ (CH_2Cl_2 , $5.3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), und $\mathbf{45}$ (CH_2Cl_2 , $6.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). In der Einblendung ist der Bereich zwischen 400 und 700 nm vergrößert dargestellt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich das Borat-Salz $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\mathbf{41}]$ im untersuchten Fall als effektives Halogenid-Abstraktions-Reagenz erwiesen hat, wodurch das gewünschte Produkt $[\mathbf{12}][\mathbf{41}]$ in hohen Ausbeuten isoliert werden konnte. Die spektroskopischen und strukturellen Parallelen zwischen $[\mathbf{12}][\mathbf{41}]$ und $[\mathbf{12}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ geben einen ersten Einblick auf ein mögliches Anwendungsgebiet. Die relativ einfache Darstellung, die gute Löslichkeit, vor allem in halogenfreien Lösungsmitteln, sowie die Eigenschaft, Einkristalle von guter Qualität zu bilden, sind prinzipiell vorteilhaft.

2. Reaktivitätsstudien von Borolen und Borolderivaten

2.1. Borole als Lewis-Säuren

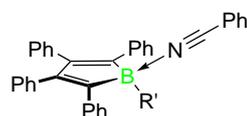
2.1.1. Lewis-Säure-Stärke in Abhängigkeit des Bor-ständigen Substituenten

Die Eigenschaft der elektronenarmen Borole, als starke Lewis-Säuren zu reagieren, ist bereits seit den Anfängen der Borol-Chemie bekannt (Kapitel I.2.1).^[42] Genauere Studien zur Quantifizierung des Lewis-sauren Charakters, insbesondere in Abhängigkeit vom Substituenten am Borzentrum, liegen bislang nicht vor. Die von RONALD CHILDS *et al.* entwickelte Methode,^[128] basierend auf NMR-spektroskopischer Untersuchung des Lewis-Addukts von Crotonaldehyd mit der zu untersuchenden Lewis-Säure, ist für diese Zwecke ungünstig, da eine α,β -ungesättigte Carbonylverbindung wie Crotonaldehyd mit dem Borol alternativ unter [4 + 2]-Cycloaddition reagieren kann (Kapitel I.2.3). Ein erster Vorstoß in diese Richtung wurde durch Infrarot-spektroskopische (IR) Untersuchung von Benzonitril (PhCN) nach Koordination an **1** unternommen.^[41] In Analogie zur Stärkung der Bindung von Kohlenmonoxid bei Lewis-Adduktbildung mit **6** (Kapitel I.2.1), wurde die Erhöhung der C \equiv N-Streckschwingung von PhCN um $\Delta\tilde{\nu} = 70 \text{ cm}^{-1}$ als Maß für die herausragende Lewis-Säure-Stärke von **1** herangezogen,^[41] die z. B. die von Alanen wie AlMe₃ ($\Delta\tilde{\nu} = 46 \text{ cm}^{-1}$)^[129] oder AlCl₃ ($\Delta\tilde{\nu} = 59 \text{ cm}^{-1}$)^[130] übertrifft. Gemessen an BCl₃ ($\Delta\tilde{\nu} = 92 \text{ cm}^{-1}$)^[131] oder BPf₃ (**21**; $\Delta\tilde{\nu} = 94 \text{ cm}^{-1}$)^[129] fällt der Effekt jedoch deutlich schwächer aus. Dieser Zusammenhang zwischen der C \equiv N-Streckschwingungsfrequenz und der Lewis-Säure-Stärke von Alan- oder Boran-Derivaten wurde in vorangegangenen Arbeiten hergestellt.^[129-130, 132] Je mehr sich bei Komplexierung die Stärke der C \equiv N-Bindung im Vergleich zum freien Nitril erhöht,^[133] umso größer die Stärke der Lewis-Säure.^[129] Auf diese Weise kann prinzipiell eine qualitative Einteilung verschiedener Lewis-Säuren erfolgen.

Um zu prüfen, ob sich diese einfache Methode zur Abstufung der Lewis-Säure-Stärke verschiedener Borole eignet, wurde dieses Verfahren aufgegriffen. Die Lewis-Addukte [**1**(PhCN)], [**8**(PhCN)], [**36**(PhCN)] und [**42**(PhCN)] wurden durch Umsetzung der entsprechenden Borole mit einem Überschuss (1.3 bis 2.1 Äquivalente) Benzonitril bei Raumtemperatur dargestellt. Nach Fällung mit Pentan oder Hexan wurden jeweils gelbe bis orangefarbene Feststoffe erhalten, die für IR-spektroskopische Untersuchungen geeignet waren. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte soweit nicht anders vermerkt im Festkörper und die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Zunächst musste eine Unstimmigkeit im Originalbericht^[41] überprüft werden, nachdem festgestellt wurde, dass für das freie Benzotrifil eine vom Literaturwert abweichende Angabe für die C≡N-Streckschwingung gemacht wurde (berichtet:^[41] $\tilde{\nu} = 2300 \text{ cm}^{-1}$; Literatur:^[129] 2230 cm^{-1} (KBr)). Auch die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen IR-Spektren zeigen eine Abweichung der Messwerte für freies PhCN (berichtet:^[41] $\tilde{\nu} = 2300 \text{ cm}^{-1}$; gemessen: 2228 cm^{-1}) und für **[1(PhCN)]** (berichtet:^[41] $\tilde{\nu} = 2370 \text{ cm}^{-1}$; gemessen: 2296 cm^{-1}). Die Differenz (berichtet:^[41] $\Delta\tilde{\nu} = 70 \text{ cm}^{-1}$; gemessen: $\Delta\tilde{\nu} = 68 \text{ cm}^{-1}$) konnte mit geringer Abweichung allerdings reproduziert werden, weshalb von einem Fehler bei der Angabe der einzelnen Messwerte im Originalbericht ausgegangen werden muss. Die dort gemachten Aussagen behalten demnach ihre Gültigkeit.

Tabelle 3. IR-spektroskopische Analyse der C≡N-Streckschwingung von Benzotrifil in Lewis-Addukten verschiedener Borole.



Verbindung	R'	$\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$ [cm^{-1}]	$\Delta\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$ [cm^{-1}]	Bemerkung
PhCN	-	2228	-	Messung im Film
[10(PhCN)]	$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	-	-	kein Lewis-Addukt isoliert
[42(PhCN)]	Mes	2291	63	dissoziiert in Lsg.
[8(PhCN)]	Cl	2291	63	stabil in Lsg.
[36(PhCN)]	Br	2285	57	stabil in Lsg.
[1(PhCN)]	Ph	2296	68	stabil in Lsg.

Als stärkste Lewis-Säure dieser Reihe wäre demnach **1** mit $\Delta\tilde{\nu} = 68 \text{ cm}^{-1}$ für **[1(PhCN)]** einzustufen. Im Fall von **10** trat hingegen auch bei Verwendung eines größeren Überschusses (3 Äquivalente) an PhCN keine Entfärbung der roten Lösung ein, so dass kein Lewis-Addukt isoliert werden konnte. Erwartungsgemäß wird die Lewis-Säure-Stärke durch die π -Wechselwirkung des Aminosubstituenten mit dem Borzentrum verringert. Folglich wird bei Raumtemperatur keine stabile dative Bindung mit Benzotrifil gebildet. Aufgrund des hohen Raumbedarfs der Stickstoff-gebundenen Trimethylsilylsubstituenten könnten auch sterische Effekte relevant sein. **10** wird demnach in der untersuchten Reihe als schwächste Lewis-Säure eingestuft.

Der durch Fällung aus unpolarer Lösung erhaltene gelbe Feststoff von **[42(PhCN)]** bildete beim Auflösen in CD_2Cl_2 eine dunkelgrüne Lösung, was auf eine partielle Dissoziation des Lewis-Addukts in Lösung schließen lässt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung bei Raumtemperatur zeigt, dass das Gleichgewicht fast vollständig auf der Seite der dissoziierten Moleküle liegt. So sind die Resonanzen im ^1H -

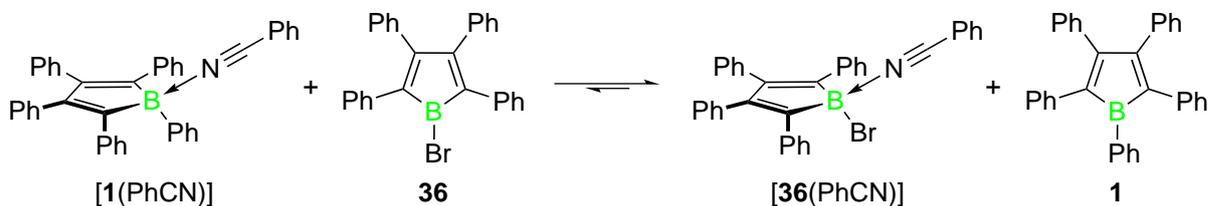
und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur unwesentlich gegenüber den freien Reaktionspartnern verschoben. Die ^{11}B -chemische Verschiebung liegt bei $\delta = 71.9$ ppm, was einer leichten Abschirmung gegenüber dem freien Borol (**42**: $\delta = 79.4$ ppm) entspricht. Auch hier ist die sterische Abschirmung des Borzentrums möglicherweise für eine relativ schwache dative Wechselwirkung verantwortlich, weshalb sich das System in Lösung ähnlich wie ein frustriertes Lewis-Paar (FLP) verhält.^[103] Die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung im Festkörper von [**42**(PhCN)] liegt 63 cm^{-1} höher als die der Referenz Benzotrinitril. Der identische Wert wurde auch für das Lewis-Addukt [**8**(PhCN)] gefunden. Allerdings ist [**8**(PhCN)] im Vergleich zu [**42**(PhCN)] in Lösung beständig, weshalb auch hier eine qualitative Rangabstufung erfolgen kann.

An dieser Stelle deutet sich bereits ein Schwachpunkt der Methode an. So genügt der erhaltene Messwert offensichtlich nicht, um konkrete Aussagen über die Stärke der dativen Bindung und damit die Lewis-Säure-Stärke zu machen. Ein anderes Problem ergibt sich bei der Untersuchung von [**36**(PhCN)]. Das IR-Spektrum zeigt eine um lediglich 57 cm^{-1} erhöhte $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung verglichen zum freien PhCN, was dem geringsten gemessenen Wert entspricht. Dennoch zeigt sich auch hier in Lösung keinerlei Dissoziation des Lewis-Paars. Abgesehen davon ist eine erhöhte Lewis-Säure-Stärke für das Brom-substituierte Derivat im Vergleich zum Borol **8** mit B-Cl-Bindung zu erwarten.^[108] Dieser gegenläufige Trend wurde auch bei IR-spektroskopischer Untersuchung der Lewis-Addukte von BF_3 , BCl_3 und BBr_3 mit Benzotrinitril oder Acetonitril gefunden. Dabei wurde gezeigt, dass die Lewis-Säure-Stärke in der Reihe von BF_3 über BCl_3 nach BBr_3 zwar erhöht, die Frequenz der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung hingegen verringert wird.^[107, 131, 134-135] **36** wird deshalb als stärkere Lewis-Säure als **8** eingeordnet.

Abschließend konnte in einem Transferexperiment eine Abstufung zwischen **1** und **36** erfolgen. Durch Zugabe von **36** in eine Lösung von [**1**(PhCN)] in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur erfolgt die Bildung von [**36**(PhCN)] als dominierendes Hauptprodukt. Dies leitet sich anhand des ^{11}B -NMR-Spektrums der Lösung ab, das lediglich ein Signal bei $\delta = -3.0$ ppm im Bereich von vierfach koordiniertem Bor zeigt (vgl. Tabelle 4). Auch im ^1H -NMR-Spektrum werden einige isoliert vorliegende Multipletts ($\delta = 7.57\text{--}7.65$ ppm und $7.83\text{--}7.87$ ppm) detektiert, die für [**36**(PhCN)] nicht aber für [**1**(PhCN)] charakteristisch sind. Eine Beurteilung der Quantität der Übertragungsreaktion ist allerdings aufgrund von Signalüberlagerungen der verschiedenen Komponenten in weiten Bereichen des Spektrums nicht möglich.

Zur Gegenüberstellung der Lewis-Säure-Stärke von **1** und **8** wurde ähnlich vorgegangen. Allerdings konnten weder durch die Übertragung von PhCN von **1** zu **8** und umgekehrt, noch durch direkte Konkurrenz der beiden Borole um ein Äquivalent PhCN stichhaltige NMR-spektroskopische Ergebnisse erhalten werden, die ein bevorzugt gebildetes

Produkt erkennen lassen. Deshalb ist anzunehmen, dass sich die Lewis-Säure-Stärke von **1** und **8** kaum unterscheidet. Dies ist insofern nicht verwunderlich, da beide isolierten Borole sehr ähnliche ^{11}B -NMR- und UV/Vis-Spektren aufweisen,^[52, 54] die als Indizien für verwandte elektronische Strukturen gedeutet werden können.



Schema 24. Übertragungsexperiment der Lewis-Base von **1** auf **36** unter Bildung von $[\mathbf{36}(\text{PhCN})]$ als Hauptprodukt.

Berücksichtigt man die experimentellen und IR-spektroskopischen Befunde, so ergibt sich folgende qualitative Reihenfolge der Lewis-Säure-Stärke in Abhängigkeit vom Bor-ständigen Substituent:



Die erhaltenen Daten zeigen deutlich, dass im gewählten IR-spektroskopischen Verfahren sterische und elektronische Faktoren des Bor-ständigen Substituenten nur unzureichend erfasst werden. Zur Überprüfung der aufgestellten Lewis-Aciditäts-Reihe wurden deshalb einige zusätzliche Experimente angestellt. Zunächst wurde in einer Variation der Lewis-Base der vergleichsweise schwache Donor PhCN durch 4-Methylpyridin (4-Pic) als stärkere Lewis-Base ersetzt.^[136] Die beiden Lewis-Addukte $[\mathbf{1}(4\text{-Pic})]$ ^[74] und $[\mathbf{8}(4\text{-Pic})]$ ^[54] sind bereits literaturbekannt und konnten durch die Vertreter $[\mathbf{36}(4\text{-Pic})]$ und $[\mathbf{42}(4\text{-Pic})]$ ergänzt werden. Erwartungsgemäß wurde lediglich im Fall von **10** durch NMR-spektroskopische Untersuchung bei Raumtemperatur keine vollständige Adduktbildung mit 4-Methylpyridin beobachtet. Die Isolierung eines stabilen Lewis-Addukts von **10** wurde schließlich durch Verwendung des N-heterocyclischen Carbens (NHC) *N,N'*-Dimethylimidazol-2-yliden (*IMe*) erreicht. Die elektronenreichen NHC-Liganden sind starke σ -Donoren, die selbst mit schwachen Elektronenpaarakzeptoren stabile Lewis-Addukte bilden können.^[137]

Durch die Wahl von Tetrahydrofuran (THF) als Lewis-Base, deren Donorstärke zwischen der von PhCN und 4-Pic liegt,^[136] konnten zusätzlich die Lewis-Addukte $[\mathbf{1}(\text{THF})]$, $[\mathbf{8}(\text{THF})]$ und $[\mathbf{36}(\text{THF})]$ dargestellt und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. In Übereinstimmung mit der gemachten Abstufung behalten **10** und **42** selbst in THF gelöst ihre charakteristische Farbe und zeigen im ^1H - sowie ^{11}B -NMR-Spektrum keinerlei Adduktbildung mit THF. Das Ausbleiben einer Koordination von THF an **42** kann im Vergleich zur schwächeren Lewis-Base PhCN mit einem erhöhten Raumbedarf

um das Donor-Sauerstoffatom des THF-Moleküls im Vergleich zum Stickstoffatom des Nitrils erklärt werden. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse anhand der ^{11}B -NMR-spektroskopischen Daten der isolierten Lewis-Addukte zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 4. ^{11}B -NMR-chemische Verschiebung δ [ppm] der isolierten Lewis-Addukte verschiedener Borole mit unterschiedlichen Lewis-Basen.

	36	1	8	42	10
R'	Br	Ph	Cl	Mes	N(SiMe ₃) ₂
PhCN	-3.0	-0.4	1.9	71.9 ^[a]	- ^[b]
THF	10.3	14.2	12.4	- ^[b]	- ^[b]
4-Pic	5.4	3.5 ^[74]	5.6 ^[54]	4.5	- ^[b]
IMe	- ^[c]	- ^[c]	- ^[c]	- ^[c]	-2.1

^[a] Dissoziationsgleichgewicht in Lösung bei RT; ^[b] kein Lewis-Addukt bei Raumtemperatur isolierbar; ^[c] nicht untersucht.

Die gezeigten Beispiele demonstrieren, dass eine absolute Bestimmung der Lewis-Säure-Stärke von Borolen sehr schwierig ist und bislang kein zuverlässiges Verfahren verfügbar ist. Das komplexe Zusammenspiel von elektronischen und sterischen Effekten lässt nur wenige Verallgemeinerungen zu.

2.1.2. Charakterisierung und Eigenschaften der Lewis-Addukte

Lewis-Addukte von 1-Chlor- und 1-Brom-2,3,4,5-tetraphenylborol mit THF

Eine besondere Aufmerksamkeit verdient die Isolierung und vollständige Charakterisierung der Lewis-Addukte [**8**(THF)] und [**36**(THF)], die unter Inertgasbedingungen problemlos bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann. Beide Verbindungen konnten nach Umkristallisation als blassgelbe Feststoffe erhalten werden. Die ^{11}B -NMR-Spektren zeigen jeweils eine Resonanz im erwarteten Bereich bei $\delta = 12.4$ ppm für [**8**(THF)] bzw. $\delta = 10.3$ ppm für [**36**(THF)]. Zudem konnten beide Vertreter durch Röntgenbeugung an geeigneten Einkristallen strukturell charakterisiert werden (Abbildung 14). Die Festkörperstruktur von [**36**(THF)] dient an dieser Stelle als weiterer Strukturnachweis für das Borol **36** (Kapitel II.1.1). Die im Festkörper gefundenen B–O-Bindungslängen von [**8**(THF)] (157.3(4) pm) und [**36**(THF)] (157.2(2) pm) sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch und vergleichbar mit dem bei [Ph₂BCl(THF)] (156.9(2) pm) gefundenen Wert.^[138] Während die B–Cl-Bindung von [**8**(THF)] (186.6(3) pm) im Vergleich zu [Ph₂BCl(THF)] (189.3(2) pm) leicht verkürzt ist, liegen wiederum sehr ähnliche B–C-Abstände zwischen [**8**(THF)] (160.0(4), 161.3(4) pm) und [Ph₂BCl(THF)] (159.9(2), 160.2(2) pm) vor. Die alternierenden C–C-Einfach- und C=C-Doppelbindungen im planaren Butadienrückgrat der beiden

Borolfragmente von **[8(THF)]** und **[36(THF)]** sind typisch für Lewis-Addukte von Borolen.^[54]

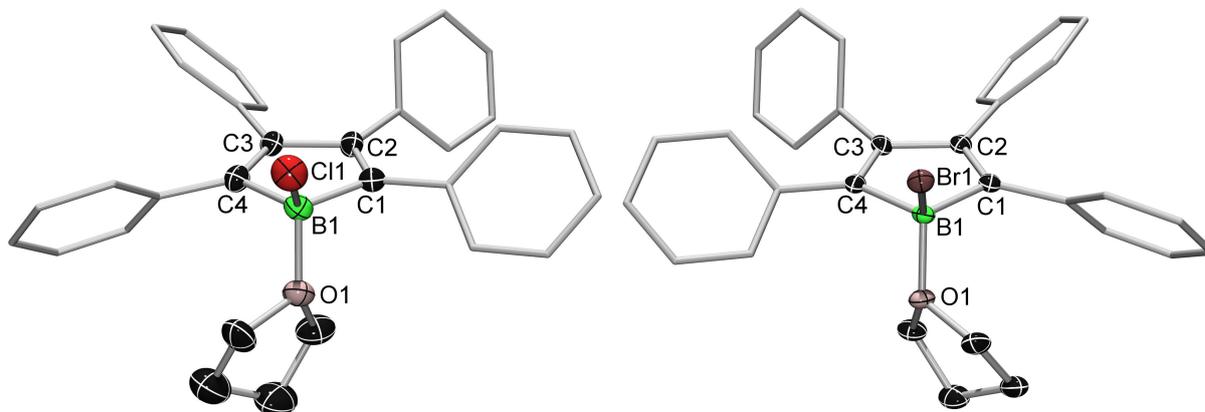
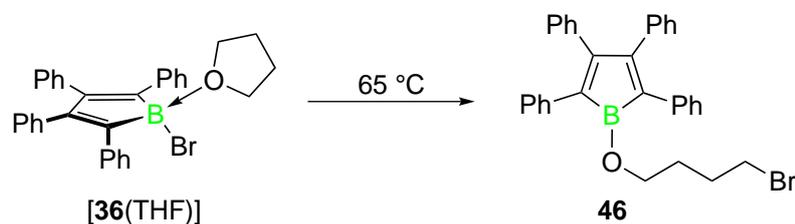


Abbildung 14. Molekülstrukturen von **[8(THF)]** (links) und **[36(THF)]** (rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Ellipsoide der Phenylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **[8(THF)]**: B1–C1 160.0(4), B1–C4 161.3(4), B1–Cl1 186.6(3), B1–O1 157.3(4), C1–C2 134.7(4), C2–C3 151.5(4), C3–C4 134.1(4); C1–B1–C4 102.3(2), B1–C1–C2 107.4(2), C1–C2–C3 111.6(2), C2–C3–C4 111.5(2), C3–C4–B1 107.3(2), C1–B1–Cl1 111.6(2), C4–B1–Cl1 115.1(2), C1–B1–O1 110.7(2), C4–B1–O1 112.5(2), Cl1–B1–O1 104.8(2).^[123] **[36(THF)]**: B1–C1 158.8(3), B1–C4 161.0(2), B1–Br1 204.7(2), B1–O1 157.2(2), C1–C2 136.2(2), C2–C3 151.2(2), C3–C4 135.5(2); C1–B1–C4 103.3(2), B1–C1–C2 107.1(2), C1–C2–C3 111.4(2), C2–C3–C4 111.6(2), C3–C4–B1 106.6(2), C1–B1–Br1 110.0(2), C4–B1–Br1 114.0(2), C1–B1–O1 111.3(2), C4–B1–O1 113.3(2), Br1–B1–O1 105.1(2).

Des Weiteren ist die Aufklärung der Festkörperstruktur von Lewis-Addukten zwischen Halogenboran-Derivaten und Ethern nur in Ausnahmefällen beschrieben. Die verfügbaren Daten beschränken sich auf wenige Beispiele von Fluor- und Chlorboranen,^[138-142] da die höheren homologen Halogenborane bereitwillig C–O-Bindungsspaltungsreaktionen mit Ethern eingehen. Untersuchungen entsprechender Bromsubstituierter Derivate sind nur durch NMR-spektroskopische Messungen bei tiefer Temperatur^[143-145] oder mittels Matrixisolationstechniken belegt.^[146] Darüber hinaus wird der stark Lewis-saure Charakter von Dialkylbromboranen in der organischen Synthese gezielt für Etherspaltungsreaktionen von cyclischen und offenkettigen Ethern unter milden Bedingungen eingesetzt, was die hohe Reaktivität der B–Br-Bindung sowie die ausgeprägte Oxophilie des Borzentrums unterstreicht.^[147-148] Dem gegenüber steht die herausragende Stabilität von **[8(THF)]** und **[36(THF)]**. Möglicherweise ist die Etherspaltung bei Halogenborolen dadurch gehemmt, dass die Lewis-Addukte nicht antiaromatisch sind. Durch ¹H-NMR-spektroskopische Experimente konnte gezeigt werden, dass sich **[8(THF)]** unter inerten Bedingungen weder im Festkörper noch gelöst in siedendem Dichlormethan unter Etherspaltung zersetzt. Auch **[36(THF)]** ist bei Raumtemperatur in Lösung für mindestens 15 h stabil. Erwärmt man eine Lösung von **[36(THF)]** in Benzol für sechs Tage auf 65 °C, so ändert sich die Farbe der Lösung von

Gelb nach Dunkelorange. Das gebildete Hauptprodukt zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum eine breite Resonanz bei $\delta = 46.0$ ppm, die vermutlich dem THF-Spaltungsprodukt **46** (Schema 25) zugeordnet werden kann.



Schema 25. Lewis-Säure-induzierte Ringöffnung des Ethers THF im Lewis Addukt **[36(THF)]**.

Somit bestätigt sich anhand der erhöhten Reaktivität von **36** mit THF die größere Lewis-Säure-Stärke im Vergleich zu **8**.

Lewis-Addukte von 1-Brom-2,3,4,5-tetraphenylborol mit weiteren Donoren

Neben der Koordination von THF an **36** wurden weitere Lewis-Basen verwendet, um die Palette von Donoren in Lewis-Addukten der Borole zu erweitern. Beispielhaft sollte anhand des Borols **36** geprüft werden, ob die unterschiedlichen Lewis-Basen einen merklichen Einfluss auf die Geometrie des Borzentrums und die des C_4B -Ring ausüben. Als Lewis-Basen wurden 3,5-Dimethylpyridin (3,5-Lut), Tricyclohexylphosphan (PCy_3), das NHC *N,N'*-Dimesitylimidazolidin-2-yliden (*SIMes*) und das cyclische Alkyl(amino)-carben *N*-(2,6-diisopropylphenyl)-2,2,4,4-tetramethylpyrrolidin-5-yliden (*cAAC*) eingesetzt.

Alle Lewis-Addukte wurden als analysenreine gelbe Feststoffe erhalten, die in Lösung ^{11}B -chemische Verschiebungen im typischen Bereich für Vierfachkoordination am Borzentrum ($\delta = 4.4$ bis -6.4 ppm) aufweisen. Die systematische strukturelle Charakterisierung erfolgte durch Röntgenbeugung an geeigneten Einkristallen.

Die von **[36(3,5-Lut)]** erhaltenen Einkristalle enthalten zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der Elementarzelle, die allerdings sehr ähnliche Bindungsparameter aufweisen. Aus diesem Grund sind nur die Daten eines der beiden Moleküle angegeben (Abbildung 15, Tabelle 5) **[36(3,5-Lut)]** zeigt im Festkörper die charakteristische propellerartige Anordnung der Phenylgruppen am Rückgrat. Im Vergleich dazu stehen die Phenylgruppen an C1 und C4 des Lewis-Addukts **[36(PCy₃)]** in entgegengesetztem Umlaufsinn zueinander. Ebenso verhält es sich mit den Phenylgruppen an C2 und C3, so dass insgesamt eine annähernd spiegelsymmetrische Anordnung resultiert. Diese untypische Struktur ist vermutlich auf den vergleichsweise hohen sterischen Anspruch des Phosphans zurückzuführen. Trotz der erhöhten sterischen Überfrachtung durch die Borol-Peripherie ist der B1–P1-Abstand (201.6(2) pm) vergleichbar zu dem in

[BBr₃(PCy₃)] (200.8(11) pm) oder [BBr₂(*o*-Tol)(PCy₃)] (203.0(2) pm).^[149] Der B1–N1-Abstand von [36(3,5-Lut)] (159.6(4) pm) ist ebenfalls dem von [8(4-Pic)] (160.2(3) pm)^[54] oder [BBr₃(Py)] (159(2) pm) sehr ähnlich.^[150]

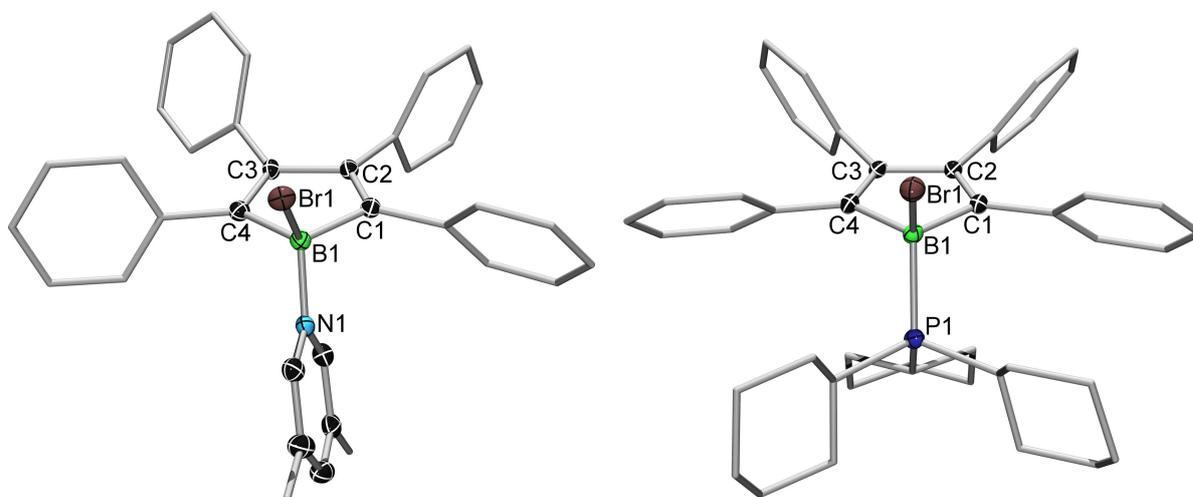


Abbildung 15. Molekülstrukturen von [36(3,5-Lut)] (links) und [36(PCy₃)] (rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Ellipsoide der Phenyl-, Cyclohexyl- sowie der Methylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel finden sich in Tabelle 5.

Vergleicht man die Festkörperstrukturen von [36(SiMes)] und [36(cAAC)], so zeigt sich auch im Fall von [36(SiMes)] eine Besonderheit bei der Anordnung der peripheren Phenylsubstituenten (Abbildung 16). So liegt die Phenylgruppe an C1 annähernd coplanar (9.2(2)°) zum C₄B-Ring, wobei die übrigen drei Phenylreste in propellerartiger Weise ausgerichtet sind. Die Bindung zwischen C1 und C6 (148.18(3) pm) wird dadurch allerdings nicht signifikant beeinflusst, was man aufgrund des erhöhten π - π -Überlapps in coplanaren π -Systemen erwarten könnte. Diese Anordnung geht vermutlich allein auf den sterischen Einfluss der räumlich benachbarten Mesitylgruppe des NHC zurück.

Die B1–C5-Bindungslänge von [36(cAAC)] (162.8(2) pm) ist gegenüber der in [36(SiMes)] (165.5(3) pm) leicht verkürzt, was der erhöhten σ -Donorstärke des cAAC im Vergleich zum NHC Rechnung trägt.^[137, 151] Beide Werte liegen jedoch im erwarteten Bereich für Borol-Carben-Addukte wie z. B. [25(SiMes)] (164.7(2) pm).^[66]

Insgesamt lässt sich verallgemeinernd feststellen, dass die Abstände zwischen dem Borzentrum und der Lewis-Base unauffällig sind. Die B1–Br1-Bindungslänge liegt jeweils zwischen 204.2(3) pm und 209.2(2) pm. Im Festkörper wurde für alle gezeigten Lewis-Addukte von 36 zudem eine annähernd planare Geometrie des zentralen C₄B-Rings gefunden. Die erhaltenen C–C-Einfach- (149.1(3) bis 151.2(2) pm) und C=C-Doppelbindungslängen (134.7(4) bis 136.2(2) pm) im Borolfragment ähneln im Wesentlichen denen von *E,E*-1,2,3,4-Tetraphenyl-buta-1,3-dien (C–C: 148.3(2) pm; C=C:

135.5(2) pm),^[122] wobei die C–C-Einfachbindungen tendenziell leicht verlängert sind. Ein deutlicher Zusammenhang mit der Lewis-Base ist dabei nicht erkennbar.

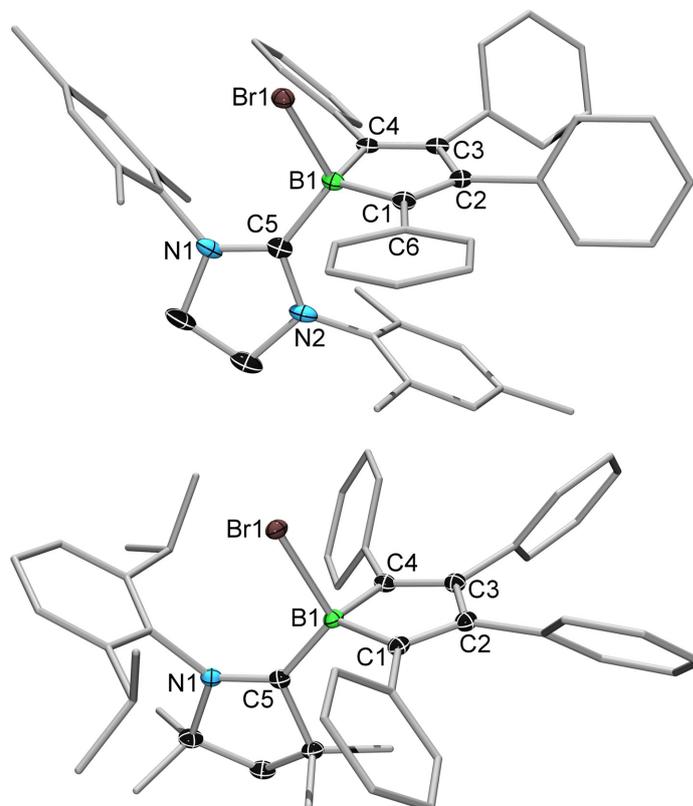


Abbildung 16. Molekülstrukturen von **[36(S/Mes)]** (oben) und **[36(cAAC)]** (unten) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Ellipsoide der Aryl- sowie der Alkylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel finden sich in Tabelle 5.

Die größten Geometrieunterschiede sind bei der Analyse der Bindungswinkel um das Bor-Atom feststellbar. Unter Außerachtlassung sterischer Effekte sowie der Ringstruktur des Borol-Gerüsts spiegelt das Ausmaß der Pyramidalisierung des Borzentrums qualitativ die Stärke der Wechselwirkung mit der Lewis-Base wider. Dies wird in übersichtlicher Weise durch die Summe der Winkel Σ_{α} zwischen C1–B1–C4, C1–B1–Br1 und C4–B1–Br1 veranschaulicht (Tabelle 5). Im Fall der Carben-Addukte (z. B. $\Sigma_{\alpha} = 311.5$) ist diese beträchtlich kleiner als bei **[36(THF)]** ($\Sigma_{\alpha} = 327.3^{\circ}$), was einer stärkeren Pyramidalisierung bei Koordination durch eine starke Lewis-Base entspricht. Eine besonders schwach ausgeprägte pyramidale Umgebung liegt beispielsweise im Lewis-Addukt **[6(CO)]** ($\Sigma_{\alpha} = 340.2^{\circ}$, Kapitel I.2.1) vor, was auf eine schwache dative Bindung hindeutet.^[68]

Tabelle 5. ^{11}B -chemische Verschiebung δ [ppm], Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Lewis-Addukte von **36** mit verschiedenen Lewis-Basen.

Parameter	[36(3,5-Lut)]	[36(PCy ₃)]	[36(S/Mes)]	[36(cAAC)]	[36(THF)]
$\delta(^{11}\text{B})$	4.4	-6.4	-6.2	-4.8	10.3
B1-Br1	204.2(3)	206.8(2)	209.2(2)	207.1(2)	204.7(2)
B1-C1	160.4(4)	161.7(2)	162.6(3)	163.7(2)	158.8(3)
B1-C4	161.7(4)	161.4(2)	162.4(3)	163.4(2)	161.0(2)
C1-C2	134.7(4)	135.8(2)	136.1(3)	135.5(2)	136.2(2)
C2-C3	150.7(4)	149.7(2)	149.1(3)	149.2(2)	151.2(2)
C3-C4	135.2(4)	136.2(2)	136.1(3)	135.8(2)	135.5(2)
B-E ^[a]	159.6(4)	201.6(2)	165.5(3)	162.8(2)	157.2(2)
C1-B1-C4	101.5(2)	101.9(1)	101.7(2)	99.6(1)	103.3(1)
B1-C1-C2	108.0(2)	107.4(1)	107.2(2)	108.1(1)	107.1(1)
C1-C2-C3	111.4(2)	111.6(1)	111.8(2)	111.9(1)	111.4(2)
C2-C3-C4	111.4(2)	112.1(1)	112.6(2)	111.6(1)	111.6(1)
C3-C4-B1	107.3(2)	107.0(1)	106.7(2)	108.4(1)	106.6(1)
C1-B1-Br1	112.1(2)	108.8(1)	103.9(1)	105.4(1)	110.0(1)
C4-B1-Br1	108.3(2)	109.9(1)	105.9(1)	106.8(1)	114.0(1)
C1-B1-E ^[a]	110.6(2)	111.3(1)	113.9(2)	110.2(1)	111.3(1)
C4-B1-E ^[a]	113.8(2)	112.6(1)	117.9(2)	119.2(1)	113.3(1)
Br-B1-E ^[a]	110.2(2)	111.8(1)	112.2(1)	114.0(1)	105.1(1)
Σ_{α} ^[b]	321.9	320.6	311.5	311.8	327.3

^[a] E bezeichnet das Donoratom der Lewis-Base (3,5-Lut: N1; PCy₃: P1; S/Mes, cAAC: C5; THF: O1);

^[b] Winkelsumme [°] von C1-B1-C4, C1-B1-Br1 und C4-B1-Br1.

Das Lewis-Addukt von 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol mit 4-Picolin

Auch die bereits erwähnte Bildung des Lewis-Addukts [**42**(4-Pic)] kann noch unter einem weiteren Gesichtspunkt analysiert werden. Betrachtet man ausschließlich die sterische Situation am Borzentrum, so stellt man starke Ähnlichkeiten zu der von [**1**(2,6-Lut)] fest (Abbildung 17).^[74] Im Grunde besteht der Unterschied lediglich darin, dass die sterisch stärker abschirmende Komponente bei [**42**(4-Pic)] bereits am Boratom gebunden ist, wobei im Fall von [**1**(2,6-Lut)] die Lewis-Base eine vergleichbar hohe räumliche Ausdehnung besitzt. Komplementär dazu ist der Raumbedarf der Lewis-Base (4-Pic) in etwa vergleichbar mit der Bor-gebundenen Phenylgruppe bei [**1**(2,6-Lut)]. In Kapitel I.2.1 (Schema 7) wurde darauf hingewiesen, dass sich das Lewis-Addukt [**1**(2,6-Lut)] nur bei Temperaturen um -40 °C bildet. Bei höheren Temperaturen liegt in Lösung ein Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht vor. Zudem zeigt [**1**(2,6-Lut)] eine interessante Photochemie.^[74]

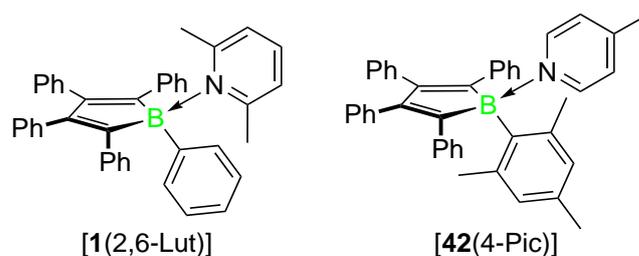


Abbildung 17. Vergleich der sterischen Abschirmung des Borzentrums der Lewis-Addukte [1(2,6-Lut)] und [42(4-Pic)].

Unter zusätzlicher Berücksichtigung der ermittelten relativen Lewis-Säure-Stärke der beiden Borole **42** und **1** ($42 < 1$) sowie der geringeren Brønsted-Basizität von 4-Pic ($pK_b = 8.0$) im Vergleich zu 2,6-Lut ($pK_b = 7.3$), die anhand theoretisch vorhergesagter und experimentell ermittelter pK_b -Werte in wässriger Lösung abgeleitet wurde,^[152] ist für das System [42(4-Pic)] in weitaus höherem Maß die Bildung eines frustrierten Lewis Paares (FLP) zu erwarten. Dennoch ergibt die Zugabe von 4-Pic zu **42** bei Raumtemperatur eine sofortige Farbänderung der Reaktionslösung von Dunkelgrün nach Gelb. Dies deutet auf eine irreversible Bildung des Lewis-Addukts [42(4-Pic)], anstelle eines FLP, hin. Auch die Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = 4.5$ ppm zeigt Vierfachkoordination des Borzentrums an, was durch die Analyse der Festkörperstruktur durch Röntgenbeugung an Einkristallen bestätigt werden konnte.

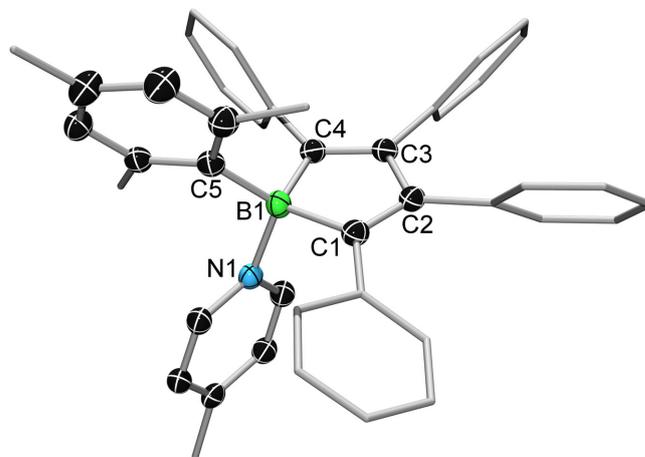


Abbildung 18. Molekülstruktur von [42(4-Pic)] im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Ellipsoide der Phenyl- sowie der Methylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 164.5(2), B1–C4 162.9(2), B1–C5 163.9(2), B1–N1 163.5(2), C1–C2 135.8(2), C2–C3 150.1(2), C3–C4 135.3(2); C1–B1–C4 99.7(2), B1–C1–C2 108.2(2), C1–C2–C3 111.7(2), C2–C3–C4 111.7(2), C3–C4–B1 108.9(2), C1–B1–C5 121.6(2), C4–B1–C5 111.2(2), C1–B1–N1 102.6(1), C4–B1–N1 108.9(2), C5–B1–N1 111.7(2); $\Sigma \sigma$ 332.5.

Der B1–N1-Abstand von [42(4-Pic)] (163.5(2) pm) ist etwas geringer als der in [1(2,6-Lut)] (165.7(3) pm),^[74] was auf eine stärkere dative Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor bei [42(4-Pic)] verglichen zu [1(2,6-Lut)] hindeutet. Die Bindung

zwischen B1 und C5 weist bei [42(4-Pic)] (163.9(2) pm) im Vergleich zu [1(2,6-Lut)] (163.5(3) pm) hingegen kaum Unterschiede auf.

In früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass **1** mit 4-Pic problemlos zum Lewis-Addukt [1(4-Pic)] reagiert. Wie erwartet liegen **42** und 2,6-Lut in Lösung völlig getrennt nebeneinander vor, was durch ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie belegt wird. Auch geht **42** mit schwachen Donoren wie THF keine dative Bindung ein, während **1** sofort koordiniert wird. Diese Befunde bestätigen noch einmal die stärker ausgeprägte Lewis-Säure-Stärke von **1** im Vergleich zu **42**. Weiter veranschaulicht werden kann dieser Sachverhalt an dieser Stelle durch ein Transferexperiment. So führt die Zugabe von **1** zu einer Lösung von [42(4-Pic)] in CD_2Cl_2 zu einer quantitativen Übertragung der Lewis-Base auf das Borol **1**, was aus ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopischer Untersuchung sowie der für freies **42** charakteristischen Grünfärbung der Reaktionslösung hervorgeht.

Es kann also abschließend festgehalten werden, dass **42** und 4-Pic kein FLP sondern ein klassisches Lewis-Addukt bilden, obwohl im Vergleich zum System **1**/2,6-Lut sowohl die schwächere Lewis-Säure, als auch die schwächere Base vorliegt.

2.2. Reduktion von Borolen

Die chemische Reduktion von Borolen zu Salzen der entsprechenden dianionischen Spezies ist, wie bereits einleitend in Kapitel I.2.2 erwähnt, sehr gut untersucht.^[51, 55, 57, 61] Relativ wenig ist allerdings über die dabei ablaufenden elektrochemischen Prozesse bekannt. Von Untersuchungen an Organoboranen und -diboranen(4) weiß man, dass diese durch chemische Reduktion unter Aufnahme eines einzelnen Elektrons (*Single Electron Transfer*, SET) zur Radikalbildung neigen.^[90, 153-159] Zudem können durch Abstraktion von Wasserstoffatomen aus NHC-stabilisierten Boranen des Typs $[\text{BH}_3(\text{NHC})]$, neutrale persistente^[90] Borylradikale wie $[\text{BH}_2(\text{NHC})]^\bullet$ erzeugt werden.^[160-162] Die generierten Bor-zentrierten Radikale wurden durch cyclovoltammetrische Messungen, ESR-Spektroskopie, UV/Vis-Spektroskopie sowie durch Abfangexperimente nachgewiesen.^[90, 153-163] Beispiele für isolierte stabile^[90] Borradikale sind selten, da es sich um sehr reaktive Spezies handelt. Folglich liegen nur wenige Informationen über die Geometrie dieser Verbindungsklasse vor. Die wenigen strukturell charakterisierten Vertreter wie $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{BMes}_3]$ ^[164] oder $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{THF})_2][\text{Mes}_2\text{BB}(\text{Ph})\text{Mes}]$ ^[165] wurden durch sterische Abschirmung des Borzentrums in Kombination mit Spindelokalisierung über die organischen Mesityl-Substituenten erhalten.

Untersuchungen des Borols **18** mittels Cyclovoltammetrie und ESR-Spektroskopie haben belegt, dass in einer SET-Reaktion zunächst das Radikal-Anion $[\mathbf{18}]^\bullet-$ als persistentes Intermediat gebildet wird.^[88] Durch den Abgleich der erhaltenen Daten mit

quantenchemischen Rechnungen wurde gezeigt, dass nach Aufnahme eines Elektrons die stabilisierende Wechselwirkung zwischen dem Bor- und dem Eisenzentrum in **18** unterbrochen wird. Daraus ergibt sich eine unzureichende kinetische Stabilisierung des Radikalanions [**18**]^{•-} gegenüber Folgereaktionen, so dass die hochreaktive Verbindung nicht als Salz isoliert werden konnte. Das Radikalanion [**18**]^{•-} stellt ein π -System mit fünf π -Elektronen dar, welches in einer isoelektronischen Beziehung zum Cyclopentadienylradikal steht und nicht eindeutig nach der *Hückel*-Konvention eingeordnet werden kann.^[10, 166] Besonders interessant ist die Fragestellung, welchen Effekt die ungerade Anzahl der π -Elektronen auf den antiaromatischen bzw. aromatischen Charakter der Verbindung hat.^[10] Aufbauend auf dieser Grundlage wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere Untersuchungen zur Darstellung und Isolierung von Borol-Radikalanionen unternommen. Als Ausgangsverbindungen dienen Pentaarylborole mit erhöhter sterischer Abschirmung des Borzentrums (Kapitel II.1.2).

2.2.1. Elektrochemische Charakterisierung

Um nähere Details über die Redox Eigenschaften von **42** und **43** zu erfahren, wurden cyclovoltammetrische Messungen in CH₂Cl₂, unter Verwendung von [Bu₄N][PF₆] als Leitsalz, durchgeführt. Das Cyclovoltammogramm von **42** (Abbildung 19) zeigt zwei gut aufgelöste Reduktionswellen. Der erste Reduktionsschritt bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = -1.69$ V (gegen Fc/Fc⁺) konnte als quasireversible^[89] Bildung des Radikalanions [**42**]^{•-} identifiziert werden. Dieses Reduktionspotential liegt verglichen zu **18** ($E_{1/2} = -1.96$ V)^[88] deutlich im positiveren Bereich, was mit den Unterschieden in der elektronischen Struktur der beiden Borole vereinbar ist. So liegt **42** im Vergleich zu **18** als isoliertes Borolsystem vor, das keine zusätzliche Stabilisierung durch Wechselwirkungen zwischen dem unbesetzten p_z-Orbital am Bor und dem Bor-ständigen Substituenten erfährt. Folglich ist der Elektronenmangel bei **42** im Vergleich zu **18** erhöht (vgl. Kapitel I.1.2). Ein noch stärker anodisch verschobener Wert wurde kürzlich für das Borol **4** ($E_{1/2} = -1.57$ V) berichtet.^[50] Andere strukturell verwandte Systeme wie die des 9-Borafluorens lassen sich erst bei deutlich kathodisch verschobenem Potential ($E_{1/2} = -2.04$ bis -2.28 V)^[45, 163] reduzieren. Der zweite elektrochemische Reduktionsprozess von [**42**]^{•-} zum Dianion [**42**]²⁻ ist irreversibel und liegt bei einem kathodischen Spitzenpotential von $E_{pc} = -2.54$ V. Anders als beim ersten SET gleichen sich die Redoxpotentiale von [**42**]^{•-} und [**18**]^{•-} ($E_{pc} = -2.56$ V) der Reduktion zum Dianion. Dieser Schritt wird also nicht signifikant vom Bor-ständigen Substituenten beeinflusst, wodurch die Unterbrechung der Fe-B-Wechselwirkung im Radikalanion indirekt [**18**]^{•-} bestätigt wird.

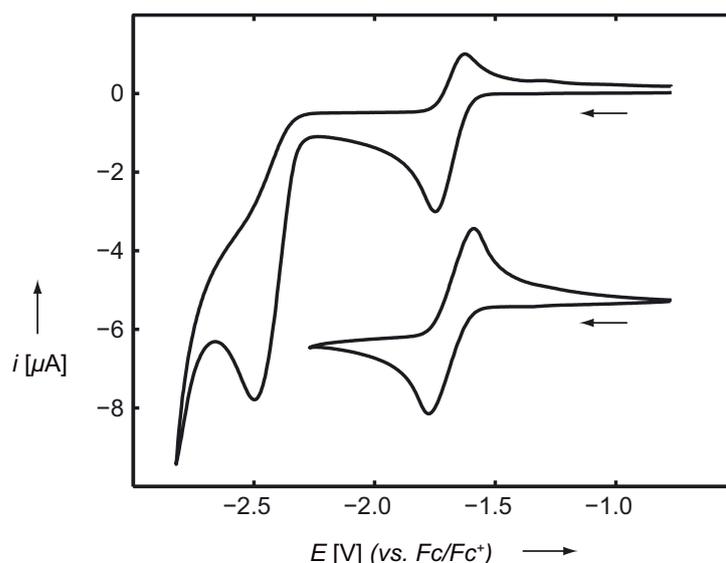


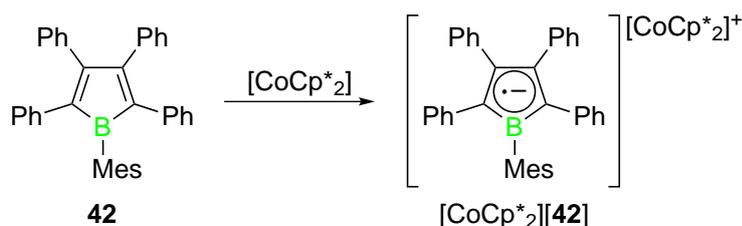
Abbildung 19. Cyclovoltammogramm von **42** gemessen in 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei Raumtemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 150 mVs^{-1} . Das Potential ist gegen Fc/Fc^+ als interner Standard angegeben. Der Ausschnitt zeigt das Verhalten beim ersten Redoxprozess.

Das Cyclovoltammogramm von **43** spiegelt die wesentlichen Charakteristika von **42** wider. Die erste Reduktion erfolgt bei $E_{1/2} = -1.66 \text{ V}$ gefolgt vom zweiten irreversiblen Reduktionsschritt bei $E_{pc} = -2.40 \text{ V}$.

2.2.2. Synthese und Charakterisierung von Borol-Radikalanionen

Reduktion von 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol mit Decamethylcobaltocen

Die elektrochemischen Messungen bieten einen idealen Ausgangspunkt für die chemische Reduktion. Durch die Kenntnis der beiden Reduktionspotentiale kann das Reduktionsmittel entsprechend so gewählt werden, dass dessen Redoxpotential den ersten Reduktionsschritt, nicht aber den zweiten, ermöglicht. Zu diesem Zweck wurde Bis(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(II) ($[\text{CoCp}^*_2]$) mit $E_{1/2} = -1.94 \text{ V}$ (gegen Fc/Fc^+)^[167] für die chemische Einelektronenreduktion von **42** ausgewählt. Die Umsetzung eines geringen Überschusses an **42** mit $[\text{CoCp}^*_2]$ in Benzol bei Raumtemperatur lieferte $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$, das als analysenreiner rotbrauner Feststoff in 85% Ausbeute erhalten wurde. Unter Inertgasatmosphäre zeigt festes $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ keine Zersetzungserscheinungen bei Raumtemperatur und erweist sich als mäßig stabil in THF bei -30°C . Das langwelligste elektronische Absorptionsmaximum im UV/Vis-Spektrum liegt bei $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$ (vgl. Kapitel II.2.2.4, Abbildung 28) und ist vergleichbar mit dem von $[\mathbf{18}]^{\cdot-}$ ($\lambda_{\text{max}} = 541 \text{ nm}$). Gegenüber dem neutralen Borol **42** ($\lambda_{\text{max}} = 588 \text{ nm}$) liegt eine leichte hypsochrome Verschiebung vor.



Schema 26. Chemische Reduktion von **42** zum paramagnetischen Salz $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$.

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von VLADIMIR DYAKONOV konnte die radikalische Natur von $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ mittels ESR-Spektroskopie belegt werden. Die Resonanz im ESR-Spektrum zeigt vier Linien mit einem Schwerpunkt bei $g_{\text{iso}} = 2.0025$ im X-Band (Abbildung 20). Das experimentelle Spektrum wurde unter Berücksichtigung der Kopplung eines ungepaarten Elektrons zu den Isotopen ^{11}B ($I = 3/2$; Häufigkeit: 80.1%) und ^{10}B ($I = 3$; Häufigkeit: 19.9%)^[105, 113] durch Simulation reproduziert. Die resultierenden Hyperfeinkopplungskonstanten betragen $A(^{11}\text{B}) = 3.43$ G bzw. $A(^{10}\text{B}) = 1.08$ G, welche im Bereich von $[\mathbf{18}]^{\cdot-}$ ($A(^{11}\text{B}) = 3.73$ G)^[88] liegen und mit einer erheblichen Spindelokalisierung im π -System vereinbar ist.^[168] Das persistente Trialkylborylradikal $[\text{B}(\text{tBu})_3]^{\cdot-}$ zeigt zum Vergleich die um etwa eine Größenordnung höhere Hyperfeinkopplungskonstante $A(^{11}\text{B}) = 38.5$ G,^[169] was mit einer starken Lokalisierung der Spindichte am Borzentrum in Zusammenhang gebracht wird.^[90] Die für $[\text{BMes}_3]^{\cdot-}$ gefundene Hyperfeinkopplung liegt mit $A(^{11}\text{B}) = 9.87$ G zwischen den beiden Werten^[170] und kann folglich mit einer anteiligen Delokalisation des ungepaarten Spins über die Mesitylgruppen erklärt werden.

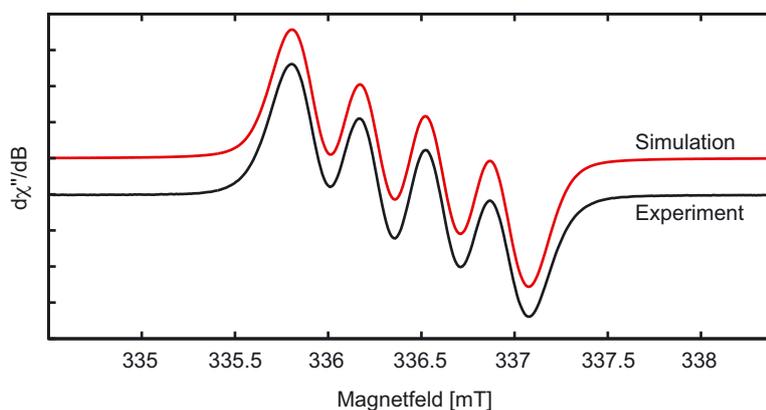


Abbildung 20. Experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum (X-Band) von $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ in THF bei 295 K.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden bei -30 °C durch Gasphasendiffusion von Hexan in eine Lösung von $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ in THF erhalten. Die Festkörperstruktur zeigt ein getrenntes Ionenpaar ohne erkennbare Wechselwirkung zwischen benachbarten Radikalzentren (Abbildung 21). Folglich ist die Festkörperstruktur der Boroleinheit von inter- oder intramolekularen Wechselwirkungen ungestört, was eine aufschlussreiche Beurteilung der elektronischen Verhältnisse gestattet. Das C_4B -Gerüst

ist im Wesentlichen planar und die vier Phenylgruppen sind wie in **42** propellerartig angeordnet. Der Torsionswinkel zwischen Mesityl- und Borolring beträgt $68.4(1)^\circ$ und ist damit nahezu identisch mit dem von **42** ($68.7(1)^\circ$). Durch die Reduktion verkürzen sich die Einfachbindungen zwischen B1–C1, B1–C4 sowie C2–C3 leicht, während sich die C1–C2- und C3–C4-Doppelbindungen aufweiten (vgl. Kapitel II.2.2.4). Somit ergibt sich für die Boroleinheit von $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ eine leichte Abnahme der Bindungslängenalteranz aufgrund einer erhöhten Delokalisierung der fünf Elektronen im π -System. Dies ist konsistent mit dem ESR-Spektrum. Im Unterschied zur Festkörperstruktur des Radikal-anions $[\text{BMes}_3]^\bullet$,^[164] in der alle drei B–C-Bindungen kürzer sind als in der Ausgangsverbindung BMes_3 , ist die *exo*-cyclische B1–C5-Bindung von $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ ($158.5(4)$ pm) etwas länger als die im neutralen Borol **42** ($156.0(2)$ pm). Dies deutet auf eine Delokalisierung der erhöhten Elektronendichte des Borzentrums über die π -Ebene des C_4B -Rings anstelle der externen Mesitylgruppe hin.

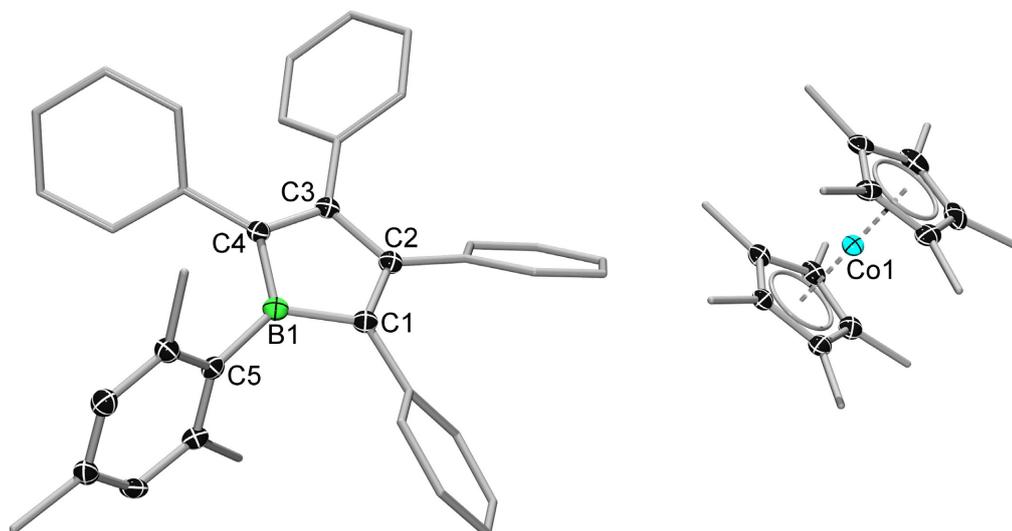


Abbildung 21. Molekülstruktur von $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, das Lösungsmittelmolekül (THF) und Ellipsoide der Phenyl- sowie der Methylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: B1–C1 $155.3(4)$, B1–C4 $155.3(4)$, B1–C5 $158.5(4)$, C1–C2 $139.3(3)$, C2–C3 $148.0(3)$, C3–C4 $139.7(3)$; C1–B1–C4 $104.4(2)$, B1–C1–C2 $107.4(2)$, C1–C2–C3 $110.4(2)$, C2–C3–C4 $110.5(2)$, C3–C4–B1 $107.2(2)$, C1–B1–C5 $127.9(2)$, C4–B1–C5 $127.4(2)$.

Um ein genaueres Verständnis der elektronischen Struktur von $[\mathbf{42}]^\bullet$ zu erlangen, wurden in Kooperation mit J. OSCAR C. JIMENEZ-HALLA dichtefunktionaltheoretische (DFT) Rechnungen auf PBE0/6-311+G(d,p)-Niveau durchgeführt (siehe auch Kapitel II.2.2.4). Die energieminierte Struktur des Radikal-anions $[\mathbf{42}]^\bullet$ stimmt gut mit den experimentellen Daten überein. Die Betrachtung des einfach besetzten Molekülorbitals (SOMO) zeigt, dass dieses – unter Beteiligung des benachbarten Butadiengerüsts – im Wesentlichen auf dem Borzentrum lokalisiert ist (vgl. auch Abbildung 1).

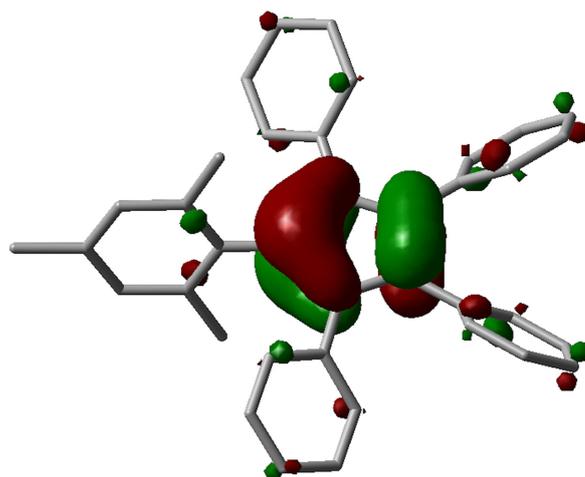


Abbildung 22. Einfach besetztes Molekülorbital (SOMO) von $[42]^{•-}$ in der Gasphase.

Reduktion von 1-Duryl-2,3,4,5-tetraphenylborol mit Decamethylcobaltocen

Zum Vergleich mit **42** wurde zudem das Borol **43** mit $[\text{CoCp}^*_2]$ zur Reaktion gebracht. Unter identischen Reaktionsbedingungen konnte allerdings lediglich ein dunkelviolettes Öl erhalten werden, das sich innerhalb von etwa 30 min dunkelrot verfärbte. Erst nach Variation des Lösungsmittels von Benzol zu Diethylether konnte $[\text{CoCp}^*_2][43]$ als rotbrauner Feststoff in Ausbeuten von 87% isoliert werden. Das Absorptionsmaximum mit geringster Energie wird im UV/Vis-Spektrum bei $\lambda_{\text{max}} = 566 \text{ nm}$ detektiert. Das ESR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei $g_{\text{iso}} = 2.0064$ mit den Hyperfeinkopplungskonstanten $A(^{11}\text{B}) = 3.14 \text{ G}$ und $A(^{10}\text{B}) = 0.98 \text{ G}$.

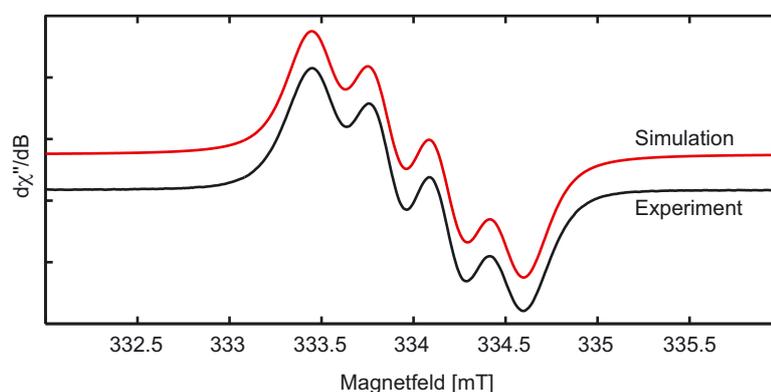
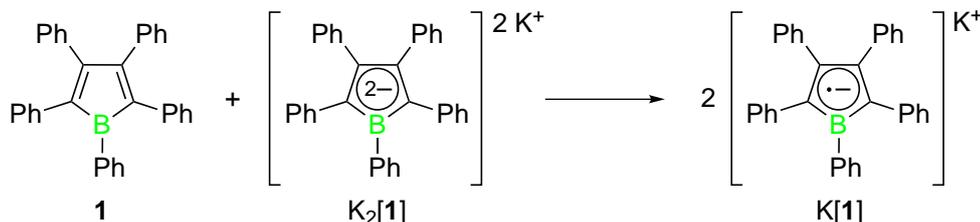


Abbildung 23. Experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum (X-Band) von $[\text{CoCp}^*_2][43]$ in THF/Toluol (1 : 1) bei RT.

In situ Darstellung eines Radikals von 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol

Zur Erzeugung des Borol-Radikalanions $[1]^{•-}$ wurde eine andere Synthesestrategie angewandt. Hierfür wurde in einer stöchiometrischen Reaktion **1** mit $\text{K}_2[1]^{[51, 61]}$ in THF zur Reaktion gebracht (Schema 27), wobei sich eine dunkelrote Lösung bildete. Diese

Komproportionierung lieferte eine Lösung des Salzes K[1], die ESR-spektroskopisch untersucht werden konnte.



Schema 27. Komproportionierungsreaktion von **1** und $\text{K}_2[\mathbf{1}]$ zum Salz des Radikalanions $\text{K}[\mathbf{1}]$.

Die Resonanz im ESR-Spektrum liegt bei $g_{\text{iso}} = 2.0062$ und aus der Simulation wurde die Hyperfeinkopplung zu den beiden Borisotopen mit $A(^{11}\text{B}) = 4.11 \text{ G}$ bzw. $A(^{10}\text{B}) = 1.41 \text{ G}$ ermittelt. Eine Isolierung der paramagnetischen Verbindung ist nicht gelungen.

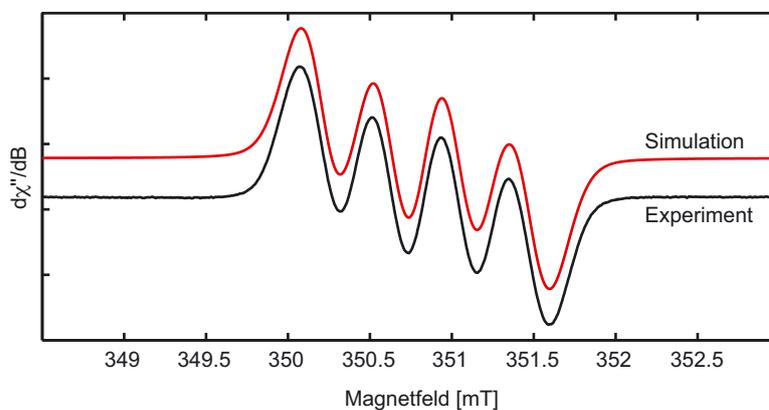
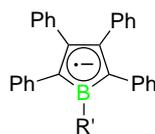


Abbildung 24. Experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum (X-Band) von $\text{K}[\mathbf{1}]$ in THF bei RT.

Eine Gegenüberstellung der Hyperfeinkopplungskonstanten der untersuchten Borolradikalanionen zeigt, dass das ungepaarte Elektron im Fall von $\text{K}[\mathbf{1}]$, mit Phenylsubstitution am Bor, die größte Kopplung zum ^{11}B -Kern ($A(^{11}\text{B}) = 4.11 \text{ G}$) aufweist (Tabelle 6). Die kleinste Kopplung liegt im Duryl-substituierten Borolradikalanion $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{43}]$ ($A(^{11}\text{B}) = 3.14 \text{ G}$) vor. Eine schlüssige Erklärung dieses Substituenteneinflusses auf die Kopplung kann an dieser Stelle nicht geliefert werden. Bei den unterschiedlichen Substituenten spielen vermutlich elektronische und sterische Effekte sowie der π -Orbitalüberlapp zwischen Arylsubstituent und C_4B -System eine Rolle. Auch ein Einfluss des Gegenions ($[\text{CoCp}^*_2]^+$ bzw. K^+) ist denkbar. So könnte z. B. im Fall des Kaliumkations eine mögliche Wechselwirkung mit dem Radikalzentrum zu einer veränderten Hyperfeinkopplung führen.

Tabelle 6. ESR-spektroskopisch ermittelte Hyperfeinkopplungskonstanten A [G] des ungepaarten Elektrons zu den Kernen ^{11}B und ^{10}B in verschiedenen Borol-Radikalanionen.



Verbindung	R'	$A(^{11}\text{B})$	$A(^{10}\text{B})$	Lösungsmittel
K[1]	Ph	4.11	1.41	THF
K[18]	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$)FeCp	3.73 ^[88]	- ^[a]	THF
[CoCp* ₂][42]	Mes	3.43	1.08	THF
[CoCp* ₂][43]	Dur	3.14	0.98	THF/Toluol (1:1)

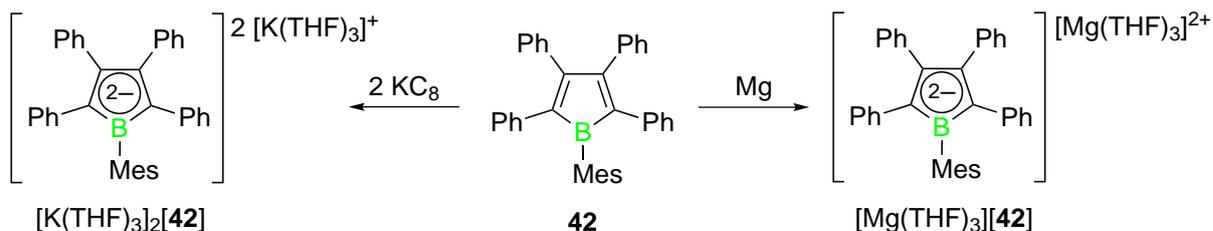
^[a] keine Angabe.

2.2.3. Synthese und Charakterisierung neuer Borol-Dianionen

Dianionische Borolsysteme sind bereits seit über 30 Jahren bekannt und unlängst auch strukturell charakterisiert worden.^[51, 55, 57-58, 61] Allerdings weisen die bekannten Beispiele übergangsmetallfreier, unverknüpfter Boroldianionen im Festkörper intermolekulare Wechselwirkungen auf, so dass ein schwach gebundenes polymeres Aggregat entsteht.^[51] Zudem ist von einem Einfluss des Bor-ständigen Substituenten auf das aromatische System auszugehen. Beide Faktoren können deshalb beim direkten Strukturvergleich mit **42** und [CoCp*₂][**42**] zu Fehlern bei der Interpretation führen.

Reduktion von 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol mit Kaliumgraphit und Magnesium

Um ein einheitliches Substitutionsmuster für die detaillierte Analyse der Bindungsverhältnisse im C₄B-Ringsystem von **42**, [**42**]^{•-} und [**42**]²⁻ zu gewährleisten, wurde ergänzend die strukturelle Charakterisierung eines Salzes der dianionischen Spezies [**42**]²⁻ angestrebt. Gemäß den elektrochemischen Kenndaten (Kapitel II.2.2.1) sollte sich **42** durch ein geeignetes Reduktionsmittel zum Dianion reduzieren lassen. Ein hierfür bislang häufig verwendetes Reagenz stellt Kalium oder in aktivierter Form Kaliumgraphit (KC₈) dar, welches in der Regel zuverlässig zum Ziel führt.^[41, 51, 61] In der Tat gelingt die Synthese von K₂[**42**] durch Umsetzung von **42** mit einem Überschuss an KC₈ (3 Äquivalente) in THF bei Raumtemperatur. Die Isolierung erfolgt bei -30 °C durch langsame Gasphasendiffusion von Hexan in eine Lösung von K₂[**42**] in THF, wodurch analysenreine dunkelrote Einkristalle der Zusammensetzung [K(THF)₃]₂[**42**] erhalten werden. Die Resonanz im ¹¹B-NMR-Spektrum wird bei $\delta = 30.2$ ppm detektiert, was einer typischen chemischen Verschiebung für Dianionen von Pentaarylborolen entspricht.^[51]



Schema 28. Synthese dianionischer Derivate des Borols **42**.

Im Festkörper wird ein annähernd planarer C₄B-Ring gefunden, der an die beiden Kaliumionen, die ober- und unterhalb der Ringebene sitzen, η⁵-artig koordiniert. Die ungesättigten Koordinationsstellen der beiden Metallionen werden zusätzlich von jeweils drei THF-Molekülen eingenommen, so dass keine Wechselwirkung zu benachbarten Struktureinheiten gebildet wird (Abbildung 25, rechts).

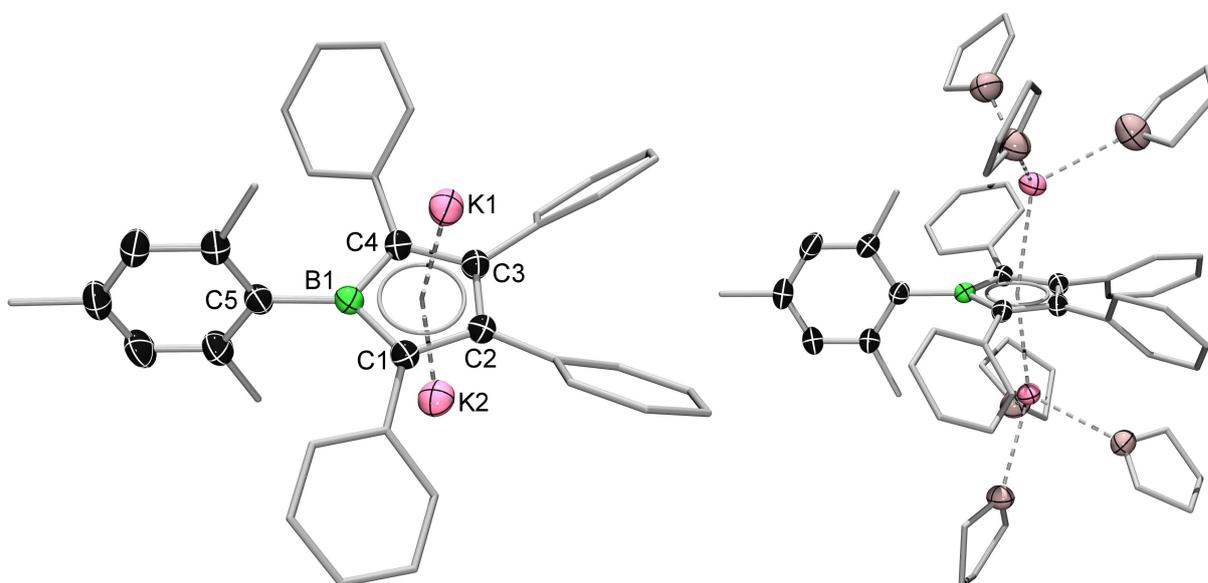


Abbildung 25. Links: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von $[\text{K}(\text{THF})_3]_2[\mathbf{42}]$ im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle ($6 \times \text{THF}$) und Ellipsoide der Phenyl- sowie der Methylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 153.1(4), B1–C4 152.7(4), B1–C5 160.9(4), C1–C2 146.8(4), C2–C3 142.7(4), C3–C4 144.3(4); C1–B1–C4 104.7(2), B1–C1–C2 107.5(2), C1–C2–C3 109.2(2), C2–C3–C4 110.7(2), C3–C4–B1 107.9(2), C1–B1–C5 129.3(2), C4–B1–C5 126.0(2); rechts: vollständiges Molekülgerüst im Festkörper.

Wie erwartet, zeigen die Befunde der Festkörperstrukturanalyse eine weitere Abnahme der Bindungslängenalternanz gegenüber den Verhältnissen in $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ nach Aufnahme eines zweiten Elektrons im π -System des Borols. Dies ist in Einklang mit einem hohen Maß an Ladungsdelokalisierung über das π -System, wie es für eine Verbindung mit aromatischem Charakter typisch ist.^[51] Es sollte allerdings berücksichtigt werden, dass ungleich zu $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$, die Strukturen von $\text{K}_2[\mathbf{42}]$ und allen

weiteren bislang bekannten Boroldianionen durch die ausgeprägte Koordination der Gegenionen beeinflusst sein könnten und keine freien aromatischen Einheiten vorliegen.

In vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass eine Reduktion von **1** mit dem Erdalkalimetall Magnesium in THF prinzipiell zur dianionischen Verbindung $\text{Mg}[\mathbf{1}]$ führt.^[123] Die Reindarstellung blieb allerdings aufgrund der Bildung verschiedener Nebenprodukte, die nicht abgetrennt werden konnten, erfolglos.^[123] Für die Bildung der Nebenprodukte ist mit hoher Wahrscheinlichkeit die im Vergleich zur Reduktion mit KC_8 stark verlängerte Reaktionsdauer zu nennen, so dass die Radikalzwischenstufe $[\mathbf{1}]^{\bullet-}$, z. B. durch Reaktionen mit dem Solvens, Konkurrenzreaktionen eingehen kann, bevor der zweite Reduktionsschritt erfolgt.

Diese Problematik kann bei der entsprechenden Reduktion von **42** durch die verbesserte sterische Abschirmung des Borzentrums verhindert werden (Schema 28). Die Umsetzung von **42** mit Magnesiumspänen in THF ist nach etwa 18 h bei Raumtemperatur beendet und kann anhand des Farbverlaufs der Reaktionslösung beurteilt werden. Die anfangs dunkelgrüne Lösung verfärbt sich innerhalb von etwa einer Stunde dunkelviolett und ist am Ende der Reaktion hellrot gefärbt. Kristallisation des Produkts aus einem THF-Hexan-Gemisch liefert orangefarbene Nadeln der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelten Zusammensetzung $[\text{Mg}(\text{THF})_3][\mathbf{42}]$.

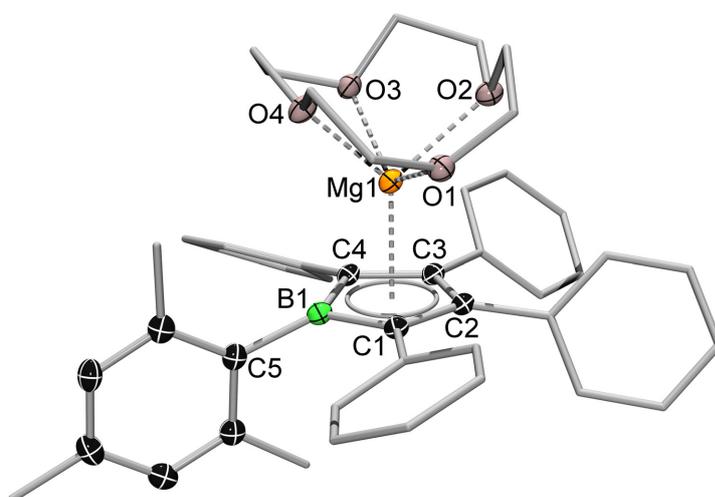


Abbildung 26. Molekülstruktur von $[\text{Mg}(12\text{-Krone-4})][\mathbf{42}]$ im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle ($4 \times \text{THF}$) und Ellipsoide der Phenyl- sowie der Methylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 153.3(2), B1–C4 153.5(2), B1–C5 159.8(2), C1–C2 145.4(2), C2–C3 142.5(2), C3–C4 146.6(2); C1–B1–C4 105.0(2), B1–C1–C2 107.2(2), C1–C2–C3 110.6(2), C2–C3–C4 109.8(2), C3–C4–B1 107.1(2), C1–B1–C5 127.7(2), C4–B1–C5 124.1(2).

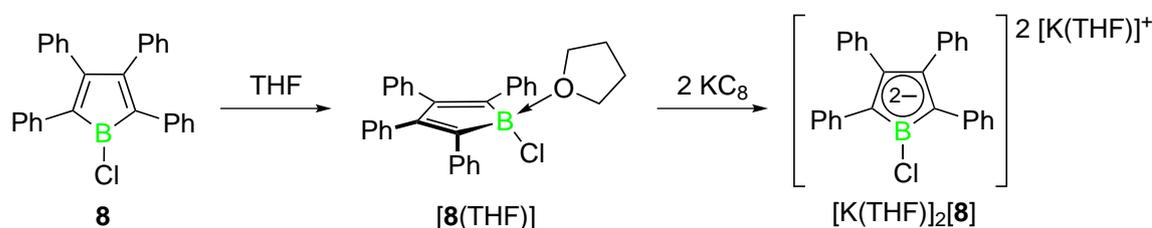
Im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum wurde eine Resonanz bei $\delta = 28.3$ ppm detektiert, was die Bildung von $[\text{Mg}][\mathbf{42}]$ bestätigt. Geeignete Einkristalle zur Röntgenbeugung wurden nach Zugabe des Kronenethers 12-Krone-4 zu einer Lösung von $[\text{Mg}][\mathbf{42}]$ in THF und

anschließende Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Im Festkörper ist der zentrale Borolring annähernd planar und das Magnesiumion sitzt mittig über dem Fünfring. Die Mesitylgruppe ist gegenüber dem C_4B -Ring um $88.8(1)^{\circ}$ verdreht, so dass die beiden π -Systeme annähernd senkrecht zueinander ausgerichtet sind. Zudem liegt das Kohlenstoffatom C_5 etwas unterhalb der C_4B -Ebene, was eine leichte Pyramidalisierung des Borzentrums hervorruft. Die Winkelsumme der drei $\text{C}-\text{B}-\text{C}$ -Winkel beträgt $\Sigma_{\alpha} = 356.8^{\circ}$. Die Bindungslängen und -winkel im Borolring entsprechen im Wesentlichen denen von $\text{K}_2[\mathbf{42}]$.

Reduktion von 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol mit Kaliumgraphit

Die Reaktion des Lewis-Addukts $[\mathbf{8}(\text{S}i\text{Mes})]$ mit KC_8 liefert das NHC-stabilisierte π -Borylanion $\mathbf{24}$ unter reduktiver Spaltung der $\text{B}-\text{Cl}$ -Bindung, wie in Kapitel I.2.2 (Schema 11) gezeigt. Das NHC wandert dabei in die äquatoriale Position am sp^2 -hybridisierten Borzentrum des Fünfrings und gleicht die freie Valenz durch σ -Donation aus. Gleichzeitig kann $\text{S}i\text{Mes}$ π -Elektronendichte vom Boratom abziehen und damit zusätzlich zur Stabilisierung des Systems beitragen.^[66]

Zudem ist bekannt, dass freie Halogenborane unter reduktiven Bedingungen Produktgemische bilden, die durch unspezifische Radikalreaktionen nach homolytischer Spaltung der $\text{B}-\text{Cl}$ -Bindung entstehen.^[171-173] Ein derartiges Reaktionsverhalten wird folglich auch für das Borol $\mathbf{8}$ erwartet, wenn es in Abwesenheit eines sehr elektronenreichen σ -Donors wie $\text{S}i\text{Mes}$ mit einem wirksamen Reduktionsmittel umgesetzt wird. Zu diesem Zweck wurde $\mathbf{8}$ mit einem Überschuss an KC_8 (3 Äquivalente) vermischt und bei Raumtemperatur unter starkem Rühren mit THF versetzt. Erstaunlicherweise liefert die innerhalb weniger Sekunden ablaufende Reaktion das rote Boroldianion $[\text{K}(\text{THF})]_2[\mathbf{8}]$, das nach Aufarbeitung als analysenreines Dietherat in moderater Ausbeute (25%) isoliert werden kann. Die reaktive $\text{B}-\text{Cl}$ -Bindung bleibt also erhalten. Unter Inertgasatmosphäre ist $[\text{K}(\text{THF})]_2[\mathbf{8}]$ als Feststoff stabil, jedoch erfolgt an Luft und Feuchtigkeit sofortige Zersetzung unter Farbänderung von Dunkelrot nach Gelb. Die Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum liegt erwartungsgemäß bei $\delta = 26.6\text{ ppm}$.



Schema 29. Reduktion des Borols **8** in THF unter Erhalt der $\text{B}-\text{Cl}$ -Bindung.

Aufgrund der Wahl des koordinierenden Lösungsmittels ist davon auszugehen, dass vor der eigentlichen Elektronenübertragung das Lewis-Addukt $[\mathbf{8}(\text{THF})]$ gebildet wird. Die Verdrängung der Lewis-Base bei der Reduktion eines Borols zum Dianion wurde bereits beim System $[\mathbf{1}(\text{Py})]$ beschrieben.^[41]

Die Molekülstruktur im Festkörper konnte durch Röntgenbeugung an Einkristallen von $[\text{K}(\text{THF})]_2[\mathbf{8}]$ analysiert werden.^[123] Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit, wobei benachbarte Untereinheiten von $[\text{K}(\text{THF})]_2[\mathbf{8}]$ über verbrückende Wechselwirkungen zwischen dem Kaliumion und dem Chloridsubstituenten eine ausgedehnte Kettenstruktur bilden (Abbildung 27, rechts). Das C_4B -Ring-system ist annähernd planar und die beiden Kaliumionen sitzen jeweils ober- und unterhalb der Ringebene in η^5 -Koordination. Zusätzlich wird jedes Kaliumion von einem THF-Molekül koordiniert.

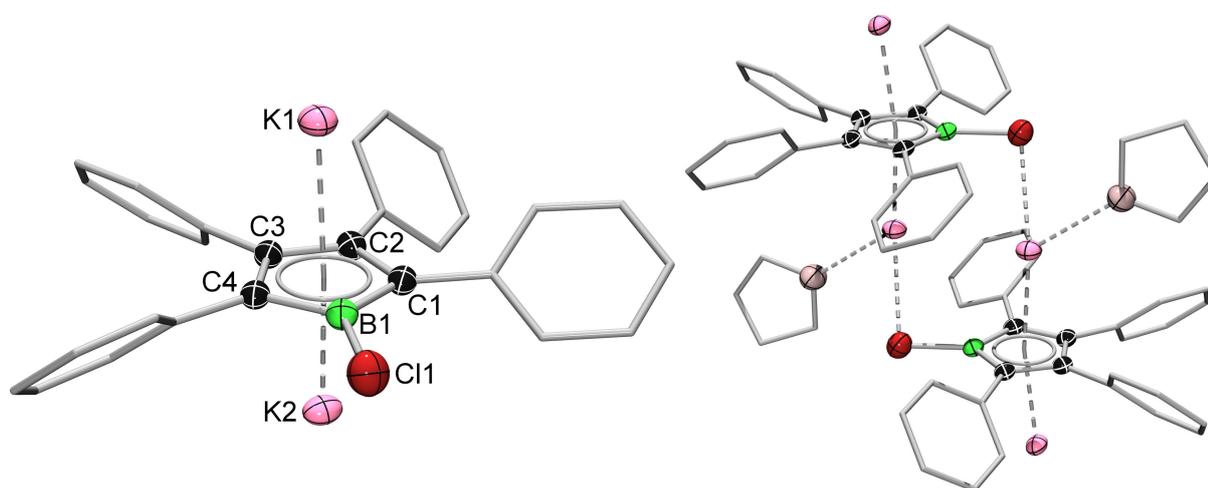


Abbildung 27. Links: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von $[\text{K}(\text{THF})]_2[\mathbf{8}]$ im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle ($2 \times \text{THF}$) und Ellipsoide der Phenylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 151.7(6), B1–C4 150.5(6), B1–Cl1 183.9(4), C1–C2 145.6(5), C2–C3 141.8(5), C3–C4 145.1(5); C1–B1–C4 107.7(3), B1–C1–C2 105.2(3), C1–C2–C3 110.6(3), C2–C3–C4 110.6(3), C3–C4–B1 105.8(3), C1–B1–Cl1 127.4(3), C4–B1–Cl1 124.9(3);^[123] rechts: Ausschnitt aus der polymeren Kettenstruktur im Festkörper.

Die B–C- und C–C-Bindungslängen im Borolring sind im Vergleich zu $\mathbf{8}$ erwartungsgemäß relativ ausgeglichen und vergleichbar zu den bei $\text{K}_2[\mathbf{1}]$ ^[51] oder $\text{K}_2[\mathbf{42}]$ gemessenen Werten, wodurch die Besetzung des LUMO mit zwei Elektronen zum Ausdruck kommt. Die B1–Cl1-Bindung (183.9(4) pm) ist verglichen mit dem antiaromatischen Borol $\mathbf{8}$ (174.3(2) pm) merklich verlängert. Dies ist vermutlich auf elektrostatische Abstoßung zwischen der erhöhten Zahl von π -Elektronen im Borolsystem und den freien Elektronenpaaren des Chloratoms zurückzuführen.

2.2.4. Vergleich von Borol, Borol-Radikalanion und Borol-Dianion

Nach der erfolgreichen Synthese und Charakterisierung der Serie von unterschiedlich geladenen Spezies (**42**, $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$, $\text{K}_2[\mathbf{42}]$ bzw. $\text{Mg}[\mathbf{42}]$), die sich vom selben Borol **42** ableiten, kann ein direkter Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften und Strukturparameter in Abhängigkeit von der Anzahl an π -Elektronen im System angestellt werden.

Bei der Analyse der UV/Vis-Absorptionsspektren in THF findet man die energetisch niedrigste elektronische Absorption des freien Borols **42**, die mit dem HOMO-LUMO-Übergang assoziiert ist, bei $\lambda_{\text{max}} = 588 \text{ nm}$. Durch schrittweises Auffüllen des LUMO von **42** erfolgt eine hypsochrome Verschiebung der Absorption in Übereinstimmung mit partieller ($[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$: $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$) und voller Besetzung ($\text{K}_2[\mathbf{42}]$: $\lambda_{\text{max}} = 498 \text{ nm}$) des Orbitals.

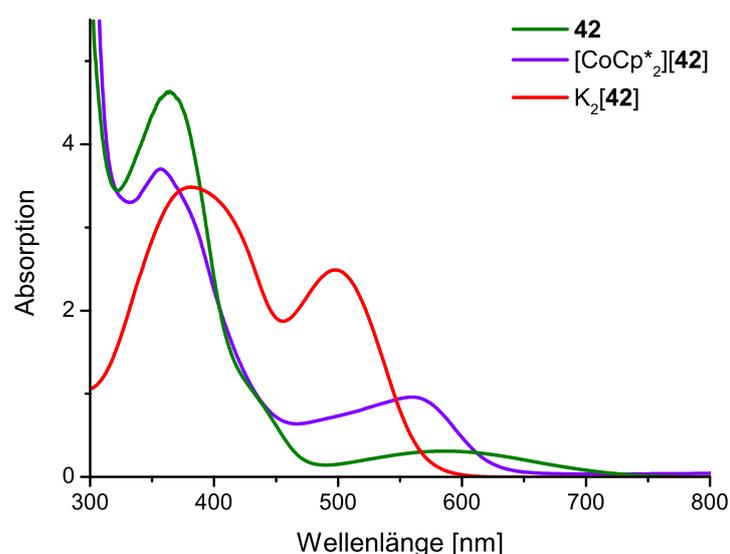


Abbildung 28. Qualitative UV/Vis-Absorptionsspektren von **42**, $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$, und $\text{K}_2[\mathbf{42}]$ in THF mit unbekannter Konzentration. Aufgrund der Abnahme der Intensität bei wiederholter Messung von $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ und $\text{K}_2[\mathbf{42}]$ konnte kein Extinktionskoeffizient bestimmt werden. Dies geht vermutlich auf Hydrolysereaktionen der stark verdünnten Probe mit Spuren von Restwasser im Lösungsmittel zurück.

Die vorliegenden Festkörperstrukturen aller drei Reduktionsstadien des Borols erlauben einen detaillierten Einblick in die Bindungssituation der einzelnen Spezies. Beim Vergleich der Festkörperstrukturen wird ersichtlich, dass sich die stärksten Strukturänderungen für die Bindungslängen im C_4B -Ring des Borolsystems ergeben (Tabelle 7). Die Zunahme der Anzahl der π -Elektronen von vier über fünf nach sechs im konjugierten Heterocyclus führt zu einer Abnahme der Bindungslängenalternanz und folglich zu einer Zunahme der Aromatizität im Borolring. Die Besetzung des HOMO führt

gemäß seiner Orbitalgeometrie (Abbildung 1 bzw. Abbildung 22) also zu einer Stärkung der B–C-Bindungen im Ring sowie der C2–C3-Bindung unter gleichzeitiger Schwächung der C1–C2- sowie der C3–C4-Bindung. Somit nimmt die Geometrie des Borolradikalanions in $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ mit fünf π -Elektronen eine Stellung zwischen antiaromatischem und aromatischem Charakter ein. Eine Delokalisierung der Ladungsdichte zum Bor-gebundenen Mesitylrest spielt dabei eine untergeordnete Rolle. Die vorliegenden Strukturdaten deuten eher auf eine verstärkte elektrostatische Abstoßung zwischen den beiden π -Systemen bei Erhöhung der Ladungsdichte am Borzentrum hin. Dies äußert sich in einer schrittweisen Verlängerung der B1–C5-Bindung. Zudem nimmt der Winkel zwischen der Ebene, die von der Mesitylgruppe aufgespannt wird, und der C₄B-Ringebene unter Aufnahme von zwei Elektronen von 68.7(1)° im neutralen Borol **42** auf 76.4(1)° ($\text{K}_2[\mathbf{42}]$) bzw. 88.8(1)° ($\text{Mg}[\mathbf{42}]$) im Dianion stark zu. Dies spricht gegen eine effektive Konjugation zwischen Mesitylrest und p_z-Orbital am Bor.

Tabelle 7. ¹¹B-chemische Verschiebung δ [ppm], elektronische Absorptionsmaxima λ_{max} [nm] (gemessen in THF), Bindungslängen [pm] sowie Diederwinkel \sphericalangle [°] zwischen Mesitylringebene und C₄B-Ringebene der Verbindungen **42**, $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$, $\text{K}_2[\mathbf{42}]$ und $\text{Mg}[\mathbf{42}]$.

Parameter	42	$[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$	$\text{K}_2[\mathbf{42}]$	$\text{Mg}[\mathbf{42}]$
$\delta(^{11}\text{B})$	79.4	-	30.2	28.3
λ_{max}	588	560	498	-
B1–C1	158.6(2)	155.3(4)	153.1(4)	153.3(2)
B1–C4	157.5(2)	155.3(4)	152.7(4)	153.5(2)
B1–C5	156.0(2)	158.5(4)	160.9(4)	159.8(2)
C1–C2	135.6(2)	139.3(3)	146.8(4)	145.4(2)
C2–C3	153.7(2)	148.0(3)	142.7(4)	142.5(2)
C3–C4	135.1(2)	139.7(3)	144.3(4)	146.6(2)
$\sphericalangle(\text{Mes-BC}_4)$	68.7(1)	68.4(1)	76.4(1)	88.8(1)

Zur Ergänzung der experimentellen Befunde können auch weitere quantenchemische Rechnungen herangezogen werden (vgl. II.2.2.2). Die mittels DFT-Rechnungen durchgeführte Optimierung der Geometrie des C₄-Gerüsts in der Gasphase wurde für die geladenen Systeme $[\mathbf{42}]^{\bullet-}$ und $[\mathbf{42}]^{2-}$ ohne Berücksichtigung der Gegenionen berechnet. Die optimierten Geometrien aller drei Spezies stimmen gut mit den experimentell ermittelten Daten überein (Tabelle 8).

Auch die Analyse der Ladungsverteilung der Atome des zentralen Borolrings mit Hilfe der *Natural-Bond-Orbitals*-Methode (NBO) zeigt eine mit der Zahl der zugefügten Elektronen (von **42** über $[\mathbf{42}]^{\bullet-}$ bis $[\mathbf{42}]^{2-}$) zunehmende Delokalisierung der Elektronen über die π -Orbitale. Dies bestätigt die zuvor gemachte Interpretation der Festkörperstrukturen.

Tabelle 8. Berechnete Bindungslängen [pm], NBO-Analyse sowie NICS(0)-Werte [ppm] der Spezies **42**, **[42]^{•-}** und **[42]²⁻**.

Parameter	42	[42]^{•-}	[42]²⁻
B1–C1 ^[a]	158.6	155.5	153.4
B1–C4 ^[a]	158.6	155.5	153.4
B1–C5 ^[a]	155.9	158.3	159.5
C1–C2 ^[a]	136.1	139.9	144.6
C2–C3 ^[a]	152.6	146.7	142.6
C3–C4 ^[a]	136.1	139.9	144.6

NBO ^[a]			
B1	0.966	0.645	0.476
C1	-0.382	-0.405	-0.453
C2	0.051	-0.039	-0.096
C3	0.051	-0.039	-0.096
C4	-0.382	-0.405	-0.453

NICS(0) ^[b]	13.6	4.1	-2.0

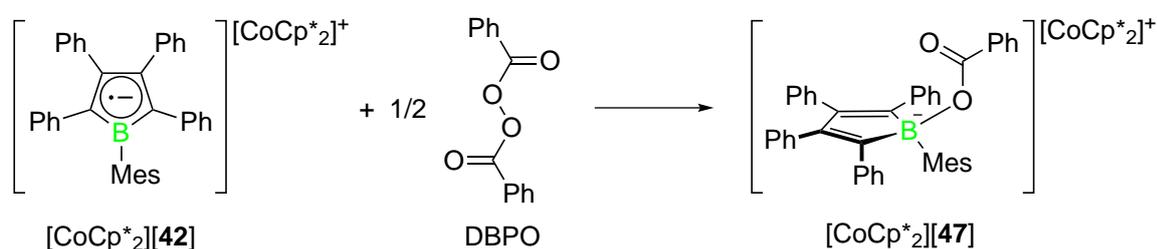
^[a] PBE0/6-311 + G(d,p); ^[b] PBE0/6-31 + G(d,p).

Die absolute magnetische Abschirmung an einem Punkt innerhalb eines vollständig konjugierten Ringsystems kann durch Berechnung des *Nucleus Independent Chemical Shifts* (NICS) analysiert werden. Der NICS-Parameter ist verwandt zur chemischen Verschiebung in der NMR-Spektroskopie. Per Definition erhält man im Fall eines aromatischen Systems (diamagnetischer Ringstrom) einen negativen NICS-Wert, wohingegen ein Antiaromat (paramagnetischer Ringstrom) einen positiven NICS-Wert liefert.^[19] Anhand der berechneten NICS-Werte an den Ringmittelpunkten (NICS(0)) der C₄B-Systeme **42**, **[42]^{•-}** und **[42]²⁻** kann somit eine Einstufung des antiaromatischen bzw. aromatischen Charakters der drei Verbindungen erfolgen. Die Berechnungen zeigen in Übereinstimmung mit der Klassifizierung nach ERICH HÜCKEL und RONALD BRESLOW einen antiaromatischen Charakter für das System **42** (NICS(0) = 13.6 ppm) mit vier π -Elektronen an und bestätigen bereits bekannte Vorhersagen zu anderen Borol-systemen.^[19, 22, 51] Durch Aufnahme eines Elektrons wird im anionischen System **[42]^{•-}** ein niedrigerer positiver Wert (NICS(0) = 4.1 ppm) erhalten, was als eine Abschwächung des antiaromatischen Charakters interpretiert werden kann. Im Dianion **[42]²⁻** mit sechs π -Elektronen wird ein schwach negativer Wert (NICS(0) = -2.0 ppm) gefunden, der einen gewissen aromatischen Charakter impliziert.

2.3. Reaktivität des isolierten Borol-Radikalanions

2.3.1. Abfangreaktion mit Dibenzoylperoxid

Neben den diskutierten Messergebnissen können Untersuchungen zur Reaktivität von $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ nützliche Informationen über die elektronische Struktur der offenschaligen Verbindung liefern. Zunächst wurde eine Abfangreaktion des Radikals untersucht, um herauszufinden, welche Position die reaktive Stelle des Systems darstellt. Zu diesem Zweck wurde Dibenzoylperoxid (DBPO) verwendet, dessen O–O-Bindung bekanntlich unter thermischer oder photochemischer Anregung homolytisch gespalten werden kann. DBPO findet deshalb unter anderem Anwendung als Initiator für radikalisch verlaufende Reaktionen.^[174] Die Umsetzung wurde in einer heterogenen Suspension von $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ mit einer Lösung von DBPO in Benzol durchgeführt. Tatsächlich verläuft die Reaktion bereits bei Raumtemperatur glatt zur Boratverbindung $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{47}]$ unter formaler Rekombination des Borolradikalanions mit einem Benzoyloxyradikal (Schema 30). $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{47}]$ wurde als gelber Feststoff mit 71% Ausbeute isoliert und über Multikern-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgenbeugung an Einkristallen charakterisiert.



Schema 30. Abfangreaktion des Radikalanions von $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ mit Dibenzoylperoxid unter Bildung der Boratverbindung $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{47}]$.

Das ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 4.9$ ppm liegt im typischen Bereich für vierfach koordiniertes Bor. Die Festkörperstruktur (Abbildung 29) bestätigt eine verzerrt-tetraedrische Koordination des Borzentrums. Die gefundenen Bindungslängen und -winkel des zentralen Fünfrings ähneln denen der zuvor gezeigten Borol-basierten Lewis-Addukte (Kapitel II.2.1.2).

Diese Befunde belegen eine Bor-zentrierte Reaktivität des Radikalanions, obwohl das Boratom die sterisch am meisten gehinderte Position des Heterocyclus besitzt. Hinweise für eine alternative Reaktion an C1 oder C2 (Abbildung 29) bzw. einer anderen Stelle im Molekül werden nicht gefunden. Die beobachtete Selektivität der Reaktion spiegelt die berechnete Elektronendichte des SOMO wider (Abbildung 22). Unter Berücksichtigung der zuvor genannten Ergebnisse kann $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ somit als Bor-zentriertes Radikal-

anion beschrieben werden, das überwiegend durch Ladungsdelokalisierung innerhalb des fünfgliedrigen Borolrings und weniger durch sterische bzw. elektronische Einflüsse der Mesitylgruppe stabilisiert wird.

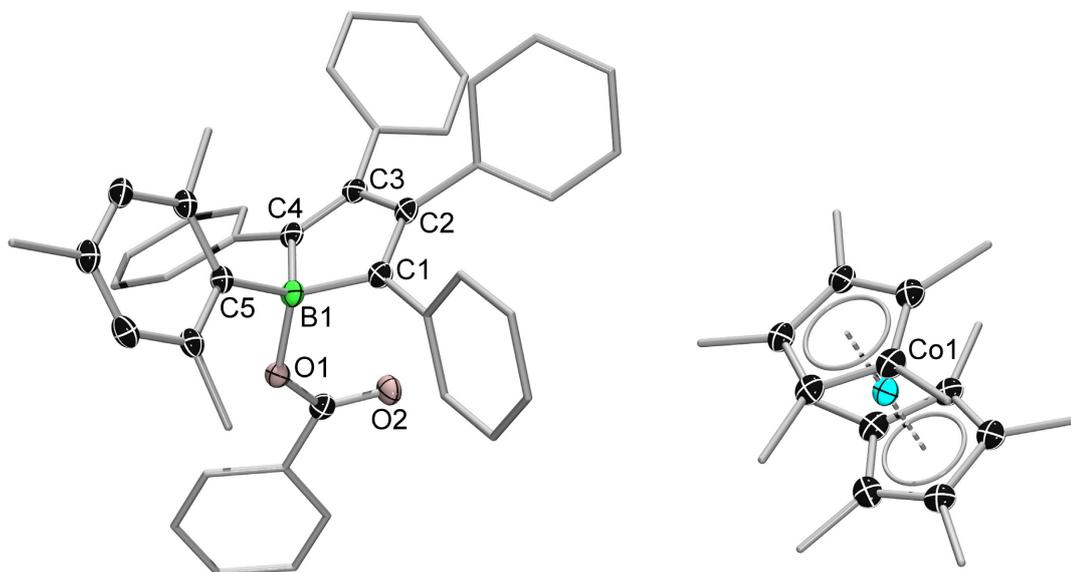


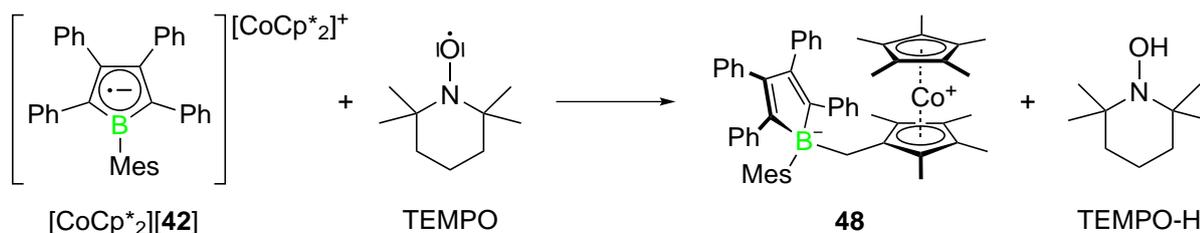
Abbildung 29. Molekülstruktur von $[\text{CoCp}^*_2][47]$ im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, das Lösungsmittelmolekül (CHCl_3) und Ellipsoide der Phenyl- sowie der Methylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 163.9(4), B1–C4 163.9(4), B1–C5 166.7(4), B1–O1 155.1(4), C1–C2 136.4(4), C2–C3 149.6(4), C3–C4 135.2(4); C1–B1–C4 99.6(2), B1–C1–C2 107.4(2), C1–C2–C3 111.8(2), C2–C3–C4 111.7(2), C3–C4–B1 108.3(2), C1–B1–C5 111.4(2), C4–B1–C5 115.9(2), C1–B1–O1 118.0(2), C4–B1–O1 106.5(2), O1–B1–C5 105.8(2).

2.3.2. Chemische Oxidation mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl

Neben der Abfangreaktion mit DBPO wurde zudem das Reaktionsverhalten von $[\text{CoCp}^*_2][42]$ gegenüber dem freien Radikal 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) untersucht. TEMPO ist ein klassischer Radikalfänger, der häufig in der organischen Synthese Verwendung findet.^[175] Zunächst wurde erwartet, dass die Oxophilie des Borzentrums, analog der Reaktion mit DBPO, mühelos zu einer Radikalrekombination zwischen $[\text{CoCp}^*_2][42]$ und TEMPO unter Bildung einer kovalenten B–O-Bindung führt.

Bei der Umsetzung von $[\text{CoCp}^*_2][42]$ mit TEMPO wird eine sofortige Farbänderung des dunkelvioletten Radikalanions beobachtet, wobei sich ein orangefarbener Feststoff bildet. Dieser wurde nach Aufarbeitung mittels Multikern-NMR-Spektroskopie analysiert. Das ^{11}B -NMR-Spektrum des diamagnetischen Produkts zeigt eine Resonanz bei $\delta = -3.2$ ppm, wie man es für ein Boratom in tetraedrischer Umgebung erwartet. Allerdings können im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung keine Anzeichen eines

2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxy-Fragments detektiert werden, weshalb die erwartete Radikalrekombination ausgeschlossen werden kann. Bei der genaueren Analyse der Resonanzen, die den Methylgruppen des Decamethylcobaltoceniumkations ($[\text{CoCp}^*_2]^+$) zugeordnet werden können, zeigt sich ein unsymmetrisches Muster der Cp^* -Protonen. Das Integrationsverhältnis der vier Singulets (15 : 6 : 6 : 2) deutet darauf hin, dass ein Cp^* -Ligand des kationischen Komplexes intakt vorliegt, während der zweite (im Folgenden als $\text{Cp}^{*\text{B}}$ bezeichnet) eine Umwandlung durchläuft. Zusätzlich wird für jede der drei Methylgruppen des Mesitylrests ein separates Singulett gefunden. Die vollständige Betrachtung der ^1H -, ^{11}B - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten sowie der erhaltenen Elementaranalyse sprechen stark für die Bildung des zwitterionischen Cobaltoceniumborats **48** (Schema 31). Diese Interpretation wird zudem dadurch gestützt, dass 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-ol (TEMPO-H) nach Extraktion aus der Reaktionsmischung mittels NMR-Spektroskopie identifiziert werden konnte. Alle Versuche, geeignete Einkristalle für die Röntgenbeugung zu erhalten, blieben allerdings an dieser Stelle ohne Erfolg.



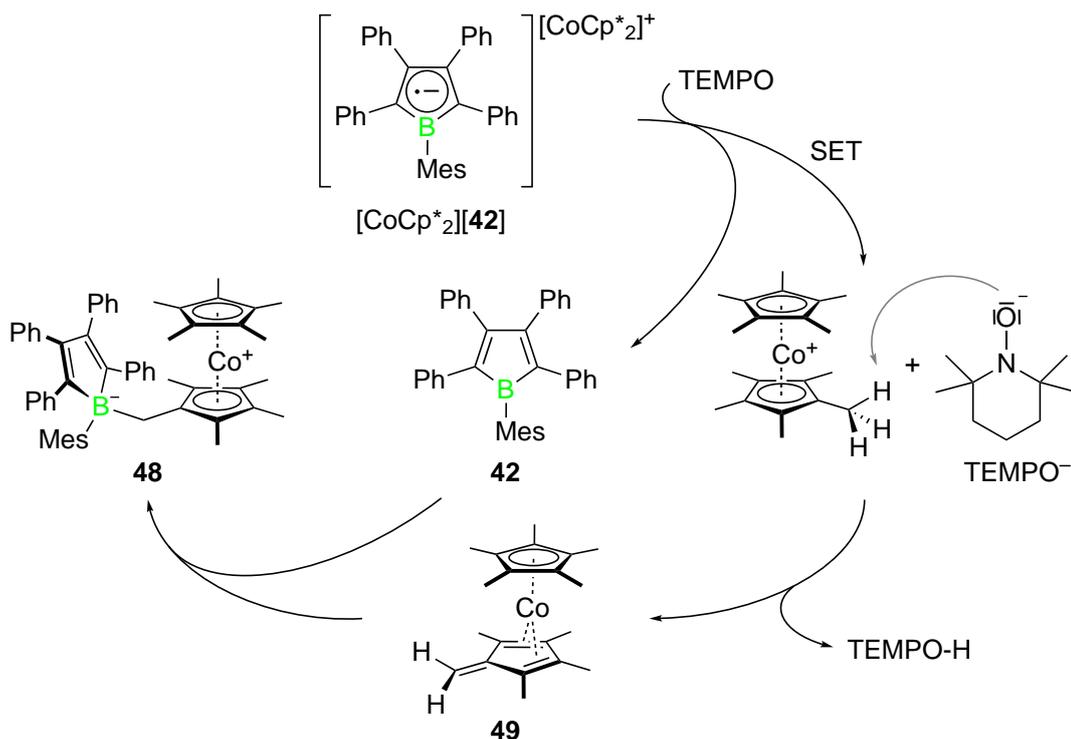
Schema 31. Umsetzung von $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ mit TEMPO unter Bildung des zwitterionischen Cobaltoceniumborats **48** und TEMPO-H.

Die direkte Rekombination der Radikale $[\mathbf{42}]^{\bullet-}$ und TEMPO ist vermutlich aufgrund der sterischen Überfrachtung in der direkten Umgebung sowohl des Borzentrums als auch des Sauerstoffatoms ungünstig.

Aus der Literatur ist bekannt, dass TEMPO nicht nur als nützlicher Radikalfänger, sondern auch als Wasserstoffabstraktionsreagenz sowie als Oxidationsmittel eingesetzt werden kann.^[175] Seitens der Pentamethylcyclopentadienylkomplexe von Übergangsmetallen der Gruppe 9 weiß man, dass diese unter basischen Bedingungen deprotoniert werden können. Diese Reaktion kann verwendet werden, um die Methylgruppen von Cp^* -Liganden in Rhodium(III)- und Cobalt(III)-Komplexen in einer nucleophilen Substitutionsreaktion selektiv in Isopropylgruppen zu überführen. Hierbei ist das intermediäre Auftreten eines Cobalt(I)fulvenkomplexes wahrscheinlich, der durch Deprotonierung des Cp^* -Liganden gebildet wird und am CH_2 -Kohlenstoffatom als Nucleophil reagiert.^[176-180] Die nucleophile Reaktion impliziert die gleichzeitige Oxidation von Co^{I} zurück zu Co^{III} unter Rückgewinnung eines aromatischen Cyclopentadienylliganden.

Vor diesem Hintergrund kann ein plausibler Reaktionsmechanismus der Reaktion von $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ mit TEMPO abgeleitet werden. Es wird angenommen, dass im ersten

Schritt ein Einelektronentransfer (SET) von $[42]^{\cdot-}$ auf TEMPO erfolgt, wodurch die Base TEMPO⁻ sowie das neutrale Borol **42** gebildet wird. Die anschließende Deprotonierung von $[\text{CoCp}^*_2]^+$ ergibt TEMPO-H und den Komplex Pentamethylcyclopentadienyl-(tetramethylfulven)cobalt(I) (**49**). Im letzten Reaktionsschritt führt der nucleophile Angriff von **49** am elektrophilen Borzentrum des *in situ* gebildeten Borols **42** vermutlich zur Bildung von **48**. Leider konnte **49** aufgrund seines kurzlebigen Charakters nicht direkt beobachtet werden.



Schema 32. Vorgeschlagener Verlauf der Reaktion von $[\text{CoCp}^*_2][42]$ mit TEMPO zum isolierten Produkt **48**.

Um den in Schema 32 vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zu untermauern, wurden weitere Untersuchungen in Theorie und Experiment durchgeführt. Zunächst wurden in Zusammenarbeit mit JÜRGEN BAUER DFT-Rechnungen zum Komplex **49** angefertigt. Die Geometrieoptimierung in der Gasphase und anschließende Frequenzanalyse bestätigen, dass es sich bei **49** um ein Minimum auf der Energiehyperfläche handelt. Außerdem konnte durch die Analyse der Grenzorbitale von **49** gezeigt werden, dass sich im HOMO ein großer Orbitalkoeffizient an der *exo*-cyclischen CH_2 -Gruppe befindet (Abbildung 30), was man für eine nucleophile Stelle erwartet. Zudem wurde die C=C-Streckschwingung der Methylidengruppe bei $\tilde{\nu} = 1568 \text{ cm}^{-1}$ im Infrarotspektrum vorhergesagt.

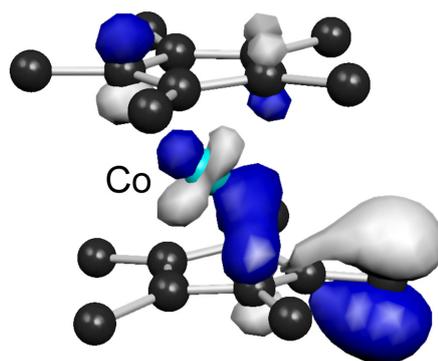
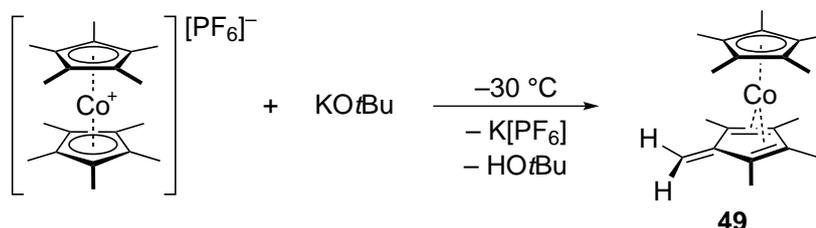


Abbildung 30. Kohn-Sham-Darstellung des HOMO von **49** in der Gasphase.

Nach der quantenchemischen Analyse wurde die selektive Synthese von **49** durch eine Deprotonierungsreaktion von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(III)hexafluorophosphat ($[\text{CoCp}^*_2][\text{PF}_6]$) angestrebt. Die Base Kalium-*tert*-butoxid ($\text{KO}t\text{Bu}$) wurde bereits zur Deprotonierung von $[\text{CoCp}^*\text{Cp}][\text{PF}_6]$ eingesetzt, wodurch der neutrale Fulvenkomplex $[\text{CoCp}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]$ erhalten wurde, der allerdings nur bei Temperaturen unter $-30\text{ }^\circ\text{C}$ für eine gewisse Zeit beständig ist.^[179]

In Anlehnung an diese Synthesemethode wurde eine Suspension von $[\text{CoCp}^*_2][\text{PF}_6]$ in THF bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit stöchiometrischen Mengen $\text{KO}t\text{Bu}$ umgesetzt, wobei sich die Farbe der Reaktionsmischung sofort von Blassgelb nach Dunkelgrün änderte (Schema 33). Durch Extraktion der Mischung mit Hexan wird ein olivgrüner Feststoff erhalten, dessen Elementaranalyse die korrekte Zusammensetzung von **49** aufweist. Zudem kann die C=C-Streckschwingung der Methylideneinheit im IR-Spektrum bei $\tilde{\nu} = 1560\text{ cm}^{-1}$ identifiziert werden, was eine gute Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen ($\tilde{\nu} = 1568\text{ cm}^{-1}$) entspricht. Ähnlich wie $[\text{CoCp}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]$ ist auch **49** extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich langsam in Lösung unter einer Argonatmosphäre.^[177, 179]

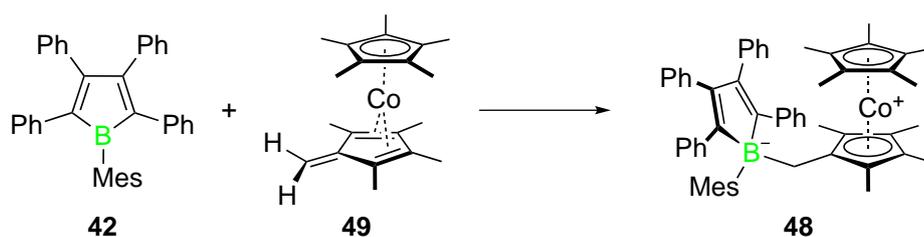


Schema 33. Unabhängige Synthese des Cobalt(I)pentamethylfulvenkomplexes **49** durch Deprotonierung von $[\text{CoCp}^*_2][\text{PF}_6]$.

Das bei Raumtemperatur gemessene ^1H -NMR-Spektrum von **49** weist sehr breite Resonanzen bei $\delta = 1.02$, 1.39 , 1.55 und 3.04 ppm auf. Anhand der Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren bei variabler Temperatur kann ein dynamisches Verhalten der Probe beobachtet werden. Die Messung bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ ergibt noch stärker verbreiterte Signale bei

$\delta = 1.43$ und 2.94 ppm begleitet von Resonanzen einiger Zersetzungsprodukte nach längerem Erhitzen. Durch Abkühlen der Probe kann bereits bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine drastische Erhöhung der Auflösung erzielt werden. Zudem wird eine geringfügige Verschiebung der Signale beobachtet. Das bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommene Spektrum zeigt drei scharfe Singulets bei $\delta = 1.06$, 1.39 und 1.53 , die den unterschiedlichen Methylgruppen zugeordnet werden können. Die Protonen der CH_2 -Einheit weisen eine Resonanz bei $\delta = 3.22$ ppm auf, was sehr gut mit dem Strukturmotiv von **49** übereinstimmt. Der Grund für die Verschiebung des Methylidensignals sowie die Vereinigung der Methylsignale zu einer breiten Resonanz bei erhöhter Temperatur kann nicht mit Sicherheit aufgeklärt werden. Diese Beobachtung ist vermutlich auf ein fluktuierendes Verhalten des Pentamethylfulvenliganden zurückzuführen, der ein konjugiertes π -System mit verschiedenen möglichen Koordinationsmodi darstellt.^[181-185] Hinweise für paramagnetische Spezies werden bei Raumtemperatur im ESR-Spektrum einer Lösung von **49** in Hexan nicht gefunden. Geeignete Einkristalle zur Röntgenbeugung wurden aus Pentan durch Verdampfen des Lösungsmittels gewonnen. Die erhaltenen Zellparameter ähneln stark denen von $[\text{CoCp}^*_2]$,^[186] was auf eine verwandte Geometrie in **49** schließen lässt. Aufgrund einer Fehlordnung über alle zehn Positionen der beiden Liganden kann die C=C-Doppelbindung allerdings nicht lokalisiert werden. Die untersuchte Kristallfraktion wurde jedoch erfolgreich für die nachstehend gezeigte Folgereaktion verwendet.

Dementsprechend wurde eine stöchiometrische Testreaktion zwischen **42** und **49** bei Raumtemperatur durchgeführt. Die ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopische Überwachung der Reaktion belegt, dass **48** sehr rasch und mit hoher Selektivität gebildet wird (Schema 34).



Schema 34. Stöchiometrische Reaktion der isolierten Reaktionspartner **42** und **49** zur Darstellung von **48**.

Dieses alternative Syntheseprotokoll konnte zudem genutzt werden, um geeignete Einkristalle von **48** zur Röntgenbeugung zu erhalten. Als sehr hilfreich erwiesen hat sich hierbei die gute Löslichkeit sowohl von **42** als auch von **49** in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan. Bei der langsamen Diffusion einer Lösung von **42** in Hexan zu einer Lösung von **49** wurden Einkristalle des unlöslichen Produkts **48** abgeschieden.

In Übereinstimmung mit den NMR-Spektren bestätigt die Festkörperstruktur das Vorliegen einer Bindung zwischen dem Methylenkohlenstoffatom C5 des Cobaltoceniumfragments und dem Borzentrum (Abbildung 31). Das Boratom befindet sich in einer verzerrt-tetraedrischen Geometrie. Die Bindungslängen und -winkel des C₄B-Rings sind vergleichbar zum Lewis-Addukt [42(4-Pic)] (Kapitel II.2.1.2) oder zum Boratsalz [CoCp*₂][47] (Kapitel II.2.3.1). Der B1–C5-Abstand (169.3(9) pm) ist auffällig lang für eine Einfachbindung zwischen Bor und sp³-hybridisiertem Kohlenstoff wie z. B. bei Na[BEt₄] (B–C: 164.3(5) bis 164.9(5) pm).^[187] Dies ist vermutlich auf die sterische Überfrachtung des Borzentrums zurückzuführen.

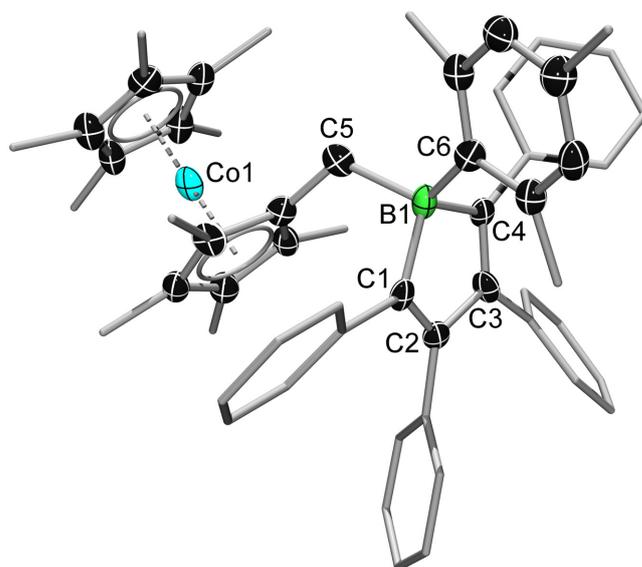


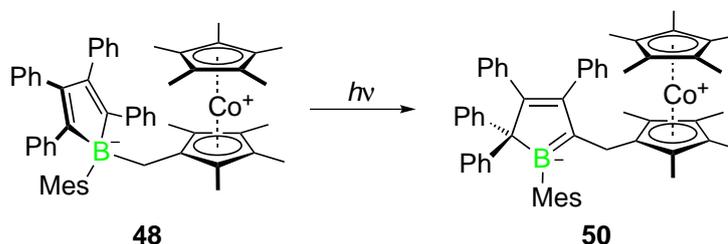
Abbildung 31. Molekülstruktur von **48** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle (1.5 × Hexan) und Ellipsoide der Phenyl- sowie der Methylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 164.2(9), B1–C4 163.0(9), B1–C5 169.3(8), B1–C6 163.8(9), C1–C2 133.2(7), C2–C3 150.6(8), C3–C4 133.7(8); C1–B1–C4 97.2(5), C1–B1–C5 105.7(5), C1–B1–C6 116.5(5), C4–B1–C5 111.6(6), C4–B1–C6 111.0(5), C5–B1–C6 113.7(5), B1–C1–C2 110.6(5), C1–C2–C3 110.4(5), C2–C3–C4 111.1(5), C3–C4–B1 110.4(5).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Einelektronenreduktion von **42** zum Radikalanion durch chemische Oxidation umgekehrt werden kann.

2.3.3. Reaktivität des Cobaltoceniumborats

Zusätzlich zu den genannten Untersuchungen zum Mechanismus der chemischen Oxidation von [CoCp*₂][42] wurde das ungewöhnliche Zwitterion **48** bezüglich möglicher photochemischer Reaktionen untersucht. Bei der Bestrahlung einer Lösung von **48** in Benzol mit UV-Licht findet eine Isomerisierung zum Borataalkenderivat **50** statt (Schema 35). Das Produkt kristallisiert bereitwillig als analysenreiner brauner

Feststoff aus der Reaktionsmischung aus. Einkristalle von **50** zur Röntgenbeugung wurden erhalten, indem das Photolyseexperiment in einem dicht verschlossenen NMR-Probenröhrchen ohne aktive Durchmischung durchgeführt wurde.



Schema 35. Photolytische Umlagerung des zwitterionischen Cobaltoceniumborats **48** zum Borataalkenderivat **50**.

Die kristallographischen Daten belegen eindeutig, dass ein trigonal-planar koordiniertes Boratom mit einer B=C-Doppelbindung im Fünfring vorliegt. Die B1=C4-Bindungslänge (147.4(3) pm) ist mit der von anderen Borataalkenderivaten vergleichbar (B=C: 143.8(9) bis 152.2(10) pm) und die B1–C6-Bindung (157.9(3) pm) ist vergleichsweise kurz.^[188-191] Eine effektive π -Konjugation zwischen C4, B1 und C6 wird jedoch durch die annähernd senkrechte Ausrichtung (84.1(1)°) zwischen der Mesitylgruppe und der C₄B-Ringebene verhindert. Die C2=C3- (138.0(3) pm) und C3–C4-Bindungslängen (145.0(3) pm) spiegeln eher die eines isolierten Doppel- und Einfachbindungssystems als die eines delokalisierten π -Systems wider. Alternativ kann der teilweise ungesättigte C₄B-Ring von **50** auch als ein Boratacyclopentadienderivat betrachtet werden. Weitere isolierte und strukturell charakterisierte Vertreter dieser Substanzklasse sind bislang nicht bekannt.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass zur selektiven Darstellung von Borataalkenderivaten nur wenige spezielle Syntheseprotokolle vorliegen,^[67, 92, 188-193] die zumeist hochreaktive Produkte liefern, die nach erfolgreicher Isolierung selbst unter einer Inertgasatmosphäre zur Zersetzung neigen.^[190-191] Wie bereits einleitend erwähnt (Kapitel I.2.1, Schema 7), kann durch Photolyse des Lewis-Addukts [**1**(2,6-Lut)] bei tiefer Temperatur in einer thermisch reversiblen Wanderung der Lewis-Base vom Borzentrum zum benachbarten Kohlenstoff das zwitterionische Borataalkenderivat **22** generiert werden. Die Isomerisierung von **48** zu **50** zeigt gewisse Parallelen zu dieser Reaktion, da formal eine Wanderung des Cobaltoceniumfragments über das Brückenatom C5 von B1 zu C4 erfolgt. Gleichzeitig wird eine Phenylgruppe von C3 zu C1 verschoben. Auch in diesem Prozess ist eine Beteiligung des Fulvenkomplexes **49** als Intermediat plausibel.

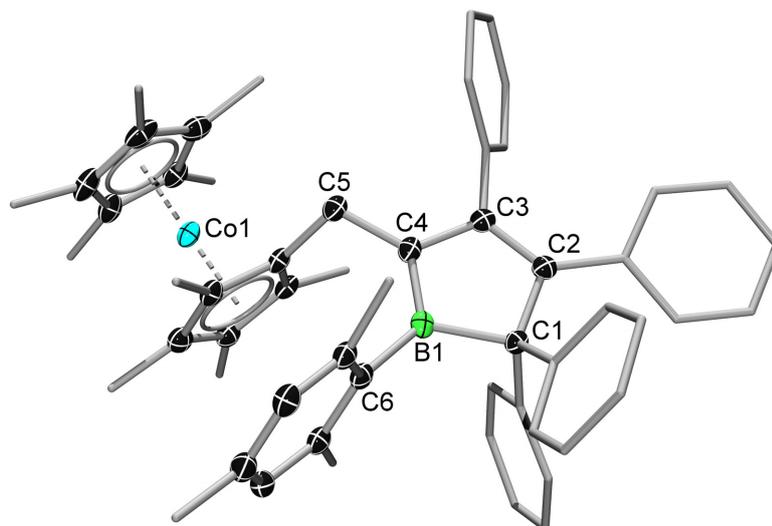
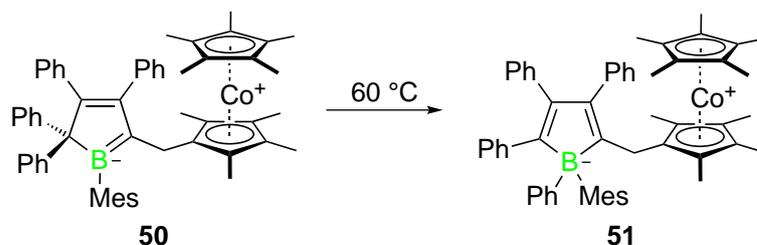


Abbildung 32. Molekülstruktur von **50** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmolekül (Benzol) und Ellipsoide der Phenyl- sowie der Methylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 165.0(3), B1–C4 147.4(3), B1–C6 157.9(3), C1–C2 153.7(3), C2–C3 138.0(3), C3–C4 145.0(3), C4–C5 151.8(3); C1–B1–C4 105.1(2), C1–B1–C6 126.1(2), C4–B1–C6 128.6(2), B1–C1–C2 102.5(2), C1–C2–C3 109.4(2), C2–C3–C4 113.9(2), C3–C4–B1 108.8(2).

Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **50** wird eine breite Resonanz bei $\delta = 52.4$ ppm detektiert. Sie ist damit im Vergleich zu anderen bekannten Borataalkenderivaten mit typischen ^{11}B -chemischen Verschiebungen zwischen $\delta = 35$ und 45 ppm signifikant zu höheren Frequenzen verschoben.^[189-191]

Während **50** im Festkörper unter einer Argonatmosphäre beständig ist, erfolgt in Lösung bei Raumtemperatur ähnlich zu **22** eine Umlagerung. Die graduelle Umwandlung von **50** wird mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie einer Lösung in THF beobachtet, wobei bereits nach wenigen Minuten eine weitere scharfe Resonanz bei $\delta = -3.5$ ppm detektiert wird. Aus diesem Grund können keine verlässlichen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgenommen werden. Allerdings zeigt sich, dass die Folgereaktion selektiv verläuft, so dass nach Erhitzen einer Lösung von **50** in THF nach etwa 3 h bei 60°C eine neue Verbindung isoliert werden kann. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung belegt, dass es sich erneut um ein zwitterionisches Cobaltoceniumborat (**51**) handelt, das als thermodynamisch bevorzugtes Isomer gebildet wird (Schema 36). Anhand des ^1H -NMR-Spektrums zeigt sich, dass die chemische Konstitution deutlich von **48** abweicht. Jede Methylgruppe des $\text{Cp}^{*\text{B}}$ -Fragments zeigt ein separates Singulett, was auf eine Symmetrierniedrigung hindeutet. Zudem spaltet das Signal der CH_2 -Gruppe an C5 in zwei Dubletts bei $\delta = 3.06$ und 3.31 ppm ($^2J_{\text{H-H}} = 17.5$ Hz) auf. Diese diastereotope Beziehung der CH_2 -Protonen ist charakteristisch für ein stereogenes Zentrum im Molekül. Die Struktur von **51** im Festkörper wurde ebenfalls durch Röntgenbeugung an geeigneten Einkristallen aufgeklärt (Abbildung 33).



Schema 36. Thermische Isomerisierung des Borataalkens **50** zum Cobaltoceniumborat **51**.

Die Analyse belegt die formale Verschiebung einer Phenylgruppe von C1 auf das Boratom, wodurch ein Butadienfragment im C₄B-Ring entsteht. Die Bindung zwischen C4 und C5 bleibt dabei erhalten, weshalb das Boratom nun vier unterschiedliche Substituenten trägt und damit ein Chiralitätszentrum bildet.

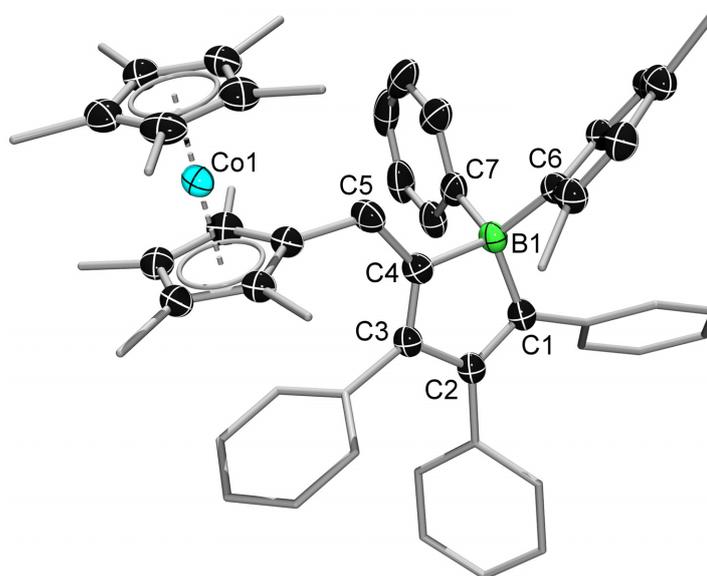


Abbildung 33. Molekülstruktur von **51** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle (1.5 × Benzol) und Ellipsoide der peripheren Phenyl- sowie Methylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 162.1(4), B1–C4 164.4(4), B1–C6 164.4(4), B1–C7 165.2(4), C1–C2 136.3(3), C2–C3 148.9(3), C3–C4 135.3(4), C4–C5 151.4(4); C1–B1–C4 98.7(2), C1–B1–C6 115.4(2), C1–B1–C7 110.5(2), C4–B1–C6 118.9(2), C4–B1–C7 99.4(2), C6–B1–C7 112.2(2), B1–C1–C2 109.1(2), C1–C2–C3 111.4(2), C2–C3–C4 111.3(2), C3–C4–B1 108.9(2).

Das Borzentrum von **51** ist verzerrt-tetraedrisch umgeben und das Butadiensystem weist einen etwas stärker delokalisierten Charakter als bei **48** auf. Dies deutet sich anhand verlängerter C1=C2- (136.3(3) pm) und C3=C4-Abstände (135.3(3) pm) in Verbindung mit einer kürzeren C2–C3-Bindung (148.9(3) pm), jeweils um etwa 2 pm, an. Die *exo*-cyclische Bindung zwischen C4 und C5 (151.4(4) pm) bleibt dabei verglichen zu **50** (151.8(3) pm) unbeeinflusst.

2.4. Cycloaddition und Ringerweiterung

2.4.1. Theoretische Betrachtung pericyclischer Reaktionen der Borole

Einleitend wurde bereits darauf hingewiesen, dass Borole ausgezeichnete Partner für [4 + 2]-Cycloadditionsreaktionen (*Diels-Alder-Reaktionen*) darstellen. Im Folgenden soll dieses Reaktionsverhalten anhand von Grenzorbitalbetrachtungen genauer analysiert werden.

Das Butadienrückgrat der Borole stellt ein elektronenarmes Diensystem dar, das bereitwillig mit Dienophilen wie Alkenen und Alkinen oder auch mit sich selbst reagiert (Kapitel I.2.3).^[47-48, 75, 94] Folglich wird die Konjugation im Borheterocyclus unterbrochen, wodurch die antiaromatische Destabilisierung aufgehoben wird. Der dabei ablaufende Reaktionstyp wird in allgemeiner Form als *pericyclische Reaktion* eingeordnet. Eine pericyclische Reaktion ist im Wesentlichen charakterisiert durch einen konzertiert ablaufenden Prozess, der über einen cyclischen Übergangszustand ohne Zwischenstufe verläuft. Die Neubildung bzw. Spaltung von Bindungen zwischen den Reaktionspartnern erfolgt gleichzeitig.^[64] Neben *Cycloadditionsreaktionen* verlaufen auch *elektrocyclische Reaktionen*, *cheletrope Reaktionen* sowie *sigmatrope Umlagerungen* nach diesem Prinzip.^[64] Das grundlegende Verständnis solcher Reaktionen wurde ausgehend von den Konzepten des *Aromatischen Übergangszustands* (MICHAEL DEWAR, HOWARD ZIMMERMANN),^[194-195] der *Grenzorbitaltheorie* (KENICHI FUKUI)^[196-197] sowie der *Erhaltung der Orbitalsymmetrie* (ROBERT WOODWARD, ROALD HOFFMANN)^[198-199] erarbeitet und ist für die organische Synthese unersetzlich.

Da es sich bei pericyclischen Reaktionen um orbitalkontrollierte Reaktionen handelt, bei denen elektrostatische Anteile eine untergeordnete Rolle spielen, genügt zum Verständnis eine relativ einfache Betrachtung der Grenzorbitale beider Reaktionspartner. Eine Analyse von Symmetrie und Energie der Grenzorbitale sowie der Größe von überlappenden Orbitalkoeffizienten gestattet prinzipielle Vorhersagen über ablaufende Reaktionen sowie deren Regio- und Periselectivität.^[64]

Cycloadditionen

Im Fall der [4 + 2]-Cycloadditionsreaktion von Borolen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen handelt es sich um thermisch induzierte Prozesse, die streng suprafacial und disrotatorisch verlaufen. Es wird deshalb lediglich das HOMO-LUMO-Paar der beiden Reaktionspartner im elektronischen Grundzustand betrachtet. Gemäß dieser Grenzorbitalanalyse ergeben sich die in Abbildung 34 gezeigten Orbitalwechselwirkungen zwischen Dien und Dienophil in den beiden möglichen Übergangszuständen. Als Beispiel ist die Reaktion zwischen dem 1*H*-Borol und Acetylen gezeigt.

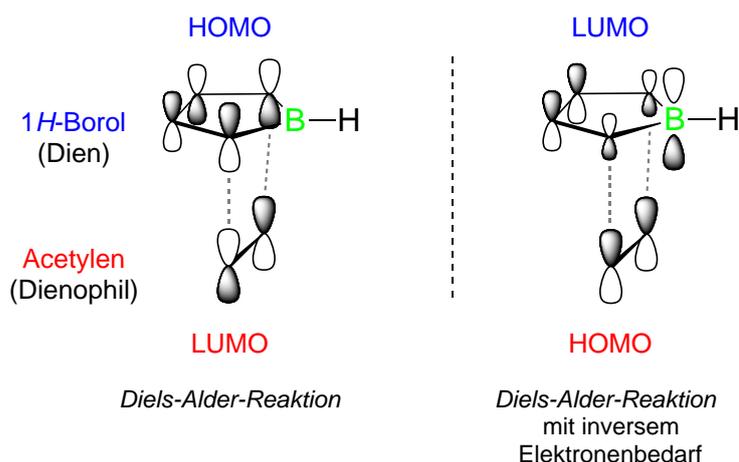


Abbildung 34. Überlapp der Grenzorbitale in den beiden symmetrieerlaubten Übergangszuständen der [4 + 2]-Cycloaddition zwischen 1H-Borol und Acetylen. Die Orbitalkoeffizienten geben in etwa die berechneten Verhältnisse wieder. Gestrichelte Linien deuten bindende Wechselwirkungen zwischen den Orbitallappen an, aus denen neue σ -Bindungen entstehen.

Die Unterscheidung, welche der beiden Kombinationen zum Produkt führt, kann durch die Gegenüberstellung der Orbitalenergien erfolgen. Die Wechselwirkung der Orbitale mit dem niedrigsten Energieunterschied führt schließlich zur Reaktion, da dabei die größtmögliche Stabilisierung des Übergangszustands erreicht wird.

Um diesen Sachverhalt anhand einiger Beispiele zu untersuchen, wurden in Zusammenarbeit mit J. OSCAR C. JIMENEZ-HALLA die Grenzorbitalenergien E (Abbildung 35) sowie die zugehörigen Orbitalkoeffizienten K für einige Borole und ungesättigte Substrate auf PBE0/6-311+G(d,p)-Niveau berechnet. Die Analyse zeigt, dass in allen drei Beispielen die Wechselwirkung zwischen dem LUMO des Borols und dem HOMO des Alkins den geringeren Energieunterschied ΔE aufweist. Dies spricht für einen inversen Elektronenbedarf der Diels-Alder-Reaktion verglichen zu den meisten organischen Dienen, was auf die vergleichsweise niedrige LUMO-Energie der antiaromatischen Borole zurückzuführen ist. Diese Befunde können allerdings nicht verallgemeinert werden. Im Fall anderer Dienophile mit energetisch niedrig liegendem LUMO, wie z. B. Alkene mit elektronenziehenden Substituenten, ist auch eine bevorzugte Wechselwirkung zwischen dem HOMO des Borols und dem LUMO des Dienophils möglich. Mit einem berechneten Energieunterschied von $\Delta E = 3.41$ eV (Abbildung 35, Mitte) stellt die Reaktion von **1** mit Diphenylacetylen zum 7-Boranorboren **27** eine besonders günstige Kombination dar, was experimentell bereits gezeigt wurde (Kapitel I.2.3).^[42, 94, 96, 200]

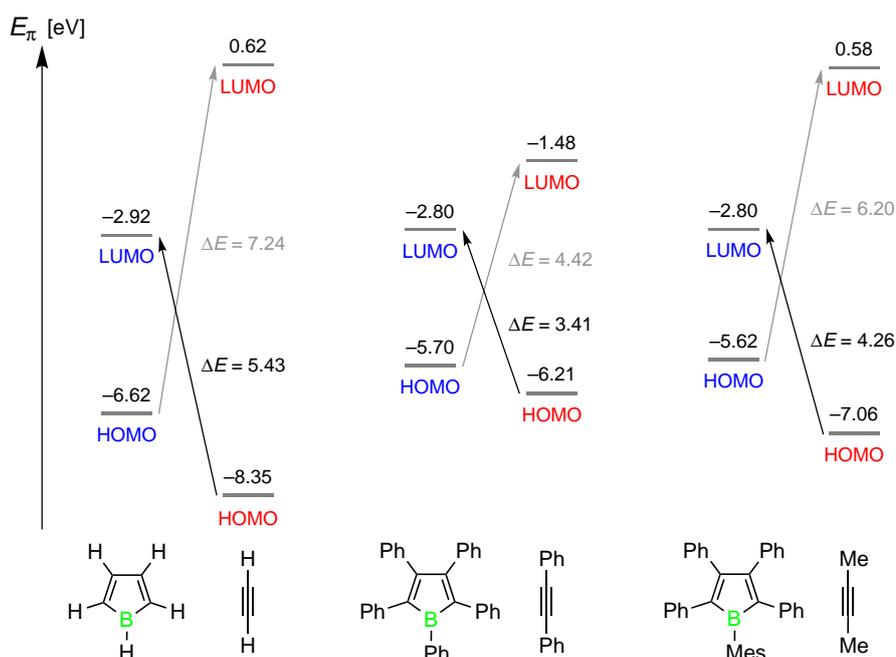


Abbildung 35. Quantenchemisch berechnete (PBE0/6-311+G(d,p)) Orbitalenergien E [eV] verschiedener Borole und Alkine. Die Wechselwirkung zwischen dem LUMO des Borols und dem HOMO des Alkins weist jeweils den geringeren Energieunterschied ΔE auf und führt zur größeren Stabilisierung im Übergangszustand der Diels-Alder-Reaktion.

Die durch [4 + 2]-Cycloaddition synthetisierten 7-Boranorborene weisen eine ungewöhnliche elektronische Struktur auf, die gewisse Rückschlüsse auf ihre Folgechemie erlaubt. Bereits die von JOHN EISCH durchgeführte ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchung des Derivats **27** deutete aufgrund der starken Abschirmung des ^{11}B -Kerns in trigonaler Umgebung ($\delta = -5$ ppm) auf eine deutliche Wechselwirkung zwischen dem p_z -Orbital des Borzentrums und dem π -Doppelbindungssystem hin (vgl. Kapitel I.2.3, Schema 13).^[92] In neueren Arbeiten von WARREN PIERS wurde erstmals die Struktur eines 7-Boranorborens (**52**, Abbildung 36) im Festkörper aufgeklärt.^[97] Die vermutete Wechselwirkung des Borzentrums mit dem π -System konnte dadurch eindeutig im Experiment belegt werden.

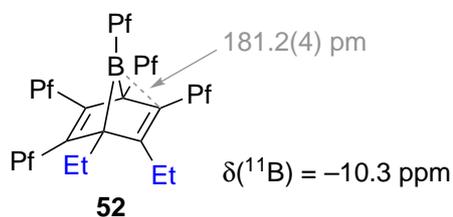


Abbildung 36. 1,2-Diethyl-3,4,5,6,7-pentakis(pentafluorophenyl)-7-borabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**52**) als erstes strukturell charakterisiertes 7-Boranorborenderivat.^[97] Die gestrichelte Linie deutet einen ungewöhnlich kurzen B-C-Abstand an.

Die Festkörperstruktur von **52** weist eine signifikante Abwinkelung des Borylfragments auf, die zur elektronenreicheren Doppelbindung gerichtet ist. Diese durch Orbital-

wechselwirkungen hervorgerufene Präorganisation unterstreicht die Tendenz von **27** und **52** suprafaciale [1,3]-sigmatrope Umlagerungen als Folgereaktion einzugehen.^[97] Folglich wird auch die von JOHN EISCH gemachte Annahme eines 7-Bora-bicyclo[4.1.0]heptadien-Intermediats (**31**, Schema 14) bei der Borepinbildung unterstützt.^[94]

Cheletrope Reaktionen

Da das p_z -Orbital am Boratom von 7-Boranorborendienien offenbar einen gewissen dirigierenden Einfluss auf die beobachteten pericyclischen Folgereaktionen ausübt, ist ein deutlicher Effekt auf die Reaktivität zu erwarten, wenn das Lewis-acide Borzentrum von einer geeigneten Lewis-Base koordiniert wird. Einige knappe Studien, die ebenfalls von JOHN EISCH durchgeführt wurden, deuten an, dass nach Quarternisierung des Borzentrums von **27** mit Organolithiumreagenzien und anschließender protischer Aufarbeitung, Hexaarylbenzolderivate erhalten werden können.^[94, 200] Die verbrückende Boryleinheit wird dabei abgespalten.

Als attraktive Alternative wäre prinzipiell eine thermische [4 + 1]-Cycloreversion vorstellbar, die ebenfalls ein Benzolderivat generiert und zudem eine reaktive Borylenspezies im Singulettzustand freisetzt.^[201] Beiträge zur thermodynamischen Triebkraft eines solchen Prozesses können durch die Bildung eines Aromaten, den Abbau von Ringspannung sowie durch einen Entropiegewinn geliefert werden. Dieser Reaktionstyp wird auch als *cheletrope Reaktion* bezeichnet und ist z. B. für kleine stabile Moleküle wie CO, N₂ oder SO₂^[202-207] oder auch reaktive Spezies wie Silylene^[208-210] oder Germylene^[211-213] als Abgangsgruppe bekannt. Beteiligte Grenzorbitalwechselwirkung der disrotatorisch und suprafacial verlaufenden [4 + 1]-Cycloaddition bzw. [4 + 1]-Cycloreversion zwischen Benzol und einem Lewis-Basen-stabilisierten Borylen sind in Abbildung 37 qualitativ dargestellt.

Unabhängig davon wurde das N-heterocyclische Carben (NHC) *N,N'*-Dimethylimidazol-2-yliden (*IMe*) dazu verwendet, das kurzlebige NHC-stabilisierte Borylen [BH(*IMe*)] durch Reduktion von [BHCl₂(*IMe*)] zu generieren, welches in einer [2 + 1]-Cycloaddition mit Naphthalin abgefangen werden konnte.^[214] Die Isolierung des Borylens BH gelang erst kürzlich in der Gruppe von GUY BERTRAND unter Verwendung von cyclischen Alkyl(amino)carbenen (cAAC) zur Stabilisierung der subvalenten Verbindung in [BH(cAAC)₂].^[215-216] Desweiteren deuten erste massenspektrometrische Untersuchungen auf eine mögliche Abspaltung eines Diborens aus einem B–B-verbrückten Anthracenderivat durch [4 + 2]-Cycloreversion hin.^[217] Diese Indizien bilden folglich eine vielversprechende Basis für den Versuch, ein Basen-stabilisiertes Borylenfragment aus einem gespannten bicyclischen Boran abzuspalten und gegebenenfalls für weitere Reaktivitätsstudien zu nutzen.

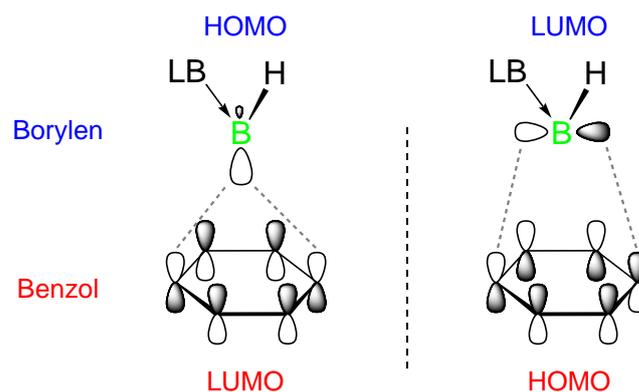


Abbildung 37. Überlapp der Grenzorbitale in den symmetrieerlaubten Übergangszuständen einer cheletropen Reaktion zwischen dem durch eine Lewis-Base (LB) stabilisierten Singulett-Borylen und Benzol bei linearer Annäherung. Gestrichelte Linien deuten bindende Wechselwirkungen zwischen den Orbitalen an, aus denen bei der [4 + 1]-Cycloaddition neue σ -Bindungen entstehen. Für Benzol ist jeweils nur eines der beiden entarteten (symmetrieäquivalenten) Grenzorbitale gezeigt.

2.4.2. Ringerweiterung von 7-Boranorborenen nach Koordination mit einem N-heterocyclischen Carben

Zur Vermeidung von Konstitutionsisomeren, die bei abweichendem Substitutionsmuster von Borolrückgrat und Alkin in 7-Boranorborenen (z. B. **29** und **30**, Schema 14) erhalten werden, wurde zunächst das bekannte perphenylierte 1,2,3,4,5,6,7-Heptaphenyl-7-borabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**27**) für die Studien herangezogen. Die Synthese von **27** wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift durchgeführt.^[94] Durch Verwendung von Pentan anstelle von Diethylether zur Aufarbeitung kann die Ausbeute gegenüber der Literaturvorschrift (60%) auf 86% gesteigert werden. Die Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum von **27** wird bei $\delta = -4.2$ ppm detektiert, was im ähnlichen Bereich wie die von **52** ($\delta = -10.3$ ppm)^[97] und nahe am Literaturwert ($\delta = -5$ ppm)^[92] liegt. Das zuvor berichtete ^1H -NMR-Spektrum von **27** mit Multipletts zwischen $\delta = 7.2$ und 7.8 ppm^[94] weicht bei Verwendung des gleichen Solvens (CDCl_3) allerdings signifikant von den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Daten ($\delta = 6.7$ bis 7.2 ppm) ab. Um diese Unstimmigkeit zu klären, wurde der NMR-Datensatz durch Messung eines $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums vervollständigt, das gut mit der Struktur von **27** in einer gemittelten C_{2v} -Symmetrie vereinbar ist. Zudem konnten durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von **27** in Toluol geeignete Einkristalle zur Röntgenbeugung erhalten werden, wodurch die Konstitution von **27** abschließend belegt werden kann (Abbildung 38). Aufgrund der hier erhaltenen vollständigen Charakterisierung durch ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse sowie Röntgenstrukturaufklärung muss von einer fehlerhaften Angabe der NMR-spektroskopischen Daten im Originalbericht^[94] ausgegangen werden.

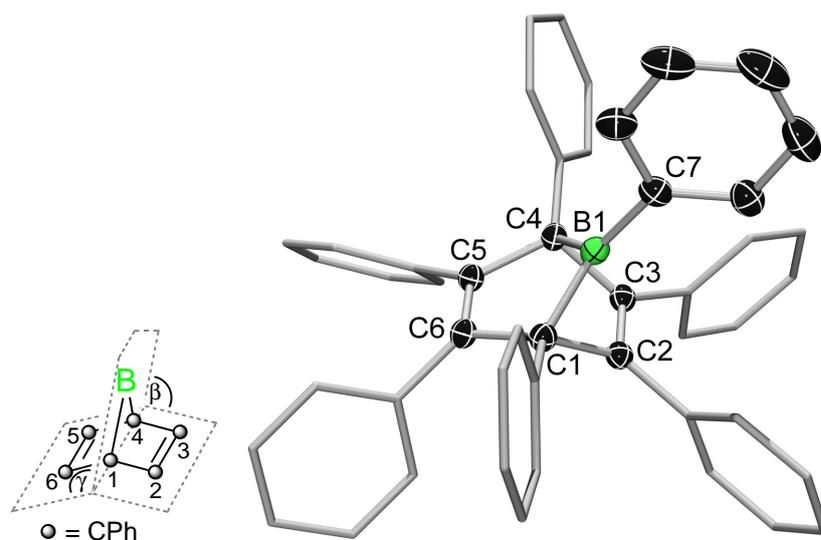


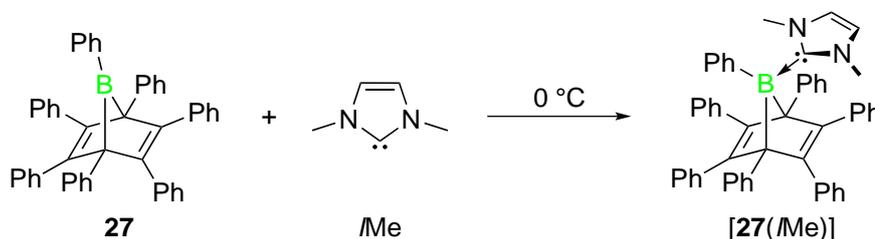
Abbildung 38. Molekülstruktur von **27** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Ellipsoide der peripheren Phenylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 163.3(2), B1–C4 163.8(2), B1–C7 157.3(2), C1–C2 152.2(2), C2–C3 139.2(2), C3–C4 152.1(2), C4–C5 151.7(2), C5–C6 133.7(2), C6–C1 151.6(2); C1–B1–C4 96.5(1), C1–B1–C7 131.1(1), C4–B1–C7 131.7(1), B1–C1–C2 70.5(1), B1–C1–C6 106.6(1), B1–C4–C3 70.6(1), B1–C4–C5 106.3(1), C1–C2–C3 109.8(1), C2–C3–C4 110.5(1), C3–C4–C5 111.0(1), C4–C5–C6 111.2(1), C5–C6–C1 111.5(1), C6–C1–C2 111.1(1) ; β 83.1(1), γ 153.3(2); zusätzliche Abstände: B1–C2 182.3(2), B1–C3 182.9(2).

Übereinstimmend mit der von WARREN PIERS bei **52** gemachten Beobachtung, zeigt die Festkörperstruktur von **27** eine ausgeprägte Abwinkelung des trigonal planaren Borzentrums zu einer der beiden äquivalenten Doppelbindungen. Die zugrundeliegende durch den Raum gerichtete π -Wechselwirkung wird durch das ^{11}B -NMR-Signal bei niedriger Frequenz bestätigt. Im Kontrast dazu gibt das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keinen Hinweis auf eine unsymmetrische Umgebung des verbrückenden Borzentrums. Diese Situation resultiert vermutlich aus einem Austauschprozess, bei dem das Borzentrum im Wechsel mit den beiden identischen Doppelbindungen an C2 und C5 wechselwirkt. Dieser Prozess verläuft schneller als die NMR-spektroskopische Zeitskala, weshalb er bei Raumtemperatur nicht aufgelöst wird. Dieses Verhalten ist anhand eines weiteren Beispiels bereits beschrieben.^[47, 95] Im Festkörper bei tiefen Temperaturen ist dieser Austausch gehemmt.

Anders als bei **52** ist das Boratom in **27** symmetrisch auf C2 und C3 zugeneigt, was sich anhand der annähernd identischen B1–C1- (163.3(2) pm) und B1–C4-Bindungslängen (163.8(2) pm) sowie der B1–C2- (182.3(2) pm) und B1–C3-Abstände (182.9(2) pm) zeigt (vgl. **52**: B1–C1: 165.1(4) pm, B1–C4: 162.8(4) pm).^[97] Die Winkel zwischen der Ausgleichsebene, die von B1, C1 und C4 definiert wird, und den Ausgleichsebenen, die einerseits C1, C2, C3 und C4 ($\beta = 83.1(1)^\circ$, Abbildung 38), andererseits C1, C4, C5 und C6 enthält ($\gamma = 153.3(2)^\circ$), liegen nahe bei denen von **52** ($83.0(2)$ und $152.7(2)^\circ$). Das

Ausmaß der Verlängerung der Doppelbindung zwischen C2 und C3 (139.2(2) pm) bezogen auf die C5–C6-Bindung (133.7(2) pm), liegt ebenfalls im ähnlichen Bereich von **52** (C2–C3: 138.8(4) pm, C5–C6: 132.9(4) pm).^[97]

Die Quarternisierung des Borzentrums von **27** wurde unter Verwendung der elektronenreichen Lewis-Base *IMe* erreicht, die den starken σ -Donorcharakter der NHC-Liganden mit einem vergleichsweise geringen sterischen Anspruch kombiniert.^[137] Der sterische Faktor wurde für die erfolgreiche Koordination als wichtig erachtet, da die gespannte Struktur des Bicyclus sowie die Phenylsubstituenten in der Peripherie von **27** bereits einen hohen sterischen Anspruch um das Borzentrum einnehmen. Die Isolierung von **[27(IMe)]** gelang durch Zugabe einer Lösung von *IMe* zu einer gekühlten Lösung von **27** und anschließender Ausfällung des farblosen Produkts (Schema 37).



Schema 37. Darstellung des Lewis-Addukts **[27(IMe)]**.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **[27(IMe)]** zeigt eine scharfe Resonanz bei $\delta = 11.5$ ppm, was einer starken Entschirmung im Vergleich zum Edukt **27** entspricht. Obwohl die π -Wechselwirkung des Borzentrums mit den Doppelbindungen durch die Lewis-Addukt-Bildung mit *IMe* unterbrochen wird, liegt die ¹¹B-chemische Verschiebung eher im unerwarteten Bereich. So wäre eine Resonanz bei geringeren Frequenzen anzunehmen, wie sie typischerweise z. B. bei gespannten Lewis-Addukten von *IMe* mit Borirenen (ca. $\delta = -20$ ppm) gefunden wird.^[218] Das ¹H-NMR-Spektrum deutet eine freie Drehbarkeit um die B–C-Achse an, da nur ein Singulett für die beiden Methylgruppen des NHC bei $\delta = 3.02$ ppm auftritt. Erwartungsgemäß ist die ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Charakterisierung in Einklang mit einer Symmetrieänderung in Lösung von C_{2v} zu C_s nach Koordination der Lewis-Base an **27**. Die Resonanz der Brückenkopfatome C1 und C4 wird bei $\delta = 72.68$ ppm detektiert, wonach diese durch die Änderung der Hybridisierung des Borzentrums nicht wesentlich beeinflusst wird (vgl. **27**: $\delta = 72.51$ ppm).

Die Festkörperstruktur von **[27(IMe)]** wurde mit Hilfe von Röntgenbeugung an geeigneten Einkristallen aufgeklärt. Eine Abwinkelung der verbrückenden Boryleinheit zu einer C=C-Doppelbindung wird offensichtlich durch die Vierfachkoordination am Boratom verhindert. Folglich sind die Winkel $\beta = 126.4(2)^\circ$ und $\gamma = 120.0(2)^\circ$ relativ ausgeglichen und auch die C=C-Doppelbindungen weisen ähnliche Bindungslängen auf (C2–C3: 133.3(3) pm, C5–C6: 134.4(3) pm).

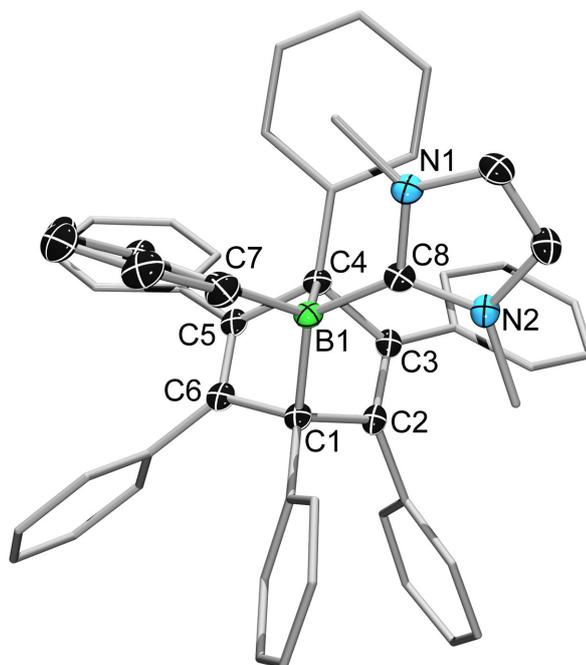


Abbildung 39. Molekülstruktur von **[27]/(Me)** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle ($2 \times \text{C}_6\text{H}_6$) sowie Ellipsoide der Methyl- und peripheren Phenylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 168.2(3), B1–C4 174.3(3), B1–C7 164.3(3), B1–C8 165.4(3), C1–C2 154.7(3), C2–C3 133.3(3), C3–C4 155.3(3), C4–C5 154.7(3), C5–C6 134.4(3), C6–C1 154.8(3); C1–B1–C4 87.6(2), C1–B1–C7 111.5(2), C1–B1–C8 123.6(2), C4–B1–C7 121.0(2), C4–B1–C8 106.7(2), C7–B1–C8 106.6(2), B1–C1–C2 101.5(2), B1–C1–C6 96.2(2), B1–C4–C3 98.3(2), B1–C4–C5 96.5(2), C1–C2–C3 110.1(2), C2–C3–C4 108.8(2), C3–C4–C5 105.3(2), C4–C5–C6 108.8(2), C5–C6–C1 109.9(2), C6–C1–C2 102.9(2), β 126.4(2), γ 120.0(2).

Das Boratom befindet sich in einer beträchtlich verzerrten Tetraedergeometrie mit einem sehr spitzen C1–B1–C4-Winkel ($87.6(2)^\circ$). Auffällig ist zudem, dass die Bindungslängen zwischen B1 und den verbrückten Kohlenstoffatomen stark unterschiedlich sind. Während die B1–C1-Bindung (168.2(3) pm) verglichen zu **27**, aufgrund der Änderung des Hybridisierungszustands des Boratoms von sp^2 nach sp^3 moderat verlängert wird, ist der B1–C4-Abstand (174.3(3) pm) ungewöhnlich lang.

Um auszuschließen, dass es sich dabei um einen Packungseffekt im Festkörper handelt, wurden zusätzlich VT-NMR-Experimente bei -80°C durchgeführt. Das erhaltene $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **[27]/(Me)** bestätigt die unsymmetrische Struktur in Lösung bei tiefer Temperatur. Besonders anschaulich stellt sich dieses Verhalten anhand der Resonanz des Bor-gebundenen Kohlenstoffatoms am Brückenkopf (C1 bzw. C4) dar. Während bei Raumtemperatur lediglich eine breite Resonanz bei $\delta = 72.7$ ppm detektiert wird, kommt es bei -80°C zu einer Aufspaltung in zwei Signale bei $\delta = 70.2$ und 72.6 ppm (Abbildung 40). Die Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum erfährt bei tiefer Temperatur eine signifikante Verbreiterung, wird aber annähernd unverändert bei

$\delta = 11.0$ ppm gefunden. Folglich liegt in Lösung bei 23 °C ein dynamischer Prozess vor, der bei -80 °C aufgelöst werden kann.

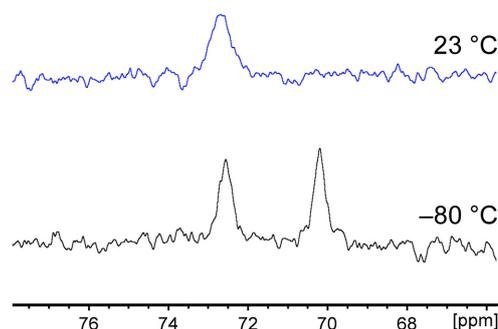
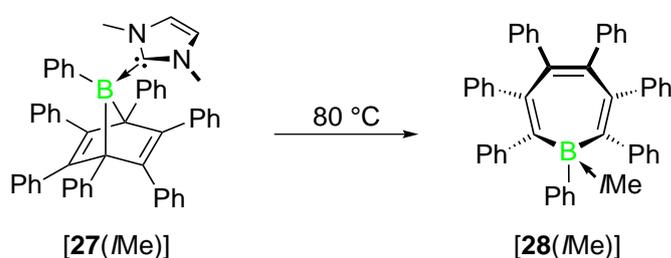


Abbildung 40. Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) von **[27(Me)]** bei 23 °C sowie bei -80 °C. Die gezeigten Signale sind den quartären Kohlenstoffatomen am Brückenkopf zuzuordnen. Die starke Verbreiterung resultiert aus der Nachbarschaft zum Element Bor mit Quadrupolmoment.

Vermutlich kommt die gefundene Situation durch die Kombination von sterischen Effekten mit der hohen Spannung im Molekülgerüst zustande. Folglich wird vermutet, dass die Bindung zwischen B1 und C4 relativ schwach ist, was auf mögliche Reaktionspfade hoffen lässt, die durch Spaltung dieser Bindung eingeleitet werden. Des Weiteren wird angenommen, dass die Schwächung der B1–C4-Bindung zu einer Bindungspolarisierung führt, wodurch der ^{11}B -Kern die beobachtete Entschirmung im NMR-Spektrum erfährt.

Tatsächlich führt das Erhitzen einer Lösung von **[27(Me)]** in Benzol auf 80 °C innerhalb von etwa neun Stunden selektiv zu einem neuen Produkt, was durch ^{11}B -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle belegt werden konnte. Die Resonanz des neuen Produkts bei $\delta = -13.4$ ppm liegt demnach im erwarteten Bereich für ein Lewis-Addukt mit einem Boranderivat. Anhand der durch Röntgenbeugung bestimmten Festkörperstruktur konnte das Lewis-Addukt des Borepins **28** mit *l*-Me [**28(Me)**] zweifelsfrei als Reaktionsprodukt identifiziert werden, welches in 85% Ausbeute isoliert wurde.



Schema 38. Thermische Ringerweiterung des Lewis-Addukts **[27(Me)]** zum Borepinderivat **[28(Me)]**.

Das Molekül weist eine Wannenkongformation auf, die auch beim bereits bekannten Lewis-Addukt von 1,2,3,4,5,6,7-Heptakis(pentafluorphenyl)borepin **53** mit Pyridin (Py)

[**53**(Py)] gefunden wurde.^[97] Der Phenylsubstituent am Borzentrum von [**28**(*IMe*)] nimmt die äquatoriale Position ein, während *IMe* die axiale Anordnung bevorzugt. Der von C1, B1 und C6 eingeschlossene Winkel ($97.5(2)^\circ$) ist verglichen zum C1–B1–C4-Winkel in [**27**(*IMe*)] ($87.6(2)^\circ$) stärker aufgeweitet, was einen nennenswerten Abbau von Ringspannung um das vierfachkoordinierte Borzentrum andeutet. Die Bindungslängen im konjugierten Rückgrat zwischen C1 und C6 spiegeln ein lokalisiertes π -System mit alternierenden C=C-Doppel und C–C-Einfachbindungen wider, was im Wesentlichen der Geometrie von [**53**(Py)] entspricht. Die Bindungen zwischen B1 und C1 (164.0(3) pm) bzw. B1 und C6 (165.0(3) pm) sind jedoch bei [**28**(*IMe*)] etwas länger als bei [**53**(Py)] (B1–C1: 160.4(7) pm, B1–C6: 164.0(7) pm).^[97]

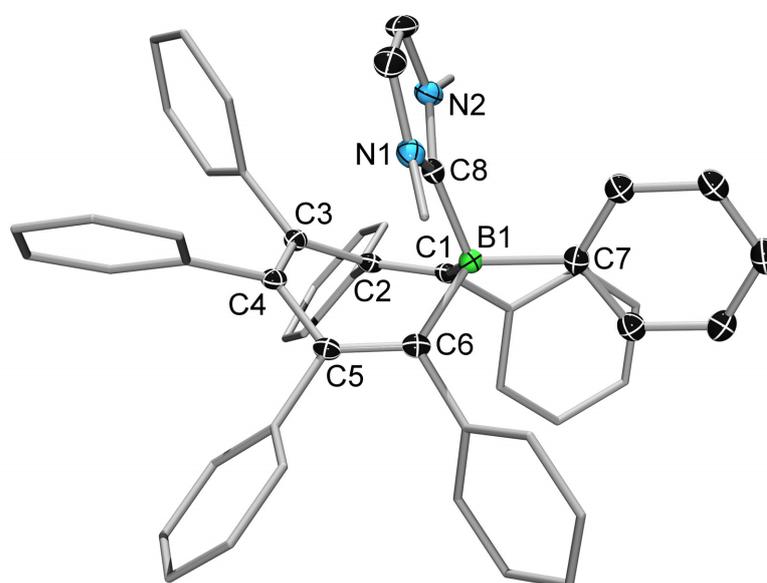


Abbildung 41. Molekülstruktur von [**28**(*IMe*)] im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, das Lösungsmittelmolekül (C_6H_6) sowie Ellipsoide der Methyl- und peripheren Phenylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: B1–C1 164.0(3), B1–C6 165.0(3), B1–C7 164.5(3), B1–C8 163.0(3), C1–C2 136.3(3), C2–C3 148.7(3), C3–C4 136.8(3), C4–C5 148.8(3), C5–C6 136.2(3); C1–B1–C6 $97.5(2)$, C1–B1–C7 $114.8(2)$, C1–B1–C8 $113.5(2)$, C6–B1–C7 $115.9(2)$, C6–B1–C8 $110.8(2)$, C7–B1–C8 $104.7(2)$, B1–C1–C2 $122.4(2)$, B1–C6–C5 $122.0(2)$, C1–C2–C3 $123.4(2)$, C2–C3–C4 $122.3(2)$, C3–C4–C5 $123.8(2)$, C4–C5–C6 $123.6(2)$.

Laut den erhaltenen 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren von [**28**(*IMe*)] kann sowohl die *IMe*-Gruppe als auch der Phenylsubstituent frei um die B1–C8- bzw. B1–C7-Achsen rotieren. Einige Phenylgruppen des organischen Rückgrats sind hingegen bei Raumtemperatur rotationsgehindert, weshalb verbreiterte Resonanzen in beiden Spektren auftreten. Zudem sind die Protonen in *para*-Position am Bor-gebundenen Phenylring relativ stark abgeschirmt ($\delta = 5.4$ ppm), was vermutlich durch die räumliche Nähe zum elektronenreichen NHC-Gerüst bedingt ist. Hinweise auf ein zweites Konstitutionsisomer mit

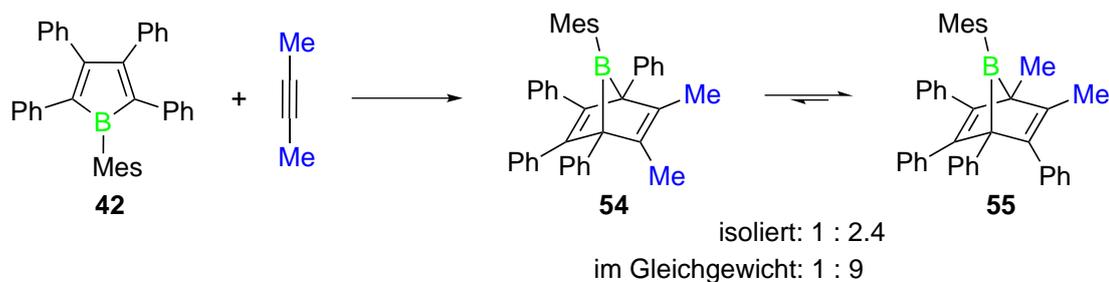
umgekehrter Anordnung der Bor-gebundenen *exo*-cyclischen Substituenten (d. h. *I*Me in äquatorialer statt axialer Position) wurden nicht gefunden.

Vor dem Hintergrund der angestrebten cheletropen Reaktion zur Freisetzung eines Borylenderivats, anstelle der Synthese von [**28**(*I*Me)], wurden weitere Experimente angestellt. Um eine möglicherweise intermediär während der Reaktion zu [**28**(*I*Me)] auftretende subvalente Borverbindung abzufangen, wurden zusätzlich zwei Äquivalente der Lewis-Base *I*Me zur Lösung von [**27**(*I*Me)] gegeben, bevor die Reaktion unter ansonsten identischen Bedingungen durchgeführt wurde. Leider konnte anhand des ¹¹B-NMR-Spektrums der Reaktionsmischung lediglich [**28**(*I*Me)] als einziges Reaktionsprodukt identifiziert werden, so dass die Reaktion unabhängig von der Präsenz der überschüssigen Lewis-Base verläuft. Dies deutet auf einen intramolekularen Umlagerungsprozess hin, der gegenüber der cheletropen Reaktion bevorzugt ist. Alternativ ist vorstellbar, dass bei erhöhter Temperatur eine Dissoziation der Lewis-Base *I*Me erfolgt, woraufhin die einleitend gezeigte Sequenz von pericyclischen Reaktionen (Kapitel I.2.3, Schema 14) zum Borepin **28** führt, das schließlich erneut durch *I*Me koordiniert wird. Für diesen Reaktionspfad ist allerdings eine Erhöhung der Aktivierungsenergie zu erwarten, da ein zusätzlicher Energiebeitrag zur Dissoziation des NHC aufgewendet werden müsste. Sowohl die niedrigere Reaktionstemperatur (80 °C) als auch die kürzere Reaktionszeit (8.75 h), die bei der Reaktion des Lewis-Addukts [**27**(*I*Me)] zu [**28**(*I*Me)] verwendet wurden, sprechen beim Vergleich zur Reaktion von **27** zu **28** (110 °C, 24 h)^[96] gegen diesen Mechanismus.

Zur Erlangung detaillierterer Einblicke in den beobachteten Reaktionstyp wurde die Synthese eines 7-Boranorborens mit erhöhtem sterischen Anspruch am Borzentrum angestrebt. Diese Geometrie sollte nach erfolgter Lewis-Addukt-Bildung mit *I*Me zur Beschleunigung der Folgereaktionen beitragen und im Idealfall eine cheletrope Reaktion ermöglichen. Zu diesem Zweck wurde zunächst 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol (**42**) mit Diphenylacetylen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen getestet. Es konnte allerdings mittels ¹H-NMR-Spektroskopie weder bei Raumtemperatur (24 h) noch durch Erhitzen auf 60 °C (5 h) ein signifikanter Reaktionsfortschritt zum entsprechenden 7-Boranorborens beobachtet werden. Die dunkelgrüne Farbe der Lösung von **42** bleibt selbst nach starkem Erhitzen unter Mikrowellenbestrahlung (160 °C, 2.5 h) erhalten und es konnte kein sauberes Produkt isoliert werden. Laut den in Kapitel II.2.4.1 gezeigten Rechnungen (Abbildung 35) sollte die Reaktion von Diphenylacetylen mit **42** aus Sicht der Grenzorbitalenergien genauso bereitwillig ablaufen wie mit **1**. Allerdings werden dabei sterische Faktoren nicht berücksichtigt, was im Fall von **42** vermutlich die [4 + 2]-Cycloaddition verhindert.

Infolgedessen wurde das kleine Alkin 2-Butin verwendet, wobei die Bildung eines Isomerengemisches von **54** (2,3-Methyl-substituiert) und **55** (1,2-Methyl-substituiert)

in Kauf genommen werden muss (Schema 39). Die beiden Isomere werden nach der glatt verlaufenden Reaktion von **42** mit dem Alkin und anschließender Umkristallisation als Mischung im Verhältnis von 1 : 2.4 isoliert. Wird die Mischung bei Raumtemperatur in Lösung (Benzol) gehalten, so stellt sich nach etwa zwei Tagen ein Gleichgewichtsverhältnis von 1 : 9 zwischen **54** und **55** ein, was anhand der Reaktionskontrolle mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erschlossen wurde.



Schema 39. Reaktion von **42** mit 2-Butin bei Raumtemperatur. Die gebildeten Isomere **54** und **55** liegen im Gleichgewicht vor.

Für die nachfolgende Reaktion mit der Lewis-Base *IMe* wurde die isolierte kinetische Mischung der beiden Isomere verwendet. Nach Zugabe von stöchiometrischen Mengen *IMe* zur Lösung von **54** und **55** in Toluol bei Raumtemperatur, wird ein Gemisch aus verschiedenen Produkten erhalten. Das $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts zeigt, dass mindestens fünf verschiedene Bor-haltige Spezies mit Resonanzen unterschiedlicher relativer Intensitäten bei $\delta = 12.2, -11.6, -13.5, -25.5$ und -27.6 ppm vorliegen. Da die erhaltenen Produkte nicht voneinander getrennt werden konnten, wurde die Mischung anschließend für sechs Stunden auf $105\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die thermische Behandlung ergibt eine Umwandlung zu einem thermodynamisch bevorzugten Hauptprodukt ($\delta = -11.6$ ppm), das bereits vor dem Erhitzen einen Bestandteil der Mischung bildet. Durch Umkristallisation wird das Produkt isoliert und die Festkörperstruktur kann anhand geeigneter Einkristalle durch Röntgenbeugung aufgeklärt werden. Die Analyse der Daten belegt, dass erneut ein Lewis-Addukt von *IMe* mit einem Borepinderivat **56** (1-Mesityl-2,3,6,7-tetraphenyl-4,5-dimethylborepin) vorliegt. Die beiden Methylgruppen sitzen an C3 und C4 des Bor-Heterocyclus von [**56**(*IMe*)], der mit 67% Ausbeute isoliert wird. Im Festkörper liegt erneut eine Wannenkonformation vor, wobei die Mesitylgruppe hier die axiale Position am Borzentrum einnimmt. Die *IMe*-Gruppe ist folglich äquatorial angeordnet (Abbildung 42). Verglichen zu [**28**(*IMe*)] ist sowohl die B1–C1-Bindung (167.9(2) pm) als auch die B1–C6-Bindung (167.0(2) pm) noch stärker verlängert, wohingegen die Bindungslängen im organischen Hexatrienfragment im Wesentlichen die von [**53**(Py)] widerspiegeln.^[97]

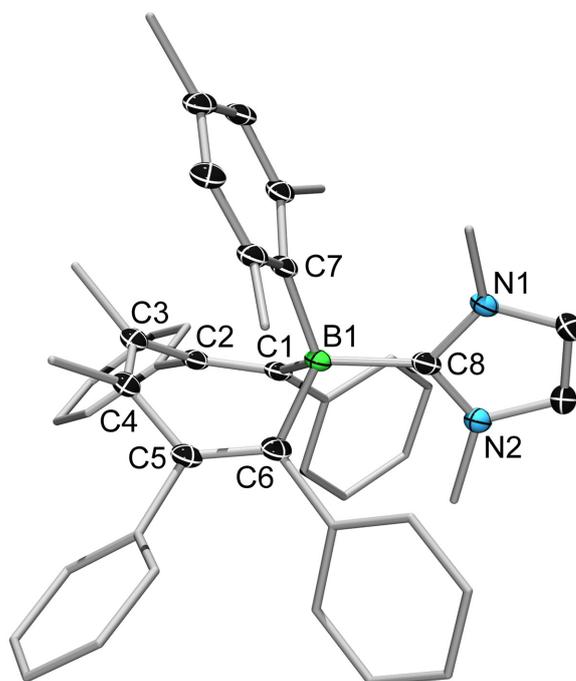
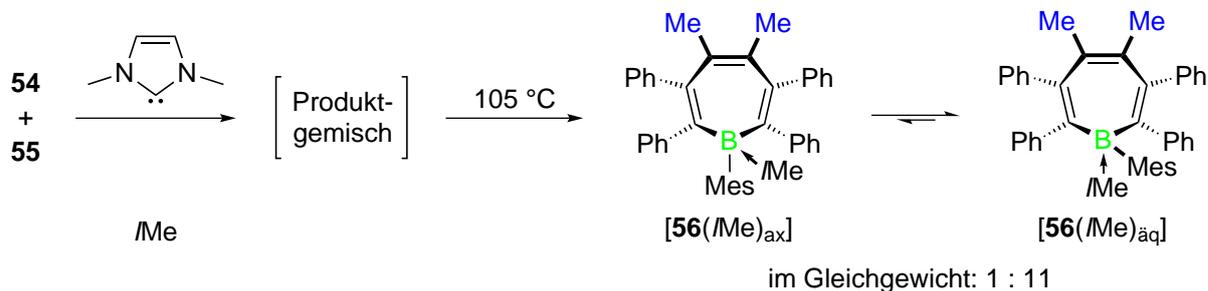


Abbildung 42. Molekülstruktur von $[56(\text{Me})_{\text{aq}}]$ im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sowie Ellipsoide der Methyl- und Phenylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 167.9(2), B1–C6 167.0(2), B1–C7 167.5(2), B1–C8 166.8(2), C1–C2 135.8(2), C2–C3 147.2(2), C3–C4 135.3(2), C4–C5 147.8(2), C5–C6 136.4(2); C1–B1–C6 99.7(2), C1–B1–C7 110.0(2), C1–B1–C8 111.8(2), C6–B1–C7 113.8(2), C6–B1–C8 111.3(2), C7–B1–C8 109.9(2), B1–C1–C2 118.1(2), B1–C6–C5 119.8(2), C1–C2–C3 123.4(2), C2–C3–C4 123.3(2), C3–C4–C5 124.2(2), C4–C5–C6 122.9(2).

Das ^{11}B -NMR-Spektrum der isolierten Verbindung $[56(\text{Me})]$ zeigt ein Hauptsignal bei $\delta = -11.6$ ppm sowie eine weitere Resonanz geringer Intensität bei $\delta = -13.3$ ppm, die auch nach wiederholter Umkristallisation unverändert bleibt. Anhand der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren kann das Hauptprodukt dem C_s -symmetrischen Isomer $[56(\text{Me})_{\text{aq}}]$ zugeordnet werden, das auch in der Kristallstrukturanalyse gefunden wird. Die entsprechenden Resonanzen des *Me*-Fragments zeigen eine asymmetrische Umgebung der Methyl-Gruppen sowie der ungesättigten C–H-Einheiten, wie es für eine äquatoriale Anordnung mit eingeschränkter Rotation um die B1–C8-Achse zu erwarten ist. Im Gegensatz dazu zeigt die Mesitylgruppe lediglich eine Resonanz der *ortho*-Methylgruppen, was mit einer axialen Anordnung gemäß der Festkörperstruktur konsistent ist. Aus den ^1H -NMR-spektroskopischen Daten geht hervor, dass die Situation in der zusätzlich auftretenden Spezies genau umgekehrt ist. Aus diesem Grund wird angenommen, dass eine Mischung der beiden Isomere $[56(\text{Me})_{\text{aq}}]$ und $[56(\text{Me})_{\text{ax}}]$ im Verhältnis von ca. 11 : 1 vorliegt, das durch Integration des ^1H -NMR-Spektrums ermittelt wurde. Vermutlich stehen die beiden Isomere durch Umklappen der Wannenkongformation miteinander im Gleichgewicht. Dies wird sowohl aufgrund des ähnlichen

Raumbedarfs der Mesityl- und *i*Me-Gruppe als auch wegen des im Vergleich zu [28(*i*Me)] verminderten sterischen Anspruchs an C3 und C4 als plausibel erachtet.



Schema 40. Ringerweiterung der 7-Boranorbornadienderivate **54** und **55** durch Zugabe von *i*Me und anschließender thermischer Isomerisierung zu [56(*i*Me)].

Ähnlich wie die Synthese von [28(*i*Me)] verläuft die Reaktion von **54** und **55** mit einem Überschuss von *i*Me (3 Äquivalente) unverändert, verglichen zur stöchiometrischen Variante.

Obwohl nicht alle beteiligten Spezies identifiziert werden konnten, zeigen die erhaltenen Ergebnisse, dass eine durch das NHC induzierte Ringerweiterung der 7-Boranorbornadiene gegenüber einer cheletropen Reaktion im Vorteil ist. Nichtsdestotrotz konnte die Annahme bestätigt werden, dass die B1–C4-Bindung im Lewis-Addukt [27(*i*Me)] durch Erhöhung des sterischen Anspruchs am Borzentrum signifikant geschwächt werden kann. Entsprechende Lewis-Addukte von **54** und **55** sind nicht beständig und unterlaufen die beobachteten intramolekularen Umwandlungen unter Abbau von sterischem Zwang und Molekülspannung.

2.4.3. Ringerweiterung von Borolen zu 1,2-Azaborininen durch Reaktion mit einem Azid

Die im vorangehenden Kapitel sowie die einleitend (Kapitel I.2.3) gezeigten Beispiele geben einen Einblick in das Synthesepotential von pericyclischen Reaktionen der Borole mit verschiedenen Substraten. Auf diesem Weg sollten prinzipiell neue π -konjugierte Bor-haltige Moleküle für verschiedene Anwendungsbereiche zugänglich sein.

Neben der klassischen *Diels-Alder-Reaktion* zwischen einem Dien und einem Dienophil sind auch Reaktionen zwischen 1,3-Dipolen und einem Dipolarophil, sogenannte *1,3-dipolare Cycloadditionen*, bekannt.^[64] Gut untersucht sind hierbei beispielsweise Reaktionen zwischen Aziden (1,3-Dipol) und Alkinen (Dipolarophil) zum Aufbau von 1,2,3-Triazolen.^[219]

Aufgrund der ausgeprägten Neigung der Borole zu [4+2]-Cycloadditionen unter Teilnahme aller vier π -Elektronen des Heterocyclus ist auch eine 1,3-dipolare Cyclo-

addition, z. B. mit einem Azid vorstellbar. Dadurch bietet sich die Möglichkeit, Stickstoffatome kovalent unter Bildung von C–N- oder B–N-Bindungen an das Borolfragment zu binden. Unter Berücksichtigung der *Woodward-Hoffmann-Regeln* können in einem thermischen Prozess lediglich zwei der vier π -Elektronen des Borols (Dipolarophil) einbezogen werden.^[198] Zudem muss das unbesetzte p_z -Orbital am Borzentrum berücksichtigt werden, das sich ebenso an einer Reaktion beteiligen kann.

Auf der Basis dieser Überlegungen wurde die Reaktion von **1** mit einem Azid untersucht. Als geeigneter 1,3-Dipol wurde Trimethylsilylazid (Me_3SiN_3) ausgewählt, da es eine brauchbare Sonde zur ^1H -NMR-spektroskopischen Analyse der Reaktion besitzt, die im Spektrum nicht mit den Signalen der Phenylgruppen des Borolfragments überlagert. Die Umsetzung einer Suspension von **1** in C_6D_6 mit Me_3SiN_3 bei Raumtemperatur führt zur spontanen Farbänderung von Dunkelblau nach Dunkelrot. Die rote Farbe verblasst innerhalb von etwa 10 min zu orangerotfarben und im Folgenden über gelb (ca. 1 h) nach annähernd farblos (15 h). Zudem ist innerhalb der ersten 10 min eine Gasentwicklung zu beobachten. Der Reaktionsverlauf wurde ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt, wobei die in Tabelle 9 zusammengefassten Daten erhalten werden.

Tabelle 9. ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgter Verlauf der Reaktion von **1** mit Me_3SiN_3 bei RT in C_6D_6 .

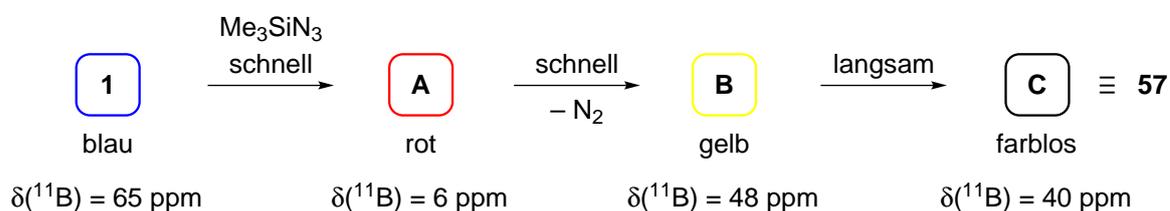
Zeit	Farbe	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})_{\text{Me}^{[a]}}$ [ppm]	Verhältnis ^[b]
ca. 3 min ^[c]	Dunkelrot	ca. 6 (br), ca. 48 (br)	- ^[d]	- ^[d]
50 min	Orangerot	40 (br), ca. 48 (br)	-0.06, 0.11	1 : 1.4
2 h 45 min	Gelb	39.8 (br)	-0.06, 0.11	1 : 0.3
16 h	farblos	39.8 (br)	-0.06	-

^[a] Resonanzen, die der Me_3Si -Gruppe verschiedener Reaktionsprodukte zugehören (vgl. Me_3SiN_3 : $\delta = -0.08$ ppm); ^[b] Durch Integration im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt; ^[c] Die Messung erfolgte separat und unmittelbar nach Vermischung der Reaktionspartner in Toluol. Der Zeitpunkt ist messtechnisch bedingt; ^[d] Nicht bestimmt.

Die Reaktion ist nach 16 h beendet und liefert ein neues Produkt in spektroskopisch quantitativer Ausbeute.

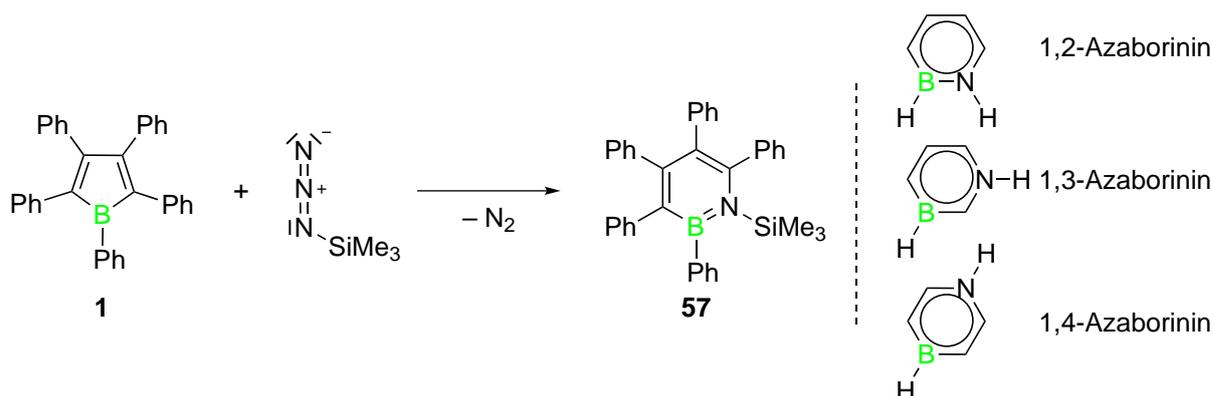
Diese Beobachtungen sprechen für das Auftreten einer kurzlebigen Spezies **A** (dunkelrot), die unter Verlust von N_2 zu einem weiteren Intermediat **B** (gelb) reagiert, und schließlich im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zum thermodynamisch stabilen Endprodukt **C** (farblos) führt (Schema 41). Die gefundene Resonanz bei niedriger Frequenz ($\delta = 6$ ppm) im ^{11}B -NMR-Spektrum deutet an, dass es sich bei **A** um eine Spezies mit Vierfachkoordination am Bor handeln könnte. Allerdings weist das stark verbreiterte Signal eine sehr geringe Intensität auf und kann nur innerhalb weniger Minuten nach Reaktionsbeginn detektiert werden. Die gefundenen ^{11}B -

chemischen Verschiebungen der Folgeprodukte bei $\delta = 48$ und 40 ppm sprechen jeweils für eine trigonal-planare Geometrie des Borzentrums bei **B** und **C**. Eine Isolierung bzw. Identifizierung der Intermediate **A** und **B** ist nicht gelungen.



Schema 41. Anhand optischer Beobachtungen und NMR-spektroskopischer Untersuchungen vorgeschlagener Reaktionsverlauf der Reaktion von **1** mit Trimethylsilylazid.

Nach Vergrößerung des Reaktionsansatzes und entsprechender Aufarbeitung konnte allerdings das Endprodukt isoliert und durch Massenspektrometrie charakterisiert werden. Das Molekölion ($m/z = 531$) wurde im Massenspektrum nachgewiesen, was einer Summenformel von $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{BNSi}$ entspricht. Diese Zusammensetzung konnte anhand der Elementaranalyse bestätigt werden. Folglich bleiben neben dem kompletten Borolfragment ein Stickstoffatom sowie die Trimethylsilylgruppe im Produkt erhalten. Die Analyse des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums zeigt, dass neben den Methylgruppen des Trimethylsilylfragments ($\delta = 6.0$ ppm) ausschließlich CH-Gruppen ($\delta = 124.4$ bis 134.9 ppm) und quartäre Kohlenstoffatome ($\delta = 127.9$ bis 155.0 ppm) im Bereich von Arylgruppen vorliegen. Diese Daten lassen sich hervorragend mit der Struktur von 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborinin (**57**) vereinbaren. Auch die ^{11}B -chemische Verschiebung ($\delta = 39.8$ ppm) stimmt gut mit der des bekannten Isomers 2-Phenyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborinin ($\delta = 38.9$ ppm) überein.^[220]



Schema 42. Ringerweiterung des Borols **1** zum 1,2-Azaborininderivat **57**. *Rechte Seite:* verschiedene mögliche Isomere der unsubstituierten Stammverbindung Dihydroazaborinin.

Aufgrund des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums kann eine C_s -Symmetrie abgeleitet werden, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass es sich nicht um das entsprechende 1,4-Azaborininderivat (C_{2v}) handelt (Schema 42, rechts). Allerdings weist das 1,3-Aza-

borininderivat ebenfalls C_s -Symmetrie auf und kann an dieser Stelle nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.^[221]

Um das vorliegende Strukturmotiv eindeutig nachzuweisen, wurde die Synthese eines Derivats mit unterschiedlichem Substitutionsmuster am Bor- und Stickstoffatom sowie dem Borolrückgrat angestrebt. Für dieses Vorhaben eignet sich besonders das Borol **42**. Unter der Voraussetzung, dass das Borzentrum an der ablaufenden Reaktion beteiligt ist, erwartet man weiterhin aufgrund dessen erhöhter sterischer Abschirmung eine Verlangsamung der Reaktion. Dies lässt auf weitere Einblicke in die ablaufende Reaktionssequenz hoffen.

Tatsächlich verläuft die Reaktion von **42** mit Me_3SiN_3 bei Raumtemperatur wesentlich langsamer, was bereits an der fortwährenden Dunkelgrünfärbung der Reaktionsmischung abgelesen werden kann. Die ^1H -NMR-spektroskopische Analyse der Reaktion lässt allerdings keine weiteren Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf zu (Tabelle 10). Auch die ^{11}B -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle erweist sich als wenig aussagekräftig. Dies geht vor allem darauf zurück, dass **42** nicht wie im Fall von **1** sofort umgesetzt wird, sondern erst allmählich abreagiert. Ein Intermediat mit ^{11}B -NMR-Signal bei niedriger Frequenz wurde nicht beobachtet. Insgesamt stehen die Ergebnisse allerdings nicht im Widerspruch zu den in Tabelle 9 gezeigten Daten. Nach Erhitzen führt die Reaktion auch hier selektiv zum 1,2-Azaborinin.

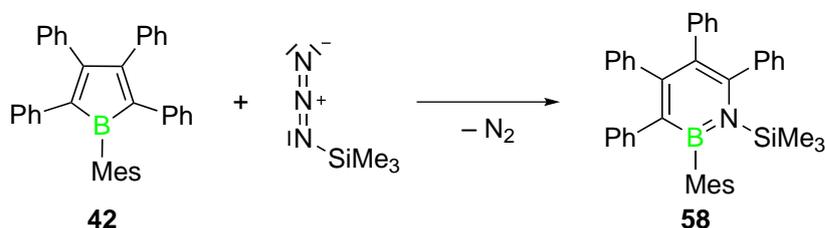
Tabelle 10. ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgter Verlauf der Reaktion von **42** mit Me_3SiN_3 bei RT bzw. $60\text{ }^\circ\text{C}$ in C_6D_6 .

Zeit	Farbe	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})_{\text{Me}}^{[a]}$ [ppm]	Verhältnis ^[b]
2 h 20 min	Dunkelgrün	79.4 (br) ^[c]	-0.24	-
8 h 35 min	Dunkelgrün	ca.43 (br), 79.4 (br) ^[c]	-0.02, -0.24	1 : 8.9
2 d 22 h	Blassgrün	ca. 41 (br)	-0.02, -0.24	1 : 1.6
1 h ^[d]	Blassgrün	41.4 (br)	-0.02, -0.24	1 : 0.2
3 h 40 min ^[d]	farblos	41.4 (br)	-0.02	-

^[a] Resonanzen, die der Me_3Si -Gruppe verschiedener Reaktionsprodukte zugehören (vgl. Me_3SiN_3 : $\delta = -0.08$ ppm); ^[b] Durch Integration im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt; ^[c] Eduktsignal von **42**; ^[d] Dauer der anschließend durchgeführten thermischen Behandlung der Mischung bei $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Reindarstellung von 2-Mesityl-3,4,5,6-tetraphenyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborinin (**58**) wird durch Umsetzung von **42** mit einem leichten Überschuss von Me_3SiN_3 (1.1 Äquivalente) in Benzol durchgeführt. Zunächst wird die Mischung bei Raumtemperatur gerührt, bis die dunkelgrüne Farbe des Borols verschwindet (3 d). Anschließendes Erhitzen auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ (5 h) und Umkristallisation aus Hexan liefern einen farblosen Feststoff in Ausbeuten von 73%. Ausbeuteverluste sind hauptsächlich bedingt durch die im Vergleich zu **57** erhöhte Löslichkeit in Hexan. Sowohl das Massenspektrum als auch die Elementaranalyse bestätigen die Zusammensetzung von **58**. Die Resonanz

im ^{11}B -NMR-Spektrum wird bei $\delta = 41.4$ ppm detektiert und zeigt die enge Verwandtschaft zu **57**. Auch die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Analyse bestätigt die für **58** erwarteten Signalsätze.



Schema 43. Synthese des 1,2-Azaborininderivats **58** unter Abspaltung eines Stickstoffmoleküls.

Geeignete Einkristalle zur Röntgenbeugung wurden aus einer konzentrierten Lösung von **58** in Hexan erhalten. Aufgrund einer Fehlordnung des gesamten Moleküls in der Kristallstruktur können Bindungslängen und -winkel nicht bestimmt und diskutiert werden. Allerdings belegt das gefundene Substitutionsmuster eindeutig, dass es sich um das 1,2-Azaborininderivat **58** handelt (Abbildung 43).

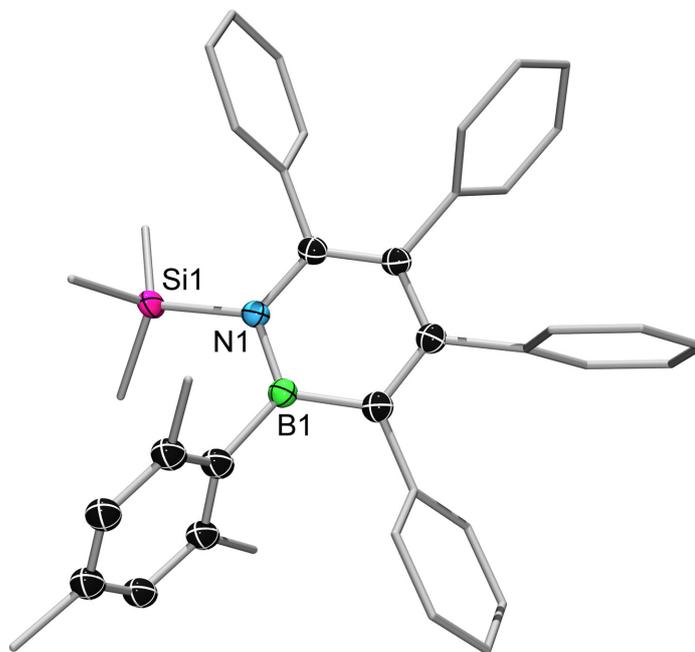


Abbildung 43. Molekülstruktur von **58** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sowie Ellipsoide der Methyl- und Phenylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Aufgrund einer Fehlordnung können Bindungslängen und -winkel nicht diskutiert werden.

In den UV/Vis-Spektren der beiden 1,2-Azaborininderivate **57** und **58** (Abbildung 44) werden die Absorptionsmaxima mit geringster Energie bei $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 332$ nm ($15350 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bzw. $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 322$ nm ($14900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) detektiert. Im Vergleich zum einfachsten Vertreter, dem 1,2-Dihydro-1,2-azaborinin **59** ($\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 269$ nm

($15630 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$),^[222] ist die elektronische Anregung signifikant bathochrom verschoben.

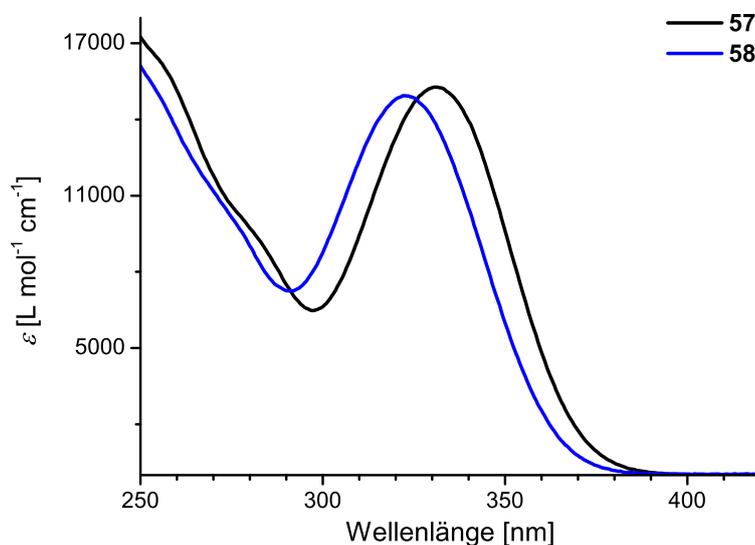


Abbildung 44. UV/Vis-Absorptionsspektren von **57** ($1.2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) und **58** ($1.1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) in CH_2Cl_2 .

Grenzorbitalbetrachtung

Genauere Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der Reaktion zwischen Borolen und Aziden stehen bislang aus. Allerdings können zugrundeliegende Prinzipien des ersten Reaktionsschritts anhand einer Grenzorbitalbetrachtung theoretisch diskutiert werden. Als mögliche Initialreaktionen kommen die 1,3-dipolare Cycloaddition sowie eine Lewis-Säure-Base-Reaktion in Frage. Verschiedene Beispiele der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Aziden mit Alkenen belegen die Bildung von 1,2,3-Triazolinderivaten.^[223-225] Diese spalten bei thermischer oder photolytischer Aktivierung relativ einfach molekularen Stickstoff ab und bilden das entsprechende Aziridinderivat.^[226-227] Andererseits wurde auch über die Bildung eines Lewis-Addukts zwischen einem Azid und Dichlor(phenyl)boran berichtet, was zu einer sofortigen Folgereaktion unter Abspaltung von N_2 führt.^[228-229]

Aus der DFT-Analyse der Grenzorbitalenergien der beiden Reaktionspartner **1** und Me_3SiN_3 (Abbildung 45, rechts) geht hervor, dass die Wechselwirkung zwischen dem HOMO des Azids und dem LUMO von **1** die geringere Energiedifferenz aufweist und damit favorisiert sein sollte. Im folgenden Abschnitt werden verschiedene mögliche Varianten diskutiert.

Wie bereits erwähnt, ist eine 1,3-dipolare Cycloaddition mit Aziden unter Beteiligung von lediglich zwei π -Elektronen des Borols erlaubt. Zudem muss aufgrund des

unsymmetrischen Übergangszustands eine Vorhersage der Regioselektivität der Reaktion erfolgen, die anhand der Analyse der Orbitalkoeffizienten getroffen werden kann. Dabei ist bei symmetrieerlaubten Prozessen die Wechselwirkung zwischen zwei großen (oder kleinen) Orbitalkoeffizienten günstiger als zwischen einem großen und einem kleinen Orbitallappen.^[64] Aus diesem Grund ergeben sich die beiden in Abbildung 45 gezeigten regioselektiv begünstigten Geometrien im Übergangszustand einer [3 + 2]-Cycloaddition. Bei beiden Übergangszuständen ist das Borzentrum unbeteiligt. Zudem liefern beide Kombinationen dasselbe Produkt mit einem unveränderten Boratom.

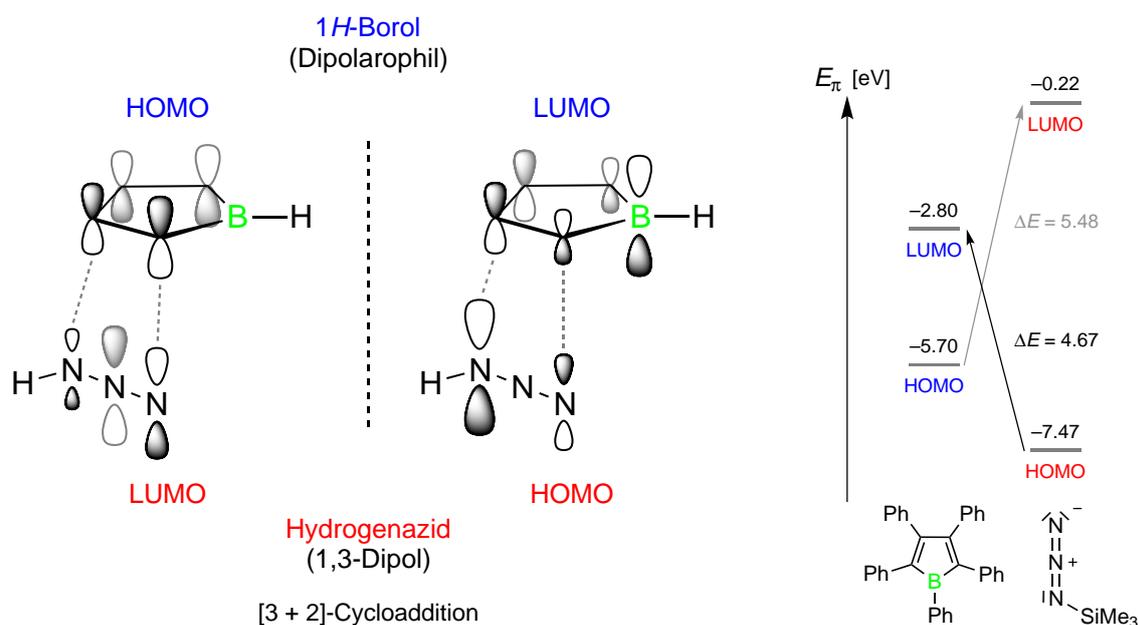


Abbildung 45. Linke Seite: Überlapp der Grenzorbitale in den beiden symmetrieerlaubten Übergangszuständen einer [3 + 2]-Cycloaddition zwischen 1H-Borol und Hydrogenazid (HN₃).^[64] Gestrichelte Linien deuten bindende Wechselwirkungen zwischen den Orbitallappen an, aus denen neue σ -Bindungen entstehen können. Nicht beteiligte Orbitalfragmente sind in Hellgrau dargestellt. Rechte Seite: Quantenchemisch berechnete (PBE0/6-311+G(d,p)) Orbitalenergien E [eV] von **1** und Trimethylsilylazid.

Bei einer Lewis-Säure-Base-Reaktion ist ebenfalls die Interaktion zwischen dem HOMO des Azids und dem LUMO des Borols entscheidend. Aufgrund der zuvor erläuterten Kriterien ist der Übergangszustand charakterisiert durch die Wechselwirkung des Borzentrums mit dem Stickstoffatom, das die Trimethylsilylgruppe sowie das terminale N₂-Fragment trägt (Abbildung 46).^[230] Damit unterscheidet sich die Orientierung des Azids gegenüber dem Borol grundlegend von der einer [3 + 2]-Cycloaddition (Periselectivität). Als Alternative bzw. mögliche Folge der Lewis-Addukt-Bildung kann zudem eine formale [3 + 3]-Cycloadditionsreaktion diskutiert werden.^[231-233] Der zuletzt genannte Reaktionspfad leitet sich ebenfalls direkt aus diesem Übergangszustand ab und berücksichtigt das zum Allylkation verwandte C=C-B-Fragment (Abbildung 46, gebogene gestrichelte Linien).

Gegen diese beiden Reaktionsmöglichkeiten spricht die vermeintlich hohe sterische Überfrachtung am Bor- und Stickstoffzentrum sowohl im Übergangszustand als auch in den gebildeten Produkten. Als besonders ungünstig ist diese Konstellation bei der Reaktion von **42** mit Me_3SiN_3 (Abbildung 46) einzuschätzen. Allerdings liefert nur diese Orbitalanordnung direkt ein vierfachkoordiniertes Borzentrum in den möglichen Produkten (vgl. Produkt **A**, Schema 41).

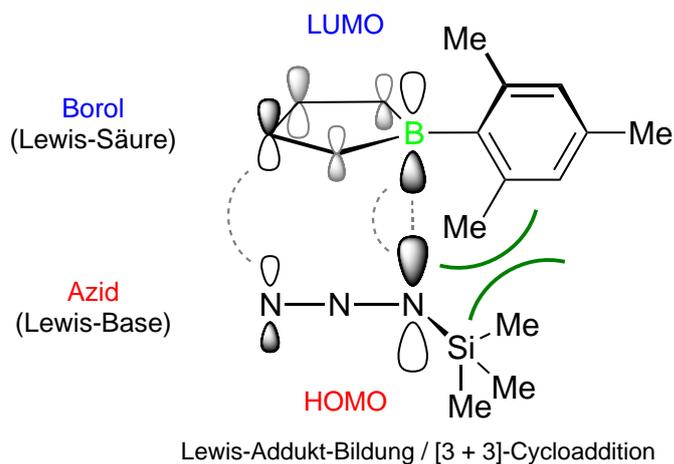


Abbildung 46. Überlapp der Grenzorbitale im Übergangszustand der Lewis-Säure-Base-Reaktion bzw. der [3 + 3]-Cycloaddition zwischen **42** und Trimethylsilylazid (Me_3SiN_3).^[64] Phenylgruppen am Butadienrückgrat sind nicht dargestellt. Die gerade gestrichelte Linie deutet die bindende Wechselwirkung zwischen den Orbitallappen an, aus denen die dative Bindung entsteht. Die gebogenen Linien zeigen die Wechselwirkung in einer [3 + 3]-Cycloaddition. Nicht beteiligte Orbitalfragmente sind in Hellgrau dargestellt.

Eine fundierte Beurteilung des Reaktionsmechanismus der beobachteten Ring-erweiterung von Borolen durch die Reaktion mit Aziden bedarf sicherlich weiterer experimenteller Studien. Eine Isolierung bzw. Charakterisierung von Zwischenprodukten könnte durch die Wahl geeigneter Borol- und Azidderivate erreicht werden, bei denen eine sofortige Weiterreaktion gehemmt ist. Auch ist nicht auszuschließen, dass je nach sterischer und elektronischer Umgebung der beiden Reaktionspartner verschiedene Reaktionsmechanismen beteiligt sind, die alle zum selben thermodynamischen Endprodukt, dem aromatischen 1,2-Azaborinin, führen.

Bedeutung von Azaborininen

Aufgrund der isoelektronischen und isostrukturellen Beziehung zwischen der $\text{B}=\text{N}$ -Einheit und dem $\text{C}=\text{C}$ -Fragment, ist die Synthese von konjugierten organischen Systemen, bei denen eine oder mehrere $\text{C}=\text{C}$ - durch $\text{B}=\text{N}$ -Einheiten ersetzt sind, von großem Interesse. Die elektronische Struktur solcher BN-Derivate weicht dabei zum Teil stark von der zugrundeliegenden organischen Stammverbindung ab, was unter anderem auf die Elektronegativitätsunterschiede zwischen Bor (2.04) und Stickstoff (3.04) sowie

dem Gerüst-bildenden Kohlenstoff (2.55)^[105] zurückgeführt werden kann.^[234-235] Durch die Variation der chemischen Umgebung können die elektronischen Eigenschaften der Verbindungen im Idealfall gezielt beeinflusst und auf bestehende Bedürfnisse zugeschnitten werden. Anwendungsbereiche sind beispielsweise in der Biomedizin oder im Bereich der organischen Halbleitermaterialien denkbar.^[234] In diesem Zusammenhang weckt seit einigen Jahren vermehrt die Chemie von Azaborinen das Interesse, da sie isoelektronisch und isostrukturell zum allgegenwärtigen Benzolgrundkörper sind.^[228, 234] So wurde z. B. ein Einsatz der Stammverbindung 1,2-Dihydro-1,2-azaborinin (**59**) als chemisches Speichermedium für Wasserstoff vorgeschlagen.^[236]

Die Synthese eines 1,2-Azaborininderivats wurde erstmals von MICHAEL DEWAR beschrieben.^[237] Seitdem sind nur wenige präparativ geeignete Methoden zur Darstellung von 1,2-Azaborinen entwickelt worden. Dazu gehören die katalytische Dehydrierung der gesättigten 1,2-Azaborinane,^[238] Ringerweiterungsreaktionen an 1,2-Azaborolanionen durch Insertion eines Carbens^[239] sowie die Ringschlussmetathese gefolgt von Oxidation der erhaltenen Vorstufen.^[222, 240-241] Die Ausbeuten im entscheidenden Reaktionsschritt liegen dabei selten über 65%. Zudem sind bislang hauptsächlich Derivate mit unterschiedlichen Substituenten am Bor- und Stickstoffzentrum und weniger am Kohlenstoffrückgrat realisiert.

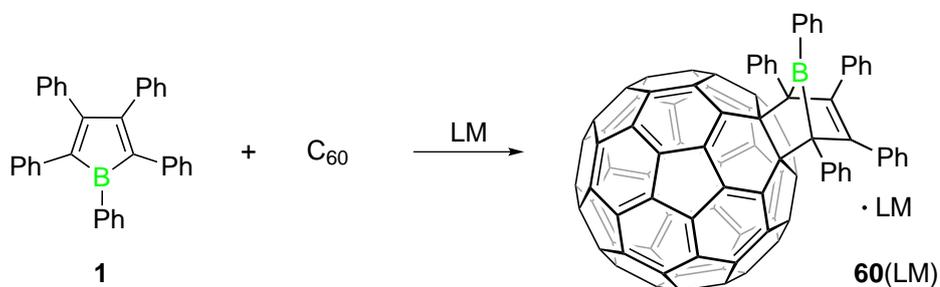
Die in Schema 42 und Schema 43 gezeigten Reaktionen stellen eine effiziente neuartige Synthesemethode von hochsubstituierten 1,2-Azaborinen dar. Obwohl die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse keine Verallgemeinerung der Synthesestrategie auf beliebige Borol- und Azidvorstufen erlauben, ist mit der stetig wachsenden Anzahl neuer Borole sowie der Palette an verfügbaren organischen Aziden^[242] ein breit gefächertes Synthesepotential zu erwarten. Die Trimethylsilylgruppe von **57** und **58** kann zudem als Schutzgruppe angesehen werden, die sich prinzipiell durch eine Reihe verschiedener Elektrophile substituieren lassen sollte.^[220] Mittels Ringerweiterung der Borole gewonnene hochsubstituierte Derivate der 1,2-Azaborine könnten vor allem im Bereich der organischen Halbleitermaterialien^[3, 235] von Nutzen sein.

2.4.4. Cycloaddition mit C₆₀

Die Derivatisierung von Fullerenen, z. B. durch Cyclopropanierung^[243] oder Cycloaddition,^[244-245] führt zu Verbindungen, die zum Teil bereits als organische Halbleiter mit effizientem Elektronentransportverhalten in photovoltaischen Zellen Anwendung finden.^[3] Die stetige Optimierung der gewünschten Eigenschaften solcher Materialien ist essenziell, um die Effizienz von organischen Bauelementen wie Solarzellen oder Leuchtdioden zu steigern. Aus diesem Grund wird anhaltend nach neuen Ansätzen zur Funktionalisierung der Substanzklasse gesucht.^[3]

Die [4 + 2]-Cycloaddition mit Borolen kann als ein solcher Ansatz zur kovalenten Modifizierung des exohedralen Fullerengerüsts angesehen werden. Das Bestreben der elektronenarmen, gespannten Fullerene als Dienophil in Cycloadditionsreaktionen zu reagieren ist gegenüber typischen organischen Dienen bereits gut etabliert.^[244-245] Jedoch sind keine Untersuchungen mit antiaromatischen Borolen bekannt. Durch das Einbringen eines elektronenarmen Borzentrums mit unbesetztem p_z -Orbital in die direkte Peripherie von C_{60} ist prinzipiell ein Einfluss auf die elektronische Struktur des Fullerenes zu erwarten. Verglichen zu ähnlichen Strukturmotiven ohne Bor, sollten sich abweichende chemische und physikalische Eigenschaften ergeben.

Aus diesem Grund wurde **1** mit dem Buckminsterfulleren C_{60} umgesetzt. Ein Hauptproblem bei Reaktionen mit C_{60} ist die geringe Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln (z. B. Hexan: 0.04 mg/mL, Dichlormethan: 0.26 mg/mL, Toluol: 2.8 mg/mL, Xylol: 5.2 mg/mL, 1,2-Dichlorbenzol: 27 mg/mL).^[246] Auch **1** ist in den für C_{60} geeigneten Lösungsmitteln (Toluol, Xylol, 1,2-Dichlorbenzol) relativ schlecht löslich. Aus diesem Grund wurde eine heterogene Reaktion mit stöchiometrischen Mengen der beiden Edukte im Lösungsmittel Xylol (Xyl) durchgeführt. Zunächst wurde auf eine aktive Durchmischung der Suspension verzichtet, wodurch innerhalb von drei Tagen bei Raumtemperatur rotbraune Einkristalle erhalten wurden. Dies deutet bereits an, dass die Löslichkeit des erhaltenen Produkts gegenüber den Edukten noch weiter herabgesetzt ist.



Schema 44. [4 + 2]-Cycloaddition von **1** mit C_{60} unter Bildung von **60** als Cokristallisat mit dem verwendeten Lösungsmittel (LM: Xylol (Xyl) bzw. 1,2-Dichlorbenzol (DCB)).

Die Elementaranalyse deutet auf die Bildung des Cokristallisats mit einem Lösungsmittelmolekül pro Formeleinheit **60(Xyl)** hin. Zum gleichen Ergebnis kommt man bei Verwendung des Lösungsmittels 1,2-Dichlorbenzol (DCB). Hierzu wurde eine gesättigte Lösung von C_{60} mit einer Suspension von **1** unter starkem Rühren umgesetzt, wodurch **60(DCB)** als dunkelbrauner Feststoff isoliert wurde.

Sowohl die Molekülstruktur als auch die Zusammensetzung der Probe von **60(Xyl)** konnten durch Röntgenbeugung an geeigneten Einkristallen bestätigt werden (Abbildung 47). Die Festkörperstruktur belegt, dass die [4 + 2]-Cycloaddition wie üblich selektiv an der [6,6]-Position (Verbindungskante zweier Sechsecke) des Fullerenes

erfolgt, die im Vergleich zur [5,6]-Position (Verbindungs-kante eines Fünf- und eines Sechsecks) den höheren Doppelbindungscharakter aufweist.^[244-245, 247]

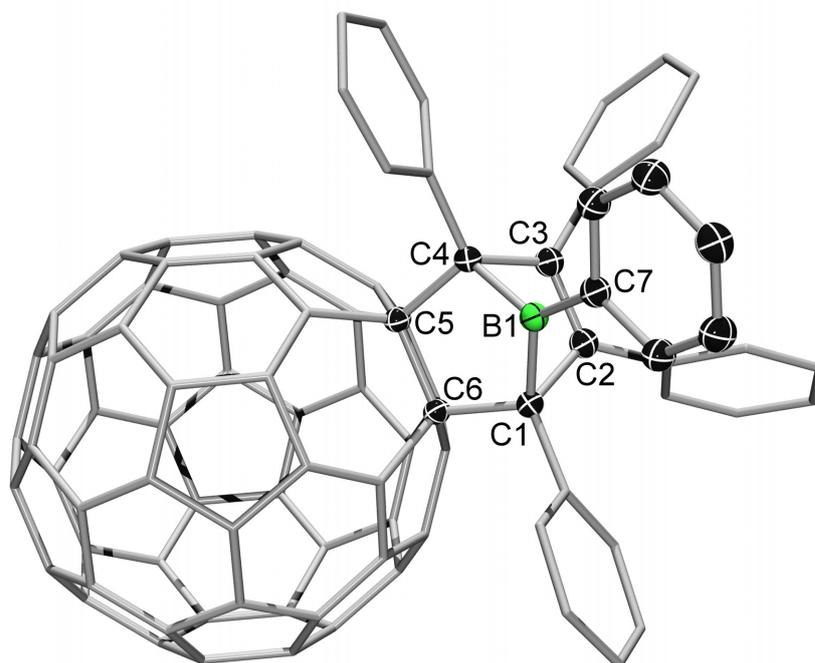


Abbildung 47. Molekülstruktur von **60** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, das Lösungsmittelmolekül (Xylol) und Ellipsoide der peripheren Phenylsubstituenten sowie des Fullerenfragments sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 161.6(3), B1–C4 161.6(3), B1–C7 156.0(3), C1–C2 151.0(3), C2–C3 138.7(5), C3–C4 151.0(3), C4–C5 159.2(3), C5–C6 157.3(5), C6–C1 159.2(3); C1–B1–C4 98.1(3), C1–B1–C7 130.8(2), C4–B1–C7 130.8(2), B1–C1–C2 76.9(2), B1–C1–C6 109.2(2), B1–C4–C3 76.9(2), B1–C4–C5 109.2(2), C1–C2–C3 110.4(2), C2–C3–C4 110.2(2), C3–C4–C5 109.8(2), C4–C5–C6 105.8(2), C5–C6–C1 105.8(2), C6–C1–C2 109.8(2), β 93.4°, γ 147.9°; zusätzliche Abstände: B1–C2 194.4(4), B1–C3 194.4(4).

Die Winkelsumme um das Boratom beträgt $\Sigma_{\alpha} = 359.7^{\circ}$, was einer annähernd trigonalplanaren Umgebung entspricht. Ähnlich wie beim 7-Boranorborennadiensystem **27** ist das Borzentrum bei **60** deutlich zur verbleibenden Doppelbindung geneigt, wenn auch etwas weniger stark ($\beta = 93.4^{\circ}$, $\gamma = 147.9^{\circ}$). Die Bindungslänge der C=C-Doppelbindung zwischen C2 und C3 (138.7(5) pm) ist vergleichbar zu der von **27** (139.2(2) pm). Gleiches gilt für die C1–C2- und C3–C4-Bindungen. Aufgrund der erhaltenen C–C-Einfachbindung zwischen den sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen C5 und C6 (157.3(5) pm) sind auch die C1–C6- bzw. die C4–C5-Bindung von **60** (159.2(3) pm) länger als bei **27** (151.7(2) pm). Der C1–B1–C4-Winkel ($98.1(3)^{\circ}$) wird dadurch im Vergleich zu **27** ($96.5(1)^{\circ}$) nicht sonderlich vergrößert. Die Kohlenstoffatome C5 und C6 befinden sich in einer nur leicht verzerrten Tetraedergeometrie, was der Anordnung im sp^3 -hybridisierten Zustand entspricht. Im Kontrast dazu steht die außerordentlich gespannte Situation der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome im nicht-substituierten

Fulleren C₆₀. Der Abbau von Molekülspannung seitens des Fulleren sowie die Unterbrechung der π -Konjugation im antiaromatischen Borolring tragen vermutlich bedeutend zur Triebkraft der [4 + 2]-Cycloaddition bei.

Aufgrund der geringen Löslichkeit von **60** konnte keine NMR-spektroskopische Charakterisierung durchgeführt werden. Eine qualitative Analyse konnte mit Hilfe der wesentlich empfindlicheren UV/Vis-Absorptionsspektroskopie (Abbildung 48) erfolgen.

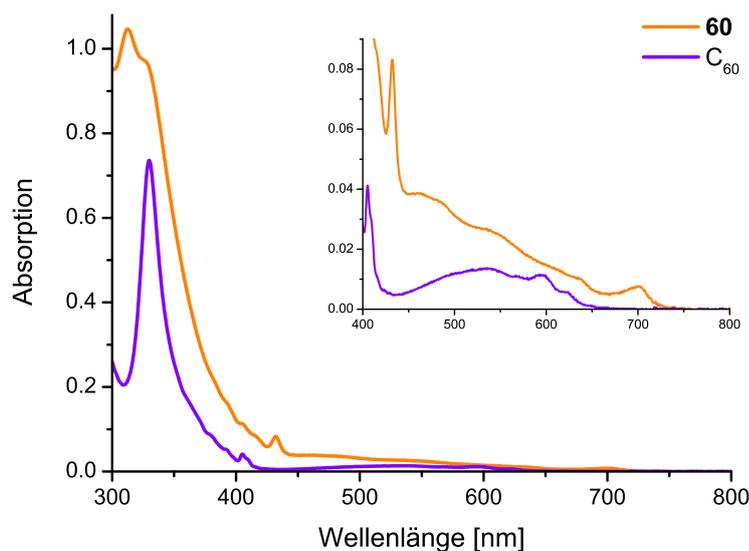


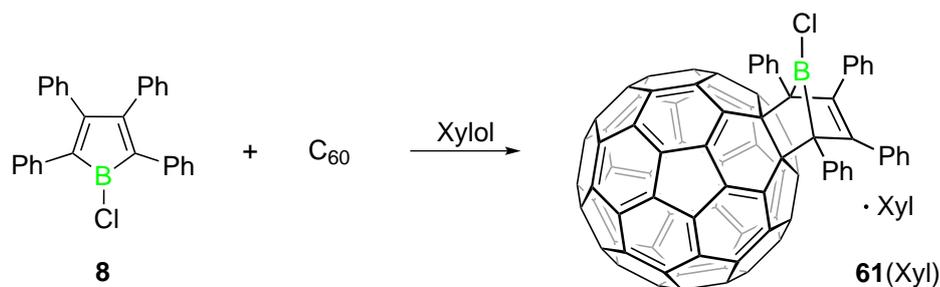
Abbildung 48. Qualitative UV/Vis-Absorptionsspektren von **60** und C₆₀ in CH₂Cl₂ mit unbekannter Konzentration. In der Einblendung ist der Bereich zwischen 400 und 800 nm vergrößert dargestellt.

Die stark verdünnte Lösung von **60**(DCB) in Dichlormethan zeigt eine durchgängige schwache Absorption im sichtbaren Bereich zwischen 450 und 720 nm, die mit zunehmender Wellenlänge abnimmt. Ein scharfes Absorptionsmaximum wird bei $\lambda_{\text{max}} = 432$ nm gefunden, welches typischerweise bei einfach C=C-funktionalisierten Derivaten des C₆₀ auftritt.^[245, 248] Im Spektralbereich zwischen 300 und 420 nm absorbiert die Probe sehr stark mit einem weiteren Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 313$ nm. Zum Vergleich ist in Abbildung 48 zudem das UV/Vis-Absorptionsspektrum von C₆₀ gezeigt.

Um die Cycloaddition von C₆₀ mit Borolen näher zu untersuchen, wurden zudem weitere Borole mit dem Fulleren umgesetzt. Die Kombination von C₆₀ mit dem Borol **42** führt bei Raumtemperatur nicht zur Reaktion. Diese ist vermutlich genauso wie die Reaktion von **42** mit Diphenylacetylen (Kapitel II.2.4.2) aus Gründen der sterischen Überfrachtung gehemmt.

Bei der Reaktion von C₆₀ mit dem Borol **8** wurden analog zur Synthese von **60** schwerlösliche rotbraune Kristalle erhalten. Die Schwierigkeit der Reaktion besteht

darin, dass **8** in Lösung bei Raumtemperatur nicht beständig ist. Deshalb wird ein Überschuss von **8** (1.7 Äquivalente) zu einer gesättigten Lösung von C₆₀ in Xylol gegeben. Dadurch wird vermieden, dass sich die Reaktionszeit durch den Auflösungsprozess des Fullerenes unnötig verlängert. Auch hier zeigt die Elementaranalyse des isolierten Produkts das Vorliegen eines Cokristallisats mit einem Lösungsmittelmolekül **61**(Xyl) an, was durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte.



Schema 45. [4 + 2]-Cycloaddition von **8** mit C₆₀ unter Bildung von **61** als Cokristallisat mit dem verwendeten Lösungsmittel Xylol (Xyl).

Die Festkörperstruktur von **61** ist verglichen mit der von **60** im Wesentlichen unauffällig (Abbildung 49). Eine geringfügige Abweichung zwischen den beiden Strukturen zeigt sich in der Umgebung des Borzentrums aufgrund der unterschiedlichen *exo*-cyclischen Substituenten. So sind die B1–C1 (159.3(6) pm) und B1–C4-Bindungen (159.9(5) pm) in **61** etwas kürzer als bei **60** (161.6(3) pm). Folglich ist auch der Winkel zwischen B1, C1 und C4 bei **61** (101.0(3)°) etwas größer als bei **60** (98.1(3)°).

Die [4 + 2]-Cycloaddition von Borolen an C₆₀ bietet eine relativ einfach durchführbare Möglichkeit, ein Borzentrum in der exohedralen Umgebung des Fullerenkäfigs einzuführen. Obwohl im Rahmen dieser Arbeit nur geringe Mengen der gewünschten Produkte erhalten wurden, konnte das Reaktionsprinzip nachgewiesen werden. Zur Durchführung genauerer Untersuchungen der Stabilität sowie der elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften, muss in zukünftigen Arbeiten zunächst die Löslichkeit der Verbindungsklasse erhöht werden. Dies kann beispielsweise durch Verwendung von Löslichkeitsvermittelnden Gruppen am Butadienfragment des Borols oder am Borzentrum selbst erfolgen. Die B–Cl-Bindung von **61** kann als erster Ansatzpunkt für mögliche Substitutionsreaktionen dienen.

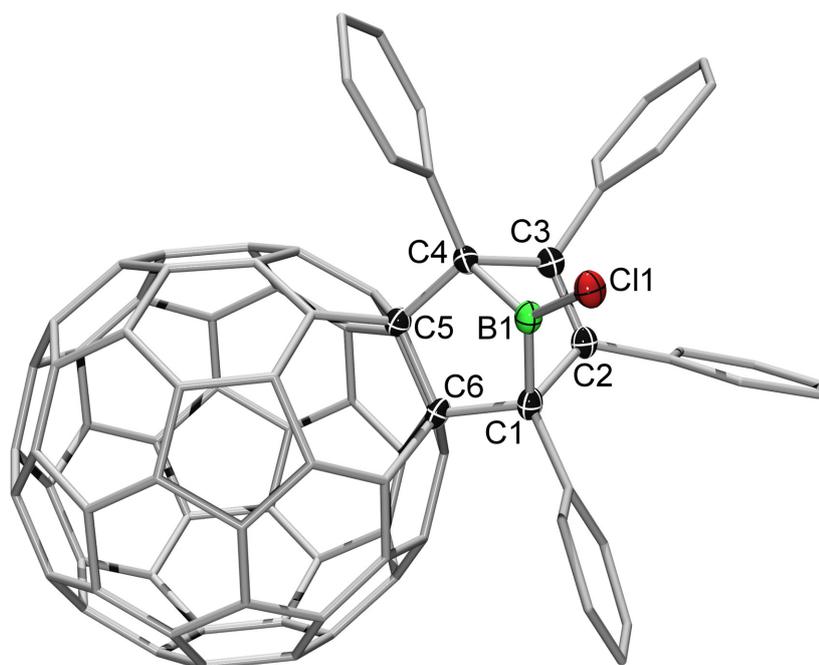
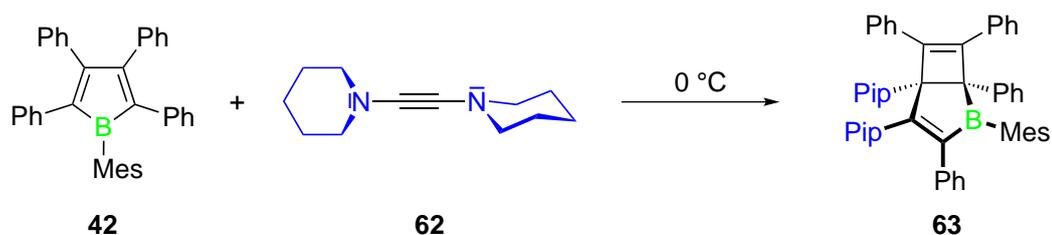


Abbildung 49. Molekülstruktur von **61** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, das Lösungsmittelmolekül (Xylol) und Ellipsoide der peripheren Phenylsubstituenten sowie des Fullerenfragments sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 159.3(6), B1–C4 159.0(5), B1–Cl1 176.5(5), C1–C2 150.4(5), C2–C3 138.0(6), C3–C4 151.5(5), C4–C5 158.5(5), C5–C6 158.8(5), C6–C1 159.1(5); C1–B1–C4 101.0(3), C1–B1–Cl1 129.2(3), C4–B1–Cl1 129.6(3), B1–C1–C2 76.1(3), B1–C1–C6 107.2(3), B1–C4–C3 75.5(3), B1–C4–C5 106.9(3), C1–C2–C3 111.2(3), C2–C3–C4 110.5(3), C3–C4–C5 112.2(3), C4–C5–C6 106.4(3), C5–C6–C1 105.3(3), C6–C1–C2 112.0(3), β 87.2(3), γ 145.4(4); zusätzliche Abstände: B1–C2 191.0(6), B1–C3 190.2(6).

2.4.5. Reaktion mit einem Diaminoacetylen

Die bislang bekannten [4 + 2]-Cycloadditionsreaktionen von Borolen mit Alkinen beschränken sich auf Alkine mit organischen Substituenten an beiden Seiten der C≡C-Dreifachbindung. Eine weitere Variationsmöglichkeit dieses Reaktionstyps besteht in der Verwendung von Alkinen, die mit Heteroatomen funktionalisiert sind. Ein präparativer Zugang zu isolierten Vertretern der elektronenreichen Diaminoalkine wurde kürzlich von MATTHIAS TAMM entwickelt.^[249] Diese Alkinderivate sind hochreaktiv und müssen bei tiefen Temperaturen unter einer Schutzgasatmosphäre gelagert werden. In Folgestudien zum Koordinationsverhalten von 1,2-Di(piperidin-1-yl)acetylen **62** gegenüber Übergangsmetallen wurde festgestellt, dass sich **62** nicht wie ein klassisches Alkin, als Zweielektronen- π -Donorligand, sondern als Bis(aminocarben)-Ligand unter Bereitstellung von vier π -Elektronen verhält.^[250] Aufgrund dieses ungewöhnlichen Reaktionsverhaltens ist auch für die Reaktion mit einem Borol ein alternativer Reaktionsverlauf denkbar.

Um diesen Sachverhalt zu prüfen, wurde **62** mit dem Borol **42** umgesetzt. Bei der Zugabe von einer gekühlten Lösung von **62** zu einer Lösung von **42** in Toluol erfolgt eine spontane Farbänderung von Dunkelgrün nach Rotbraun. Nach Umkristallisation des Rohprodukts wurde ein blassgelber Feststoff erhalten. Die Elementaranalyse bestätigt das Vorliegen eines 1 : 1-Addukts der beiden Reaktionspartner. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der isolierten Verbindung zeigt eine Resonanz bei $\delta = 63.8$ ppm, die gegen die Bildung eines 7-Boranorborens wie **27** ($\delta = -4.2$ ppm) spricht. Die Resonanz bei hohen Frequenzen deutet auf ein trigonal-planares Borzentrum ohne entsprechende Wechselwirkung zu benachbarten Doppelbindungen hin. Die ^1H -NMR-spektroskopische Analyse zeigt drei chemisch unterschiedliche Methylgruppen des Mesitylsubstituenten ($\delta = 1.77$, 2.00 und 2.13 ppm), was für Rotationshinderung in einem unsymmetrischen Molekül spricht. Zudem befinden sich auch die beiden Piperidinylgruppen (Pip) in unsymmetrischer Umgebung. Das komplexe $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei quartäre Kohlenstoffatome bei $\delta = 70.5$ und 89.5 ppm, die auf eine bicyclische Struktur hindeuten. Die Verbreiterung des ersten Signals spricht für eine direkte Nachbarschaft zum Boratom.



Schema 46. Reaktion von **42** mit 1,2-Di(piperidin-1-yl)acetylen **62**.

Eine zweifelsfreie Aufklärung der Molekülkonstitution konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse erbracht werden. Geeignete Einkristalle wurden aus einem Dichlormethan-Hexan-Lösungsmittelgemisch bei 0 °C erhalten. Die Analyse der Struktur im Festkörper zeigt ein neuartiges 2-Borabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien-Derivat **63**, dessen Kerngerüst sich aus einem Borolenring und einem anellierten Cyclobutenring zusammensetzt.

Formal leitet sich **63** vom 1-Mesityl-2,5-diphenyl-3,4-di(piperidin-1-yl)borol ab, welches durch eine Cyclobuteneinheit an einer der beiden C=C-Doppelbindungen erweitert ist. Folglich wurde das C_2N_2 -Fragment von **62** in den C_4B -Ring eingebaut, während eine C_2Ph_2 -Einheit in den viergliedrigen Ring gedrängt wurde. Die Bindung zwischen C6 und C7 (134.7(2) pm) entspricht in etwa einer typischen C=C-Doppelbindung in einer Cyclobuteneinheit. Die gegenüberliegende Bindung zwischen C1 und C2 ist mit 161.1(2) pm etwas länger als erwartet.^[251] Die Bindungssituation zwischen N2, C3, C4 und B1 spiegelt einen leicht delokalisierten Charakter wider, der durch eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen N2 und B1 über die Doppelbindung entsteht. Dies geht aus der relativ planaren Umgebung des Stickstoffatoms

($\Sigma_{\alpha} = 358.4^{\circ}$) sowie den Bindungslängen des Molekülfragments hervor (N2–C3: 136.1(2) pm, C3–C4: 139.7(2) pm, B1–C4: 151.1(2) pm). Diese Bindungssituation wird auch bei verwandten Verbindungen mit dieser Struktureinheit gefunden.^[252-253]

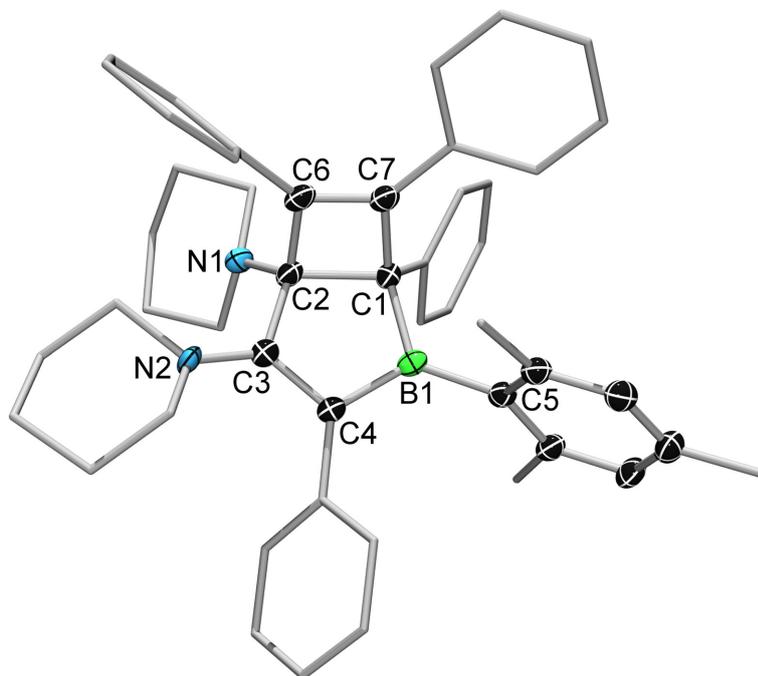
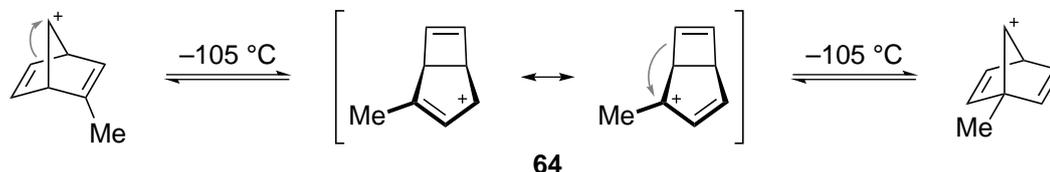


Abbildung 50. Molekülstruktur von **63** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sowie Ellipsoide der Methyl-, Piperidiny- und Phenylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 161.8(2), B1–C4 151.1(2), B1–C5 157.9(2), C1–C2 161.1(2), C2–C3 153.8(2), C3–C4 139.7(2), C1–C7 154.9(2), C2–C6 154.2(2), C6–C7 134.7(2), C2–N1 145.3(2), C3–N2 136.1(2); C1–B1–C4 107.8(2), C1–B1–C5 127.3(2), C4–B1–C5 124.6(2), B1–C1–C2 102.7(2), C1–C2–C3 104.9(2), C2–C3–C4 112.8(2), C3–C4–B1 108.8(2), C1–C2–C6 85.8(1), C2–C1–C7 84.4(2), C2–C6–C7 94.4(2), C6–C7–C1 95.4(2), B1–C1–C7 116.3(2), C3–C2–C6 111.9(2), C1–C2–N1 123.4(2), C3–C2–N1 112.6(2), C2–C3–N2 119.6(2), C4–C3–N2 127.1(2).

Das gefundene Strukturmotiv ist isoelektronisch zum Bicyclo[3.2.0]heptadienylkation (z. B. **64**, Schema 47), dessen bekannte Vertreter in der Regel nur bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden können.^[254-256] Mittels NMR-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen konnte beispielsweise gezeigt werden, dass das Methylsubstituierte Derivat **64** als Intermediat bei der Isomerisierung des entsprechenden 7-Norbornadienylkations auftritt (Schema 47).^[256] Dieser Prozess läuft bereits bei -105°C ab und führt über den Mechanismus mehrerer [1,2]-sigmatroper Verschiebungen zum Gemisch verschiedener Konstitutionsisomere des substituierten 7-Norbornadienylkations.^[256]

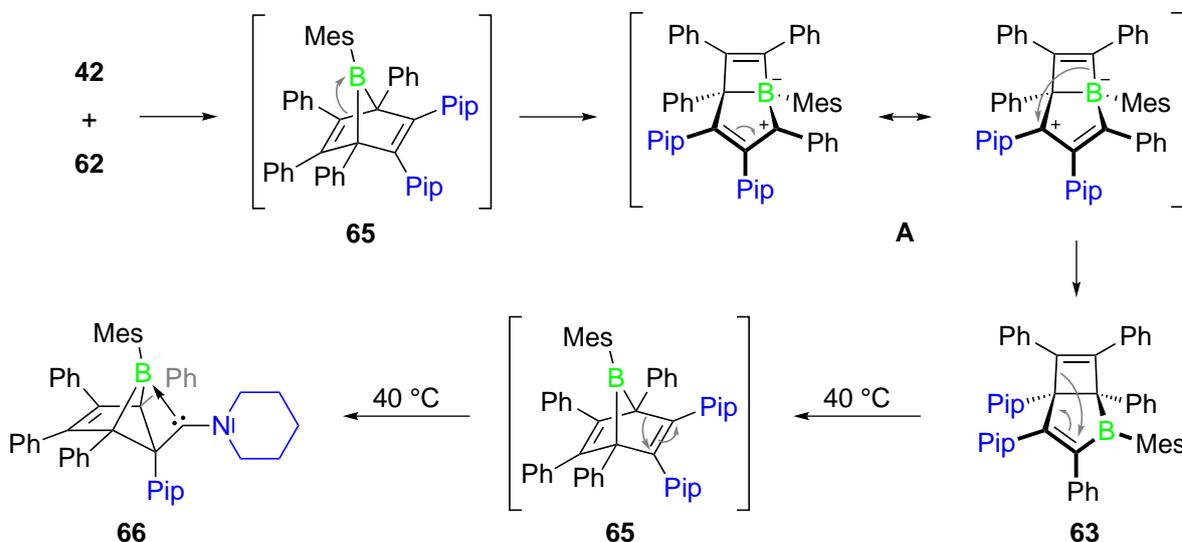
Hierbei kann eine Verbindung zur analogen Isomerisierung der 7-Boranorbornadiensysteme wie z. B. **54** und **55** hergestellt werden (Kapitel II.2.4.2 und I.2.3). Im Fall der neutralen 7-Boranorbornadiene **54** und **55** würde eine analoge [1,2]-Verschiebung auf das Boratom allerdings unter Ladungstrennung in den Intermediaten verlaufen, was

aus energetischer Sicht in erster Näherung als ungünstig angesehen werden kann. Die von JOHN EISCH postulierten suprafacialen [1,3]-sigmatropen Verschiebungen (Kapitel I.2.3, Schema 14) sind sowohl aufgrund von Orbitalbetrachtungen sowie der Neutralität aller beteiligten Spezies überzeugend.^[94]



Schema 47. Ausschnitt aus den beobachteten Isomerisierungsreaktionen von 7-Norbornadienyl-Kationen zu verschiedenen Konstitutionsisomeren, die durch [1,2]-sigmatrope Verschiebungsreaktionen mit kationischen Bicyclo[3.2.0]heptadienyl-Intermediaten (z. B. **64**) verlaufen.^[256]

Im Fall des 7-Boranorbornadiens **65** (Schema 48), das gemäß einer klassischen [4 + 2]-Cycloaddition zwischen **42** und **62** zu erwarten wäre, liegen allerdings Piperidiny substituenten (Pip) vor, die ein freies Elektronenpaar am Stickstoff besitzen und damit prinzipiell zu einer Stabilisierung des zwitterionischen Intermediats beitragen können. Ein Vorschlag der Reaktionsfolge zum isolierten Produkt **63** ist in Schema 48 gezeigt.



Schema 48. Vorgeschlagene Reaktionssequenz der Reaktion von **42** und **61** bei Raumtemperatur zum isolierten Produkt **63** sowie der möglichen thermischen Folgereaktion zum Derivat **66**.

Diese Reaktionssequenz geht von der anfänglichen Bildung des 7-Boranorbornadiens **65** aus, welches allerdings nicht nachgewiesen werden konnte. Analog zum 7-Norbornadienylkation (Schema 47) führt die [1,2]-sigmatrope Verschiebung zum zwitterionischen Intermediat **A**, welches eine Stabilisierung der positiven Ladung über den Stickstoff der Piperidinygruppe erfährt. Durch eine anschließende suprafaciale [1,4]-Wanderung des Bor-gebundenen C=C-Doppelbindungsfragments kann das

neutrale System **63** gebildet werden. Auch zur Stabilisierung von **63** trägt vermutlich besonders die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen N2 und B1 über das konjugierte π -System bei. Eine signifikant erhöhte Stabilität durch Donorsubstituenten ist auch beim Bicyclo[3.2.0]heptadienylkation bekannt.^[256]

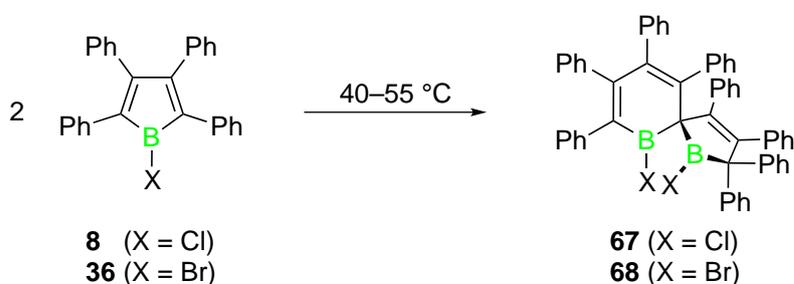
Um die thermische Stabilität von **63** zu überprüfen wurde eine Lösung in CD_2Cl_2 zum Sieden erhitzt und die Reaktion wurde ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopisch überwacht. Dabei konnte innerhalb von etwa 36 h eine langsame Umwandlung von **63** zu einem neuen Produkt beobachtet werden. Die erhaltenen ^{11}B -NMR-Spektren zeigen dabei deutlich die Abnahme der Intensität des breiten Signals bei $\delta = 63.8$ ppm unter gleichzeitiger Zunahme der Intensität einer neuen scharfen Resonanz bei $\delta = 4.0$ ppm. Bereits anhand dieser ^{11}B -chemischen Verschiebung kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei der neuen Verbindung um ein Borepinderivat mit dreifach koordiniertem Borzentrum handelt.^[257] Dies stimmt mit den Vorhersagen der Woodward-Hoffmann-Regeln überein, wonach die erforderliche konrotatorische 4π -elektrocyclische Ringöffnung des Vierrings aus geometrischen Gründen nicht möglich ist.^[64, 255]

Die neue Verbindung konnte nicht in analysenreiner Form isoliert und vollständig charakterisiert werden. Anhand der ^1H -NMR-Spektren lässt sich dennoch ablesen, dass die Reaktion mit hoher Selektivität und Ausbeuten von über 90% verläuft. Die Analyse des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung liefert deshalb einige Indizien für die Zusammensetzung des neuen Produkts. Ähnlich zur Ausgangsverbindung befindet sich der Mesitylsubstituent rotationsgehindert in unsymmetrischer Umgebung. Eine verbreiterte Resonanz bei $\delta = 64.7$ ppm deutet darauf hin, dass es sich weiterhin um ein bicyclisches System mit einem zum Bor benachbarten Brückenkopf handelt. Zudem werden zwei chemisch unterschiedliche Piperidin-1-ylgruppen gefunden, was sich durch das Auftreten zweier kompletter Signalsätze andeutet. Neben den üblichen Resonanzen der CH-Gruppen sowie der quartären Kohlenstoffatome im Bereich der Aromaten fällt besonders eine breite Resonanz bei $\delta = 202.4$ ppm auf. Dies entspricht einer ungewöhnlich starken Entschirmung eines quartären ^{13}C -Kerns und kann weder einer Arylgruppe noch einem Gerüstatom der bislang diskutierten Zwischenstufen zugeordnet werden. Die ^{13}C -chemische Verschiebung liegt vielmehr im Bereich eines Carben-artigen Kohlenstoffatoms, wie sie bei der Koordination des formal als Bis(aminocarben)-Ligand vorliegenden Diaminoacetylens **62** im kationschen Komplex $[\text{Ru}(\mathbf{62})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}][\text{BPh}_4]$ ($\delta = 199.7$ ppm)^[250] oder auch im Lewis-Addukt $[\mathbf{36}(\text{cAAC})]$ ($\delta = 226.2$ ppm) gefunden wird. Anhand dieser spektroskopischen Daten kann ein Vorschlag für die Zusammensetzung des neuen Produkts **66** gemacht werden. Möglicherweise könnte beim Erhitzen erneut das Intermediat **65** gebildet werden, aus dem sich, wie in Schema 48 gezeigt, ein 5-Borabicyclo[2.1.1]hex-2-en-Derivat (**66**) bildet, das eine Alkyl(amino)carbenfunktion in räumlicher Nähe zum Borzentrum besitzt. Der Strukturvorschlag von **66** erfüllt die Gegenwart eines Carben-

kohlenstoffatoms, das eine dative Bindung zum Borzentrum eingeht, wodurch die im ^{11}B -NMR-Spektrum gefundene Vierfachkoordination am Borzentrum berücksichtigt wird. Ein Nachweis für die Struktur steht allerdings aus.

2.4.6. Dimerisierung von Halogenborolen

Bereits im Kapitel II.1.1 wurde angedeutet, dass die beiden halogensubstituierten Vertreter 1-Chlor- (**8**) und 1-Brom-2,3,4,5-tetraphenylborol (**36**) in Lösung bei Raumtemperatur nicht beständig sind. Um die Ursache für die Zersetzung zu untersuchen, wurden beide Borole gezielt einer thermischen Behandlung bei 40–55 °C (Reaktionsdauer: 15–42 h) unterzogen. Sowohl in Lösung (Dichlormethan) als auch suspendiert in Hexan konnte jeweils eine definierte Verbindung erhalten werden. Die als gelbe Feststoffe isolierten Produkte zeigen sehr ähnliche NMR-spektroskopische Befunde, weshalb von der Bildung homologer Halogen-substituierter Derivate einer Verbindung ausgegangen werden kann. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen ein kompliziertes Aufspaltungsmuster zwischen $\delta = 5.78$ und 7.27 ppm, wie man es für Aryl-substituierte Verbindungen erwartet. In den ^{11}B -NMR-Spektren werden für die Chlor-haltige Verbindung zwei breite Signale bei $\delta = 59.0$ und 74.4 ppm gefunden, während die des Bromderivats bei $\delta = 59.9$ und 76.5 ppm detektiert werden. Diese Befunde deuten ein asymmetrisches Strukturmotiv an, in dem zwei nicht-äquivalente, dreifachkoordinierte Borzentren vorliegen.



Schema 49. Thermische Dimerisierung der Halogenborole **8** und **36** zur jeweiligen spirocyclischen Verbindung **67** bzw. **68**.

Durch Umkristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch von THF und Hexan konnten von beiden Verbindungen geeignete Einkristalle zur Röntgenbeugung erhalten werden. Beide Derivate kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* und sind zueinander isostrukturell. Die Festkörperstruktur zeigt, dass es sich um die 1,6-Dichlor- und 1,6-Dibrom-1,6-diboraspiro[4.5]deca-3,7,9-trien-Derivate **67** und **68** handelt (Schema 49). Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten von **67** und **68** wird die Geometrie im Folgenden exemplarisch anhand von **67** diskutiert.

Aus der Analyse der Strukturparameter geht hervor, dass es sich bei den Bindungen C2–C3 (134.6(2) pm), C5–C6 (135.4(2) pm) und C7–C8 (137.3(2) pm) um C=C-Doppelbindungen handelt. Die beiden über das Spiroatom C4 verknüpften fünf- und sechsgliedrigen Ringsysteme können deshalb als 2,5-Dihydroborol-^[87] bzw. 1,2-Dihydroborininfragmente^[258-259] eingeordnet werden. Beide Boratome befinden sich in einer trigonal-planaren Umgebung, was anhand der Winkelsumme um die Borzentren (B1: $\Sigma_{\alpha} = 359.8^{\circ}$, B2: $\Sigma_{\alpha} = 360.0^{\circ}$) abgelesen werden kann. Der relativ kurze B2–C8-Abstand (152.5(2) pm) deutet auf eine Konjugation zwischen dem unbesetzten p_z -Orbital am Bor und dem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffrückgrat hin, wodurch die Elektronendichte von B2 erhöht wird. Dementsprechend ist die B2–Cl2-Bindung (177.4(2) pm) etwas länger als die B1–Cl1-Bindung (175.3(2) pm).

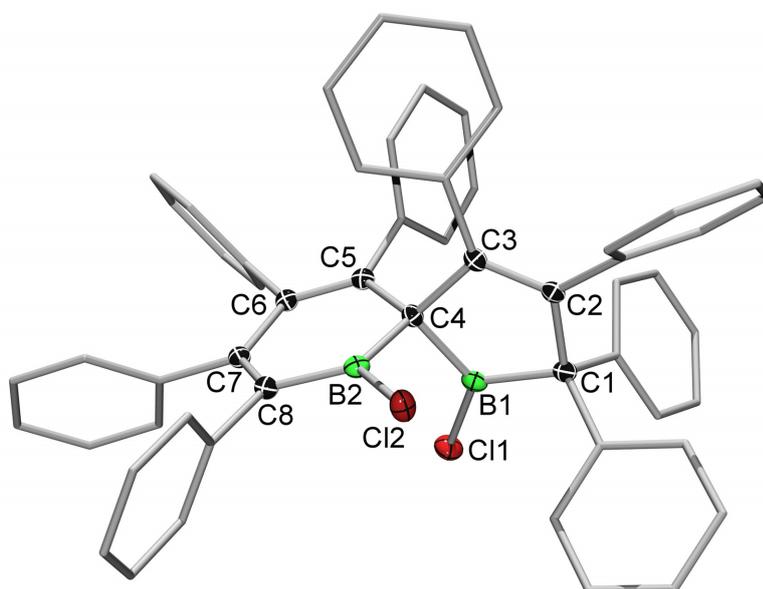


Abbildung 51. Molekülstruktur von **67** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sowie Ellipsoide der Phenylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]: B1–Cl1 175.3(2), B2–Cl2 177.4(2), B1–C1 159.4(2), B1–C4 159.1(2), C1–C2 154.2(2), C2–C3 134.6(2), C3–C4 154.0(2), B2–C4 158.6(2), B2–C8 152.5(2), C4–C5 151.1(2), C5–C6 135.4(2), C6–C7 147.7(2), C7–C8 137.3(2); C1–B1–C4 111.5(2), C1–B1–Cl1 124.7(2), C4–B1–Cl1 123.7(2), C4–B2–C8 120.3(2), C4–B2–Cl2 119.5(2), C8–B2–Cl2 120.2(2).^[123]

Verglichen zum verwandten 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(pentafluorphenyl)borol **7**, dessen Darstellung bereits drastische Reaktionsbedingungen (120 °C) erfordert,^[49] stellt die thermisch induzierte Reaktion zweier Moleküle zum Strukturmotiv von **67** und **68** einen bislang unbekanntem Reaktionspfad der Borole dar. Dieser unterscheidet sich auch deutlich von der Diels-Alder-Dimerisierung, die bei 1-Phenyl-2,3,4,5-tetramethylborol (**5**) gefunden wurde (Kapitel I.2.3, Schema 12).^[47]

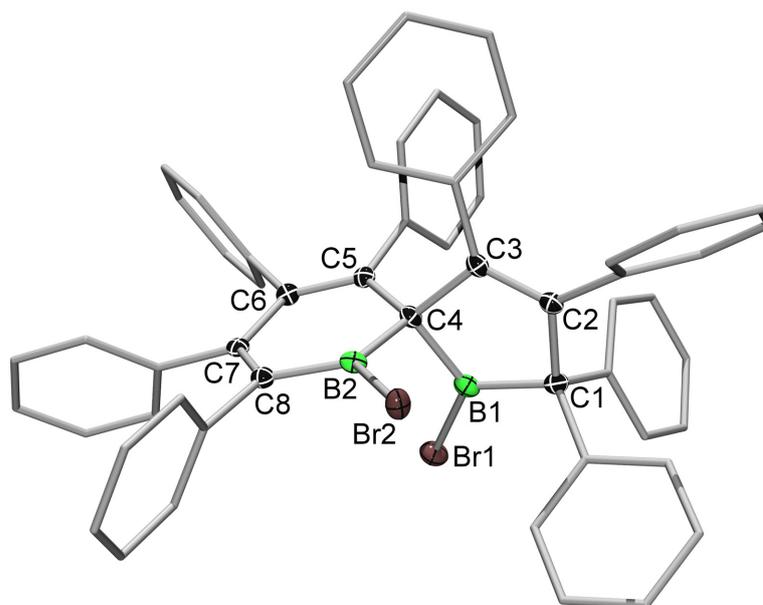


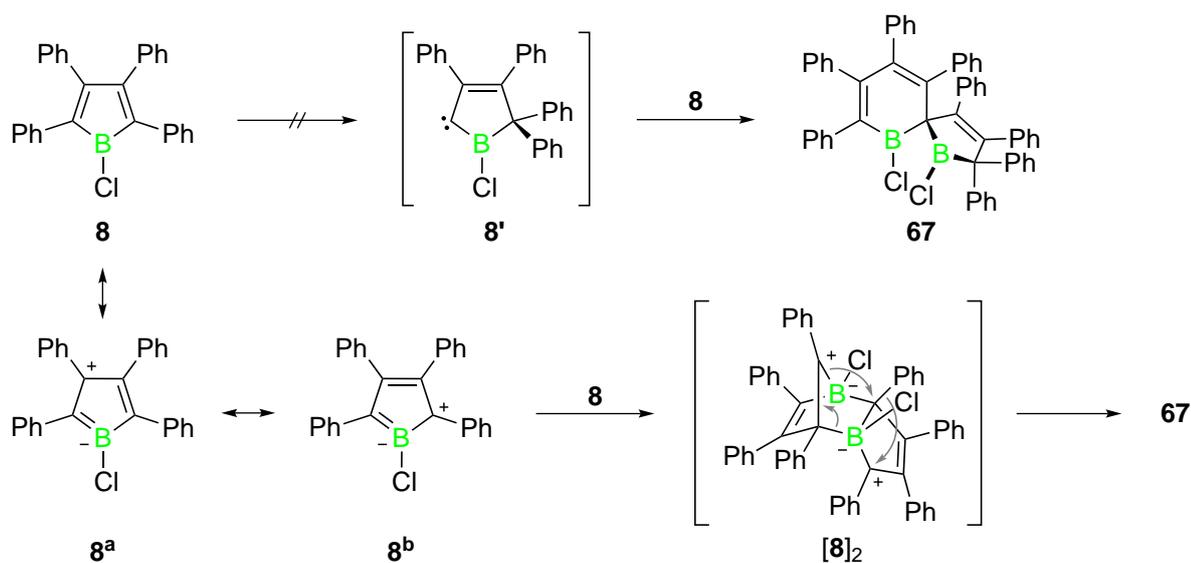
Abbildung 52. Molekülstruktur von **68** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sowie Ellipsoide der Phenylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–Br1 190.9(3), B2–Br2 192.3(3), B1–C1 158.7(4), B1–C4 158.9(4), C1–C2 154.6(4), C2–C3 134.7(4), C3–C4 153.7(4), B2–C4 158.2(4), B2–C8 153.3(4), C4–C5 151.5(4), C5–C6 135.9(4), C6–C7 147.6(4), C7–C8 137.6(4); C1–B1–C4 112.1(2), C1–B1–Br1 124.4(2), C4–B1–Br1 123.3(2), C4–B2–C8 120.1(2), C4–B2–Br2 120.5(2), C8–B2–Br2 119.4(2).

Als möglicher Reaktionspfad ist z. B. eine [1,4]-Verschiebung einer Phenylgruppe am Bor-gebundenen Kohlenstoffatom des Borols vorstellbar, wodurch das Carbenintermediat **8'** (Schema 50, oben) gebildet wird. Durch Insertion des Carbens in eine B–C-Bindung eines zweiten Moleküls von **8** könnte **67** gebildet werden. Um diesen Reaktionsverlauf zu prüfen, wurden in Zusammenarbeit mit CHING-WEN CHIU DFT-Rechnungen angestellt. Die Geometrien von **8** und dem hypothetischen Carbenisomer **8'** wurden auf B3LYP/6-31g**-Niveau optimiert und die relativen Energien der beiden Spezies wurden verglichen. Dabei wurde ein Energieunterschied von 285 kJ mol⁻¹ zwischen **8** und **8'** festgestellt, der gegen die Bildung von **8'** unter den verwendeten milden thermischen Bedingungen spricht.

Eine weitere Möglichkeit ist verwandt mit den in Kapitel I.2.3 beschriebenen Cycloadditionen. Erfolgt diese Reaktion über die B1–C1-Bindung anstelle der C1–C2-Bindung, so wird unter anfänglicher Ladungstrennung ein bicyclisches System ([**8**]₂) gebildet. Dafür bedarf es eines gewissen Beitrags der zwitterionischen Grenzformeln **8^a** bzw. **8^b** an der elektronischen Struktur von **8** (Schema 50). Die Festkörperstruktur von **8** deutet darauf hin, dass die Resonanzstrukturen **8^a** und **8^b** in fester Phase eine eher untergeordnete Rolle spielen. Dennoch ist aufgrund des hohen Elektronenmangels am Boratom ein anteiliger Beitrag denkbar. Nicht zuletzt konnten anhand des im Rahmen

dieser Arbeit isolierten zwitterionischen Borataalkens **50** Anzeichen für die Bildung von B=C-Doppelbindungssystemen im Borolgerüst erhalten werden (Kapitel II.2.3.3).

Eine genaue quantenchemische Analyse der Grenzorbitale zur Bildung von **[8]₂** wurde nicht durchgeführt. Es wird allerdings vermutet, dass die Regioselektivität einer entsprechenden [4 + 2]-Cycloaddition unter anderem durch einen möglichst geringen sterischen Anspruch im Übergangszustand bestimmt wird. Hierbei ist vermutlich das Borataalkenfragment gegenüber der stark abgeschirmten C=C-Doppelbindung im C₄B-System begünstigt. Durch anschließende Umlagerungen von B–C-Bindungen sowie der Wanderung einer Phenylgruppe kann vermutlich **67** aus **[8]₂** gebildet werden.



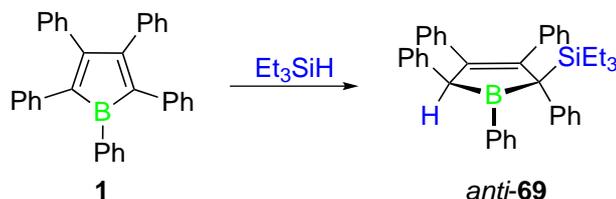
Schema 50. Mögliche Reaktionsszenarien der Dimerisierung von **8** zur Spiroverbindung **67**.

2.5. Bindungsaktivierung

2.5.1. Spaltung einer Si–H-Bindung

Auf der Grundlage der einfach durchführbaren Spaltung von molekularem Wasserstoff durch die Borole **1** und dem perfluorierten Derivat **6**^[98-99] wurden in unserer Arbeitsgruppe von THOMAS KUPFER bereits erste Vorarbeiten zur Untersuchung der Aktivierung von Element-Wasserstoff-Bindungen mit **1** durchgeführt. Dabei konnte erstmals die Aktivierung der Si–H-Bindung am Borol **1** realisiert werden. Die Reaktion von **1** mit Triethylsilan (Et₃SiH) verläuft bereits bei Raumtemperatur innerhalb von 24 h glatt zum Hydrosilylierungsprodukt *anti*-**69** (Schema 51). Die Umsetzung erfolgt quantitativ unter Entfärbung der dunkelblauen Reaktionslösung ohne die Bildung von Nebenprodukten, was anhand der NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle nachgewiesen wurde.^[260] Das 2,5-Dihydroborolderivat *anti*-**69** wurde in Ausbeuten von 83%

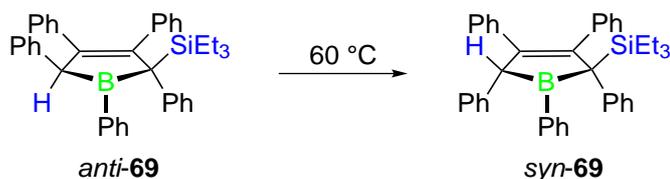
isoliert und durch Multikern-NMR-Spektroskopie sowie durch Röntgenbeugung an geeigneten Einkristallen eindeutig identifiziert.^[260]



Schema 51. Reaktion von **1** mit Triethylsilan bei Raumtemperatur zum 2,5-Dihydroborolderivat *anti-69* unter Spaltung der Si–H-Bindung.^[260]

Im Vergleich zu den beobachteten Ergebnissen der H₂-Spaltung am Borolgerüst (Kapitel I.2.4) ist die Selektivität der Reaktion mit Et₃SiH, die ausschließlich *anti-69* liefert, gegenüber der Bildung eines Gemisches aus *cis-34* und *trans-34* (Kapitel I.2.4, Schema 17) im Fall der Reaktion mit H₂ bemerkenswert.^[98-99]

Aus diesem Grund wurde die Si–H-Aktivierungsreaktion im Rahmen dieser Arbeit aufgegriffen und näher analysiert. Hierfür wurde die thermische Stabilität von *anti-69* untersucht. Es zeigt sich, dass *anti-69* beim Erhitzen einer Lösung in Benzol auf 60 °C innerhalb von drei Tagen vollständig in ein neues Produkt übergeht. Die NMR-Spektren der neuen Verbindung weichen nur leicht von denen der Ausgangsverbindung *anti-69* ab. So wird eine breite Resonanz im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = 83.0$ ppm (*anti-69*: $\delta = 81.0$ ppm) detektiert. Auch die chemische Verschiebung der ²⁹Si{¹H}-Resonanz ($\delta = 1.36$ ppm) sowie die ¹H-chemische Verschiebung des am Fünfring gebundenen Wasserstoffatoms ($\delta = 4.87$ ppm) liegen nahe bei denen von *anti-69* ($\delta(^{29}\text{Si}) = 3.67$ ppm, ($\delta(^1\text{H}) = 4.35$ ppm).^[260] Dies deutet auf die Bildung des Isomers *syn-69* hin, welches nach Aufarbeitung in 90% Ausbeute isoliert werden konnte.



Schema 52. Thermische Reaktion von *anti-69* zum thermodynamisch begünstigten Isomer *syn-69*.

Die Molekülstruktur von *syn-69* im Festkörper konnte durch Röntgenbeugung an geeigneten Einkristallen verifiziert werden. Die Analyse der Strukturdaten belegt, dass das Wasserstoffatom H1 sowie der SiEt₃-Rest an die beiden zum Boratom benachbarten Kohlenstoffatome C1 und C4 (Abbildung 53) gebunden sind, und auf derselben Seite der C₄B-Ringebene liegen. Das Borzentrum ist trigonal-planar umgeben ($\Sigma_{\chi} = 359.9^\circ$) und liegt in einem annähernd planaren C₄B-Ring. Die C=C-Doppelbindung zwischen C2 und C3 (135.3(3) pm) ist bei *syn-69* im Vergleich zu *anti-69* (136.7(5) pm) etwas kürzer.^[260]

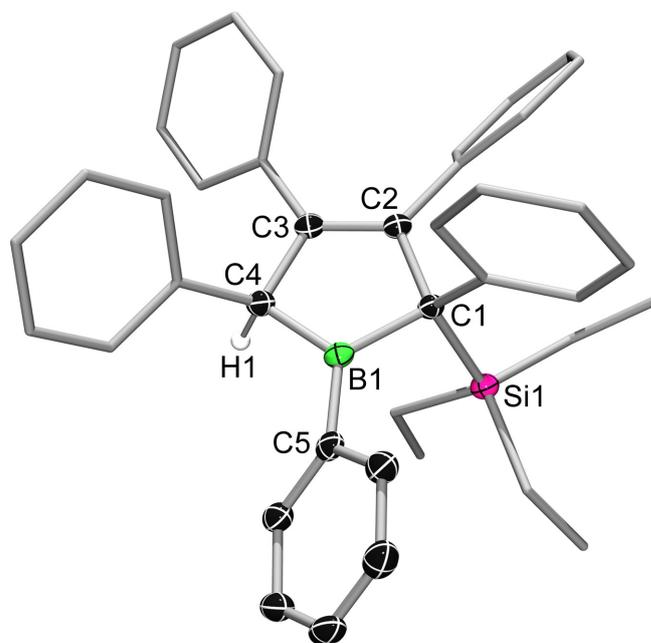
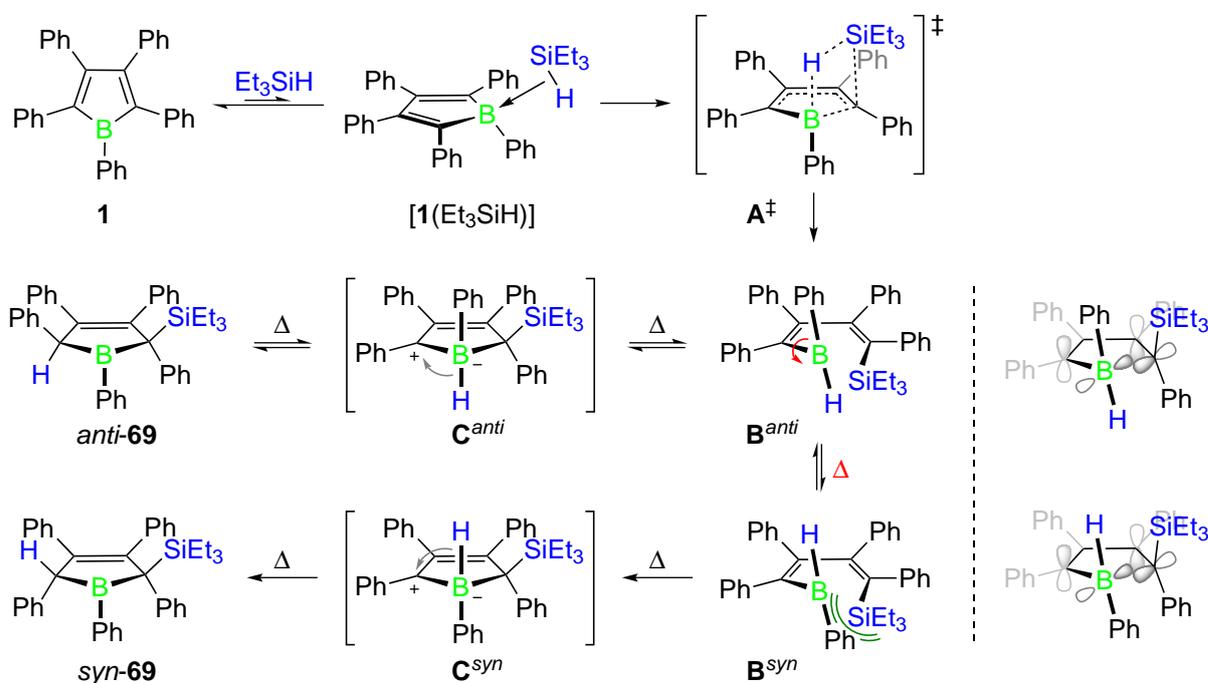


Abbildung 53. Molekülstruktur von *syn-69* im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Periphere Wasserstoffatome sowie Ellipsoide der Phenyl- und Ethylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 158.2(3), B1–C4 158.8(3), B1–C5 156.1(3), C1–C2 154.3(3), C2–C3 135.3(3), C3–C4 152.6(3), C1–Si1 195.1(4); C1–B1–C4 108.6(2), B1–C1–C2 101.9(2), C1–C2–C3 113.4(2), C2–C3–C4 113.5(2), C3–C4–B1 102.4(2), C1–B1–C5 124.9(2), C4–B1–C5 126.5(2), B1–C1–Si1 103.4(2), C2–C1–Si1 108.9(2).

Unter Betrachtung dieser thermisch induzierten Isomerisierung ist offensichtlich *syn-69* das thermodynamisch bevorzugte Hydrosilylierungsprodukt. Dies konnte zudem in Zusammenarbeit mit ALEXANDER DAMME anhand von DFT-Rechnungen (PBE/6-31G(d,p)) bestätigt werden, wonach *syn-69* gegenüber *anti-69* um 12.3 kJ mol^{-1} energetisch begünstigt ist.

In Schema 53 ist ein plausibler Mechanismus für die Bildung der beiden Isomere von **69** gezeigt, der die kinetisch kontrollierte Bildung von *anti-69* sowie die thermodynamische Umlagerung zu *syn-69* berücksichtigt. Kürzlich veröffentlichte Studien zur Lewis-Säurevermittelten H/D-Austauschreaktion zwischen H_2 und Et_3SiD durch Tris(pentafluorphenyl)boran (BPf_3 , **21**) sprechen stark dafür, dass die Si–H-Bindungsaktivierung durch das Borzentrum über die Bildung eines Addukts vom Typ $\text{Et}_3\text{Si-H}\cdots\text{BPf}_3$ und anschließender σ -Bindungsmetathese verläuft.^[261] Aus diesem Grund ist auch bei der Reaktion von **1** mit Et_3SiH die Bildung des Lewis Addukts $[\mathbf{1}(\text{Et}_3\text{SiH})]$ im ersten Reaktionsschritt wahrscheinlich. Im Unterschied zur Reaktion mit H_2 erfolgt nun keine *syn*-Addition über die B–C-Bindung sondern eine σ -Bindungsmetathese über den viergliedrigen Übergangszustand \mathbf{A}^\ddagger , was direkt zum offenkettigen 1-Bora-2,4-pentadienderivat \mathbf{B}^{anti} führt. An dieser Stelle geht der Reaktionsverlauf im Wesentlichen in den der H_2 -Spaltung an Borolen über.^[98-99] Durch eine Rotation um die B–C-Bindung

stehen die beiden Rotamere \mathbf{B}^{anti} und \mathbf{B}^{syn} miteinander im Gleichgewicht. Durch den konrotatorischen 4π -elektrocyclischen Ringschluss wird jeweils die zwitterionische Spezies \mathbf{C}^{anti} oder \mathbf{C}^{syn} gebildet, aus der nach [1,2]-Hydridverschiebung schließlich *anti*-**69** bzw. *syn*-**69** entstehen können. Anders als bei den verwandten 1-Bora-2,4-pentadienrotameren der H_2 -Aktivierung (Kapitel I.2.4, Schema 17), ist vermutlich die Rotation um die B–C-Achse von \mathbf{B}^{anti} relativ stark gehemmt, da aus der sterischen Abstoßung zwischen der Phenyl- und Trimethylsilylgruppe bei \mathbf{B}^{syn} eine sehr ungünstige Anordnung resultiert. Folglich wird \mathbf{B}^{anti} bei Raumtemperatur bevorzugt gebildet, weshalb ausschließlich *anti*-**69** als kinetisch begünstigtes Isomer entsteht. Erst durch Erwärmen der Lösung von *anti*-**69** auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ kann die Rotationsbarriere der sterischen Überfrachtung überwunden werden, was allmählich zum thermodynamisch favorisierten Produkt *syn*-**69** führt.



Schema 53. Vorgeschlagener Mechanismus der Bildung von *anti*-**69** und *syn*-**69**. Rechts: konrotatorischer 4π -elektrocyclischer Ringschluss von \mathbf{B}^{anti} und \mathbf{B}^{syn} .

Bedeutung der Si–H-Bindungsspaltung

Die Aktivierung von Si–H-Bindungen ist nach wie vor hauptsächlich Übergangsmetallkomplexen vorbehalten. So stellt die oxidative Addition von Hydrosilanen an freie Koordinationsstellen von Übergangsmetallzentren einen Schlüsselschritt der katalytischen Hydrosilylierung ungesättigter Substrate wie C=C-Doppelbindungen, Ketonen oder Iminen dar. Aus diesem Grund ist dieses Verfahren von herausragender Bedeutung in der organischen Synthese sowie für industrielle Prozesse.^[262-265]

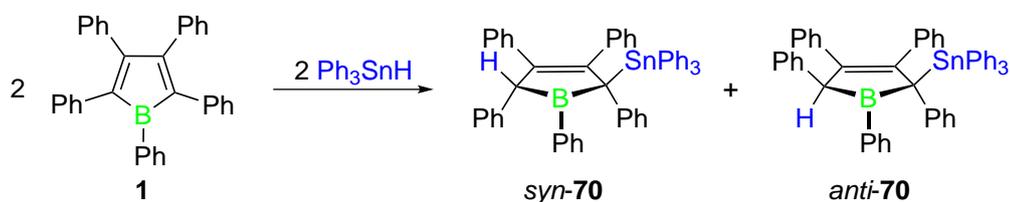
Im Gegensatz dazu ist die Aktivierung von Si–H-Bindungen durch ein Nichtmetallzentrum bislang beschränkt auf wenige Carbene,^[266-267] frustrierte Lewis-Paare (FLP)^[268-270] und einige stark elektrophile Spezies.^[261, 271-273] Sowohl N-heterocyclische Carbene (NHC) als auch cyclische Alkyl(amino)carbene (cAAC) können mit Hydrosilanen reagieren. Dies geschieht entweder unter direkter 1,1-Addition an das Carben-Kohlenstoffatom^[266] oder durch C–N-Bindungsspaltung.^[267] In diesen Fällen läuft die Si–H-Bindungsaktivierung an einem einzigen Nichtmetallzentrum ab, während bei FLP-Systemen synergistische Effekte mehrerer Zentren zur heterolytischen Si–H-Bindungsspaltung beitragen, wodurch ionische Boratsalze gebildet werden.^[268-269]

Die ersten Hinweise für das hohe Potential elektrophiler Borane zur Aktivierung von Si–H-Bindungen wurden durch Hydrosilylierungsreaktionen von Carbonylfunktionen erhalten, bei denen $[\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})]$ als effektiver Mediator eingesetzt wurde.^[274-275] Diese anfänglichen Studien wurden in der Folge ausgeweitet und führten zur Entwicklung neuer katalytischer Syntheseprozesse zur Hydrosilylierung von Ketonen und Iminen auf Basis der Lewis-Säure BPf_3 (**21**) als Katalysator.^[276-281] **21** ist auch als effizienter Präkatalysator beim H/D-Austausch zwischen Wasserstoff und Hydrosilanen beteiligt, wobei HBPf_2 als aktive Spezies auftritt.^[261] Allen diesen Bor-haltigen Systemen ist gemeinsam, dass die Reaktion nur in Anwesenheit eines zusätzlichen Substrats abläuft. Die direkte Si–H-Bindungsspaltung an lediglich einem Borzentrum ist wesentlich schlechter untersucht und wurde bislang nur bei der Thermolyse von Et_3SiH mit **21** beobachtet, was zur Bildung von HBPf_2 und Et_3SiPf führt.^[261, 272] In diesem Kontext stellt die Reaktion von **1** mit Et_3SiH ein besonderes Beispiel einer Bor-zentrierten Si–H-Bindungsspaltung dar, da beide Fragmente des Silans im Produkt eingebaut werden. Bei diesem Prozess liefert die Kombination aus einem elektrophilen Borzentrum mit dem Abbau der antiaromatischen Destabilisierung im konjugierten Ringsystem von **1** genügend Triebkraft zur heterolytischen Spaltung von H–H-^[98-99] und Si–H-Bindungen.

2.5.2. Spaltung einer Sn–H-Bindung

Um die Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von **1** gegenüber Element-Wasserstoff-Bindungen auszuweiten, wurde neben dem Silanderivat auch ein höheres homologes Hydrostannan mit **1** zur Reaktion gebracht. Aufgrund der vergleichsweise schwächeren Sn–H-Bindung (Bindungsdissoziationsenergie (BDE): 267 kJ mol^{-1})^[105] im Vergleich zur Si–H-Bindung (BDE: 299 kJ mol^{-1})^[105] ist für die Sn–H-Aktivierung eine analoge Reaktion mit einem schnelleren Reaktionsverlauf zu erwarten. Tatsächlich erfolgt die Reaktion von **1** mit Triphenylstannan (Ph_3SnH) bei Raumtemperatur in Benzol spontan unter Entfärbung der dunkelblauen Lösung bei Zugabe des Stannans zum Borol. Nach Umkristallisation wird ein farbloser Feststoff des Hydrostannylierungs-

produkts **70** als Cokristallat mit einem Benzolmolekül pro Formeleinheit in 66% Ausbeute erhalten. Die Zusammensetzung von **70** wird durch Elementaranalyse bestätigt. Die Charakterisierung der Verbindung mittels Multikern-NMR-Spektroskopie (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{11}B) deutet auf die Bildung von lediglich einem der beiden möglichen Isomere (*syn-70* bzw. *anti-70*) hin. Die Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum wird bei $\delta = 76.0$ ppm detektiert und im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird jeweils nur ein Signalsatz gefunden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden einige Resonanzen mit einer Kopplung zu ^{119}Sn bzw. ^{117}Sn beobachtet. So zeigt z. B. die Zinn-gebundene Phenylgruppe ($\delta = 140.07$ ppm) Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{C-Sn}} = 474$ und 454 Hz zu den beiden Zinnisotopen. Die C–Sn-Kopplung zum quartären Ringkohlenstoffatom ($\delta = 78.86$ ppm) ist nicht aufgelöst, was vermutlich auf eine Quadrupolverbreiterung durch den benachbarten Borkern zurückgeführt werden kann. Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = -146.1$ ppm, was ebenso im Einklang mit der Bildung von **70** ist. Die genaue Analyse des Spektrums zeigt allerdings, dass diese Resonanz aus zwei sich überlagernden Signalen im Abstand von lediglich 2 Hz zusammengesetzt ist. Die Auswertung der Integrale ergibt ein Verhältnis von etwa 1 : 2.7. Dies deutet auf das Vorliegen einer Mischung der beiden Isomere *syn-70* und *anti-70* hin, wobei die spektrale Dispersion in den erhaltenen ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren für eine Unterscheidung der beiden Isomere vermutlich zu gering ist. Folglich kann keine Aussage über die bevorzugte Spezies getroffen werden. Eine Verunreinigung durch eine weitere Zinn-haltige Spezies ist aufgrund der erhaltenen Elementaranalyse unwahrscheinlich.



Schema 54. Reaktion von **1** mit Triphenylstannan bei Raumtemperatur zum Gemisch der 2,5-Dihydroborolderivate *syn-70* und *anti-70* unter Spaltung der Sn–H-Bindung.

Analog zur Verbindung **69** konnte anhand von DFT-Rechnungen (PBE/6-31G(d,p)) gezeigt werden, dass das *syn*-Isomer von **70** gegenüber *anti-70* um 12.9 kJ mol^{-1} energetisch begünstigt ist. Aufgrund dieser Rechnungen und den spektroskopischen Daten wird vermutet, dass es sich bei der isolierten Verbindung um ein Isomeren-gemisch von *syn-70* und *anti-70* im Verhältnis 2.7 : 1 handelt.

Durch Gasphasendiffusion von Hexan in eine Lösung von **70** in Benzol konnten geeignete Einkristalle von *syn-70* zur Röntgenbeugung erhalten werden. Das Borzentrum von *syn-70* im Festkörper weist eine annähernd trigonal-planare Geometrie ($\Sigma_{\alpha} = 359.8^\circ$) auf und befindet sich etwas oberhalb der Ebene des Butadienrückgrats.

Diese Anordnung ergibt sich aus der Abstoßung zwischen den räumlich benachbarten Phenylgruppen am Bor und am Zinnatom. Die Bindungslängen und -winkel im C₄B-Ring entsprechen im Wesentlichen denen von *syn*-**69**. Die Winkel um das Kohlenstoffatom C1 liegen zwischen 97.7(2)° und 122.3(3)°, womit eine stärkere Verzerrung der Tetraedergeometrie im Vergleich zum entsprechenden C1-Zentrum in *syn*-**69** (101.9(2)° bis 119.5(2)°) gefunden wird.

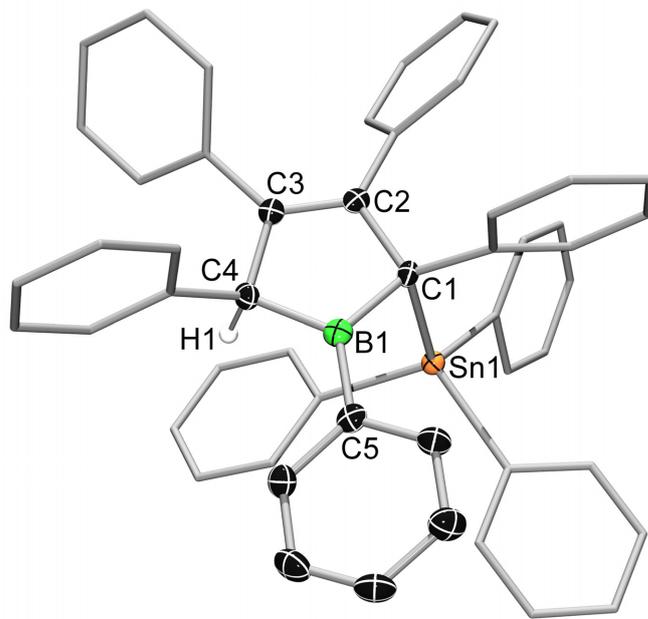


Abbildung 54. Molekülstruktur von *syn*-**70** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Periphere Wasserstoffatome, das Lösungsmittelmolekül (C₆H₆) sowie Ellipsoide der Phenylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 156.4(5), B1–C4 159.2(5), B1–C5 155.4(5), C1–C2 153.4(4), C2–C3 134.9(4), C3–C4 152.6(4), C1–Sn1 225.7(3); C1–B1–C4 106.6(3), B1–C1–C2 103.9(2), C1–C2–C3 112.1(3), C2–C3–C4 113.3(3), C3–C4–B1 102.7(2), C1–B1–C5 128.4(3), C4–B1–C5 124.8(3), B1–C1–Sn1 94.7(2), C2–C1–Sn1 108.0(2).

3. Darstellung und Charakterisierung neuer 2,3,4,5-Tetracarba-*nido*-hexaboran(6)-Derivate

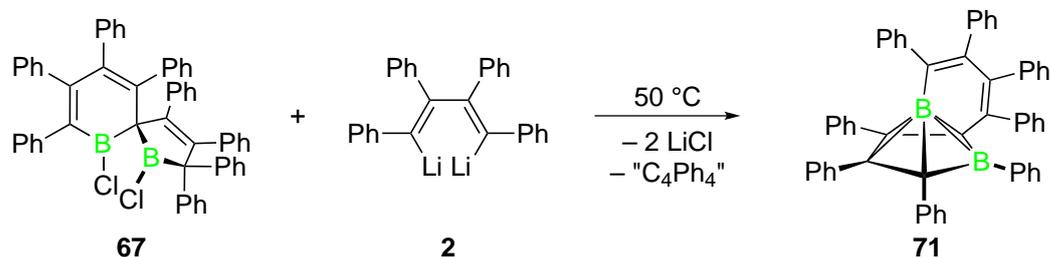
3.1. Aufbau des 2,3,4,5-Tetracarba-*nido*-hexaboran(6)-Gerüsts

In den vorherigen Kapiteln wurde an unterschiedlichen Beispielen gezeigt, wie die antiaromatische Destabilisierung der Borole für die Synthese neuer Bor-haltiger π -konjugierter Systeme ausgenutzt werden kann. Die Dimerisierung der Halogenborole **8** und **36** zu den perphenylierten 1,6-Diboraspiro[4.5]deca-3,7,9-trien-derivaten **67** und **68** ist eine dieser ungewöhnlichen Reaktionstypen, die ein interessantes Strukturmotiv für weitere Reaktionsstudien liefert (Kapitel II.2.4.6). Die beiden B-Cl-Einheiten von **67** stellen eine attraktive Basis für Funktionalisierungsreaktionen dar.

Auf dieser Grundlage wurde zunächst überprüft, ob sich die beiden Borzentren durch eine Salzeliminierungsreaktion mit dem verfügbaren *E,E*-1,4-Dilithio-1,2,3,4-tetra-phenylbuta-1,3-dien **2** miteinander verknüpfen lassen, wodurch die Konjugation zwischen den beiden Fragmenten hergestellt werden könnte. Zu diesem Zweck wird **67** mit **2** bei 50 °C in Benzol umgesetzt. Die Reaktion verläuft innerhalb von ca. drei Tagen unter Braunfärbung der Reaktionsmischung und der Bildung eines farblosen Niederschlags von LiCl. Nach Extraktion und Umkristallisation kann ein blassgelber Feststoff erhalten werden, dessen ^{11}B -NMR-spektroskopische Charakterisierung zwei sehr unterschiedliche Resonanzen bei $\delta = -40.3$ und 13.4 ppm anzeigt. Diese Daten sprechen gegen eine planare Umgebung am Bor und sind vielmehr typisch für das 2,3,4,5-Tetracarba-*nido*-hexaboran(6)-Grundgerüst. Die ^{11}B -chemischen Verschiebungen bekannter Derivate dieses Strukturtyps liegen zwischen $\delta = -51$ und -37 ppm für das apikale Boratom sowie zwischen $\delta = 9$ und 28 ppm im Fall des basalen Borzentrums.^[282-290] Die Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) der Verbindung zeigen, dass einige Phenylgruppen am Clustergerüst bei Raumtemperatur rotationsgehindert vorliegen. Dies führt zu chemisch nicht-äquivalenten Kohlenstoffatomen, wonach die Anzahl an Resonanzen im Spektrum zunimmt bzw. eine zum Teil starke Linienverbreiterung beobachtet wird.

Die Konstitution der neuen Verbindung **71** konnte schließlich durch Röntgenbeugung an geeigneten Einkristallen aufgeklärt werden. Die Strukturanalyse im Festkörper zeigt, dass es sich bei **71** tatsächlich um ein C_4B_2 -*nido*-Carborangerüst handelt. Der auffällige Strukturunterschied zu anderen bekannten C_4B_2 -*nido*-Clustern besteht darin, dass das apikale Boratom B2 mit dem Kohlenstoffatom C4 über eine konjugierte Butadienbrücke miteinander verknüpft ist. Dadurch entsteht ein annähernd planarer, *exo*-polyhedraler C_5B -Sechsring am zentralen Gerüst. Die Ebene des Sechsrings steht mit $85.5(1)^\circ$

annähernd senkrecht auf der Ebene, die vom basalen C₄B-Ring (B1, C1–C4) aufgespannt wird.



Schema 55. Reduktion von **67** durch das Reduktionsmittel **2** unter Bildung des 2,3,4,5-Tetracarba-*nido*-hexaborans(6) **71**.

Bislang sind vergleichbare Strukturen lediglich für *closo*-Carborane mit hohem Bor-gehalt bekannt.^[291-292] Hierbei wurde das Butadienfragment beispielsweise über eine Pd/Ni-Cokatalysierte [2 + 2 + 2]-Cycloaddition an die B–C-Kante eines 1,2-Dicarba-*closo*-dodecaborans(12) angebracht.^[292]

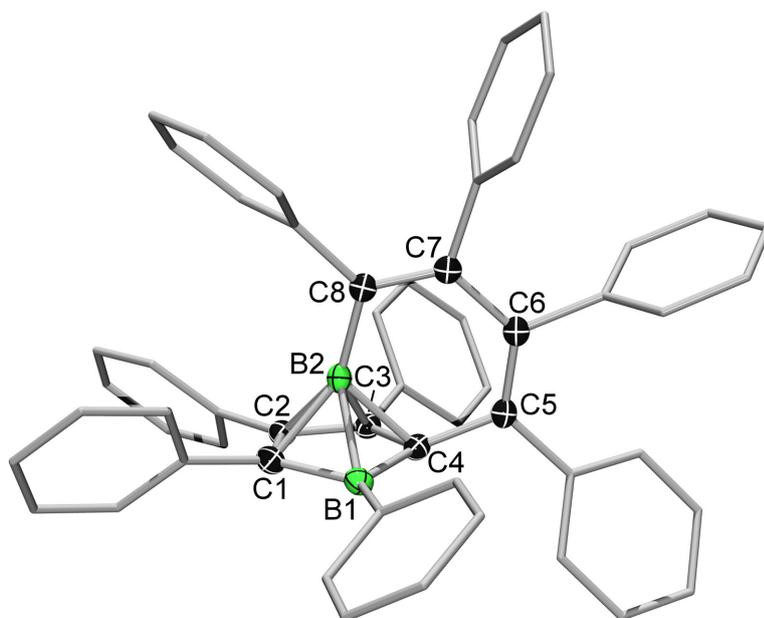


Abbildung 55. Molekülstruktur von **71** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle (2.5 × Toluol) sowie Ellipsoide der Phenylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 154.1(2), B1–C4 153.5(2), B1–B2 184.8(2), B2–C1 170.9(2), B2–C2 174.1(2), B2–C3 173.2(2), B2–C4 168.5(2), B2–C8 153.4(2), C1–C2 146.3(2), C2–C3 143.2(2), C3–C4 145.8(2), C4–C5 149.1(2), C5–C6 136.2(2), C6–C7 149.9(2), C7–C8 136.1(2); C1–B1–C4 101.4(1), B1–C1–C2 109.6(1), C1–C2–C3 108.9(1), C2–C3–C4 109.0(1), C3–C4–B1 109.9(1), C4–B2–C8 118.7(1), B2–C4–C5 115.2(1), C4–C5–C6 119.7(1), C5–C6–C7 125.0(2), C6–C7–C8 124.8(2), C7–C8–B2 116.4(2).

Die durchschnittlichen B2–C- und C–C-Bindungslängen im C₄B-Ring von **71** stimmen gut mit den vorhergesagten Werten für die Stammverbindung C₄B₂H₆ überein.^[293] Der

B2–C4-Abstand (168.5(2) pm) ist allerdings verglichen zur berechneten Struktur (175.4 bis 178.4 pm)^[293] signifikant verkürzt. Die C5–C6 (136.2(2) pm), C6–C7 (149.9(2) pm) und C7–C8-Bindungslängen (136.1(2) pm) sind vergleichbar zu den entsprechenden Bindungen im Boracyclohexadiensystem von **67** (135.4(2), 147.7(2) und 137.3(2) pm), was für ein isoliert vorliegendes 1,3-Butadienfragment spricht. Auch die Bindungslängen zwischen C4 und C5 (149.1(2) pm) sowie zwischen B2 und C8 (153.4(2) pm) liegen im Bereich der C–C- und B–C-Einfachbindungen im Ausgangsmolekül **67**. Folglich gibt es keine Anzeichen für eine Delokalisierung der π -Elektronen über den gesamten verbrückenden Sechsring. Der kurze B2–C4-Abstand ist deshalb mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Ringspannung im starren *exo*-polyhedralen Ringsystem zurückzuführen.

Den Mechanismus dieser unerwarteten Reaktion betreffend, wird angenommen, dass die Bildung von **71** durch Reduktion der beiden B–Cl-Bindungen im Ausgangsmolekül **67** und anschließende Umlagerung in das C₄B₂-Carborangerüst erfolgt. Der Reaktionspartner **2** tritt dabei lediglich als Reduktionsmittel auf. Folglich sind in **67** bereits alle Bestandteile des Produkts enthalten und es wird kein zusätzlicher Baustein zum Aufbau von **71** benötigt. Die chemische Reduktion von Halogenboranen verläuft meist unkontrolliert über radikalische Zwischenstufen, was häufig zur Bildung einer Vielzahl von Produkten führt. Beobachtete Radikalreaktionen sind die Insertion in C–H-Bindungen,^[294-295] Homokupplung^[296-299] und Umlagerungsreaktionen.^[300-303] Im Fall der Reduktion von **67** wird jedoch die selektive Bildung eines Produkts (**71**, 74% Ausbeute) beobachtet. Unkontrollierte Radikalreaktionen spielen folglich eine untergeordnete Rolle.

Frühere Untersuchungen von ARMIN BERNDT *et al.* zeigen ein ähnliches Reaktionsverhalten im Fall eines strukturell verwandten 1,4-Diborasp[iro[2.5]octa-5,7-dien-derivats. Nach mehreren Umlagerungsschritten wird auch hier ein 2,3,4,5-Tetracarbanido-hexaboran(6)-Derivat erhalten. Allerdings verläuft diese Reaktion nicht unter reduktiven Bedingungen, erfordert höhere Temperaturen (140°C) und beinhaltet zudem die Eliminierung eines Äquivalents an Alkin.^[287, 304] Diese Unterschiede lassen keinen direkten Zusammenhang auf einen vergleichbaren Reaktionsmechanismus bei der Synthese von **71** erkennen.

Systematische experimentelle sowie theoretische Arbeiten zum Aufbau von Verbindungen mit einem C₄B₂-Gerüst haben gezeigt, dass im Wesentlichen zwei Arten von Geometrien angenommen werden können.^[305] Dabei hängt das bevorzugt gebildete Strukturmotiv vom elektronischen Einfluss der Substituenten an den beiden Boratomen ab.^[114, 305-309] Wird das Elektronendefizit am Borzentrum durch Elektronendonat in das unbesetzte p_z-Orbital am Bor verringert (R' = F, Alkoxy, Ferrocenyl),^[308-310] so wird das klassische Strukturmotiv eines 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadiens (**A**, Abbildung 56)

begünstigt. Durch Substitution mit Aminogruppen wird ebenfalls ein Isomer mit elektronenpräzisen Bindungen gebildet.^[307] Im Gegensatz dazu wird die Ausbildung von Mehrzentrenbindungen bevorzugt, wenn keine Donorsubstituenten vorhanden sind ($R' = H, \text{ Alkyl, Aryl}$).^[114, 311-315] Das System bildet folglich ein nicht-klassisches 2,3,4,5-Tetracarba-*nido*-hexaboran(6) (**B**). Die Bildung von **71** ist mit dieser Einteilung vollkommen konsistent.

Diese Situation an der Grenze zwischen klassischer und nicht-klassischer Bindungssituation wurde durch Umlagerungsreaktionen alkylierter Derivate des klassischen Typs demonstriert, die zunächst bei tiefer Temperatur gebildet wurden, um sich schließlich in das entsprechende *nido*-Carboran **B** umzuwandeln.^[306, 316] Durch Absättigung des apikalen Borzentrums mit einer Lewis-Base kann die Clusterstruktur unter Bildung eines klassischen Lewis-Addukts aufgebrochen werden. Im berichteten Beispiel entsteht gleichzeitig ein aromatisches System, was der Reaktion zusätzliche Triebkraft verleiht (vgl. Kapitel II.3.2.4, Schema 59).^[286]

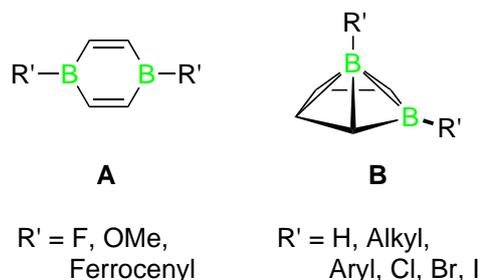


Abbildung 56. Klassische (**A**) und nicht-klassische (**B**) Strukturtypen von Verbindungen mit C_4B_2 -Gerüst.

Um die Rolle von **2** in der Reaktion näher zu untersuchen, wurde die Reaktion von **67** mit weiteren Reduktionsmitteln getestet. Die Metalle Magnesium und Natrium zeigen im Lösungsmittel Benzol weder bei Raumtemperatur noch beim Erhitzen auf 50 °C für drei Tage einen Reaktionsfortschritt. Die Verwendung von Lithium führt unter identischen Reaktionsbedingungen zu unkontrollierter Zersetzung von **67**. Die Reaktion von **67** mit Magnesiumanthracen^[317-318] führt hingegen bei Raumtemperatur erfolgreich zur Bildung von **71**, was anhand der ^{11}B -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle abgeleitet werden kann. Aufgrund dessen kann der reduktive Mechanismus bestätigt werden, was zudem eine Austauschreaktion von Molekülfragmenten zwischen den Reaktionspartnern **67** und **2** ausschließt.

Die Selektivität der gezeigten Reaktion zwischen **67** und **2** ist insofern bemerkenswert, da die Bildung des *nido*-Carboranderivats **71** gegenüber anderen möglichen Strukturisomeren bevorzugt ist. Zur Abschätzung der thermodynamischen Lage von **71** wurden in Zusammenarbeit mit KRZYSZTOF RADACKI verschiedene denkbare Isomere durch DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-TZVPP) untersucht. Hierfür wurden die stark

vereinfachten Modellsysteme **71_H**, **71_{H'}** und **71_{H''}** verwendet (Abbildung 57), bei denen alle Phenylgruppen durch Wasserstoffatome ersetzt sind.

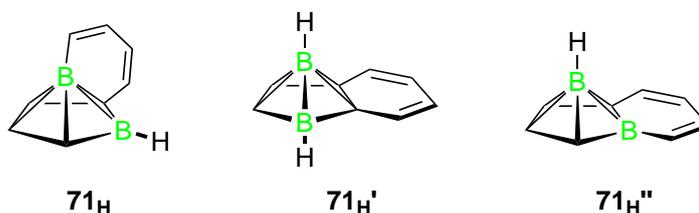


Abbildung 57. Durch DFT-Rechnungen untersuchte Isomere der Verbindung **71_H**.

Die Gasphasengeometrien wurden jeweils minimiert und die relativen Energien der Verbindungen verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass beide Isomere **71_{H'}** und **71_{H''}** um 57.2 kJ mol⁻¹ bzw. 60.4 kJ mol⁻¹ energetisch niedriger liegen als die Referenzverbindung **71_H**. Dies deutet darauf hin, dass **71_H** das am wenigsten thermodynamisch stabile Isomer dieser Reihe darstellt.

Die Bildung von **71** kann dennoch nachvollzogen werden, wenn man den Reaktionsverlauf auf einfacher Ebene betrachtet. In der Summe erfolgt die Reduktion mit zwei Elektronen, gefolgt von einer Sequenz mehrerer C-C- und B-C-Bindungsspaltungen und Neubildung von elektronenpräzisen B-C- sowie Mehrzentrenbindungen, was schließlich zur nicht-klassischen Struktur von **71** führt. In diesem Zusammenhang benötigen beide alternativen Isomere (**71_{H'}** und **71_{H''}**) verglichen mit **71_H** offensichtlich zusätzliche Umlagerungsschritte, weshalb deren Bildung unter den gewählten Bedingungen kinetisch ungünstig ist.

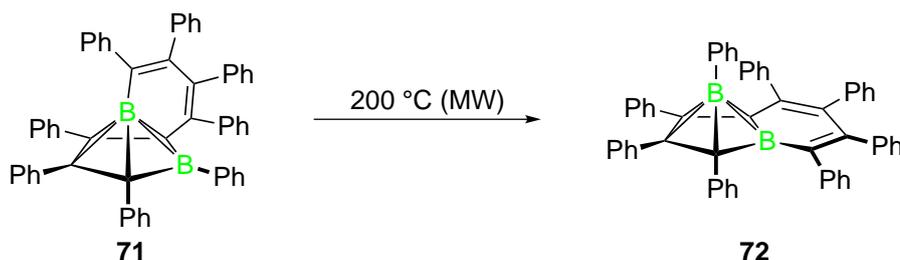
3.2. Reaktivität des 2,3,4,5-Tetracarba-nido-hexaborans(6)

Aufgrund der durchgeführten quantenchemischen Rechnungen, die dafür sprechen, dass thermodynamisch günstigere Isomere des *nido*-Carborans **71** möglich sind, wurde versucht durch thermische und photochemische Behandlung eine Umwandlung zu erzielen.

3.2.1. Thermisch induzierte Umlagerung des Clustergerüsts

Erhitzt man eine Lösung von **71** in Toluol zum Sieden, so wird im Zeitraum von zwei Tagen keine merkliche Veränderung in den ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren der Reaktionsmischung festgestellt. Deshalb wurde zusätzlich ein Versuch unter drastischeren Reaktionsbedingungen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde eine mikrowellenunterstützte Herangehensweise gewählt, die die Verwendung von gängigen Lösungsmitteln im überhitzten Zustand erlaubt. Die Reaktion erfolgte in einem dicht verschlossenen Mikrowellengefäß, wobei eine Lösung von **71** in Toluol für zwei Stunden

auf 200 °C erhitzt wurde. Dabei bildete sich ein farbloser Feststoff in 86% Ausbeute, der dieselbe elementare Zusammensetzung wie **71** besitzt. Die Löslichkeit der neuen Spezies **72** in den üblichen organischen Lösungsmitteln (Hexan, Benzol, Toluol, Dichlormethan) ist im Vergleich zu **71** deutlich geringer, so dass lediglich $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren mit relativ geringem Signal-Rausch-Verhältnis erhalten werden konnten. Die ^{11}B -NMR-Spektroskopie ($\delta = -47.1$ und 11.6 ppm) belegt, dass es sich bei **72** weiterhin um ein 2,3,4,5-Tetracarba-*nido*-hexaboran(6)-Derivat handelt, welches sich allerdings merklich von **71** unterscheidet.



Schema 56. Thermische Umlagerung von **71** zum Isomer **72**.

Einkristalle von **72** zur Röntgenbeugung wurden aus Dichlormethan durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten. Die Geometrie im Festkörper setzt sich aus dem bekannten C_4B_2 -Gerüst zusammen, das an der B1–C1-Kante des basalen C_4B -Rings mit einem 1,3-Butadiengerüst verknüpft ist. Das apikale Borzentrum B2 trägt einen Phenylsubstituenten, so dass im Vergleich zu **71** die beiden Atome B1 und B2 zusammen mit ihren Substituenten formal die Plätze getauscht haben. Damit entspricht das zentrale Strukturmotiv von **72** dem des postulierten Isomers **71_H'** (Kapitel II.3.1).

Alle Bindungslängen zwischen B2 und den Ecken C1 bis C4 sind relativ ausgeglichen und liegen zwischen 172.1(2) und 175.2(2) pm, während die B1–B2-Bindung (184.1(2) pm) vergleichbar zu der von **71** (184.8(2) pm) ist. Die Bindungslängenalternanz im Butadienfragment ist verglichen zu **71** etwas verringert, was einen stärker delokalisierten Charakter in **72** zum Ausdruck bringt. Zudem liegen die gefundenen Bindungswinkel näher am idealen Wert von 120° , was eine geringere Spannung im C_5B -Ring andeutet. Der Abbau von Molekülspannung trägt möglicherweise zur thermodynamischen Triebkraft der Reaktion bei.

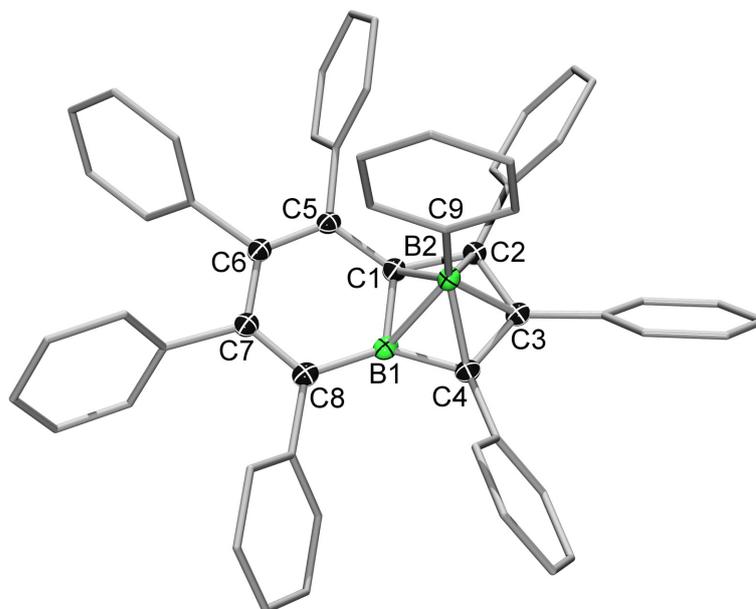
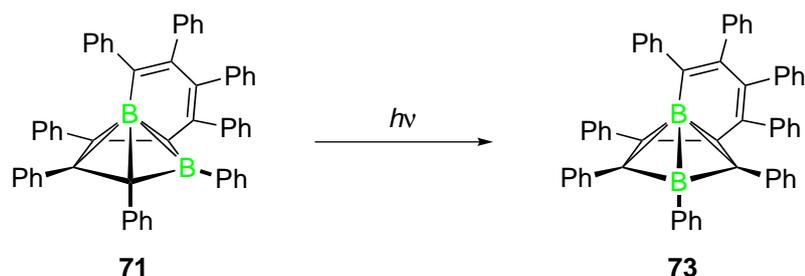


Abbildung 58. Molekülstruktur von **72** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sowie Ellipsoide der Phenylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 158.2(2), B1–C4 152.6(2), B1–C8 152.7(2), B1–B2 184.1(2), B2–C1 174.8(2), B2–C2 175.2(2), B2–C3 173.9(2), B2–C4 172.1(2), B2–C9 158.2(2), C1–C2 146.7(2), C2–C3 144.2(2), C3–C4 145.6(2), C1–C5 146.0(2), C5–C6 137.3(2), C6–C7 146.3(2), C7–C8 137.5(2); B1–C1–C2 109.2(2), C1–C2–C3 108.1(2), C2–C3–C4 110.1(2), C3–C4–B1 108.5(2), C1–B1–C4 103.5(2), C1–B1–C8 118.7(2), C4–B1–C8 135.5(2), B1–C1–C5 119.3(1), C1–C5–C6 118.2(2), C5–C6–C7 124.2(2), C6–C7–C8 122.5(2), C7–C8–B1 117.0(2).

3.2.2. Photolytisch induzierte Umlagerung des Clustergerüsts

Aufgrund der hohen Selektivität der thermischen Isomerisierung von **71** unter drastischen Bedingungen, wurde zusätzlich die Stabilität unter Bestrahlung mit UV-Licht überprüft. In Übereinstimmung mit der blassgelben Farbe zeigt das UV/Vis-Absorptionsspektrum von **71** (Abbildung 60) eine schwache Bande im Bereich von 330–420 nm. Das Absorptionsmaximum mit der geringsten Energie liegt bei $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 354 \text{ nm}$ ($8000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die Photolyse einer Lösung von **71** in Toluol wurde bei Raumtemperatur in einem Quarz-Reaktionsgefäß durchgeführt. Innerhalb von 55 Stunden bildet sich ein intensiv gelb gefärbter Feststoff, der im Gegensatz zu **71** und **72** bei Anregung mit einer Labor-UV-Lampe ($\lambda_{\text{anr}} = 366 \text{ nm}$) eine deutliche Photolumineszenz zeigt. Auch hier deutet die Elementaranalyse darauf hin, dass sich die prozentuale Zusammensetzung im Vergleich zur Ausgangsverbindung nicht ändert. Dies kann als Hinweis dafür gewertet werden, dass auch unter Photolysebedingungen keine Fragmentierung eintritt. Die isolierte Ausbeute des neuen Produkts **73** liegt bei 89% und zeigt eine hohe Selektivität der Reaktion an. Die *nido*-C₄B₂-Käfigstruktur von **73** wurde durch ¹¹B-NMR-Spektroskopie anhand der charakteristischen Signale bei $\delta = -43.7$ und 19.1 ppm identifiziert.



Schema 57. Photolytische Umlagerung von **71** zum Isomer **73**.

Die Aufklärung der Molekülstruktur erfolgte auch in diesem Fall durch Röntgenbeugung an Einkristallen. Der Aufbau von **73** ähnelt stark dem von **71**. Der wesentliche Unterschied besteht in der Konnektivität der Butadienbrücke zwischen dem apikalen Borzentrum und dem basalen Ring. Formal findet bei der photolytischen Umwandlung von **71** zu **73** eine Verschiebung des *exo*-cyclischen Butadienfragments vom Kohlenstoffatom C4, das zum Borzentrum B1 benachbart ist (**71**), hin zum Kohlenstoff C3 statt (**73**), wodurch sich der Abstand zu B1 um ein Kohlenstoffzentrum erhöht. Folglich wird eine verkürzte B2–C3-Bindung (169.8(2) pm) und eine verlängerte B2–C4-Bindung (173.1(2) pm) gefunden, womit sich das C₄B₂-System der gespannten Ausgangsstruktur von **71** anpasst. Der B1–B2-Abstand (184.5(2) pm) bleibt annähernd unverändert.

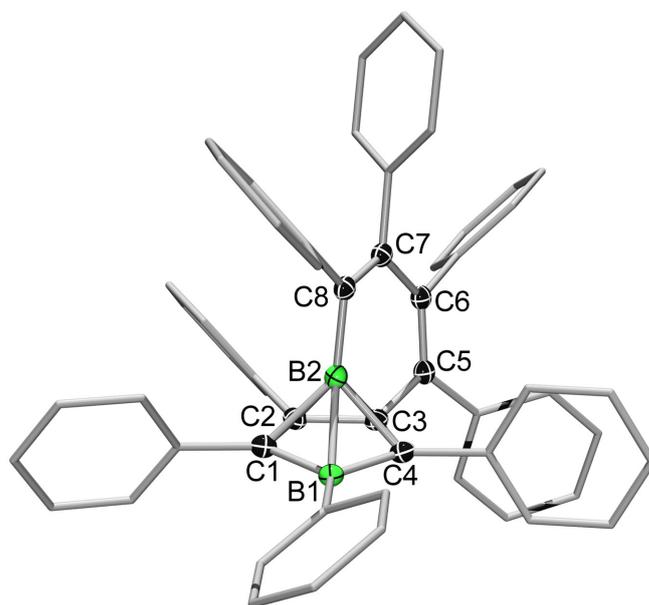
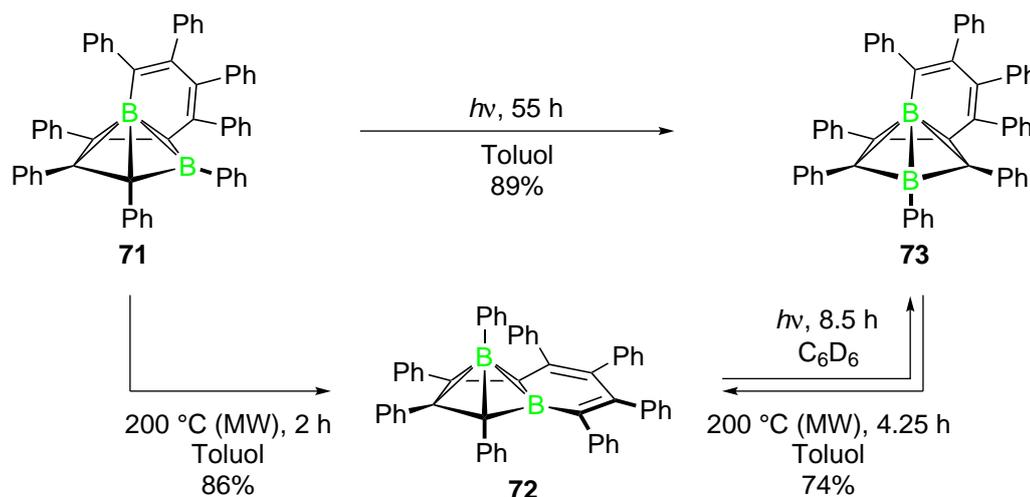


Abbildung 59. Molekülstruktur von **73** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sowie Ellipsoide der Phenylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B1–C1 1.538(2), B1–C4 1.522(2), B1–B2 1.845(2), B2–C1 1.734(2), B2–C2 1.741(2), B2–C3 1.698(2), B2–C4 1.731(2), B2–C8 1.544 (2), C1–C2 1.455(2), C2–C3 1.438(2), C3–C4 1.455(2), C3–C5 1.485(2), C5–C6 1.364(2), C6–C7 1.498(2), C7–C8 1.368(2); B1–C1–C2 109.7(1), C1–C2–C3 108.4(1), C2–C3–C4 109.6(1), C3–C4–B1 109.6(1), C1–B1–C4 102.5(1), C3–B2–C8 115.7(1), B2–C3–C5 115.7(1), C3–C5–C6 120.1(1), C5–C6–C7 123.9(2), C6–C7–C8 123.8(2), C7–C8–B2 118.8(1).

Nachdem sowohl die Thermolyse als auch die Photolyse von **71** jeweils ein neues Konstitutionsisomer liefert, stellt sich die Frage nach dem Verhalten der beiden neuen Verbindungen **72** und **73** unter den jeweils komplementären Reaktionsbedingungen (Photolyse von **72** bzw. Thermolyse von **73**). Die entsprechenden Reaktionen zeigen, dass weder die Bestrahlung von **72** mit UV-Licht noch die thermische Behandlung von **73** ein weiteres neues Clusterisomer liefert. Allerdings führt das Erhitzen von **73** selektiv und in guten Ausbeuten (74%) zu **72**. Die Reaktionsdauer unter ansonsten identischen Bedingungen ist etwa doppelt so lang, wie die entsprechende Synthese ausgehend von **71**.

Photolyseexperimente von **72** sind aufgrund der geringen Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln schwierig zu realisieren. Deshalb wird die Reaktion im NMR-Probenröhrchen durchgeführt und NMR-spektroskopisch überwacht. Die anfangs farblose Suspension von **72** in C_6D_6 geht unter UV-Bestrahlung innerhalb von 8.5 h allmählich in eine gelbe Lösung über. Bei Anregung mit einer Labor-UV-Lampe wird eine Lumineszenz beobachtet, die auf die Bildung von **73** hindeutet. Die selektive Bildung von **73** kann zudem durch die 1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle bestätigt werden.



Schema 58. Übersicht über thermische und photolytische Umlagerungsreaktionen zwischen den 2,3,4,5-Tetracarba-*nido*-hexaboran(6)-Derivaten **71**, **72** und **73** mit entsprechenden Reaktionsbedingungen.

Die in Schema 58 gezeigten Reaktionen demonstrieren, dass **72** unter den verwendeten Reaktionsbedingungen das thermodynamisch favorisierte Isomer darstellt. Dies bestätigt die durch DFT-Rechnung gemachten Vorhersagen (Kapitel II.3.1). Die Aktivierungsenergie der Umwandlung von **71** zu **72** kann offensichtlich durch hohe Temperaturen überwunden werden, während die Synthese von **73** in beiden Fällen vermutlich unter Beteiligung elektronisch angeregter Zustände erfolgt.

Obwohl 2,3,4,5-Tetracarba-*nido*-hexaborane(6) inklusive der Stammverbindung C₄B₂H₆ in der Carboranchemie gut etabliert sind,^[282, 305] ist der synthetische Zugang zu dieser Substanzklasse an gewisse Grenzen gebunden. Besonders dann, wenn ein gezielter Einbau der gewünschten Substituenten des C₄B₂-Käfigs angestrebt wird. Zur Darstellung des Strukturmotivs wurden einige Synthesestrategien entwickelt. In frühen Studien von PAUL BINGER wurden alkylsubstituierte 2,3,4,5-Tetracarba-*nido*-hexaboran(6)-Verbindungen durch die Kondensation von zwei Äquivalenten eines *cis*-1,2-Bis(dialkylboryl)alkens unter Eliminierung eines Trialkylborans erhalten.^[311-312] Zudem wurde von WALTER SIEBERT *et al.* eine Methode entwickelt, bei der eine Mischung aus einem symmetrischen Alkin, BI₃ und Natrium-Kalium-Legierung zur Reaktion gebracht wird, wodurch Derivate mit zwei B-I-Funktionen erhalten werden.^[114] Von BERND WRACKMEYER *et al.* stammt zudem die Zinn-Bor-Austauschreaktionen zwischen Halogenboranen und geeigneten Stannacyclen.^[284, 306, 314-315]

Das bislang bekannte Produktspektrum umfasst hauptsächlich Verbindungen mit Alkyl-^[306, 314-315, 319] und C-H-Substitution^[284] an der Basis oder mit Halogenen an den Boratomen.^[114, 314-315] Besonders die zuletzt genannten Vertreter bieten die Möglichkeit zur nachträglichen Funktionalisierung der Borzentren.^[288-290, 315, 319] Verlässliche Methoden, um andere Substituenten wie z. B. Arylgruppen am Kohlenstoffgerüst einzuführen, sind selten.^[286]

Wenngleich die Synthesemethode von **71** keine weitreichenden Variationsmöglichkeiten der Substituenten in Aussicht stellt, bietet sie dennoch einen Zugang zu ungewöhnlichen Strukturmotiven. Sowohl die hohen Ausbeuten der Synthesen als auch die Selektivität der gezeigten Isomerisierungsreaktionen zwischen **71**, **72** und **73** sind bemerkenswert.

3.2.3. Photophysikalische Eigenschaften

Elektronische Anregung

Zur Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der drei neuen 2,3,4,5-Tetracarba-*nido*-hexaboran(6)-Verbindungen **71**, **72** und **73** wurden UV/Vis-Absorptionsspektren aller Derivate aufgenommen (Abbildung 60).

Sowohl die langwelligsten Absorptionsmaxima als auch die Extinktionskoeffizienten der beiden Verbindungen **71** ($\lambda_{\max}(\epsilon) = 354 \text{ nm}$ ($8000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)) und **73** ($\lambda_{\max}(\epsilon) = 362 \text{ nm}$ ($9000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)) sind jeweils sehr ähnlich. Dies ist vermutlich auf die strukturelle Verwandtschaft zurückzuführen, die aufgrund der verbrückenden Rolle der Butadieneinheit zwischen dem apikalen Borzentrum und dem basalen C₄B-Ring gegeben ist. Der Absorptionsbereich ist zudem vergleichbar zu anderen Systemen, bei denen das Tetraphenylbutadienfragment in einer starren Ringgeometrie fixiert ist (z. B.

2,3,4,5-Tetraphenylsilol-Derivate).^[320-322] Deshalb wird angenommen, dass die beobachtete Absorption auf elektronische Übergänge zwischen Molekülorbitalen zurückzuführen ist, die im Wesentlichen am perphenylierten Butadienfragment lokalisiert sind.^[322] Das *nido*-Carborangerüst trägt demnach nicht signifikant zur beobachteten Absorption bei.

Im Gegensatz zu **71** und **73** ist bei **72** keine entsprechende Absorptionsbande mit $\lambda_{\max} > 350$ nm vorhanden. Die im Vergleich wesentlich intensivere niederenergetischste Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum von **72** wird hingegen bei $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 310$ nm ($30000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) detektiert. Eine vergleichbare, allerdings sehr schwach ausgeprägte Bande (ca. $\lambda = 310$ nm) ist auch im Fall von **73** vorhanden. Vermutlich sind die großen strukturellen Unterschiede zwischen **72** und den beiden Isomeren **71** und **73** für das stark abweichende Absorptionsverhalten verantwortlich.

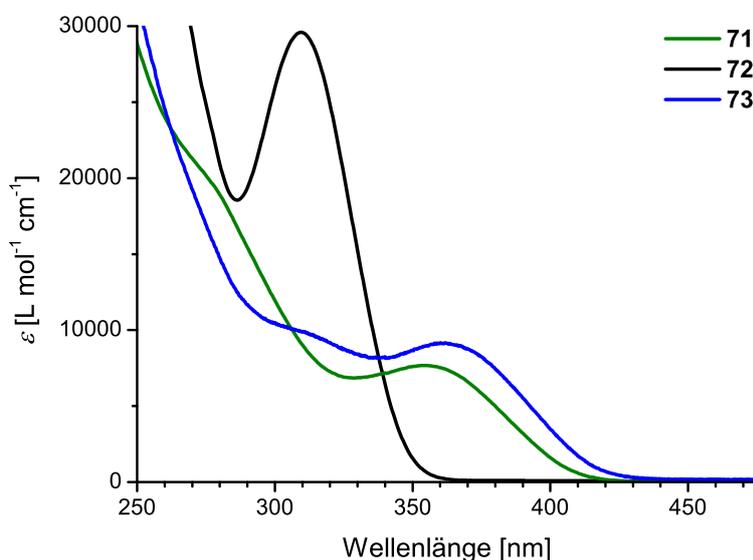


Abbildung 60. UV/Vis-Spektren von **71** ($7.2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), **72** ($6.2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), und **73** ($5.9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) gemessen in CH_2Cl_2 .

Emissionsspektroskopie

Aufgrund der sowohl in Lösung als auch im Festkörper beobachteten Photolumineszenz von **73** bei Anregung mit Licht der Wellenlänge $\lambda_{\text{anr}} = 366$ nm, wurde die Verbindung mittels Emissionsspektroskopie charakterisiert.

Das Fluoreszenz-Anregungsspektrum in Lösung (Abbildung 61, links) entspricht in seiner Form dem Absorptionsspektrum. Das Emissionsspektrum von **73** in Lösung (CH_2Cl_2) zeigt ein Maximum bei $\lambda_{\max}(\text{em}) = 500$ nm mit einer Quantenausbeute von $\Phi_{\text{f}} = 0.06$ (Abbildung 61, Tabelle 11). Die ermittelte Lebensdauer von $\tau_{\text{f}} = 1.0$ ns im Zusammenhang mit der Quantenausbeute belegt, dass es sich um einen Fluoreszenz-

prozess handelt. Auch hier zeigt sich, dass die photophysikalischen Eigenschaften stark denen von verschiedenen 2,3,4,5-Tetraphenylsilolderivaten ähneln (z. B. 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylsilol in CHCl_3 : $\lambda_{\text{max}}(\text{abs}) = 361 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 470 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{f}} = 0.19$),^[320] weshalb eine Beteiligung des *nido*- C_4B_2 -Strukturmotivs an den beobachteten Emissionsprozessen als unwahrscheinlich angesehen werden kann.^[320-322]

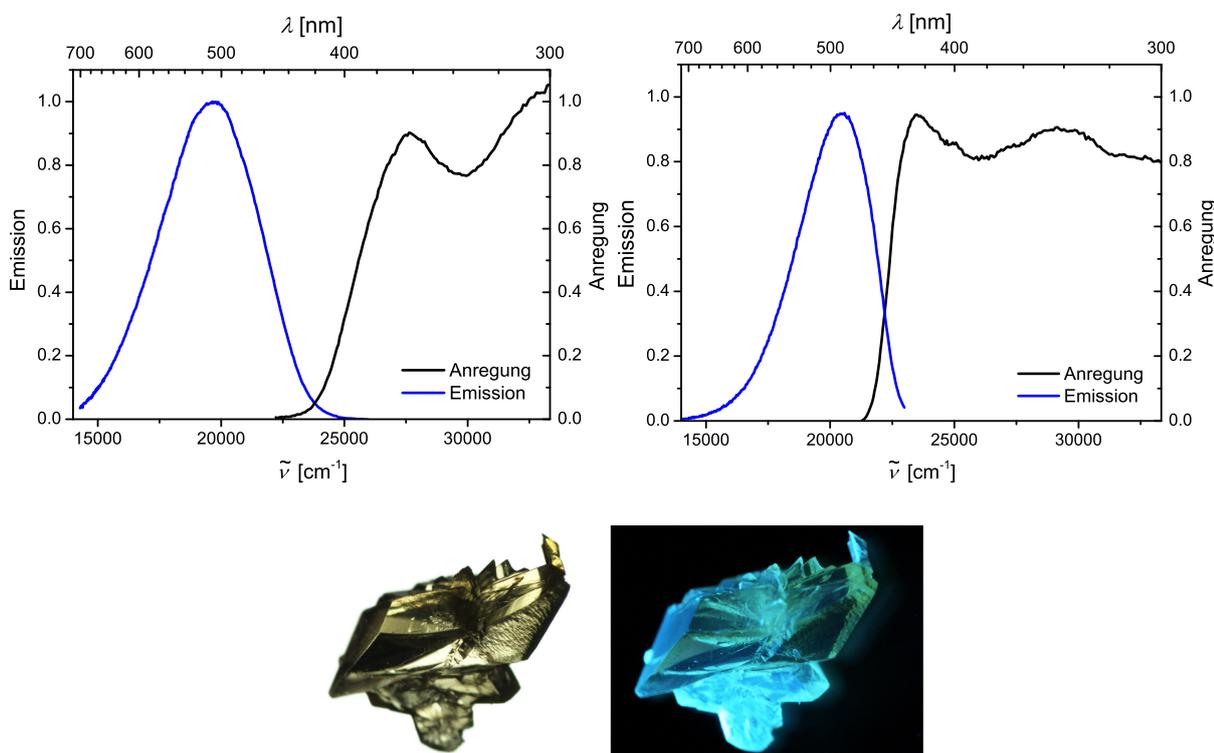


Abbildung 61. Anregungs- und Photolumineszenzspektren von **73** in Lösung (links) und im Feststoff als Pulver (rechts). Unten: Kristall von **73** bei Tageslicht (links) und bei Anregung mit $\lambda_{\text{anr}} = 366 \text{ nm}$.

Das Anregungsspektrum im Festkörper (Abbildung 61, rechts) weist ein signifikant bathochrom verschobenes Maximum ($\lambda_{\text{max}}(\text{anr}) = 426 \text{ nm}$) im Vergleich zum entsprechenden Spektrum in Lösung auf. Die Lumineszenz im Festkörper ($\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 488 \text{ nm}$) wird im Vergleich zum Lösungsspektrum ($\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 500 \text{ nm}$) leicht hypsochrom verschoben detektiert.

Tabelle 11. Absorptions- Anregungs- und Emissionseigenschaften von **73** in Lösung (CH_2Cl_2) und im Festkörper.

	$\lambda_{\text{max}}(\text{abs})$ ^[a]	$\lambda_{\text{max}}(\text{anr})$ ^[a]	$\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ ^[a]	Φ_{f}	Stokes-Shift [cm^{-1}]	τ_{f} [ns]
Lösung	362	362	500 ^[b]	0.06 ^[c]	7600	1.0 (100%)
Feststoff	-	426	488 ^[d]	0.24 ^[e]	3000	3.1 (16.2%) 8.1 (83.8%)

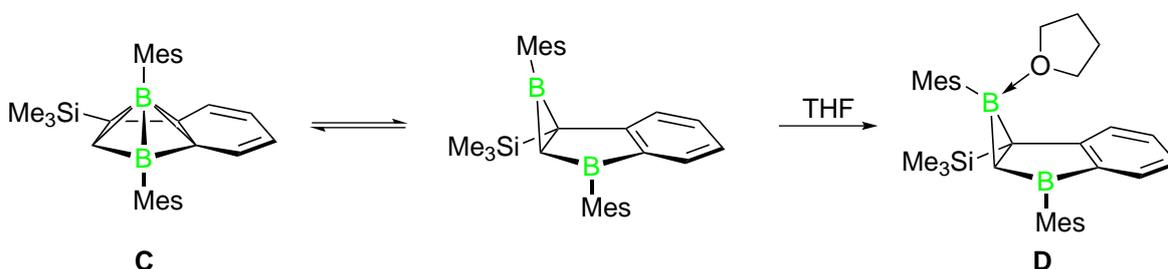
^[a] [nm]; ^[b] Anregung bei $\lambda_{\text{anr}} = 360 \text{ nm}$; ^[c] Referenz: Chininsulfat; ^[d] Anregung bei $\lambda_{\text{anr}} = 420 \text{ nm}$; ^[e] Ulbricht-Kugel.

Aus dieser Konstellation resultiert ein wesentlich geringerer Stokes-Shift im Festkörper (3000 cm^{-1}), verglichen zur Lösung (7600 cm^{-1}). Die Fluoreszenzquantenausbeute ($\Phi_f = 0.24$) liegt im Feststoff höher als in Lösung und die Emissionslebensdauer des angeregten Zustands ($\tau_f = 3.1$ bzw. 8.1 ns) wird am besten durch Deconvolution mit einem biexponentiellen Zerfall beschrieben.

Eine aussagekräftige Interpretation der gefundenen Parameter, insbesondere die Unterschiede im Anregungs- und Emissionsverhaltens in Lösung und im Festkörper, ist anhand der vorliegenden Daten nicht möglich. Denkbare Effekte sind die unterschiedliche Anzahl an Freiheitsgraden im Molekül (z. B. Rotation der Phenylgruppen) beim Übergang von der kondensierten Phase in das Lösungssystem sowie die Ausbildung von Aggregaten.^[323-325] Eine detaillierte Analyse der angeregten Zustände des Systems wird aktuell anhand von quantenchemischen Rechnungen durchgeführt.

3.2.4. Öffnung des Clustergerüsts durch eine Base

In vorangegangenen Studien wurde an einem Beispiel (Schema 59) demonstriert, dass im untersuchten Fall ein Gleichgewicht zwischen dem *nido*-Cluster **C** und einem klassischen Strukturmotiv vorliegt.^[286]

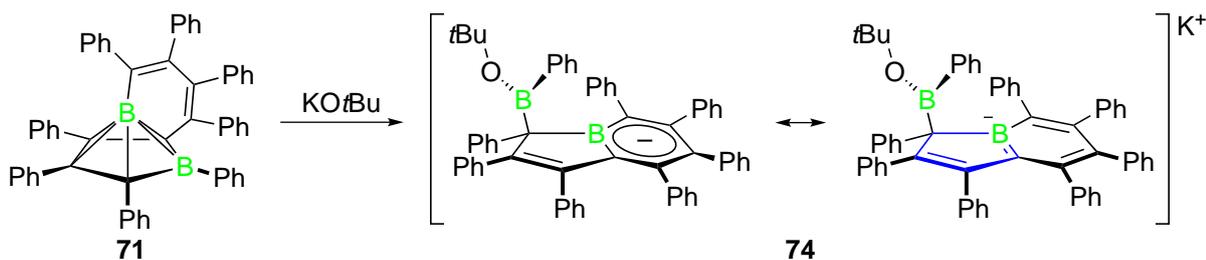


Schema 59. Durch eine Lewis-Base induzierte Verschiebung des Gleichgewichts zwischen dem 2,3,4,5-Tetra-carba-*nido*-hexaboran(6)-Strukturmotiv **C** und dem klassischen Derivat **D**.

Durch Zugabe eines Elektronenpaardonors wie z. B. THF oder 4-*tert*-Butylpyridin konnte das Lewis-Addukt **D** des geöffneten Clustergerüsts isoliert und strukturell charakterisiert werden.^[286] Die beobachtete Reaktion mit der relativ schwachen Lewis-Base THF^[136] ist vermutlich aufgrund der Bildung eines aromatischen Ringsystems begünstigt.

Vor diesem Hintergrund wurde versucht, ein mögliches Intermediat der Umlagerung von **71** zu **72** oder **73** durch die Zugabe eines geeigneten Donors zu stabilisieren und damit abzufangen. Die ^{11}B -NMR-Spektren von **71** in reinem $[\text{D}_8]\text{THF}$ zeigen im untersuchten Bereich von 75 bis $-80\text{ }^\circ\text{C}$ keinerlei fluktuierendes Verhalten und spiegeln im Wesentlichen das in CD_2Cl_2 erhaltene Spektrum bei Raumtemperatur wider. Um eine solche Reaktion zu erzwingen, ist folglich eine stärkere Base nötig. Zur irreversiblen

Bindung an das Borzentrum wurde Kalium-*tert*-butoxid (KOtBu) ausgewählt, was im Idealfall zur Bildung eines isolierbaren Salzes führen sollte. Außerdem stellt die *tert*-Butylgruppe eine hervorragende Sonde für die ^1H -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle dar, da die Singulett-Resonanz in einem Spektralbereich liegt, der nicht mit den Signalen anderer Molekülteile zusammenfällt. Die stöchiometrische Reaktion von **71** mit KOtBu in THF führt bereits bei Raumtemperatur unmittelbar zur Bildung einer leuchtend gelbgrünen Lösung. Mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie konnte ein vollständiger Verbrauch von **71** festgestellt werden, wobei zwei breite, teilweise überlagernde Resonanzen bei $\delta = 36.5$ und 42.6 ppm auftreten. Daraus ist zu schließen, dass beide Borzentren eine trigonale Umgebung anstelle einer Quarternisierung einnehmen. Im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung wird lediglich ein Singulett der *tert*-Butylgruppe bei $\delta = 1.01$ ppm detektiert, was eine saubere Reaktion zu einem neuen Produkt (**74**) impliziert. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung zeigt, dass es sich um ein unsymmetrisches Molekül handelt. Ein stark verbreitertes Signal bei $\delta = 62.5$ ppm deutet darauf hin, dass ein quartäres Kohlenstoffatom neben mindestens einem Borzentrum sitzt.



Schema 60. Umsetzung von **71** mit KOtBu unter Bildung des Boratabenzol- bzw. Boratacyclopentadienderivats (blau) **74**.

Alle Einkristalle, die aus Donorlösungsmittelsystemen wie THF oder einer Mischung aus THF und 18-Krone-6 erhalten wurden, lieferten kein brauchbares Streubild. Nur bei Verwendung des donorfreen Lösungsmittels Benzol konnten gelbe röntgentaugliche Einkristalle erhalten werden, wodurch die Festkörperstruktur von **74** abschließend aufgeklärt werden konnte.

Die Festkörperstruktur von **74** belegt, dass das Butadiengerüst mit B2 und C1 ein Boratabenzolfragment bildet, dessen Bindungslängen im Bereich bekannter monocyclischer Derivate liegen.^[326-331] Alternativ dazu kann **74** als ein Boratacyclopentadien mit einem anellierten aromatischen Sechsering bezeichnet werden, dessen Strukturparameter denen von **50** (Kapitel II.2.3.3) stark ähneln. Das zweite Boratom B1 trägt eine Phenylgruppe sowie den *tert*-Butoxysubstituenten. Entgegen der Erwartung sitzt das Kaliumkation nicht ober- bzw. unterhalb des Boratabenzolrings,^[328] sondern wird von den peripher stehenden Phenylgruppen umgeben. Die Koordinationssphäre des Kations wird von insgesamt vier Phenylgruppen in η^6 -artiger (Phenylgruppen an C7, C8

und C3) bzw. η^2 -artiger (Ph an C4) Koordination abgesättigt, die aus jeweils zwei benachbarten Molekülen stammen. Dadurch wird im Festkörper eine polymere Kettenstruktur gebildet.

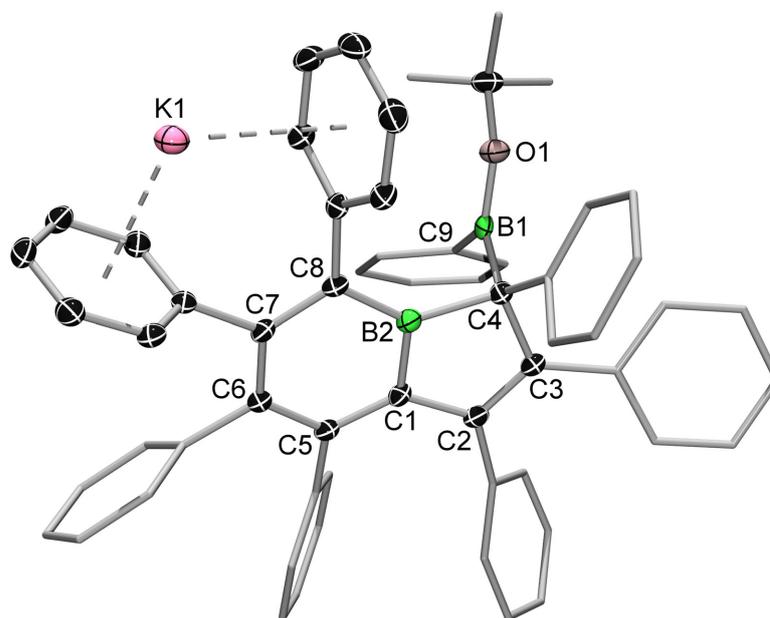


Abbildung 62. Molekülstruktur von **74** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, das Lösungsmittelmolekül (C_6H_6) sowie Ellipsoide der Phenyl- und Methylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: B2–C1 149.6(3), B2–C4 163.2(3), B2–C8 150.3(3), B1–C4 159.3(3), B1–O1 136.4(3), B1–C9 159.7(3), C1–C2 146.1(3), C2–C3 137.2(3), C3–C4 153.5(3), C1–C5 140.2(3), C5–C6 141.9(3), C6–C7 142.5(3), C7–C8 141.4(3); B2–C1–C2 108.1(2), C1–C2–C3 111.4(2), C2–C3–C4 113.2(2), C3–C4–B2 100.1(2), C1–B2–C4 106.7(2), C1–B2–C8 118.3(2), C4–B2–C8 134.9(2), B2–C1–C5 121.4(2), C1–C5–C6 118.6(2), C5–C6–C7 121.8(2), C6–C7–C8 123.1(2), C7–C8–B2 116.4(2), C4–B1–C9 119.8(2), C4–B1–O1 118.0(2), C9–B1–O1 122.2(2), B1–C4–B2 97.6(2), C3–C4–B1 109.3(2).

Der Aufbau von **74** erinnert stark an die Struktur von **72** (Abbildung 58), dessen *nido*- C_4B_2 -Gerüst durch Koordination der Base an das Borzentrum aufgebrochen wird. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **71** liegt bei **72** und **74** das Butadienfragment in einer Ebene mit dem basalen Fünfring des Carboranfragments. Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen wird angenommen, dass der Angriff der Base am basalen Boratom B1 von **71** erfolgt, welches bereits eine Phenylgruppe trägt. Unter Wanderung von B2 in die Ebene des Fünfrings erfolgt eine Umlagerung des Gerüsts zu **74**. Gleichzeitig wird B1 in die apikale Position gedrängt. Dabei sind konzertiert verlaufende Prozesse unter Beteiligung von cyclischen Übergangszuständen vorstellbar, so dass keine B–C-Bindungsspaltung bzw. -neubildung erforderlich ist. Ein analoger Umlagerungsprozess ist möglicherweise auch für die basenfreie thermische Isomerisierung von **71** zu **72** verantwortlich.

III. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten durch Variation des Substituenten R' am Borzentrum neue Borolderivate des Typs $[\text{Ph}_4\text{C}_4\text{BR}']$ ($\text{R}' = \text{Br}$ (**36**), Mes (**42**), Dur (**43**), Tipp (**44**), $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2\text{Br}]$ (**45**)) mit dem bekannten Tetraphenylrückgrat synthetisiert werden. Zudem wurden verschiedene Reaktivitätsstudien zu den neu zugänglichen sowie bereits bekannten Borolen durchgeführt.

Anhand des literaturbekannten Borols **8** ($\text{R}' = \text{Cl}$) konnte erstmals die Struktur eines thermisch labilen Halogenborols im Festkörper aufgeklärt werden. Zudem konnten die Produkte der Folgereaktion von **8** bzw. **36**, die in Lösung abläuft, isoliert und vollständig charakterisiert werden. Es handelt sich dabei um einen bislang unbekanntem Reaktionstyp einer Dimerisierung mit nachfolgender Umlagerung, die zur Bildung der neuartigen bicyclischen Spiroverbindungen **67** bzw. **68** führt (Abbildung 63).

Auch die Reduktion zum Boroldianion konnte im Fall von **8** realisiert werden, wobei die reaktive B–Cl-Bindung im Produkt $\text{K}_2[\mathbf{8}]$ erhalten bleibt. Üblicherweise führen die gewählten stark reduktiven Reaktionsbedingungen zur Spaltung der B–Cl-Bindung und damit zu unkontrolliert verlaufenden Radikalreaktionen. Im Fall von **8** ist die Aufnahme von zwei Elektronen in das p_z -Orbital am Borzentrum favorisiert, da aus dem antiaromatischen ein aromatisches System resultiert.

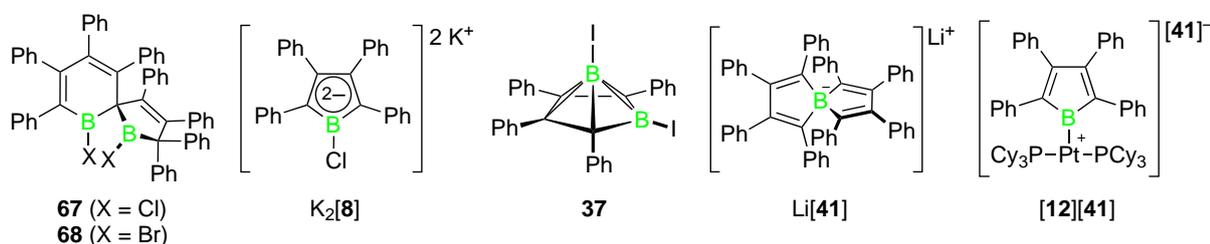


Abbildung 63. Struktur motive, die sich von Halogenborolen ableiten. **67**, **68**: Produkte der Dimerisierung von **8** bzw. **36** in Lösung; $\text{K}_2[\mathbf{8}]$: Dianionisches Borolsystem mit B–Cl-Bindung; **37**: 2,3,4,5-Tetracarbanido-hexaboran(6)-Derivat; $\text{Li}[\mathbf{41}]$: Spirocyclisches konjugiertes Tetraorganoborat; $[\mathbf{12}][\mathbf{41}]$: kationischer Pt^{II} -Borolkomplex mit dem Borat $[\mathbf{41}]^-$ als Gegenion.

Während die Versuche zur Darstellung der beiden Halogenborole mit $\text{R}' = \text{F}$ und I ohne Erfolg blieben, konnten davon abgeleitet zwei unterschiedliche Strukturtypen identifiziert werden. So führt die Zinn-Bor-Austauschreaktion des Stannols **3** mit BI_3 zu einem 2,3,4,5-Tetracarba-*nido*-hexaboran(6)-derivat (**37**) mit zwei B–I-Funktionen. Die Salzeliminierungsreaktion des 1,4-Dilithiobutadiens **2** mit $[\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})]$ ergibt andererseits das Boratsalz $\text{Li}[\mathbf{41}]$, bei dem das Borzentrum in der Spiroposition formal zwei Borolfragmente verknüpft. Letzteres kann erfolgreich als Halogenidabstraktionsmittel eingesetzt werden, um den T-förmigen, kationischen Platin(II)borylkomplex $[\mathbf{12}][\mathbf{41}]$ ausgehend von **45** darzustellen.

Desweiteren wurde **8** erfolgreich als Synthesebaustein zur Darstellung der Aryl-substituierten Borole **42**, **43** und **44** eingesetzt. Die B–Cl-Funktion wurde dabei durch Substitution mit der entsprechenden sterisch anspruchsvollen Aryllithiumverbindung zum gewünschten Borol umgesetzt. Dieser synthetische Zugang ist für die Einführung sterisch anspruchsvoller Arylgruppen am Borzentrum entscheidend, da hier ausgehend von der Stannolvorstufe **3** mit entsprechenden Dihalogenboranen kein Umsatz beobachtet wird.

Anhand von IR-spektroskopischen Messungen der C≡N-Streckschwingung von Benzonitril nach Koordination an ausgewählte Borole sowie mittels verschiedener NMR-spektroskopischer Untersuchungen konnte eine Abstufung der Lewis-Säure-Stärke der verwendeten Borolderivate aufgestellt werden. Im Rahmen dieser Studien wurde eine Reihe von verschiedenen Lewis-Paaren von Borolen mit Lewis-Basen isoliert und charakterisiert. In Abhängigkeit vom Substituenten am Borzentrum nimmt demnach die Lewis-Acität in folgender Reihenfolge zu:

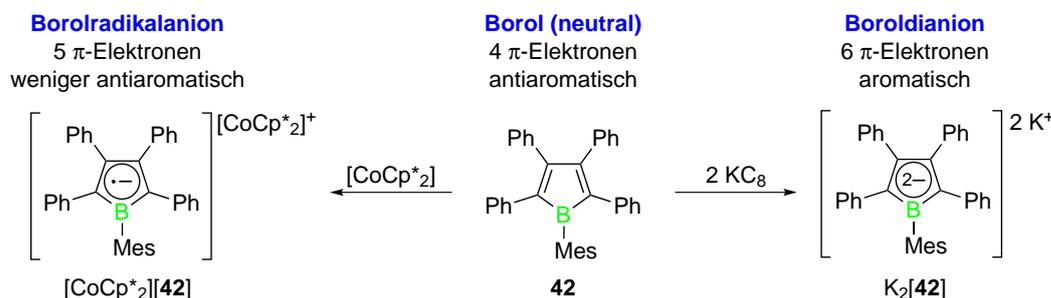


Zudem konnte gezeigt werden, dass zur Beurteilung der Lewis-Säure-Stärke von Borolen die alleinige Veränderung der C≡N-Streckschwingung im IR-Spektrum, bezogen auf freies Benzonitril, nicht ausreicht.

Die elektrochemische Untersuchung der Borole **42** und **43** bestätigt das bekannte Redoxverhalten, wonach die Elektronenaufnahme über zwei unabhängige Elektronentransferschritte zur Bildung des dianionischen Systems führt. Im Zuge dessen konnte durch eine gezielte chemische Eielektronenübertragung erstmals das Borolradikalanion $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ isoliert und mittels ESR- und UV/Vis-Spektroskopie in Lösung sowie durch Röntgenstrukturanalyse im Festkörper charakterisiert werden. Alle gefundenen Daten sowie ergänzend durchgeführte DFT-Rechnungen sind in Einklang mit einer planaren Geometrie und einer ausgeprägten Delokalisierung der fünf π -Elektronen über den Borolring mit einem hohen Beitrag des p_z -Orbitals am Borzentrum.

Zudem konnte erstmals die Serie des neutralen Borols **42**, dessen Radikalanions $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ sowie des zugehörigen Dianions $\text{K}_2[\mathbf{42}]$ anhand des Grundgerüsts von **42** systematisch untersucht werden (Schema 61). Besonders aufschlussreich sind dabei die erhaltenen Strukturparameter der Verbindungen im Festkörper, die eine Abnahme der Bindungslängenalternanz mit zunehmender Anzahl an π -Elektronen belegen. Diese zunehmend delokalisierte Struktur ist vereinbar mit einem Rückgang des antiaromatischen Charakters beim Übergang von vier (**42**) zu fünf π -Elektronen ($[\mathbf{42}]^{\cdot-}$) im konjugierten System und Entfaltung des aromatischen Charakters im Fall von sechs

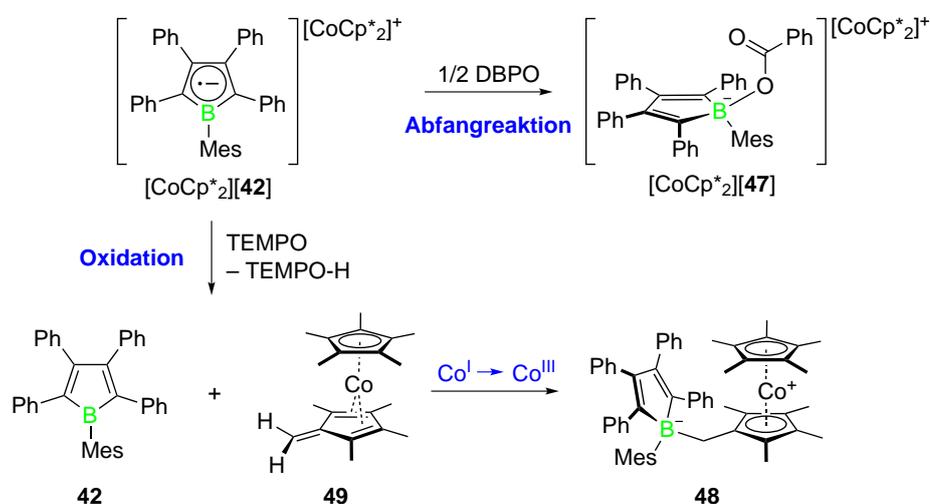
π -Elektronen ($[42]^{2-}$). Dies konnte zusätzlich anhand von NICS(0)-Rechnungen bestätigt werden.



Schema 61. Darstellung der Salze des Borolradikalanions $[CoCp^*_2][42]$ und des Dianions $K_2[42]$ durch chemische Reduktion.

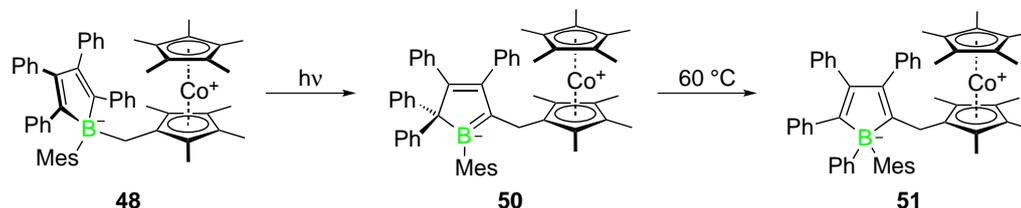
Desweiteren wurden einige Reaktivitätsstudien der Radikalverbindung $[CoCp^*_2][42]$ durchgeführt. Bei der Abfangreaktion mit Dibenzoylperoxid (DBPO) wird trotz der Substitution mit einer großen Mesitylgruppe eine Bor-zentrierte Reaktivität zum Boratsalz $[CoCp^*_2][47]$ beobachtet (Schema 62).

Die Reaktion von $[CoCp^*_2][42]$ mit dem 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl-Radikal (TEMPO) führt hingegen nicht zur Radikalrekombination, sondern zur chemischen Oxidation des Radikalanions zurück zum neutralen Borol **42**. Gleichzeitig wird die Base TEMPO $^-$ gebildet, die ein Proton des $[CoCp^*_2]$ -Kations abstrahiert, wodurch der nucleophile Cobalt(I)fulvenkomplex **49** als Intermediat auftritt. Der *in situ* verlaufende nucleophile Angriff von **49** am elektronenarmen Borzentrum von **42** führt zum zwitterionischen Cobaltoceniumborat **48**, welches als einziges Produkt isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte. Zur Bestätigung des Reaktionsverlaufs wurde **49** in der Folge unabhängig dargestellt und isoliert. Das Kontrollexperiment zwischen **49** und **42** liefert ausschließlich **48**.



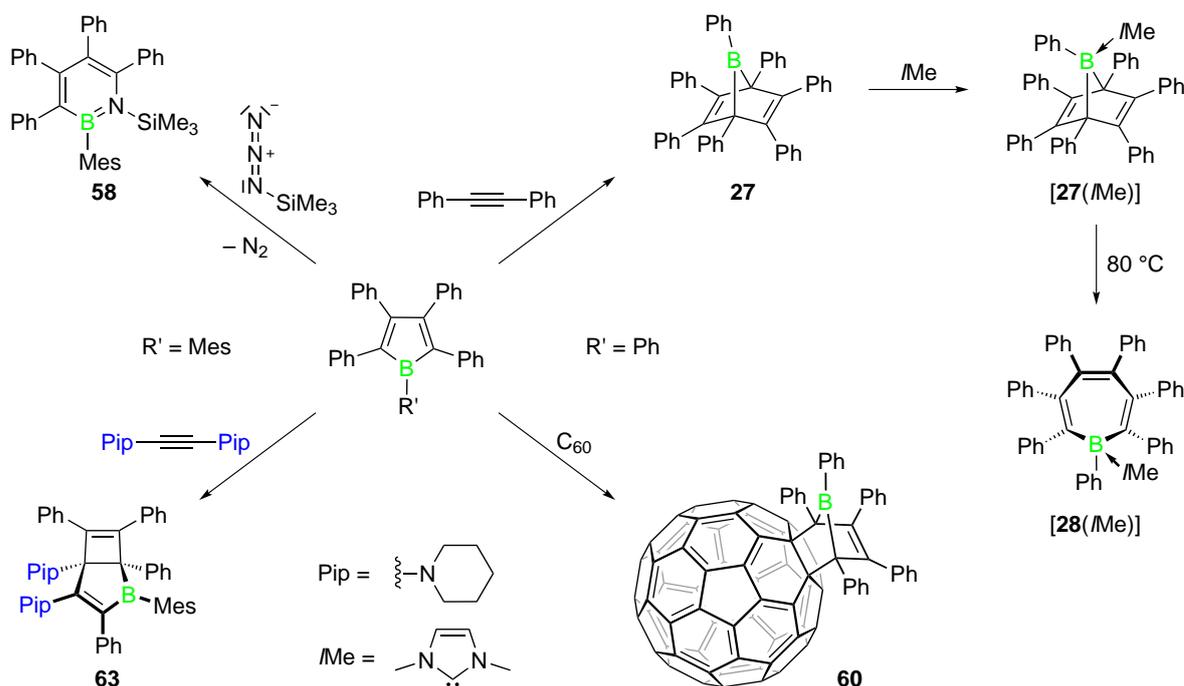
Schema 62. Reaktivitätsstudien des Borol-Radikalanions $[CoCp^*_2][42]$.

Durch Bestrahlung mit UV-Licht konnte eine Umlagerung des anionischen Fragments von **48** zum bislang unbekanntem Strukturtyp eines Boratacyclopentadiensystems **50** induziert werden. Nach thermischer Isomerisierung von **50** erhält man schließlich das Cobaltoceniumborat **51** als thermodynamisch stabiles Produkt (Schema 63).



Schema 63. Photolytische Umlagerung von **48** sowie thermische Isomerisierung des Borataalkens **50** zu **51**.

Neben Untersuchungen zur Redoxchemie von Borolen wurden zusätzlich Reaktionsstudien gegenüber ungesättigten Substraten durchgeführt. Dabei wurde zunächst die bereits literaturbekannte Synthese des 7-Boranorborens **27** durch [4 + 2]-Cycloadditionsreaktion von **1** mit Diphenylacetylen optimiert. Außerdem wurde die Charakterisierung von **27** durch Multikern-NMR-spektroskopische Daten sowie die Festkörperstruktur vervollständigt (Schema 64).



Schema 64. Reaktivitätsstudien von Borolen gegenüber ungesättigten Substraten.

Die Struktur von **27** im Festkörper zeigt die typische Abwinkelung des verbrückenden Borzentrums zu einer Doppelbindung. Nach der Koordination des Borzentrums durch die Lewis-Base Me wird die Wechselwirkung zwischen dem p_z -Orbital am Bor und dem Doppelbindungssystem unterbrochen. Ein wichtiger Beitrag zur Beurteilung des

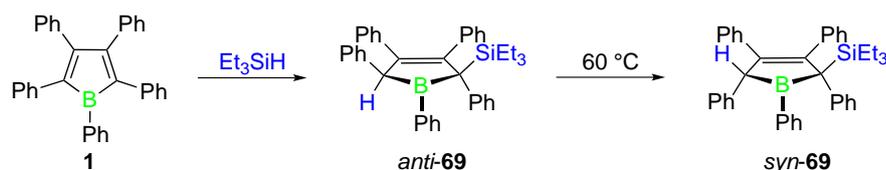
Einflusses der Quarternisierung am Bor, auf die Struktur des bicyclischen Systems [27(*IMe*)], konnte durch die Aufklärung der Festkörperstruktur sowie durch VT-NMR-Spektroskopie geliefert werden. Es zeigt sich, dass die Bildung des Lewis-Addukts [27(*IMe*)] zu einer signifikanten Verlängerung der B–C-Bindung (174.3(3) pm) am Brückenkopf und damit zu einer Destabilisierung des 7-Boranorbornadiensystems führt. Folglich wird die thermische Ringöffnung von [27(*IMe*)] zum Borepinderivat [28(*IMe*)] bereits unter wesentlich mildereren Bedingungen (80 °C, 8.75 h) beobachtet, als es beim freien Bicyclus 27 (110 °C, 24 h) der Fall ist.

Gemäß dem bekannten dienophilen Reaktionsverhalten der Fullerene, konnte weiterhin C₆₀ in einer [4 + 2]-Cycloaddition mit Borolen umgesetzt werden. Dadurch erfolgt eine Monofunktionalisierung des Fullerenes in [6,6]-Position, wobei ein Borzentrum in die direkte Nachbarschaft des Kohlenstoffgerüsts eingebracht wird (60). Das Reaktionsprinzip konnte anhand von Festkörperstrukturen und Elementaranalysen sowie durch UV/Vis-Absorptionsspektroskopie demonstriert werden. Allerdings erschwert die geringe Löslichkeit von 60 die Durchführung weiterer spektroskopischer und elektrochemischer Analysemethoden.

Die Reaktion von 42 mit dem besonders elektronenreichen Diaminoacetylen 62 führt nicht zu einem 7-Boranorbornadienderivat wie 27 sondern ergibt das ungewöhnliche Strukturmotiv 63, das isoelektronisch zum Bicyclo[3.2.0]heptadienylkation ist. Die Piperidin-1-ylgruppen tragen vermutlich zur Stabilisierung des Systems bei. All diesen Reaktionstypen ist gemeinsam, dass die antiaromatische Destabilisierung des Borols durch Aufhebung der Konjugation im Fünfring unterbrochen wird.

Durch die Umsetzung von Borolen mit dem 1,3-dipolaren Substrat Trimethylsilylazid konnte ein innovativer präparativer Zugang zur aromatischen Substanzklasse der 1,2-Azaborinine (58) ausgearbeitet werden. So verläuft z. B. die Reaktion von 42 mit Trimethylsilylazid unter Abspaltung von molekularem Stickstoff und Ringerweiterung des Borols in NMR-spektroskopisch quantitativen Ausbeuten (Schema 64). Die auf diesem Syntheseweg zugänglichen hochgradig substituierten 1,2-Azaborinine sind prinzipiell von Interesse für organische Funktionsmaterialien.

In Anlehnung an die kürzlich erarbeitete Aktivierung von molekularem Wasserstoff am Borolgerüst wurde neben der Reaktion mit ungesättigten Reaktionspartnern auch die Spaltung anderer Element-Wasserstoff-Bindungen untersucht. So verläuft die Aktivierung der Si–H-Bindung von Triethylsilan am Borol 1 bei Raumtemperatur glatt zum Isomer *anti*-69, während im Fall der H₂-Spaltung eine Mischung von *syn*- und *anti*-Additionsprodukt gefunden wird. Durch Erhitzen von *anti*-69 erhält man wiederum selektiv *syn*-69 (Schema 65). Der Unterschied des Produktspektrums dieser beiden Reaktionen wird anhand eines vorgeschlagenen Mechanismus unter Beteiligung einer σ -Bindungsmetathese diskutiert.

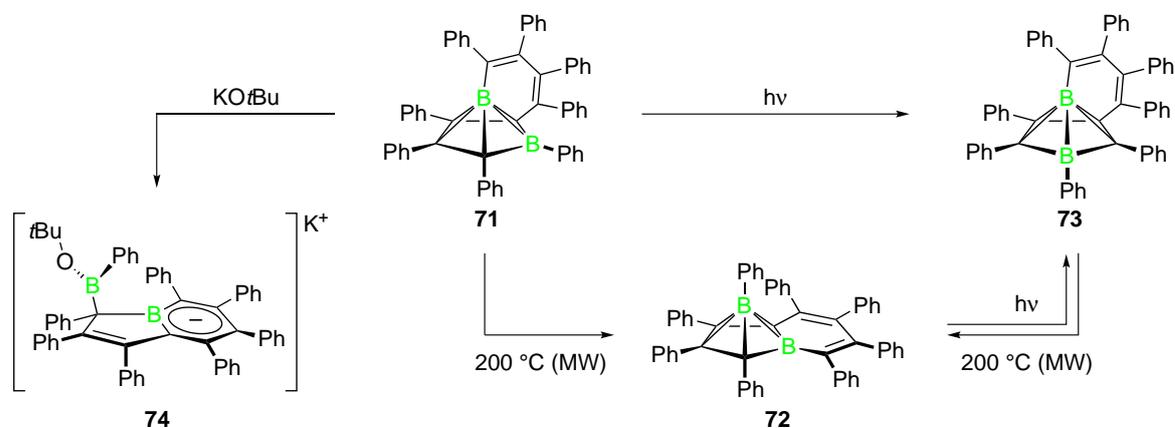


Schema 65. Reaktion von **1** mit Triethylsilan unter Spaltung der Si–H-Bindung zu *anti*-**69** und nachfolgende thermische Isomerisierung zu *syn*-**69**.

Die Reaktion von **1** mit Triphenylstannan verläuft ebenso unter Spaltung der Sn–H-Bindung, wobei die Bildung von *syn*-**70** durch Röntgenstrukturanalyse belegt werden konnte. Die NMR-spektroskopischen Befunde deuten allerdings darauf hin, dass eine Mischung der beiden möglichen Isomere *syn*-**70** und *anti*-**70** vorliegt.

Ein weiterer Teil der Arbeit befasst sich mit der Synthese von 2,3,4,5-Tetracarba-*nido*-hexaboran(6)-Verbindungen die sich vom perphenylierten Borolgerüst ableiten. Der synthetische Zugang gelang durch die Reduktion der Ausgangsverbindung **67** wodurch ein C_4B_2 -*nido*-Carboran mit einer Butadienbrücke zwischen dem apikalen Borzentrum und dem basalen C_4B -Ring erhalten wurde (**71**, Schema 66). Das kintetisch gebildete Isomer **71** kann bei hohen Temperaturen in das thermodynamisch günstigere Produkt **72** überführt werden. Während bei **71** durch Anregung mit UV-Licht eine photochemische Umlagerung zu **73** induziert wird, kann beim strukturell verwandten Isomer **73** eine schwache Emission detektiert werden (Lösung: $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 500 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{f}} = 0.06$; Feststoff: $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 488 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{f}} = 0.24$). Zudem konnte gezeigt werden, dass die Photolyse von **72** ebenfalls zu **73** führt und thermisch reversibel ist. Alle erarbeiteten Isomerisierungsreaktionen zwischen den drei gefundenen Derivaten verlaufen dabei hochgradig selektiv und in hohen Ausbeuten.

Die Öffnung des nichtklassischen Carborangerüsts konnte zudem durch Reaktion mit der Base $\text{KO}t\text{Bu}$ erreicht werden, wobei das Boratabenzolderivat **74** erhalten wurde.



Schema 66. Isomerisierungsreaktionen zwischen unterschiedlichen Isomeren des C_4B_2 -*nido*-Carborans **71** sowie Öffnung des Carborangerüsts durch eine Base unter Bildung des Boratabenzolderivats **74**.

IV. Summary

Within the scope of this thesis, a number of novel $[\text{Ph}_4\text{C}_4\text{BR}']$ -type borole derivatives was synthesized. Variation of the substituent R' at the boron center ($\text{R}' = \text{Br}$ (**36**), Mes (**42**), Dur (**43**), Tipp (**44**), $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2\text{Br}]$ (**45**)) was performed while the tetraphenyl framework was retained. Subsequent reactivity surveys were performed using both newly accessible and well-known borole derivatives.

The study of borole **8** ($\text{R}' = \text{Cl}$) served to initially elucidate the solid state structure of a thermally labile haloborole. In addition, the decomposition products of **8** and **36**, which develop when the boroles are kept in solution, were identified and fully characterized. This decomposition is an unprecedented combination of dimerization and subsequent rearrangement steps, leading to the bicyclic spiro compounds **67** and **68** (Figure 1).

Furthermore, chemical reduction of **8** was realized, giving the unusual dianionic product $\text{K}_2[\mathbf{8}]$ with retention of the reactive $\text{B}-\text{Cl}$ bond. Generally, strongly reducing reaction conditions result in the cleavage of the $\text{B}-\text{Cl}$ bond in haloboranes, followed by uncontrolled radical-type reactions. In the case of **8**, consumption of two electrons by the vacant p_z -orbital of boron is favored as the antiaromatic system is transformed into its aromatic congener.

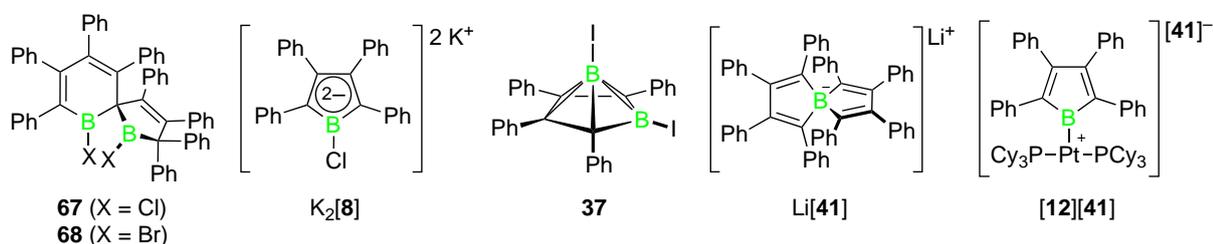


Figure 1. Structural motifs derived from haloboroles. **67**, **68**: Products of dimerization of **8** or **36** in solution; $\text{K}_2[\mathbf{8}]$: Borole dianion with an intact $\text{B}-\text{Cl}$ -bond; **37**: 2,3,4,5-tetracarba-*nido*-hexaborane(6) derivative; $\text{Li}[\mathbf{41}]$: Spirocyclic conjugated tetraorganoborate; $[\mathbf{12}][\mathbf{41}]$: cationic Pt^{II} -borole complex with the $[\mathbf{41}]^-$ counter ion.

While all efforts to synthesize haloboroles with $\text{R}' = \text{F}$ and I remained unsuccessful, two different structures were identified as products of these efforts. Tin-boron exchange reactions of the stannole **3** with BI_3 gave a 2,3,4,5-tetracarba-*nido*-hexaborane(6) (**37**) with two $\text{B}-\text{I}$ functionalities. The salt elimination reaction of 1,4-dilithiobutadiene **2** and $[\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})]$ produced the spirocyclic borate species $\text{Li}[\mathbf{41}]$, wherein the boron center is shared by two conjugated ring systems. The latter was successfully used as a halide abstraction reagent for the synthesis of the cationic platinum(II)boryl complex $[\mathbf{12}][\mathbf{41}]$ starting from the borole precursor **45**.

The reactive B–Cl bond of **8** was also exploited to access aryl-substituted boroles (**42**, **43** and **44**) with sterically encumbered aryl groups at the boron center through reactions with aryl lithium compounds. This synthetic approach is the key to installing sterically shielding aryl groups at the boron atom, where tin-boron exchange reactions fail.

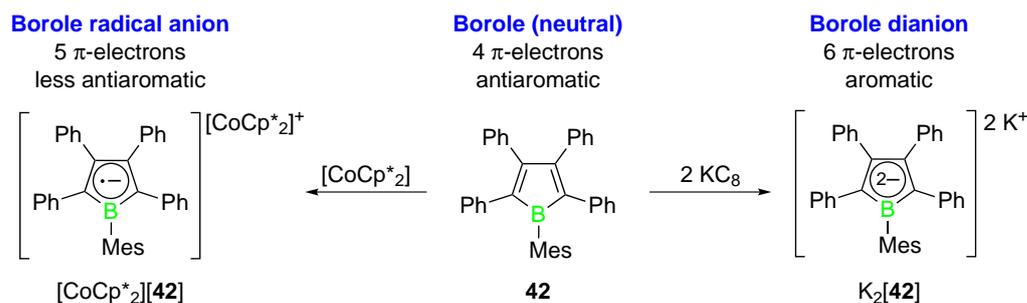
IR-spectroscopic measurements of the C≡N stretching frequency of benzonitrile after coordination to selected boroles, along with NMR experiments, allowed the assessment of their relative Lewis acid strengths. In these experiments, a series of Lewis pairs of boroles and different Lewis bases was isolated and characterized. Depending on the substituent at the boron center the following ranking was developed in order of increasing Lewis acidity:



It was shown that the IR spectroscopy of benzonitrile bound to the borole in comparison to the free Lewis base does not alone suffice for the evaluation of the Lewis acidity of boroles.

Electrochemical investigation of boroles **42** and **43** confirmed the recently established pattern of redox behavior consisting of two independent, single-electron reduction steps resulting in the formation of the dianionic system. As part of these measurements, chemical single-electron transfer to **42** was achieved allowing the isolation of an unprecedented borole radical anion salt $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$. Characterization of $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ using ESR and UV/Vis spectroscopy in solution, as well as solid state analysis *via* single crystal X-ray diffraction, was performed in combination with DFT calculations. All data are consistent with a planar geometry and a distinct delocalization of five π -electrons throughout the borole ring featuring a large contribution from the p_z -orbital at the boron center.

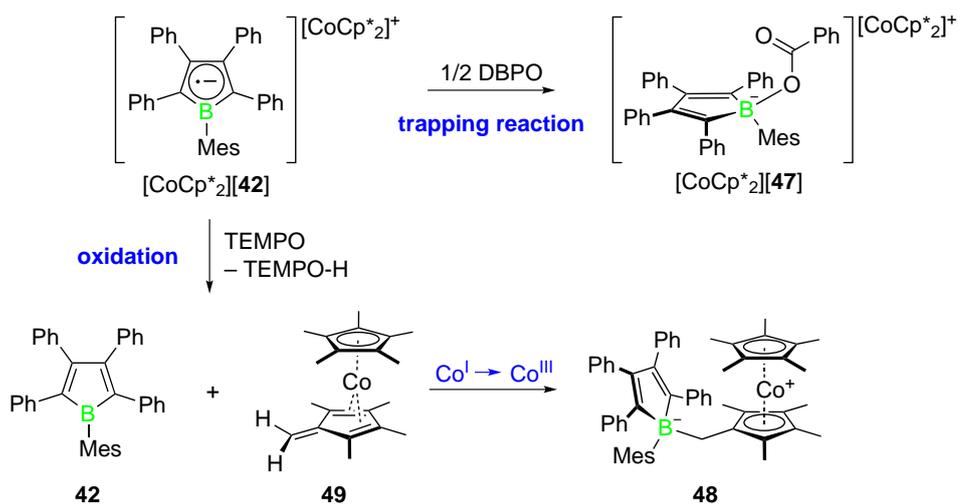
The availability of the series of neutral borole **42**, the radical anion $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ as well as the respective dianion $\text{K}_2[\mathbf{42}]$ derived from the same framework allowed a systematic comparison (Scheme 1). In particular, the structural parameters in the solid state measured by single crystal X-ray diffraction provide insightful information about their electronic structures. An increasing number of π -electrons results in a decrease of bond length alternation. This increasingly delocalized structure is consistent with a decrease of the antiaromatic character when the π -electron count is extended from four (**42**) to five ($[\mathbf{42}]^{\bullet-}$) within the conjugated system. Aromatic character is clearly present in the case of six π -electrons ($[\mathbf{42}]^{2-}$), as expected for a *Hückel*-type aromatic system. These findings were additionally supported by NICS(0) calculations.



Scheme 1. Synthesis of $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ and $\text{K}_2[\mathbf{42}]$ by chemical reduction.

The reactivity of the radical compound $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ was studied. Radical trapping with dibenzoylperoxide (DBPO) confirmed a boron-centered reactivity, yielding the borate salt $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{47}]$ (Scheme 2). As the boron center occupies the most sterically hindered position of the ring structure, this selective reaction is remarkable.

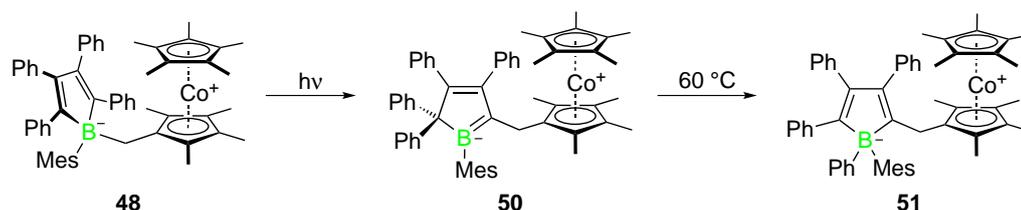
The reaction of $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ with the 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-*N*-oxyl radical (TEMPO) does not result in typical radical recombination. Instead, a chemical oxidation of the open-shell species is observed resulting in the regeneration of neutral $\mathbf{42}$. At the same time, TEMPO⁻ is formed which apparently abstracts a proton from $[\text{CoCp}^*_2]^+$ to yield a nucleophilic cobalt(I)fulvene complex $\mathbf{49}$. This species attacks the electron deficient boron center of $\mathbf{42}$ giving the zwitterionic cobaltocenium borate $\mathbf{48}$, which was isolated as the only product and fully characterized. In order to confirm the proposed reaction sequence, $\mathbf{49}$ was synthesized and isolated in an independent experiment. The control experiment between $\mathbf{49}$ and $\mathbf{42}$ exclusively gave $\mathbf{48}$.



Scheme 2. Reactivity survey of the borole radical anion $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$.

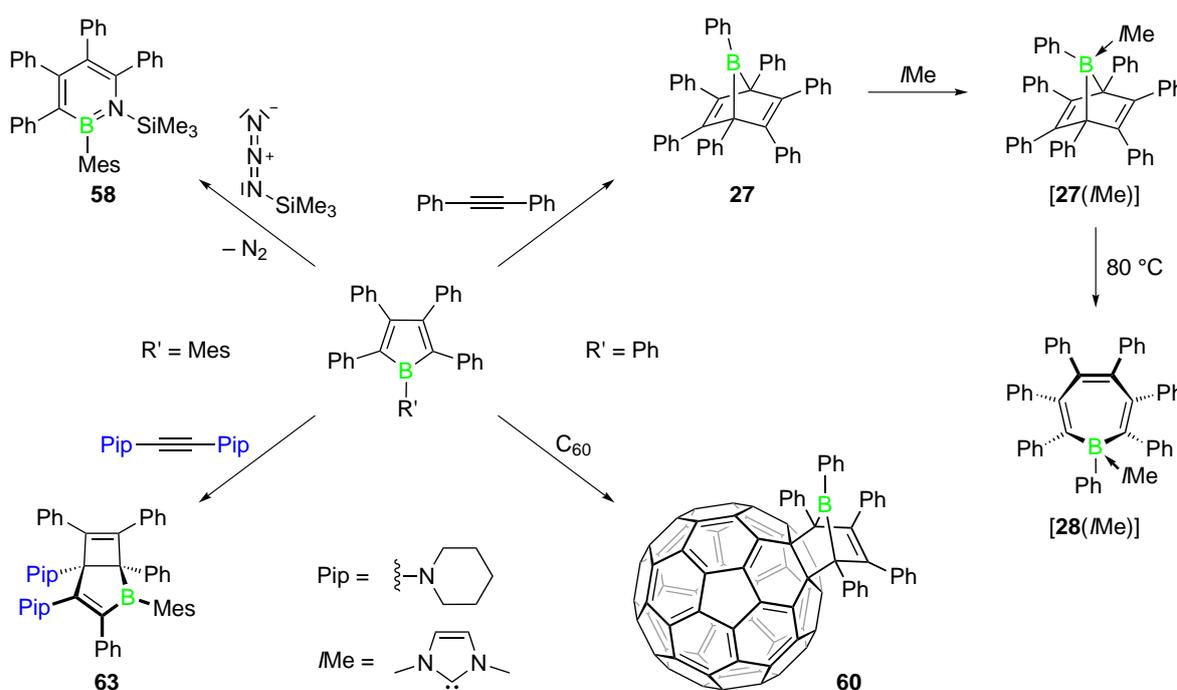
Subsequent studies revealed that upon irradiation with UV-light, the anionic fragment of $\mathbf{48}$ rearranges to a previously unknown boratacyclopentadiene structure $\mathbf{50}$. This

compound can be further transformed into the thermodynamically favored **51**, which is again a cobaltocenium borate.



Scheme 3. Photolytic rearrangement of **48** and thermal isomerization of the boroataalkene **50** yielding **51**.

In addition to investigating the redox chemistry of boroles, further reactivity surveys of boroles and unsaturated substrates were performed. First, the literature-synthesis of the 7-boranorbornadiene **27** via [4 + 2]-cycloaddition of **1** and diphenylacetylene was optimized and full characterization of **27** was performed by multinuclear NMR spectroscopy as well as solid state analysis.



Scheme 4. Reactivity of boroles towards unsaturated substrates.

The structure of **27** in the solid state shows the typical bending of the bridging boron center towards one double bond. After coordination of the boron atom by the Lewis base *Me*, this interaction between the boron p_z -orbital and the double bond is clearly interrupted. Important information in the assessment of the influence of quarternization at boron on the structure of the bicyclic system **[27(Me)]** was again provided by single crystal X-ray diffraction analysis along with VT-NMR spectroscopy. It was shown that formation of the Lewis adduct **[27(Me)]** had a destabilizing effect on the 7-bora-

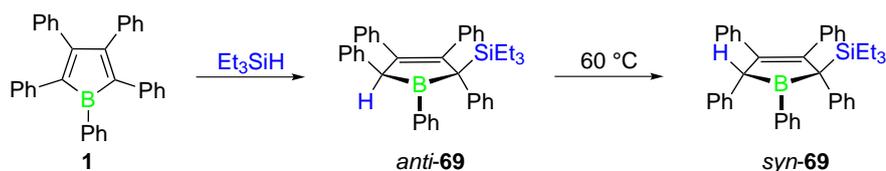
norbornadiene system. Consequently, thermal ring opening of [27(*IMe*)] to the borepine derivative [28(*IMe*)] occurs under considerably milder conditions (80 °C, 8.75 h) as compared to the free bicyclic system 27 (110 °C, 24 h).

In accord with the well-known reactivity of fullerenes with dienophiles, C₆₀ was successfully derivatized with boroles in [4 + 2]-cycloaddition reactions. As expected, the observed monofunctionalization of the fullerene occurs at the [6,6]-position, introducing a boron center onto the surface of the carbon framework (60). The successful functionalization was demonstrated by elemental and solid state analyses, as well as UV/Vis absorption spectroscopy. However, the poor solubility of 60 impeded further spectroscopic and electrochemical investigations.

The reaction of 42 with the exceptionally electron-rich diaminoacetylene 62 does not yield a 7-boranorbornadiene such as 27, but an unusual structural motif (63) that is isoelectronic to the bicyclo[3.2.0]heptadienyl cation. The piperidine-1-yl groups presumably contribute to the stabilization of the system. All of these reactions are enabled by the alleviation of the antiaromatic destabilization in the borole system by the disruption of conjugation within the five-membered ring.

An innovative synthetic approach including reaction of antiaromatic boroles with azides was established to access aromatic 1,2-azaborinines. For example, the reaction of 42 with trimethylsilylazide resulted in elimination of molecular nitrogen and ring expansion of the borole in near quantitative yields according to NMR spectroscopy (Scheme 4). These highly substituted 1,2-azaborinines are of fundamental interest in the development of organic functional materials.

Approaches toward the activation of element-hydrogen bonds were investigated following the recently developed activation of molecular hydrogen by the borole framework. Activation of the Si–H bond by 1 proceeds smoothly at ambient temperature to form *anti*-69. In contrast, the reaction of 1 with H₂ gives a mixture of products formally derived from *syn*- and *anti*-addition. Heating *anti*-69 in solution results in a selective isomerization to *syn*-69 (Scheme 5). The different outcome of these two reactions is rationalized on the basis of a proposed reaction mechanism involving σ -bond metathesis.

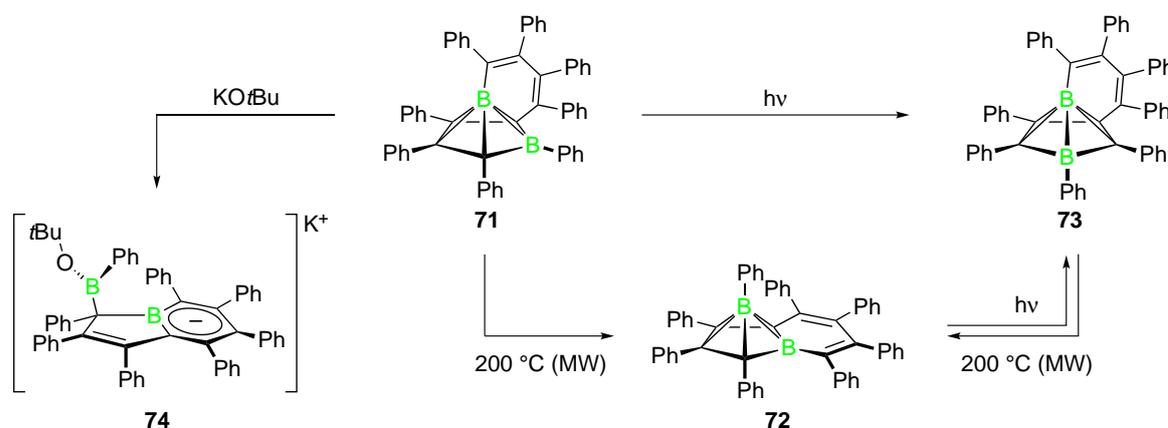


Scheme 5. Reaction of 1 with triethylsilane under cleavage of the Si–H bond to yield *anti*-69 and thermal isomerization to *syn*-69.

The reaction of **1** with triphenylstannane analogously results in activation of the Sn–H bond, with the formation of *syn*-**70** confirmed by single crystal X-ray diffraction. However, the NMR spectroscopic findings indicate that a mixture of both isomers *syn*-**70** and *anti*-**70** is formed.

Another part of this work focused on the syntheses of 2,3,4,5-tetracarba-*nido*-hexaborane(6) compounds derived from the perphenylated borole framework. Reduction of the precursor **67** gave a C₄B₂-*nido*-carborane featuring a butadiene bridge between the apical boron atom and the basal C₄B annulus (**71**, Scheme 6). At elevated temperatures, the kinetically formed isomer **71** is transformed into the thermodynamically favored product **72**. Excitation of **71** with UV-light induces a different isomerization reaction, forming **73**. This structurally related isomer of **71** shows a weakly emissive deactivation (solution: $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 500 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{f}} = 0.06$; solid: $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 488 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{f}} = 0.24$). In addition, it was shown that photolysis of **72** also gives **73** in a thermally reversible reaction. All observed isomerization reactions between the three different derivatives are highly selective and proceed in high yield.

In a separate reaction, the non-classical cluster framework was opened through nucleophilic attack of the base KOtBu to form the boratabenzene derivative **74**.



Scheme 6. Isomerization reactions between different constitutions of the C₄B₂-*nido*-carborane **71** and base-induced opening of the carborane cluster framework to yield the boratabenzene derivative **74**.

V. Experimenteller Teil

1. Allgemeine Ausführungen

1.1. Arbeitstechniken

Alle Syntheseschritte wurden unter einer Atmosphäre von trockenem Argon (Reinheitsstufe 5.0) unter Verwendung von Schlenk- und Gloveboxtechniken durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden von geeigneten Trocknungsmitteln unter Argonatmosphäre destilliert: Benzol (Kalium), Toluol (Natrium), Pentan, Hexan, Tetrahydrofuran und Diethylether (Natrium-Kalium-Legierung), Dichlormethan (Phosphorpentoxid), Chloroform und D₃-Chloroform (Calciumhydrid) und 1,2-Dichlorbenzol (basisches Aluminiumoxid). Deutериerte Lösungsmittel (D₆-Benzol, D₈-Tetrahydrofuran, D₂-Dichlormethan, D₃-Chloroform) wurden durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und über Molekularsieb (4 Å) getrocknet. Alle Lösungsmittel wurden unter Argon über aktiviertem Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Als Lichtquelle für Photolyseexperimente wurde eine mit IR-Filtern ausgestattete Hg/Xe-Bogenlampe (500 W) der Firma *LOT-Oriel* verwendet, die im Bereich 210–600 nm emittiert. Für mikrowellengestützte Synthesen wurde ein *Discover SP* Labormikrowellengerät der Firma *CEM* verwendet.

1.2. Analytik

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen erfolgte auf einem NMR Spektrometer der Firma *Bruker* (*Avance 200*, *Avance 400* oder *Avance 500*). Chemische Verschiebungen (δ) sind in ppm bezüglich der externen Standards SiMe₄ (¹H, ¹³C, ²⁹Si), [BF₃(Et₂O)] (¹¹B), 85% H₃PO₄ (³¹P), 1 M LiCl (⁷Li) und SnMe₄ (¹¹⁹Sn) angegeben. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte durch das Restprotonensignal des Lösungsmittels (¹H) bzw. dem Signal des Solvens selbst (¹³C). Stark verbreiterte Resonanzen in ¹³C{¹H}-NMR-Spektren (meist benachbart zu Bor) wurden durch zweidimensionale ¹H-¹³C-Korrelationsspektren (HMBC, HSQC) eindeutig identifiziert. Elementaranalysen wurden an einem *Vario MICRO* cube Gerät der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* durchgeführt.

UV/Vis-Absorptionsspektren wurden an einem *JASCO V-660* Spektrometer gemessen. Die Messeinheit wurde durch eine Lichtleiteranordnung erweitert, um unter Argonatmosphäre in einer Glovebox messen zu können. Die Schichtdicke der Küvetten betrug 10 mm.

Infrarotspektren wurden an einem *JASCO FT/IR-6200* Spektrometer mit ATR-Modul aufgenommen.

Massenspektren wurden an einem Gaschromatograph (7890A GC-System) mit Massenspektrometrie-Kopplung (5975C EI-MS) der Firma *Agilent Technologies* gemessen.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden unter Argonatmosphäre mit einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentionstat durchgeführt. Dabei wurde eine Drei-Elektroden-Anordnung mit einer Platinscheiben-Arbeits Elektrode, einer Platindraht-Gegenelektrode und einem Silberdraht, der durch eine *Vycor* Spitze getrennt ist, als Referenzelektrode verwendet. Redox-Potentiale wurden gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium als internen Standard referenziert. Als Leitsalz wurde $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ verwendet.

Die ESR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindung $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{42}]$ wurde von ANDREAS SPERLICH aus der Arbeitsgruppe von VLADIMIR DYAKONOV durchgeführt und erfolgte in einem modifizierten X-Band-Spektrometer (*Bruker ER200D*), dessen Mikrowellenkavität (*Bruker ER4104OR*) mit einem heliumgekühlten Kryostat (*Oxford ESR900*) für Messungen bei tiefer Temperatur ausgestattet ist. Der g_{iso} -Faktor wurde bei jeder Messung mit einem Hochpräzisions-NMR-Gaussmeter (*Bruker ER035M*) und einem Mikrowellenfrequenzzähler (*EIP 28b*) kalibriert. Die CW-ESR-Spektren wurden bei 295 K, einer Modulation von 0.2 G bei 100 kHz und mit 2 mW Mikrowellenleistung gemessen. Das experimentelle Spektrum wurde mit Easyspin 4.0 simuliert.^[332] Alle anderen ESR-Experimente wurden an einem X-Band-Spektrometer (*Bruker ELEXSYS E580 CW/FT*), durchgeführt. Die experimentellen Spektren wurden mit Matlab 8.0 und Easyspin 4.5.0 simuliert.^[332]

Anregungs- und Emissionsspektren von **73** in Lösung wurden in Zusammenarbeit mit JOHANNES KLEIN aus der Arbeitsgruppe von CHRISTOPH LAMBERT auf einem *Photon Technology International (QM-2000-4)* Fluoreszenzspektrometer mit einer 75 W Xenon Kurzbogenlampe und einem gekühlten Photomultiplier (*R928 P*) aufgenommen. Die Schichtdicke der Küvetten betrug 10 mm und es wurde mit Konzentrationen von 1×10^{-6} M in CH_2Cl_2 (spektroskopische Reinheit) gearbeitet. Vor der Messung wurde der Sauerstoff durch Hindurchleiten von Argon (20 min) aus der Probenlösung entfernt. Die folgende Gleichung wurde zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute verwendet:^[333]

$$\Phi_f = \Phi_{f,\text{Ref}} \cdot \left(\frac{\int I_f(\tilde{\nu})}{\int I_{f,\text{Ref}}(\tilde{\nu})} \cdot \frac{OD_{\text{Ref}}}{OD} \cdot \frac{n^2}{n_{\text{Ref}}^2} \right)$$

Φ_f : Fluoreszenzquantenausbeute der Probe

I_f : Intensität der Fluoreszenz

OD : Optische Dichte der Absorptionsbande an der Anregungswellenlänge (360 nm)

n : Brechungsindex des Lösungsmittels

Als Fluoreszenzstandard wurde eine Lösung von Chininsulfat in Schwefelsäure (0.5 M) verwendet ($\Phi_{f,Ref} = 0.546$).^[334]

Anregungs- und Emissionsspektren von **73** im Festkörper wurden in Zusammenarbeit mit ANDREAS STEFFEN auf einem *Edinburgh Instrument (FLSP920)* Fluoreszenzspektrometer mit einer 450 W Xenon-Lampe, einem Doppelmonochromator für die Anregungs- und Emissionswege sowie einem gekühlten Photomultiplier (*PMT-R928*) aufgenommen. Die Messung der Quantenausbeute erfolgte nach der absoluten Methode in einer *Edinburgh Instrument* Ulbricht-Kugel. Lumineszenz-Lebensdauern in Lösung (CH_2Cl_2) sowie im Feststoff wurden unter Verwendung einer gepulsten ps-Laserdiode (376 nm, 5 mW) mittels *Time-correlated Single Photon Counting (TCSPC)* und Angleichung an die *Instrument Response Function (IRF)* bestimmt.

1.3. Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften dargestellt:

1, **2**(Et_2O)_{0.5}, **3**,^[41] **8**, **10**,^[54] KC_8 ,^[335] $\text{Mg}(\text{THF})_3[\text{C}_{14}\text{H}_{10}]$,^[317] $[\text{K}(\text{THF})]_2[\mathbf{1}]$.^[61]

Folgende Verbindungen wurden von Mitgliedern des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt:

LiMes, LiDur, LiTipp, Cl_2BMes , PCy_3 , *IMe*, *SIMes*, *cAAC*, $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$.

$[\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})]$ und Et_3SiH wurden durch Destillation gereinigt. BCl_3 (2.1 M) und 2-Butin (0.8 M) wurden als Maßlösungen in Hexan eingesetzt. BBr_3 wurde über Quecksilber gerührt und durch Vakuum-Transfer von den dabei entstandenen nicht-flüchtigen Bestandteilen getrennt. $[\text{CoCp}^*_2]$ wurde durch Sublimation gereinigt. Benzotrinitril wurde über Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe 1) getrocknet und durch Vakuum-Transfer gereinigt. 12-Krone-4 wurde über Molekularsieb (4 Å) getrocknet und durch Vakuum-Transfer gereinigt. Alle anderen Chemikalien wurden von kommerziellen Quellen bezogen und in der erhaltenen Qualität eingesetzt.

2. Synthese und Charakterisierung

2.1. Borolverbindungen

Synthese von **36**

BBr₃ (0.5 mL, 1.32 g, 5.27 mmol) wurde zu einer gekühlten (0 °C) Suspension von **3** (1.04 g, 2.06 mmol) in Hexan (25 mL) zugetropft, was zu einem sofortigen Farbumschlag von Blassgelb nach Tiefviolett führte. Die Mischung wurde 4 h bei 0 °C gerührt, wobei sich ein tiefvioletter Feststoff bildete, der abfiltriert, mit kaltem Hexan (2 × 2.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Me₂SnBr₂ wurde durch Sublimation (0 °C, 2 × 10⁻⁶ mbar, 7 h) entfernt, wodurch **36** (660 mg, 1.48 mmol, 71%) als dunkelvioletter Feststoff erhalten wurde.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 6.78–6.80 (m, 4H, C₆H₅), 7.05–7.08 (m, 4H, C₆H₅), 7.12–7.18 (m, 8H, C₆H₅), 7.20–7.23 (m, 4H, C₆H₅); **¹¹B-NMR** (160 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 70.0 (br); **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 126.51, 127.63, 127.89, 128.12, 129.41, 129.89 (CH), 135.26, 135.57 (br), 136.36, 162.80 (C); **Elementaranalyse** ber. (%) für C₂₈H₂₀BBr: C 75.21, H 4.51; gef.: C 74.82, H 4.63.

Synthese von **42**

Methode A: Eine Mischung von **8** (101 mg, 251 μ mol) und Mesityllithium (85.0 mg, 674 μ mol) wurde auf 0 °C gekühlt und mit Benzol (1.5 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 19 h bei RT gerührt, wobei sich eine Suspension aus einer dunkelgrünen Lösung und einem farblosen Feststoff bildete. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum so weit entfernt, bis ein viskoses Öl zurückblieb, aus dem nach kurzem Einfrieren mit flüssigem Stickstoff dunkelgrüne Kristalle von **42**(C₆H₆) (58.0 mg, 103 μ mol, 41%) erhalten wurden. Die überstehende Lösung wurde entfernt und die Kristalle wurden mit Hexan (0.2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Einkristalle wurden durch Gasphasendiffusion von Hexan in eine Lösung von **42** in Benzol erhalten.

Methode B: Eine Lösung von Dichlor(mesityl)boran (772 mg, 3.84 mmol) in Benzol (5 mL) wurde auf 0 °C gekühlt und innerhalb von 5 min mit einer Lösung von **2**(Et₂O)_{0.5} (1.10 g, 2.70 mmol) in Benzol (18 mL) versetzt. Die Mischung wurde 46 h bei RT gerührt, wobei sich eine Suspension aus einer dunkelgrünen Lösung und einem farblosen Feststoff bildete. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum so weit entfernt, bis ein viskoses Öl zurückblieb, aus dem nach kurzem Einfrieren mit flüssigem

Stickstoff dunkelgrüne Kristalle von **42**(C₆H₆) (1.01 g, 1.79 mmol, 66%) erhalten wurden. Die restliche Lösung wurde mit einer Spritze entfernt und die Kristalle wurden mit Hexan (0.3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 2.00 (sin, 6H, *o*-CH₃-Mes), 2.27 (sin, 3H, *p*-CH₃-Mes), 6.69 (sin, 2H, *m*-H-Mes), 6.75–6.77 (m, 4H, C₆H₅), 6.84–6.85 (m, 4H, C₆H₅), 6.95–7.01 (m, 6H, C₆H₅), 7.08–7.11 (m, 4H, C₆H₅), 7.14–7.18 (m, 2H, C₆H₅), 7.37 (sin, 6H, C₆H₆); **¹¹B-NMR** (160 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 79.4 (br); **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 21.47, 22.04 (CH₃), 125.66, 127.21, 127.55, 127.56, 127.62, 128.49 (C₆H₆), 128.97, 129.61 (CH), 136.23, 137.61, 137.93 (br), 138.28, 138.61 (br), 162.23 (C); **UV/Vis** (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 578 nm (870 L mol⁻¹ cm⁻¹), ca. 425, 365 nm (8180 L mol⁻¹ cm⁻¹); THF: λ_{\max} = 588, ca. 430, 364 nm; **CV** (CH₂Cl₂, 0.1 M [Bu₄N][PF₆]): $E_{1/2}$ = -1.69 V, E_{pc} = -2.56 V; **Elementaranalyse** ber. (%) für C₄₃H₃₇B: C 91.48, H 6.61; gef.: C 91.57, H 6.57.

Synthese von **43**

Eine Mischung von **8** (200 mg, 497 μ mol) und Duryllithium (90.0 mg, 642 μ mol) wurde auf 0 °C gekühlt und mit Benzol (4 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2.5 h bei RT gerührt, wobei sich eine Suspension aus einer dunkelgrünen Lösung und einem farblosen Feststoff bildete. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum so weit entfernt, bis ein viskoses Öl zurückblieb. Innerhalb von 8 h wurde Hexan (0.6 mL) eindiffundiert und die Mischung wurde kurz mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Nach Auftauen auf RT bildeten sich dunkelgrüne Kristalle von **43**(C₆H₆) (193.0 mg, 334 μ mol, 67%). Die überstehende Lösung wurde mit einer Spritze entfernt und die Kristalle wurden mit Hexan (0.2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 1.93 (sin, 6H, *o*-CH₃-Dur), 2.10 (sin, 6H, *m*-CH₃-Dur), 6.74–6.76 (m, 4H, C₆H₅), 6.85–6.86 (m, 5H, C₆H₅ & *p*-CH-Dur), 6.94–6.98 (m, 6H, C₆H₅), 7.08–7.11 (m, 4H, C₆H₅), 7.15–7.17 (m, 2H, C₆H₅), 7.37 (sin, 6H, C₆H₆); **¹¹B-NMR** (160 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 77.7 (br); **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 19.05, 19.51 (CH₃), 125.59, 127.49, 127.58, 127.59, 128.49 (C₆H₆), 129.09, 129.62, 131.62 (CH), 132.73, 133.04, 136.36, 138.19 (br), 138.25, 141.92 (br), 161.93 (C); **UV/Vis** (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 570 nm (680 L mol⁻¹ cm⁻¹), 358 nm (5490 L mol⁻¹ cm⁻¹); **CV** (CH₂Cl₂, 0.1 M [Bu₄N][PF₆]): $E_{1/2}$ = -1.66 V, E_{pc} -2.40 V; **Elementaranalyse** ber. (%) für C₄₄H₃₉B: C 91.34, H 6.79; gef.: C 91.06, H 6.51.

Synthese von **44**

Eine Mischung von **8** (51.0 mg, 127 μmol) und (2,4,6-Triisopropylphenyl)lithium (27.0 mg, 128 μmol) wurde auf 0 °C gekühlt und mit Benzol (1.5 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2.5 h bei RT gerührt, wobei sich eine Suspension aus einer dunkelgrünen Lösung und einem farblosen Feststoff bildete. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum so weit entfernt, bis ein viskoses Öl zurückblieb, aus dem sich Kristalle bildeten. Die überstehende Lösung wurde mit einer Spritze entfernt und die dunkelgrünen Einkristalle von **44** (26.0 mg, 45.6 μmol , 36%) wurden im Vakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 296 K): δ = 0.88 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.65$ Hz, *o*- CH_3 -*i*Pr), 1.24 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.91$ Hz, *p*- CH_3 -*i*Pr), 2.46 (sep, $^3J_{\text{H-H}} = 6.65$ Hz, 2H, *o*-CH-*i*Pr), 2.86 (sep, $^3J_{\text{H-H}} = 6.91$ Hz, 1H, *m*-CH-*i*Pr), 6.75–6.77 (m, 4H, C_6H_5), 6.84–6.87 (m, 6H, C_6H_5), 6.92–6.95 (m, 6H, C_6H_5), 7.07–7.17 (m, 6H, C_6H_5); **$^{11}\text{B-NMR}$** (128 MHz, CDCl_3 , 296 K): δ = 79.9; **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{43}\text{H}_{43}\text{B}$: C 90.51, H 7.60; gef.: C 90.48, H 7.68.

Synthese von $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\mathbf{41}]$

Eine Lösung von $[\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})]$ (257 mg, 1.81 mmol) in Benzol (3 mL) wurde innerhalb von 5 min bei RT zu einer Lösung von $\mathbf{2}(\text{Et}_2\text{O})_{0.5}$ (1.00 g, 2.45 mmol) in Benzol (15 mL) zugetropft. Dabei erfolgte ein Farbwechsel von Dunkelbraun nach Braun-Gelb und es bildete sich ein farbloser Feststoff. Nach 22 h wurde filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Zum dunkelbraunen Rückstand wurde Et_2O (3 mL) zugegeben, wobei sich zunächst ein dunkelbraunes Öl bildete, das nach etwa 5 min gelbe Kristalle bildete. Diese wurden abfiltriert, mit Et_2O (3×2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\mathbf{41}]$ (682 mg, 716 μmol , 58%) als gelber Feststoff erhalten wurde. Einkristalle wurden durch Diffusion von Et_2O in eine Lösung von $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\mathbf{41}]$ in THF erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 0.85 (br sin, 18H, OCH_2CH_3), 2.99 (br sin, 12H, OCH_2CH_3), 6.87–6.92 (m, 8H, C_6H_5), 6.96–6.99 (m, 8H, C_6H_5), 7.04–7.11 (m, 16H, C_6H_5), 7.51–7.52 (m, 8H, C_6H_5); **$^{11}\text{B-NMR}$** (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = -1.4; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 14.94 (CH_3), 65.91 (CH_2), 125.67, 126.05, 127.91, 128.35, 129.37, 130.56 (CH), 140.53, 143.42, 152.49, 156.99 (br) (C); **$^7\text{Li-NMR}$** (194 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = -1.8; **UV/Vis** (Et_2O): λ_{max} (ϵ) = 356 nm ($34490 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{68}\text{H}_{70}\text{BLiO}_3$: C 85.70, H 7.40; gef.: C 85.41, H 7.09.

Synthese von 45

Eine Lösung von [Pt(PCy₃)₂] (30.0 mg, 39.7 μmol) in Benzol (0.4 mL) wurde bei RT unter starkem Rühren zu einer Lösung von **36** (20.0 mg, 44.7 μmol) in Benzol (0.3 mL) zugetropft. Dabei erfolgte ein rascher Farbwechsel von Dunkelviolett nach Dunkelrot. Nach 10 min wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (4 × 0.3 mL) extrahiert. Innerhalb von wenigen Stunden bildeten sich dunkelrote Kristalle von **45**(C₆H₁₄)_{1.5} (33.2 mg, 24.9 μmol, 63%), die mit Hexan (0.3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Einkristalle wurden aus einer konzentrierten Lösung in Hexan gewonnen.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 1.19–1.38 (m, 18H, Cy), 1.64–1.77 (m, 31H, Cy), 2.18 (br sin, 11H, Cy), 2.79 (br sin, 6H, Cy), 6.91–7.00 (m, 12H, C₆H₅), 7.12–7.15 (m, 4H, C₆H₅), 7.87–7.89 (m, 4H, C₆H₅); **¹¹B-NMR** (160 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 93.4 (br); **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 26.85, 28.14 (m), 31.13 (m) (CH₂), 37.86 (m), 125.80, 126.83, 127.45, 127.90, 130.00, 132.37 (CH), 138.36, 141.45, 142.77, 154.86 (C); **³¹P{¹H}-NMR** (202 Mhz, C₆D₆, 297 K): δ = 34.6 (sin, ¹J_{P-Pt} = 2942 Hz); **UV/Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 487 nm (1410 L mol⁻¹ cm⁻¹); **Elementaranalyse** ber. (%) für C₇₃H₁₀₇BBrP₂Pt: C 65.81, H 8.09; gef.: C 65.90, H 8.09.

Synthese von [12][41]

Method A: Eine Lösung von [Li(Et₂O)₃][**41**] (15.1 mg, 15.8 μmol) in Benzol (0.5 mL) wurde bei RT unter starkem Rühren zu einer Lösung von **45**(C₆H₁₄)_{1.5} (20.0 mg, 15.0 μmol) in Benzol (0.5 mL) zugetropft. Dabei erfolgte ein rascher Farbwechsel von Dunkelrot nach Rotbraun. Nach 1 h wurde die Reaktionsmischung auf –30 °C gekühlt. Nach Auftauen auf RT bildete sich ein roter Feststoff, der abfiltriert, mit Benzol (3 × 0.3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Nach Extraktion mit CH₂Cl₂ (0.5 mL) wurde Hexan (0.5 mL) bei –30 °C eindiffundiert, wodurch [12][41](CH₂Cl₂)_{1.5} (26.0 mg, 13.2 μmol, 88%) als rotbrauner Feststoff erhalten wurde. Einkristalle wurden nach derselben Methode gewonnen.

Method B: Unter starkem Rühren wurde **36** (31.0 mg, 69.3 μmol) in einer Portion zu einer Lösung von [Pt(PCy₃)₂] (50.0 mg, 66.2 μmol) in Benzol (1 mL) gegeben, wobei sich eine dunkelrote Lösung bildete. Nach 10 min wurde eine Lösung von [Li(Et₂O)₃][**41**] (63.0 mg, 66.1 μmol) in Benzol (0.5 mL) bei RT zugetropft, wobei sich eine rotbraune Suspension bildete. Nach 1.5 h wurde die Reaktionsmischung auf –30 °C gekühlt, wobei sich nach Auftauen auf RT ein roter Feststoff bildete, der abfiltriert, mit Benzol (3 × 0.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Das Rohprodukt wurde mit

CH₂Cl₂ (1.5 mL) extrahiert und es wurde Hexan (2 mL) bei -30 °C eindiffundiert, wodurch [12][41](CH₂Cl₂)_{1.5} (76.0 mg, 38.5 μmol, 58%) als rotbrauner Feststoff erhalten wurde.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.19–1.42 (m, 30H, Cy), 1.79–1.87 (m, 18H, Cy), 2.00–2.02 (m, 12H, Cy), 2.19–2.24 (m, 6H, Cy), 6.66–6.68 (m, 4H, C₆H₅), 6.74–7.78 (m, 4H, C₆H₅), 6.87–6.96 (m, 20H, C₆H₅), 6.99–7.07 (m, 20H, C₆H₅), 7.15–7.25 (m, 12H, C₆H₅); **¹¹B-NMR** (160 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = -1.7, 63.9 (br); **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 26.13, 27.42 (vt, N = |²J_{C-P} + ⁴J_{C-P}| = 12 Hz), 30.97 (CH₂), 35.27 (vt, N = |¹J_{C-P} + ³J_{C-P}| = 27 Hz), 122.73, 124.36, 126.64, 127.22, 127.26, 128.12, 128.26, 128.55, 129.39, 129.52, 130.19, 130.94 (CH), 135.56, 136.37 (br), 138.87, 144.14, 145.64, 149.32, 158.18, 161.15 (br) (C); **³¹P{¹H}-NMR** (202 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 53.5 (sin, ¹J_{P-Pt} = 2848 Hz); **UV/Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 521 nm (830 L mol⁻¹ cm⁻¹), 358 nm (27620 L mol⁻¹ cm⁻¹); **Elementaranalyse** ber. (%) für C_{121.5}H₁₂₉B₂Cl₃P₂Pt: C 73.91, H 6.59; gef.: C 73.88, H 6.68.

2.2. Lewis-Addukte von Borolen mit verschiedenen Lewis-Basen

Synthese von [1(PhCN)]

Eine Lösung von Benzotrinitril (9.0 mg, 87.3 μmol) in Pentan (0.5 mL) wurde zu einer Suspension von **1** (31.0 mg, 69.8 μmol) in Benzol (0.3 mL) zugetropft und 1 h bei RT gerührt. Es bildete sich ein gelber Feststoff von [1(PhCN)] (32.0 mg, 58.4 μmol, 84%), der abfiltriert, mit Pentan (3 × 0.2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 294 K): δ = 6.92–7.09 (m, 20H, C₆H₅), 7.13–7.17 (m, 1H, C₆H₅), 7.22–7.26 (m, 2H, C₆H₅), 7.51–7.60 (m, 6H, C₆H₅), 7.74–7.78 (m, 1H, C₆H₅); **¹¹B-NMR** (128 MHz, CDCl₃, 294 K): δ = -0.4; **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃, 294 K): δ = 124.49, 125.49, 125.69, 127.44, 127.47, 127.64, 129.04, 129.94, 130.32, 131.16, 133.62, 136.00 (CH), 107.41, 114.88, 139.66, 141.90, 146.08 (br), 150.92, 153.48 (br) (C); **IR** (Feststoff): 2296 cm⁻¹ (C≡N-Streckschwingung).

Synthese von [42(PhCN)]

Eine Lösung von Benzotrinitril (11.0 mg, 107 μmol) in Hexan (0.3 mL) wurde bei RT zu einer Suspension von **42**(C₆H₆) (29.0 mg, 51.4 μmol) in Hexan (0.6 mL) zugetropft und 19 h bei RT gerührt. Es bildete sich ein blaugelber Feststoff von [42(PhCN)] (21.0 mg, 35.6 μmol, 69%), der abfiltriert, mit Pentan (2 × 0.3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

IR (Feststoff): 2291 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung);

Beim Auflösen von [42(PhCN)] in CD_2Cl_2 erfolgte Dissoziation des Lewis-Addukts unter Dunkelgrünfärbung der Lösung.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ = 2.07 (sin, 6H, *o*- CH_3 -Mes), 2.26 (sin, 3H, *p*- CH_3 -Mes), 6.72 (sin, 2H, *m*-H-Mes), 6.77–6.79 (m, 4H, C_6H_5), 6.84–6.87 (m, 4H, C_6H_5), 6.95–7.01 (m, 6H, C_6H_5), 7.07–7.18 (m, 6H, C_6H_5), 7.48–7.52 (m, 2H, C_6H_5 -PhCN), 7.62–7.67 (m, 3H, C_6H_5 -PhCN); **$^{11}\text{B-NMR}$** (128 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ = 71.9.

Synthese von [8(PhCN)]

Eine Lösung von **8** (30.0 mg, 74.5 μmol) in Benzol (0.3 mL) wurde zu einer Lösung von Benzonitril (10.0 mg, 97.0 μmol) in Hexan (0.5 mL) zugetropft und 16 h bei RT gerührt. Es bildete sich ein gelber Feststoff von [8(PhCN)] (24.1 mg, 47.6 μmol , 64%), der abfiltriert, mit Pentan (3×0.2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ = 6.90–6.93 (m, 4H, C_6H_5), 7.06–7.12 (m, 8H, C_6H_5), 7.16–7.20 (m, 4H, C_6H_5), 7.27–7.29 (m, 4H, C_6H_5), 7.56–7.65 (m, 4H, C_6H_5), 7.81–7.86 (m, 1H, C_6H_5); **$^{11}\text{B-NMR}$** (128 MHz, CD_2Cl_2 , 294 K): δ = 1.9; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ = 125.69, 126.48, 127.77, 128.05, 129.52, 130.25, 130.32, 134.29, 137.20 (CH), 106.45, 114.81, 138.97, 140.72, 146.57 (br), 151.73 (C); **IR** (Feststoff): 2291 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung).

Synthese von [36(PhCN)]

Eine Lösung von Benzonitril (9.5 mg, 92.1 μmol) in Benzol (0.3 mL) wurde bei RT zu einer Lösung von **36** (30.0 mg, 67.1 μmol) in Benzol (0.5 mL) zugetropft, wobei sich eine rote Lösung bildete. Nach 5 min wurde Pentan (1 mL) zugetropft, wobei ein orangefarbener Feststoff ausfiel. Die Mischung wurde 2 h weitergerührt und der Feststoff wurde abfiltriert. Nach Waschen mit Pentan (3×0.2 mL) und Trocknen im Vakuum wurde [36(PhCN)] (33.0 mg, 60.0 μmol , 89%) als orangefarbener Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ = 6.90–6.93 (m, 4H, C_6H_5), 7.03–7.13 (m, 8H, C_6H_5), 7.17–7.22 (m, 4H, C_6H_5), 7.30–7.33 (m, 4H, C_6H_5), 7.57–7.65 (m, 4H, C_6H_5), 7.83–7.87 (m, 1H, C_6H_5); **$^{11}\text{B-NMR}$** (128 MHz, CD_2Cl_2 , 294 K): δ = -3.0; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ = 125.74, 126.47, 127.74, 128.02, 129.65, 130.29, 130.38, 134.27, 137.39 (CH),

106.26, 116.01, 138.95, 140.84, 146.72 (br), 151.07 (C); **IR** (Feststoff): 2285 cm⁻¹ (C≡N-Streckschwingung).

Synthese von [36(3,5-Lut)]

Eine Lösung von 3,5-Dimethylpyridin (0.08 mL) in Benzol (2 mL) wurde zu einer Lösung von **36** (102 mg, 228 μmol) in Benzol (2 mL) zugetropft, bis sich die Farbe von Dunkelviolett nach Gelb änderte. Die Mischung wurde 10 min bei RT gerührt und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wurde in CH₂Cl₂ (0.5 mL) gelöst und es wurde Hexan (3 mL) bei 0 °C eindiffundiert. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert, mit Hexan (3 × 0.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. [36(3,5-Lut)] (104 mg, 188 μmol, 82%) wurde als gelber Feststoff erhalten. Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus Chloroform erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.30 (sin, 6H, *m*-CH₃-3,5-Lut), 6.19 (sin, 1H, *p*-CH-3,5-Lut), 6.87–6.95 (m, 8H, C₆H₅), 7.05–7.08 (m, 4H, C₆H₅), 7.23–7.25 (m, 4H, C₆H₅), 7.46–7.48 (m, 4H, C₆H₅), 8.66 (sin, 2H, *o*-CH-3,5-Lut); **¹¹B-NMR** (160 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 4.4; **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 17.50 (CH₃), 125.57, 126.39, 127.84, 128.08, 129.80, 130.74, 142.67, 142.95 (CH), 135.68, 139.21, 141.82, 150.17, 152.27 (br) (C); **Elementaranalyse** ber. (%) für C₃₅H₂₉BBrN: C 75.84, H 5.27, N 2.53; gef.: C 75.98, H 5.59, N 2.69.

Synthese von [36(4-Pic)]

Eine Lösung von 4-Methylpyridin (0.05 mL) in Benzol (2 mL) wurde zu einer Lösung von **36** (102 mg, 228 μmol) in Benzol (2 mL) zugetropft, bis sich die Farbe von Dunkelviolett nach Gelb änderte. Die Mischung wurde 10 min bei RT gerührt und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wurde in CH₂Cl₂ (0.5 mL) gelöst und es wurde Hexan (3 mL) bei 0 °C eindiffundiert. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert, mit Hexan (3 × 0.4 mL) bei 0 °C gewaschen und im Vakuum getrocknet. [36(4-Pic)] (114 mg, 211 μmol, 93%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.23 (sin, 6H, *p*-CH₃-4-Pic), 5.96–5.98 (m, 2H, CH-4-Pic), 6.87–6.98 (m, 8H, C₆H₅), 7.03–7.08 (m, 4H, C₆H₅), 7.22–7.25 (m, 4H, C₆H₅), 7.43–7.46 (m, 4H, C₆H₅), 8.67–8.69 (m, 2H, CH-4-Pic); **¹¹B-NMR** (128 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 5.4; **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 20.56 (CH₃), 125.57, 126.09, 126.42, 127.89, 128.07, 129.77, 130.72, 144.81 (CH), 139.29, 141.65, 150.30, 152.08 (br), 154.28 (C).

Synthese von [36(PCy₃)]

Eine Mischung von **36** (40.9 mg, 91.5 μ mol) und PCy₃ (25.3 mg, 90.2 μ mol) wurde bei 10 °C mit Benzol (1.5 mL) versetzt, wobei sich eine orangefarbene Lösung bildete. Die Mischung wurde 1.5 h bei RT gerührt und die Lösung wurde auf etwa 0.5 mL eingengt. Nach Zugabe von Hexan (0.3 mL) bildeten sich innerhalb von 2 d blassgelbe Kristalle, die abfiltriert, mit Hexan (2 \times 0.3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. [**36**(PCy₃)] (54.0 mg, 74.2 μ mol, 82%) wurde als blassgelber Feststoff erhalten. Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus Benzol erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 0.84–1.03 (m, 9H, Cy), 1.35–1.57 (m, 15H, Cy), 2.07–2.09 (m, 6H, Cy), 2.29–2.36 (m, 3H, Cy), 6.74–6.77 (m, 2H, C₆H₅), 6.89–6.97 (m, 6H, C₆H₅), 7.09–7.13 (m, 4H; C₆H₅), 7.18–7.20 (m, 4H, C₆H₅), 7.96–7.98 (m, 4H, C₆H₅); **¹¹B-NMR** (160 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = –6.4; **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 26.34, 27.53 (d, ²J_{C-P} = 10 Hz), 29.03 (d, ³J_{C-P} = 4 Hz) (CH₂), 33.09 (d, ¹J_{C-P} = 27 Hz), 125.39, 125.99, 127.47, 127.69, 130.53 (d, ⁴J_{C-P} = 1 Hz), 130.71 (CH), 139.99, 144.24, 151.27 (br), 153.23 (d, ³J_{C-P} = 10 Hz) (C); **³¹P{¹H}-NMR** (202 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 2.3 (br); **Elementaranalyse** ber. (%) für C₄₆H₅₃BBrP: C 75.93, H 7.34; gef.: C 75.60, H 7.44.

Synthese von [36(S/Mes)]

Benzol (2 mL) wurde unter Rühren bei RT zu einer Mischung von **36** (40.0 mg, 89.5 μ mol) und S/Mes (28.0 mg, 91.4 μ mol) gegeben, wobei sich eine gelbe Lösung bildete. Die Mischung wurde 10 min bei RT gerührt und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (2 \times 2 mL) gewaschen und bei 0 °C aus THF/Hexan (1:3) umkristallisiert. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit Hexan (2 \times 0.3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. [**36**(S/Mes)] (50.0 mg, 66.3 μ mol, 74%) wurde als gelber Feststoff erhalten. Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus Benzol erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 2.04 (sin, 12H, *o*-CH₃-Mes), 2.13 (sin, 6H, *p*-CH₃-Mes), 3.01 (sin, 4H, NCH₂CH₂N), 6.73 (sin, 4H, *m*-CH-Mes), 6.79–6.90 (m, 10H, C₆H₅), 7.02–7.05 (m, 2H, C₆H₅), 7.09–7.12 (m, 4H, C₆H₅), 7.68–7.69 (m, 4H, C₆H₅); **¹¹B-NMR** (160 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = –6.2; **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 19.64, 20.98 (CH₃), 51.26 (br, CH₂), 124.97, 125.46, 127.05, 127.34, 129.91, 130.81, 131.77 (CH), 136.24 (br), 136.37, 138.70, 140.88, 143.16, 150.87, 152.07 (br), 187.35 (br) (C); **Elementaranalyse** ber. (%) für C₄₉H₄₆BBrN₂: C 78.09, H 6.15, N 3.72; gef.: C 77.74, H 6.38, N 3.58.

Synthese von [36(cAAC)]

Benzol (2 mL) wurde unter Rühren bei RT zu einer Mischung von **36** (40.3 mg, 90.1 μmol) und cAAC (26.1 mg, 91.4 μmol) gegeben, wobei sich eine braune Suspension bildete. Die Mischung wurde 2 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (3×1.5 mL) gewaschen und bei RT aus THF/Hexan (1 : 2) umkristallisiert. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit Hexan (2×0.4 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. [**36(cAAC)**] (24.0 mg, 32.8 μmol , 26%) wurde als gelber Feststoff erhalten. Einkristalle wurden durch Kristallisation aus einem THF/Hexan-Gemisch erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 0.81 (sin, 6H, CH_3), 0.98 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.44$ Hz, 6H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 1.10 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.36$ Hz, 6H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 1.63 (sin, 2H, CH_2), 1.75 (sin, 6H, CH_3), 2.45–2.53 (m, 2H, CH-iPr), 6.78–6.81 (m, 2H, C_6H_5), 6.84–6.87 (m, 4H, C_6H_5), 6.95–6.97 (m, 8H, C_6H_5 & *m*- CH -Dipp), 7.03–7.09 (m, 5H, C_6H_5 & *p*- CH -Dipp), 7.53–7.55 (m, 4H, C_6H_5); **$^{11}\text{B-NMR}$** (160 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = -4.8; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 24.25, 27.43, 29.02, 29.95 (CH_3), 50.80 (CH_2), 29.53, 125.12, 125.23, 125.58, 127.30, 127.33, 129.37, 130.78, 131.47 (CH), 55.48, 79.95, 134.37, 140.23, 144.78, 146.03, 152.24, 156.95 (br), 226.16 (br) (C); **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{BBrN}$: C 78.69, H 7.02, N 1.91; gef.: C 78.87, H 7.06, N 1.93.

Synthese von [36(THF)]

Eine Lösung von THF (0.05 mL) in Benzol (1.8 mL) wurde bei RT zu einer Lösung von **36** (40.0 mg, 89.0 μmol) in Benzol (1.5 mL) zugetropft, wobei sich die Farbe von Dunkelviolett nach orangefarben änderte. Die Mischung wurde 20 min bei RT gerührt und das Lösungsmittelvolumen wurde auf etwa 0.5 mL eingengt. Nach Zugabe von Hexan (1 mL) bildeten sich blassgelbe Einkristalle von [**36(THF)**] (23.0 mg, 44.0 μmol , 49%). Die überstehende Lösung wurde entfernt und die Kristalle wurden im Vakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 0.78–0.81 (m, 4H, CH_2), 3.84–3.87 (m, 4H, OCH_2), 6.84–6.88 (m, 2H, C_6H_5), 6.90–6.93 (m, 4H, C_6H_5), 6.97–7.01 (m, 2H, C_6H_5), 7.08–7.16 (m, 8H, C_6H_5), 7.64–7.67 (m, 4H, C_6H_5); **$^{11}\text{B-NMR}$** (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 10.3; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 24.53, 75.69 (CH_2), 125.73, 126.47, 127.80, 128.13, 129.98, 130.50 (CH), 138.88, 142.06, 145.05 (br), 151.19 (C); **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{BBrO}$: C 74.01, H 5.43; gef.: C 74.05, H 5.75.

Thermische Etherspaltung von [36(THF)]

In einem J.-Young-NMR-Probenröhrchen wurde eine Lösung von [36(THF)] (17.4 mg, 33.5 μmol) in C_6D_6 6 d auf 60 °C erhitzt, wobei sich die anfangs blassgelbe Lösung allmählich orangerot färbte. Die NMR-spektroskopischen Daten sprechen für die Bildung von 46.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 1.18–1.36 (m, 4H, CH_2), 2.74–2.81 (m, 2H, CH_2), 3.76–3.82 (m, 2H, CH_2), 6.83–7.24 (m, 20H, C_6H_5); **$^{11}\text{B-NMR}$** (64.2 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 46.0 ppm.

Synthese von [8(THF)]

Eine Lösung von THF (15.0 mg, 20.8 μmol) in CH_2Cl_2 (0.2 mL) wurde bei –20 °C zu einer Lösung von 8 (40.0 mg, 99.3 μmol) in CH_2Cl_2 (0.5 mL) gegeben, wobei sich eine gelbe Lösung bildete. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in THF gelöst. Nach Filtration wurde Hexan (1 mL) bei RT eindiffundiert, wodurch gelbe Einkristalle von [8(THF)] (41.6 mg, 87.6 μmol , 88%) erhalten wurden. Nach Entfernen der überstehenden Lösung wurden diese mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ = 1.89–1.94 (m, 4H, CH_2), 4.30–4.32 (m, 4H, OCH_2), 6.85–6.87 (m, 4H, C_6H_5), 7.02–7.08 (m, 8H, C_6H_5), 7.12–7.15 (m, 4H, C_6H_5), 7.20–7.22 (m, 4H, C_6H_5); **$^{11}\text{B-NMR}$** (160 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): δ = 12.4; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (126 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): δ = 25.33, 74.74 (CH_2), 125.64, 126.38, 127.71, 128.04, 129.40, 130.23 (CH), 138.89, 141.23, 144.17 (br), 151.71 (C); **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{BClO}$: C 80.94, H 5.94; gef.: C 81.09, H 6.02.

Synthese von [1(THF)]

THF (10 mg, 13.9 μmol) wurde bei RT unter starkem Rühren zu einer Suspension von 1 (29.0 mg, 65.3 μmol) in Pentan zugegeben, wobei sich ein blassgelber Feststoff bildete. Die Mischung wurde 16 h gerührt und der Feststoff wurde abfiltriert, mit Hexan (2 \times 0.3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. [1(THF)] (28.9 mg, 57.7 μmol , 88%) wurde als blassgelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ = 1.77–1.84 (m, 4H, CH_2), 4.27–3.31 (m, 4H, OCH_2), 6.90–7.06 (m, 20H, C_6H_5), 7.16–7.20 (m, 1H, C_6H_5), 7.23–7.27 (m, 2H, C_6H_5), 7.61–7.64 (m, 2H, C_6H_5); **$^{11}\text{B-NMR}$** (128 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ = 14.2; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (101 MHz,

CD₂Cl₂, 296 K): δ = 25.46, 74.36 (CH₂), 124.81, 125.88, 126.08, 127.53, 127.59, 127.65, 129.30, 130.58, 132.75 (CH), 140.10, 143.16, 146.74 (br), 151.30 (br), 151.84 (C).

Synthese von [42(4-Pic)]

Eine Lösung von 4-Methylpyridin (22.0 mg, 236 μ mol) in Hexan (2 mL) wurde zu einer gekühlten Suspension (−40 °C) von **42**(C₆H₆) (131 mg, 232 μ mol) in Hexan (2 mL) zugetropft, wobei sich eine blassgelbe Suspension bildete. Die Mischung wurde langsam auf RT gebracht und 1 h gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Hexan (2 \times 1 mL) gewaschen und aus THF/Hexan (1:1) bei −30 °C umkristallisiert. [42(4-Pic)] (73.0 mg, 126 μ mol, 54%) wurde als blassgelber Feststoff erhalten. Einkristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine Lösung von [42(4-Pic)] in THF erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 1.05 (sin, 3H, *o*-CH₃-Mes), 2.30 (sin, 3H, *p*-CH₃-Mes), 2.31 (sin, 3H, *p*-CH₃-4-Pic), 2.81 (sin, 3H, *o*-CH₃-Mes), 6.58 (br sin, 1H, *m*-CH-Mes), 6.72–6.73 (m, 4H, C₆H₅), 6.82–6.97 (m, 17H, C₆H₅ & *m*-CH-Mes), 7.00–7.02 (m, 2H, CH-4-Pic), 8.53–8.54 (m, 2H, NCH-4-Pic); **¹¹B-NMR** (160 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 4.5; **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 21.02, 21.42, 23.76, 24.38 (CH₃), 124.23, 125.25, 125.89, 127.04, 127.09, 129.07, 129.28, 129.65, 130.17, 143.56 (CH), 134.19, 140.01, 141.36 (br), 142.73, 143.66, 143.86, 149.60, 152.52, 158.57 (br) (C); **UV/Vis** (CH₂Cl₂): λ (ϵ) = 327 nm (breite Schulter, 8000 L mol^{−1} cm^{−1}); **Elementaranalyse** ber. (%) für C₄₃H₃₈BN: C 89.11, H 6.61, N 2.42; gef.: C 88.71, H 6.79, N 2.39.

Lewis-Basentransfer von [42(4-Pic)] auf **1**

In einem J.-Young-NMR-Probenröhrchen wurde **1** (16.5 mg, 37.1 μ mol) in einer Portion zu einer Lösung von [42(4-Pic)] (21.5 mg, 37.1 μ mol) in CD₂Cl₂ (0.6 mL) gegeben und kräftig geschüttelt. Die anfangs dunkelblaue Lösung änderte innerhalb von 5 min die Farbe nach Dunkelgrün. Die nach 50 min aufgenommenen ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren zeigten alle charakteristischen Signale von **42** und [1(4-Pic)]^[74, 336] in Übereinstimmung mit einer quantitativen Übertragung von 4-Methylpyridin von [42(4-Pic)] auf **1**.

Synthese von [43(4-Pic)]

In einem J.-Young-NMR-Probenröhrchen wurde eine Lösung von **43** (14.0 mg, 24.2 μ mol) in CDCl₃ (0.6 mL) mit einer Lösung von 4-Methylpyridin (2.3 mg, 24.7 μ mol) in CDCl₃ bis zum vollständigen Farbumschlag von Dunkelgrün nach Gelb titriert.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 0.93 (sin, 3H, *o*-CH₃-Dur), 2.00 (sin, 3H, *m*-CH₃-Dur), 2.30 (sin, 3H, *p*-CH₃-4-Pic), 2.39 (sin, 3H, *m*-CH₃-Dur), 2.75 (sin, 3H, *o*-CH₃-Dur), 6.73–6.75 (m, 4H, C₆H₅), 6.83–7.01 (m, 19H, C₆H₅ & CH-4-Pic & *p*-CH-Dur), 8.44–8.45 (m, 2H, NCH-4-Pic); **¹¹B-NMR** (160 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 4.7 (br); **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 19.17, 20.53, 20.74, 21.24, 21.38 (CH₃), 124.20, 125.25, 125.87, 127.04, 127.07, 129.07, 129.25, 130.19, 143.14 (CH), 132.95, 133.46, 138.74, 140.10, 140.30, 143.74, 145.59 (br), 149.68, 152.20, 159.44 (C).

Synthese von [10(I/Me)]

Eine Lösung von I/Me (18.2 mg, 189 μ mol) in Toluol (2 mL) wurde langsam zu einer gekühlten Lösung (0 °C) von **10** (100.0 mg, 190 μ mol) in Hexan (1.5 mL) zugetropft, wobei sich eine orangefarbene Suspension bildete. Nach 45 min wurde das Lösungsmittelvolumen im Vakuum auf etwa 0.5 mL eingeeengt und mit Hexan (1.5 mL) überschichtet, wobei sich ein voluminöser, farbloser Feststoff von [10(I/Me)] (59.0 mg, 94.6 μ mol, 50%) bildete. Dieser wurde abfiltriert, mit Hexan (3 \times 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 253 K): δ = -0.59 (br sin, 9H, Si(CH₃)₃), 0.33 (sin, 9H, Si(CH₃)₃), 3.15 (sin, 3H, NCH₃), 4.26 (sin, 3H, NCH₃), 6.41 (br sin, 2H, C₆H₅), 6.61 (d, ³J_{H-H} = 1.90 Hz, 1H, NCHCHN), 6.70–7.11 (br m, 19H, C₆H₅ & NCHCHN); **¹¹B-NMR** (160 MHz, CD₂Cl₂, 253 K): δ = -2.1; **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂, 253 K): δ = 4.65, 6.23, 36.00, 37.93 (CH₃), 121.66, 122.56, 124.13, 124.40, 124.63, 124.80, 126.58, 126.80, 127.52, 129.27 (br), 130.03, 130.34 (CH), 140.30, 140.64, 146.48, 147.96, 148.20 (C); **Elementaranalyse** ber. (%) für C₃₉H₄₆BBN₃Si₂: C 75.09, H 7.43, N 6.74; gef.: C 74.41, H 7.22, N 6.60.

2.3. Borol-Radikalanionen

Synthese von [CoCp*₂][42]

Benzol (3.5 mL) wurde bei RT zu einer Mischung von **42**(C₆H₆) (120 mg, 213 μ mol) und [CoCp*₂] (65.0 mg, 197 μ mol) gegeben. Die Mischung wurde 40 min kräftig gerührt (Glas-Magnetührstab), was zur Bildung einer Suspension aus einem rotbraunen Feststoff und einer roten Lösung führte. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Benzol (3 \times 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. [CoCp*₂][42] wurde als dunkelrotbrauner Feststoff (137 mg, 168 μ mol, 85%) erhalten. Einkristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine Lösung von [CoCp*₂][42] in THF bei -30 °C erhalten.

ESR (THF, 295 K, 9.43 GHz): $g_{\text{iso}} = 2.0025$; $A(^{11}\text{B}) = 3.43$ G, $A(^{10}\text{B}) = 1.08$ G; **UV/Vis** (THF): $\lambda_{\text{max}} = 560, 357$ nm; **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{57}\text{H}_{61}\text{BCo}$: C 83.91, H 7.54; gef.: C 83.96, H 7.43.

Synthese von $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{43}]$

Eine filtrierte Lösung von $[\text{CoCp}^*_2]$ (10.0 mg, 30.4 μmol) in Et_2O (0.5 mL) wurde bei RT zu einer Lösung von **43** (20.0 mg, 34.6 μmol) in Et_2O (0.5 mL) zugetropft und kräftig gerührt, wobei sich eine Suspension aus einem rotbraunen Feststoff und einer grünen Lösung bildete. Nach 5 min wurde der Feststoff abfiltriert, mit Et_2O (3×0.2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{43}]$ wurde als dunkelrotbrauner Feststoff (22.0 mg, 26.5 μmol , 87%) erhalten.

ESR (THF/Toluol, RT, 9.38 GHz): $g_{\text{iso}} = 2.0064$; $A(^{11}\text{B}) = 3.14$ G, $A(^{10}\text{B}) = 0.98$ G; **UV/Vis** (THF): $\lambda_{\text{max}} = 566, 355$ nm; **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{58}\text{H}_{63}\text{BCo}$: C 83.94, H 7.65; gef.: C 83.08, H 7.66.

In situ Erzeugung von $\text{K}[\mathbf{1}]$ durch Komproportionierung

Eine Mischung von **1** (5.0 mg, 11.3 μmol) und $[\text{K}(\text{THF})_2][\mathbf{1}]$ (7.5 mg, 11.2 μmol) wurde bei RT mit THF (0.3 mL) versetzt und 2 min kräftig gerührt. Es bildete sich eine dunkelrote Lösung von der ein Tropfen in ein ESR-Probenröhrchen überführt und mit THF verdünnt wurde.

ESR (THF, RT, 9.85 GHz): $g_{\text{iso}} = 2.0062$; $A(^{11}\text{B}) = 4.11$ G, $A(^{10}\text{B}) = 1.41$ G.

2.4. Borol-Dianionen

Synthese von $[\text{K}(\text{THF})_3]_2[\mathbf{42}]$

Kaliumgraphit (21.5 mg, 159 μmol) wurde bei RT in einer Portion zu einer Lösung von $[\mathbf{42}(\text{C}_6\text{H}_6)]$ (31.4 mg, 55.6 μmol) in THF (0.5 mL) gegeben. Die Mischung wurde 10 min kräftig gerührt (Glas-Magnetührstab), was zur Bildung einer dunkelroten Suspension führte. Die Mischung wurde filtriert und es wurde Hexan (0.5 mL) bei -30 °C über einen Zeitraum von zwei Wochen eindiffundiert, wodurch nach Entfernen der überstehenden Lösung rote, plättchenförmige Einkristalle von $[\text{K}(\text{THF})_3]_2[\mathbf{42}]$ (38.3 mg, 38.4 μmol , 69%) erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K): $\delta = 1.95$ (sin, 6H, *o*- CH_3 -Mes), 2.17 (sin, 3H, *p*- CH_3 -Mes), 6.09–6.15 (m, 2H, C_6H_5), 6.43–6.46 (m, 8H, C_6H_5), 6.55 (sin, 2H, *m*- CH -Mes),

6.56–6.60 (m, 2H, C₆H₅), 6.78–6.82 (m, 8H, C₆H₅); **¹¹B-NMR** (160 MHz, [D₈]THF, 299 K): δ = 30.2 (br); **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, [D₈]THF, 298 K): δ = 21.53, 25.45 (CH₃), 115.90, 119.86, 126.55, 127.12, 127.47, 128.51, 131.85 (CH), 118.41 (br), 123.21, 130.87, 140.17, 146.13, 151.13, 153.44 (br) (C); **UV/Vis** (THF): λ_{max} = 498, 382 nm; **Elementaranalyse** ber. (%) für C₆₁H₇₉BK₂O₆: C 73.46, H 7.98; gef.: C 72.84, H 7.76.

Synthese von [Mg(THF)₃][42]

Magnesiumspäne (30.0 mg, 1.23 mmol) wurden zu einer Lösung von [42(C₆H₆)] (70.0 mg, 124 μ mol) in THF (1.5 mL) gegeben und 18 h bei RT gerührt. Die anfangs dunkelgrüne Lösung färbte sich innerhalb von etwa 1 h dunkelviolett und am Reaktionsende schließlich hellrot. Nach Filtration wurde Pentan (1.5 mL) über einen Zeitraum von 3 d bei RT eindiffundiert, wobei sich orangefarbene Nadeln von [Mg(THF)₃][42] (76.1 mg, 104 μ mol, 85%) bildeten. Diese wurden mit THF/Pentan (1:2, 3 \times 0.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Einkristalle von [(Mg(12-Krone-4))][42] wurden bei –30 °C aus einer Lösung von [Mg(THF)₃][42] und 12-Krone-4 in THF erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, [D₈]THF, 296 K): δ = 1.75 (sin, 3H, *o*-CH₃-Mes), 2.18 (sin, 3H, *p*-CH₃-Mes), 2.51 (sin, 3H, *o*-CH₃-Mes), 6.31–6.34 (m, 2H, C₆H₅), 6.52–6.55 (m, 5H, C₆H₅ & *m*-CH-Mes), 6.71–6.73 (m, 5H, C₆H₅ & *m*-CH-Mes), 6.77–6.80 (m, 2H, C₆H₅), 6.87–6.90 (m, 4H, C₆H₅), 6.97–6.98 (m, 4H, C₆H₅); **¹¹B-NMR** (160 MHz, [D₈]THF, 296 K): δ = 28.3 (br); **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, [D₈]THF, 296 K): δ = 21.28, 23.41, 26.22 (CH₃), 118.75, 122.70, 126.25, 126.50, 126.87, 127.64, 128.93, 132.85 (CH), 114.21 (br), 123.67, 132.35, 137.08, 143.52, 144.50, 147.99, 149.57 (br) (C).

Synthese von [K(THF)]₂[8]

THF (1 mL) wurde bei RT zu einer Mischung von **8** (50.0 mg, 124 μ mol) und KC₈ (50.0 mg, 370 μ mol) gegeben, was zu einer sofortigen Dunkelrotfärbung der Mischung führte. Nach 10 min wurde filtriert und es wurde Hexan (2 mL) bei RT über einen Zeitraum von 5 h eindiffundiert. [K(THF)]₂[8] (19.1 mg, 30.6 μ mol, 25%) wurde als roter Feststoff erhalten, der mit kaltem Diethylether (0.5 mL) gewaschen wurde. Einkristalle wurden nach derselben Methode erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, [D₈]THF, 296 K): δ = 6.26–6.30 (m, 2H, C₆H₅), 6.59–6.64 (m, 2H, C₆H₅), 6.66–6.71 (m, 4H, C₆H₅), 6.76–6.81 (m, 8H, C₆H₅), 6.97–7.00 (m, 4H, C₆H₅); **¹¹B-NMR** (128 MHz, [D₈]THF, 296 K): δ = 26.6 (br); **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, [D₈]THF,

296 K): δ = 116.39, 120.61, 126.69, 126.99, 129.25, 132.32 (CH), 121.84, 146.01, 149.21 (C); **Elementaranalyse** ber. (%) für C₃₆H₃₆BCl₂O₂: C 69.17, H 5.80; gef.: C 68.15, H 5.61.

2.5. Reaktivität des isolierten Radikalanions

Synthese von [CoCp*₂][47]

Eine Lösung von Dibenzoylperoxid (22.8 mg, 94.1 μ mol) in Benzol (1 mL) wurde zu einer Suspension von [CoCp*₂][42] (120 mg, 147 μ mol) in Benzol (3.5 mL) zugetropft und 50 min bei RT gerührt. Dabei bildete sich ein beigefarbener Feststoff, der abfiltriert, mit Benzol (3 \times 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. [CoCp*₂][47] (97.0 mg, 104 μ mol, 71%) wurde als gelber Feststoff erhalten. Einkristalle wurden aus einer konzentrierten Lösung in Chloroform gewonnen.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.56 (sin, 30H, CH₃-Cp*), 2.07 (sin, 3H, *o*-CH₃-Mes), 2.17 (sin, 3H, *p*-CH₃-Mes), 2.67 (sin, 3H, *o*-CH₃-Mes), 6.53–6.54 (m, 1H, *m*-H-Mes), 6.61–6.64 (m, 3H, *m*-H-Mes & C₆H₅), 6.72–6.75 (m, 4H, C₆H₅), 6.82–6.85 (m, 2H, C₆H₅), 6.88–6.91 (m, 4H, C₆H₅), 6.97–7.00 (m, 8H, C₆H₅), 7.09–7.12 (m, 2H, C₆H₅), 7.16–7.19 (m, 1H, C₆H₅), 7.87–7.89 (m, 2H, C₆H₅); **¹¹B-NMR** (160 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 4.9 (br); **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.09, 21.07, 24.38, 25.00 (CH₃), 122.03, 123.78, 126.18, 126.57, 127.11, 127.89, 128.90, 129.30, 129.84, 129.92, 130.60 (CH), 94.00, 131.18, 137.79, 142.30, 142.90, 144.40, 146.22, 146.29, 148.12 (br), 158.90 (br), 165.73 (C); **Elementaranalyse** ber. (%) für C₆₄H₆₆BCoO₂: C 82.04, H 7.10; gef.: C 81.72, H 7.05.

Synthese von 48

Eine Lösung von TEMPO (34.0 mg, 218 μ mol) in Et₂O (1.5 mL) wurde innerhalb von 5 min zu einer gekühlten Suspension (–30 °C) von [CoCp*₂][42] (132.0 mg, 162 μ mol) in Et₂O (1.5 mL) getropft. Die Mischung wurde 4 h gerührt und dabei auf 0 °C aufgewärmt, wobei sich eine orangefarbene Suspension bildete. Nach Zugabe von Hexan (2 mL) wurde 10 min weitergerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, kalt (ca. 0 °C) mit Hexan (4 \times 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch **48** (93.0 mg, 114 μ mol, 70%) als orangefarbener Feststoff erhalten wurde.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 0.91 (sin, 6H, CH₃-Cp*^B), 1.02 (sin, 15H, CH₃-Cp*), 1.25 (sin, 6H, CH₃-Cp*^B), 2.28 (sin, 2H, CH₂-Cp*^B), 2.37 (sin, 3H, *p*-CH₃-Mes), 2.70 (sin, 3H, *o*-CH₃-Mes), 3.13 (sin, 3H, *o*-CH₃-Mes), 6.82–6.90 (m, 4H, C₆H₅), 6.94–7.04 (m, 8H, C₆H₅), 7.07–7.08 (br m, 1H, *m*-CH-Mes), 7.12–7.13 (br m, 1H, *m*-CH-Mes), 7.19–7.23 (m,

8H, C₆H₅); **¹¹B-NMR** (128 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = -3.2$; **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 7.28, 7.67, 9.81, 21.20, 23.06, 24.50, 27.39$ (CH₃), 18.81 (br, CH₂), 123.28, 124.72, 127.03, 127.48, 129.65, 129.88, 130.55, 130.74 (CH), 90.96, 91.38, 91.88, 116.53, 131.61, 143.08, 143.10, 144.55, 145.94, 147.39, 152.21 (br), 167.82 (br) (C); **UV/Vis** (Benzol): $\lambda_{\max} = 366, 295$ nm; **Elementaranalyse** ber. (%) für C₅₇H₆₀BCo: C 84.02, H 7.42; gef.: C 83.98, H 7.48.

Identifizierung von TEMPO-H

Das Filtrat aus der oben gezeigten Synthese wurde im Vakuum getrocknet. Alle weiteren flüchtigen Bestandteile im Rückstand (TEMPO-H^[337] und Spuren von TEMPO) wurden durch Vakuumtransfer bei erhöhter Temperatur aufgefangen.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 1.18$ (sin, 12H, CH₃), 1.32 (br sin, 2H, CH₂), 1.40 (br sin, 4H, CH₂), 2.22 (br sin, 1H, OH); **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 17.83, 26.38$ (br), 40.12, 59.49.

Synthese von 49

Eine Lösung von KOtBu (48.0 mg, 428 μ mol) in THF (4 mL) wurde zu einer gekühlten (-30 °C) Suspension von [CoCp*₂][PF₆] (200 mg, 422 μ mol) in THF (3 mL) getropft, wobei sich eine olivgrüne Suspension bildete. Nach 20 min bei -20 °C wurde das Lösungsmittel sowie weitere flüchtige Bestandteile (HOtBu) unter kontinuierlicher Kühlung im Vakuum entfernt. Der grüne Rückstand wurde bei -20 °C in THF (6 mL) aufgenommen und weitere 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei -20 °C wurde das Produkt mit Hexan (15 mL) bei -20 °C extrahiert und erneut im Vakuum getrocknet, wodurch **49** (63 mg, 192 μ mol, 45%) als olivgrüner Feststoff erhalten wurde.

¹H-NMR (500 MHz, [D₈]Toluol, 213 K): $\delta = 1.06$ (sin, 6H, CH₃-Fulv), 1.39 (sin, 15H, CH₃-Cp*), 1.53 (sin, 6H, CH₃-Fulv), 3.22 (sin, 2H, C=CH₂); **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, [D₈]Toluol, 213 K): $\delta = 7.60, 8.97, 9.41$ (CH₃), 57.82 (CH₂), 68.02, 85.17, 87.03, 135.49 (C); **IR** (Feststoff): 1560 cm⁻¹ (C=C-Streckschwingung); **Elementaranalyse** ber. (%) für C₂₀H₂₉Co: C 73.15, H 8.90; gef.: C 73.36, H 8.93.

Synthese von 48 ausgehend von 49 und 42

In einem J.-Young-NMR-Probenröhrchen wurde **42** (12.0 mg, 21.3 μ mol) bei RT in einer Portion zu einer Lösung von **49** (7.0 mg, 21.3 μ mol) in C₆D₆ (0.5 mL) gegeben. Nach

gründlicher Durchmischung bildete sich eine rote Lösung. Die ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktionsmischung belegen eine annähernd quantitative Bildung von **48**. Einkristalle von **48**(C_6H_{14})_{0.5} wurden innerhalb von 24 h bei RT durch Diffusion einer Lösung von **42** (1.8 mg, 3.2 μmol) in Hexan (0.5 mL) in eine Lösung von **49** (1.0 mg, 3.0 μmol) in Hexan (0.5 mL) erhalten.

Synthese von 50

Eine filtrierte Lösung von **48** (88.0 mg, 108 μmol) in Benzol (3.5 mL) wurde 15 h unter starkem Rühren mit UV-Licht bestrahlt (Laborglas), wobei ein dunkelbrauner Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, mit Benzol (3×1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch **50** (54.0 mg, 66.3 μmol , 61%) als dunkelbrauner Feststoff erhalten wurde. Einkristalle wurden erhalten, indem das Bestrahlungsexperiment in einem J.-Young-NMR-Probenröhrchen ohne Durchmischung durchgeführt wurde.

^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 296 K): δ = 1.03 (sin, 6H, $\text{CH}_3\text{-Cp}^{*\text{B}}$ oder *o*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 1.19 (sin, 6H, $\text{CH}_3\text{-Cp}^{*\text{B}}$ oder *o*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 1.43 (sin, 6H, $\text{CH}_3\text{-Cp}^{*\text{B}}$ oder *o*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 1.44 (sin, 15H, $\text{CH}_3\text{-Cp}^*$), 2.06 (sin, 3H, *p*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 2.66 (sin, 3H, CH_2), 6.19–6.23 (m, 1H, C_6H_5), 6.25 (sin, 2H, *m*- CH-Mes), 6.38–6.43 (m, 2H, C_6H_5), 6.52–6.55 (m, 2H, C_6H_5), 6.69–6.74 (m, 2H, C_6H_5), 6.78–6.82 (m, 2H, C_6H_5), 7.24–7.26 (m, 5H, C_6H_5), 7.39–7.48 (m, 4H, C_6H_5); **^{11}B -NMR** (128 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 296 K): δ = 52.4; **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{57}\text{H}_{60}\text{BCo}$: C 84.02, H 7.42; gef.: C 84.00, H 7.45.

Synthese von 51

Eine filtrierte Lösung von **50** (66.0 mg, 81.0 μmol) in THF (3.5 mL) wurde 3 h 15 min auf 60 °C erhitzt, wobei ein Farbumschlag von Dunkelbraun nach Dunkelrot eintrat. Das Lösungsmittelvolumen wurde auf etwa 2 mL eingengt und mit Hexan (3.5 mL) überschichtet. Innerhalb von 10 h bildeten sich orangefarbene Kristalle von **51** (52.0 mg, 63.8 μmol , 79%), die mit Hexan (3×0.6 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Einkristalle wurden durch Gasphasendiffusion von Pentan in eine Lösung von **51** in Benzol erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 296 K): δ = 1.26 (sin, 3H, $\text{CH}_3\text{-Cp}^{*\text{B}}$), 1.28 (sin, 3H, $\text{CH}_3\text{-Cp}^{*\text{B}}$), 1.30 (sin, 3H, $\text{CH}_3\text{-Cp}^{*\text{B}}$), 1.35 (sin, 3H, $\text{CH}_3\text{-Cp}^{*\text{B}}$), 1.46 (sin, 15H, $\text{CH}_3\text{-Cp}^*$), 1.69 (sin, 3H, *o*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 2.18 (sin, 3H, *p*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 2.55 (sin, 3H, *o*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 3.06 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 17.5$ Hz, CH_2), 3.31 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 17.5$ Hz, CH_2), 6.52–6.56 (m, 3H, C_6H_5), 6.60–6.91 (m, 17H, C_6H_5 & *m*- CH-Mes), 7.32–7.40 (br m, 2H, C_6H_5); **^{11}B -NMR** (128 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 296 K): δ = -3.5; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 296 K): δ = 7.50, 7.66, 7.79, 8.36,

8.73, 21.18, 24.71, 28.54 (CH₃), 26.05 (br) (CH₂), 122.01, 122.72, 124.00, 124.48, 126.29 (br), 126.41, 126.42, 126.67 (br), 126.91, 128.44, 129.60, 130.30 (br), 130.68, 131.53, 132.54, 134.41 (CH), 93.59, 93.65, 93.74, 94.30, 94.51, 104.33 (br), 130.99, 143.94 (br), 144.23 (br), 144.46, 144.58, 144.88 (br), 144.97 (br), 147.61 (br), 152.97 (br), 162.40 (br), 168.43 (br) (C); **Elementaranalyse** ber. (%) für C₅₇H₆₀BCo: C 84.02, H 7.42; gef.: C 83.33, H 7.58.

2.6. Cycloadditionsreaktionen mit verschiedenen Dienophilen

Synthese von **27**

Eine Lösung von Diphenylacetylen (150 mg, 842 μmol) in Toluol (5 mL) wurde bei 0 °C zu einer Suspension von **1** (367 mg, 826 μmol) in Toluol (4 mL) getropft. Die dunkelblaue Suspension wurde 2.5 h bei RT gerührt, wobei sich eine blassgelbe Lösung bildete. Das Lösungsmittelvolumen wurde auf etwa 2 mL eingeengt und es wurde mit Pentan (5 mL) überschichtet, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Pentan (3 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch **27** (441 mg, 708 μmol, 86%) als farbloser Feststoff erhalten wurde. Einkristalle wurden durch Gasphasendiffusion von Et₂O in eine gesättigte Lösung von **27** in Toluol erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 6.72–6.76 (m, 4H, C₆H₅), 6.85–6.90 (m, 4H, C₆H₅), 6.92–7.02 (m, 10H, C₆H₅), 7.04–7.10 (m, 13H, C₆H₅), 7.15–7.20 (m, 4H, C₆H₅); **¹¹B-NMR** (128 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = -4.2; **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 125.31, 126.69, 127.14, 127.35, 127.74, 130.13, 132.20, 135.85 (CH), 72.51, 136.65, 137.27 (br), 137.79 (C); **Elementaranalyse** ber. (%) für C₄₈H₃₅B: C 92.60, H 5.67; gef.: C 92.50, H 5.80.

Thermische Stabilität von **27**

In einem J.-Young-NMR-Probenröhrchen wurde eine Lösung von **27** in C₆D₆ für 9 h auf 80 °C erhitzt. Die Lösung zeigte eine schwache Lumineszenz, was für die Bildung des Borepinderivats **28** spricht. Anhand der **¹H-** und **¹¹B-NMR**-Spektren der Reaktionsmischung wurde allerdings belegt, dass fast ausschließlich **27** unverändert vorlag. Zur erfolgreichen Synthese des Borepins **28** sind folglich die literaturbekannten Bedingungen erforderlich.^[96]

Synthese von [27(*IMe*)]

Eine Lösung von *IMe* (42.0 mg, 437 μmol) in Toluol (2 mL) wurde bei 0 °C zu einer Suspension von **27** (250 mg, 402 μmol) in Toluol (5 mL) zugegeben, wobei sich eine gelbe Lösung bildete. Nach 10 min wurde das Kühlbad entfernt und 1 h bei RT gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Nach Zugabe von Pentan (3 mL) wurde die Mischung 2 d bei -30 °C gelagert. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Pentan (3 \times 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch [**27**(*IMe*)] (235 mg, 327 μmol , 81%) als farbloser Feststoff erhalten wurde. Einkristalle wurden durch Gasphasendiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von [**27**(*IMe*)] in Benzol erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ = 3.02 (sin, 6H, CH₃), 6.51–6.53 (m, 4H, C₆H₅), 6.68–6.85 (m, 16H, C₆H₅ & NCHCHN), 6.94–6.98 (m, 12H, C₆H₅), 7.03–7.07 (m, 1H, C₆H₅), 7.13–7.16 (m, 2H, C₆H₅), 7.74 (br sin, 2H, C₆H₅); **¹¹B-NMR** (160 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ = 11.5; **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ = 39.06 (CH₃), 122.82, 123.71, 124.69, 125.13, 125.46, 126.02, 126.73, 127.27, 127.31, 130.39, 131.40, 132.88, 136.61 (CH), 72.68, 140.73, 141.48, 142.99, 152.65, 155.80, 165.37 (br) (C); **Elementaranalyse** ber. (%) für C₅₃H₄₃BN₂: C 88.57, H 6.03, N 3.90; gef.: C 88.73, H 6.21, N 3.88.

Synthese von [28(*IMe*)]

Eine Lösung von [**27**(*IMe*)] (130 mg, 181 μmol) in Benzol (8 mL) wurde 8 h 45 min auf 80 °C erhitzt, wobei sich eine klare, blassgelbe Lösung bildete. Das Lösungsmittelvolumen wurde auf etwa 2 mL eingengt, wobei sich innerhalb von 12 h farblose Kristalle bildeten. Die Lösung wurde abdekantiert, die Kristalle mit Pentan (3 \times 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch [**28**(*IMe*)] (111 mg, 154 μmol , 85%) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten wurde. Einkristalle wurden durch Gasphasendiffusion von Hexan in eine Lösung von [**28**(*IMe*)] in Benzol erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ = 4.15 (sin, 6H, NCH₃), 5.41–5.43 (m, 2H, C₆H₅), 6.33–6.35 (m, 4H, C₆H₅), 6.47–6.50 (m, 4H, C₆H₅), 6.56–6.66 (m, 4H, C₆H₅), 6.68–6.75 (m, 15H, C₆H₅), 6.88–6.92 (m, 2H, C₆H₅), 7.12 (sin, 2H, NCHCHN), 7.23 (br sin, 2H, C₆H₅), 7.47 (br sin, 2H, C₆H₅); **¹¹B-NMR** (160 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ = -13.4; **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ = 39.04 (CH₃), 122.96, 123.64, 123.97, 124.97, 125.02, 125.29, 125.49, 126.56, 126.58, 127.02 (br), 130.99, 131.98, 132.02 (br), 132.27 (br), 132.56, 135.97 (CH), 137.67, 143.20, 143.94, 144.85, 146.73, 151.35 (br), 157.39 (br), 171.56 (br) (C); **Elementaranalyse** ber. (%) für C₅₃H₄₃BN₂: C 88.57, H 6.03, N 3.90; gef.: C 88.49, H 6.12, N 3.87.

Synthese von 54 und 55

Eine Lösung von 2-Butin (1.5 mL, 0.8 M) in Hexan wurde zu einer gekühlten Lösung ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) von **42**(C_6H_6) (502 mg, 886 μmol) in Toluol (6 mL) zugetropft. Die Mischung wurde langsam auf RT erwärmt und 1 h bei RT gerührt, wobei sich die Farbe von Dunkelgrün nach Gelb änderte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Pentan (1.5 mL) umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum wurde ein Gemisch aus **54** und **55** (Isomerenverhältnis: 1 : 2.4, 380 mg, 703 μmol , 79%) erhalten, das ohne Auftrennung weiterverwendet wurde.

Das relative Verhältnis der Isomere wurde durch Integration der entsprechenden Methylresonanzen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Mischung bestimmt. Die angegebene Anzahl der Protonen bezieht sich auf das jeweilige Isomer.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.33$ (sin, 3H, CH_3 -**55**), 1.99 (sin, 6H CH_3 -**54**), 2.04 (sin, 3H, CH_3 -**55** & 3H, CH_3 -**54**), 2.06 (sin, 3H CH_3 -**55**), 2.10 (sin, 3H, CH_3 -**54**), 2.22 (sin, 3H, CH_3 -**55**), 2.59 (sin, 3H, CH_3 -**56**), 2.86 (sin, 3H, CH_3 -**55**), 6.65–7.14 (m, C_6H_5);
 $^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -1.2$ (br).

Anhand wiederholter $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Messungen der Lösung wurde innerhalb von 2d bei RT eine Isomerisierung beobachtet, wobei sich ein Isomerenverhältnis zwischen **54** und **55** von etwa 1 : 9 einstellte.

Synthese von [56(*IMe*)]

Eine Lösung von *IMe* (63.0 mg, 655 μmol) in Toluol (3.5 mL) wurde bei RT zu einer Lösung von **54** und **55** (Isomerenverhältnis: 1 : 2.4, 350 mg, 648 μmol) in Toluol (2.5 mL) zugegeben, wobei sich eine gelbe Lösung bildete. Die Mischung wurde 6 h bei $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, wobei sich die Reaktionsmischung dunkelrot färbte. Nach Filtration wurde das Lösungsmittelvolumen auf etwa 2.5 mL eingeeengt und mit Hexan (5 mL) überschichtet, wobei sich innerhalb von 12 h blassgelbe Kristalle bildeten. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, die Kristalle wurden mit Hexan ($3 \times 1.5\text{ mL}$) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch eine Mischung von [**56**(*IMe*)_{aq}] und [**56**(*IMe*)_{ax}] (Isomerenverhältnis: 11 : 1, 276 mg, 434 μmol , 67%) als blassgelber, kristalliner Feststoff erhalten wurde. Einkristalle von [**56**(*IMe*)_{aq}] wurden durch Gasphasendiffusion von Hexan in eine gesättigte Lösung von [**56**(*IMe*)_{aq}] und [**56**(*IMe*)_{ax}] in Benzol erhalten.

[**56**(*IMe*)_{aq}]: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): $\delta = 1.28$ (sin, 3H, NCH_3), 1.54 (sin, 6H, CH_3 -Borepin), 2.28 (sin, 3H, *p*- CH_3 -Mes), 2.78 (sin, 3H, NCH_3), 2.95 (sin, 6H, *o*- CH_3 -Mes),

5.31 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 1.86$ Hz, 1H, NCH), 5.58 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 1.86$ Hz, 1H, NCH), 6.61–6.64 (m, 2H, C_6H_5), 6.72–6.76 (m, 2H, C_6H_5), 6.80–6.83 (m, 2H, C_6H_5), 6.86–6.88 (m, 4H, C_6H_5 & *m*-CH-Mes), 6.92–7.00 (m, 6H, C_6H_5), 7.11–7.13 (m, 2H, C_6H_5), 7.30–7.34 (m, 2H, C_6H_5), 7.59–7.61 (m, 2H, C_6H_5); $^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): $\delta = -11.6$; $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): $\delta = 19.76, 20.92, 27.56, 35.55, 39.42$ (CH_3), 120.72, 123.91, 124.06, 124.91, 126.41, 127.26, 127.28, 127.94, 129.27, 130.21, 132.22, 132.53, 136.78 (CH), 132.63, 137.40, 139.43, 142.59, 146.38, 149.28, 150.37 (br), 153.92 (br), 167.06 (br) (C);

[**56**(*Me*)_{ax}]: $^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): $\delta = -13.3$; **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{46}\text{H}_{45}\text{BN}_2$: C 86.78, H 7.12, N 4.40; gef.: C 87.06, H 7.15, N 4.40.

Synthese von 60

Methode A: **1** (6.0 mg, 13.5 μmol) wurde bei RT in einer Portion zu einer Suspension von C_{60} (10.2 mg, 14.2 μmol) in Xylol (0.6 mL) gegeben und gründlich durchmischt, wobei sich eine blauviolette Lösung bildete. Innerhalb von 3 d ohne aktive Durchmischung bildete sich eine rotbraune Lösung und dunkelbraune Einkristalle. Die überstehende Lösung wurde entfernt und der Feststoff mit Xylol (3×0.2 mL) und Pentan (3×0.2 mL) gewaschen, wodurch **60**(Xyl) (5.9 mg, 4.6 μmol , 34%) als dunkelbrauner Feststoff erhalten wurde.

Elementaranalyse ber. (%) für $\text{C}_{102}\text{H}_{35}\text{B}$: C 96.37, H 2.78; gef.: C 96.45, H 2.72.

Methode B: Eine filtrierte Lösung von C_{60} (86.0 mg, 115 μmol) in DCB (5 mL) wurde zu einer Suspension von **1** (50.0 mg, 113 μmol) in DCB (1 mL) gegeben und 44 h bei RT gerührt. Dabei bildete sich eine Suspension aus einem dunkelbraunen Feststoff und einer violetten Lösung. Der Feststoff wurde abzentrifugiert, mit DCB (3×3 mL) und CH_2Cl_2 (2×3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch **60**(DCB) (81.0 mg, 61.7 μmol , 55%) als dunkelbrauner Feststoff erhalten wurde.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 432, 313, 258$ nm; **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{100}\text{H}_{29}\text{BCl}_2$: C 91.54, H 2.23; gef.: C 92.70, H 2.29.

Synthese von 61

Eine filtrierte Lösung von C_{60} (7.5 mg, 10.4 μmol) in Xylol (1.5 mL) wurde zu **8** (7.0 mg, 17.4 μmol) gegeben und gründlich durchmischt, wobei sich eine dunkelviolette Lösung bildete. Innerhalb von 5 d ohne aktive Durchmischung bildete sich eine rotbraune Lösung und rotbraune, quaderförmige Einkristalle. Die überstehende Lösung wurde

entfernt und der Feststoff mit Xylol (3 × 0.2 mL) und CH₂Cl₂ (2 × 0.2 mL) gewaschen, wodurch **61**(Xyl) (6.7 mg, 5.5 μmol, 53%) als rotbraune Quader erhalten wurde.

Elementaranalyse ber. (%) für C₉H₃₀BCl: C 93.78, H 2.46; gef.: C 94.03, H 2.72.

Synthese von **63**

Eine gekühlte Lösung (0 °C) von Di(piperidin-1-yl)acetylen (70.0 mg, 364 μmol) in Toluol (1.5 mL) wurde zu einer Lösung von **42**(C₆H₆) (201 mg, 356 μmol) getropft, wobei sich eine rotbraune Lösung bildete. Die Mischung wurde 15 min bei RT gerührt und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde bei 0 °C mit Hexan (3 × 2.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das beigefarbene Rohprodukt wurde aus CH₂Cl₂/Hexan (1 : 10) bei 0 °C umkristallisiert, wodurch **63** (155 mg, 228 μmol, 64%) als blaugelber Feststoff erhalten wurde. Einkristalle wurden nach derselben Methode erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 0.86–0.96 (m, 2H, CH₂), 1.08–1.15 (m, 2H, CH₂), 1.24–1.52 (m, 8H, CH₂), 1.58–1.61 (m, 1H, CH₂), 1.77 (sin, 3H, *o*-CH₃-Mes), 2.00 (sin, 3H, *o*-CH₃-Mes), 2.13 (sin, 3H, *p*-CH₃-Mes), 2.98–3.02 (m, 2H, CH₂), 3.20–3.31 (br m, 4H, CH₂), 3.54–3.57 (m, 1H, CH₂), 6.38 (sin, 1H, *m*-CH-Mes), 6.51 (sin, 1H, *m*-CH-Mes), 6.90–7.11 (m, 13H, C₆H₅), 7.32–7.36 (m, 3H, C₆H₅), 7.41–7.48 (m, 4H, C₆H₅); **¹¹B-NMR** (160 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 63.8; **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 21.06, 22.97, 25.27 (CH₃), 24.06, 25.42 (br), 27.17, 27.23, 47.74, 48.25, 51.44 (br) (CH₂), 123.92, 125.13, 126.77, 126.81, 126.86, 127.33, 127.45, 127.54, 128.48, 128.53, 128.99, 132.13 (br) (CH), 70.53 (br), 89.45, 126.60 (br), 128.30 (br), 134.44, 134.85, 137.32, 137.94, 138.46, 141.47, 142.15 (br), 142.65, 144.03, 149.86, 173.67 (C); **Elementaranalyse** ber. (%) für C₄₉H₅₁BN₂: C 86.71, H 7.57, N 4.13; gef.: C 86.38, H 7.86, N 3.80.

Thermische Umlagerung von **63**

Eine Lösung von **63** (23.0 mg, 33.9 μmol) in CD₂Cl₂ (0.5 mL) wurde in einem J.-Young-NMR-Probenröhrchen 36 h auf 60 °C erhitzt, wobei sich eine orangefarbene Lösung bildete. Die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte das Vorliegen eines neuen Produkts, bei dem es sich möglicherweise um **66** handelt.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ = 0.78–1.44 (m, 13 H, CH₂), 2.13–2.22 (m, 1H, CH₂), 2.14 (sin, 3H, CH₃), 2.24 (sin, 3H, CH₃), 2.40–2.46 (m, 1H, CH₂), 2.70 (br sin, 1H, CH₂), 2.98–3.23 (br m, 3H, CH₂), 3.61–3.65 (m, 1H, CH₂) 2.58 (sin, 3H, CH₃) 6.43–6.46 (m, 2H,

C_6H_5), 6.70–6.80 (m, 3H, C_6H_5), 6.88–6.92 (m, 1H, C_6H_5), 6.98–7.11 (m, 5H, C_6H_5), 7.17–7.28 (m, 3H, C_6H_5), 7.34–7.43 (m, 8H, C_6H_5); ^{11}B -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ = 4.0; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ = 20.86, 24.25, 26.93 (CH_3), 24.02, 24.08, 24.64 (br), 25.17 (br), 25.59, 26.26, 51.24, 53.01 (br), 53.85 (br), 56.45 (CH_2), 122.48, 125.44, 126.42, 126.69, 126.70, 126.92, 127.12, 127.71, 127.74, 128.48, 128.70, 128.92, 129.09 (br), 129.43, 129.64 (CH), 64.68, 114.00, 133.49, 141.70, 142.08, 142.36, 142.63, 143.98, 145.59, 147.28, 165.41 (br), 185.73, 202.41 (br) (C).

Synthese von 67

Eine Lösung von **8** (47.0 mg, 117 μ mol) in CH_2Cl_2 (1.5 mL) wurde 42 h auf 40 °C erhitzt, wobei sich eine braune Lösung bildete. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und nach Zugabe von Hexan (1 mL) wurde weitere 3 h gerührt. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert, mit Hexan (3 \times 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch **67** (25.0 mg, 31.0 μ mol, 52%) als gelber Feststoff erhalten wurde. Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus THF/Hexan (1 : 1) erhalten.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 5.80–5.82 (m, 1H, C_6H_5), 6.04–6.05 (m, 1H, C_6H_5), 6.40–6.43 (m, 1H, C_6H_5), 6.49–6.51 (m, 1H, C_6H_5), 6.62–6.73 (m, 6H, C_6H_5), 6.84–6.87 (m, 3H, C_6H_5), 6.91–7.06 (m, 15H, C_6H_5), 7.09–7.14 (m, 5H, C_6H_5), 7.18–7.27 (m, 7H, C_6H_5); ^{11}B -NMR (160 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 59.0 (br), 74.4 (br); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 125.28, 125.73, 126.12, 126.36, 126.37, 126.52, 126.74, 126.98 (br), 127.18, 127.45, 127.59, 127.65, 128.02, 128.32, 129.64, 129.89, 130.02, 130.40, 130.94, 131.22, 131.24, 131.56, 132.41 (CH), 69.92, 83.72, 138.37, 139.58, 140.32, 140.73, 141.13, 141.19, 142.00, 142.02, 143.28, 145.55, 145.85, 153.38, 165.14 (C); **Elementaranalyse** ber. (%) für $C_{56}H_{40}B_2Cl_2$: C 83.51, H 5.01, gef.: C 83.20, H 5.20.

Synthese von 68

BBr_3 (0.5 mL) wurde zu einer gekühlten (0 °C) Suspension von **3** (507 mg, 1.00 mmol) in Hexan (5 mL) zugetropft, was zu einem sofortigen Farbumschlag von Blassgelb nach Tiefviolett führte. Die Mischung wurde 4 h bei 0 °C gerührt und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Nach Zugabe von Hexan (5 mL) wurde 15 h bei 55 °C gerührt, wobei sich ein gelber Feststoff bildete, der abfiltriert, mit Hexan (2 \times 1.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. **68** (354 mg, 396 μ mol, 79%) wurde als gelber Feststoff erhalten. Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus THF/Hexan (1 : 1) erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ = 5.78–5.79 (m, 1H, C₆H₅), 6.03–6.05 (m, 1H, C₆H₅), 6.35–6.38 (m, 1H, C₆H₅), 6.46–6.48 (m, 1H, C₆H₅), 6.63–6.71 (m, 6H, C₆H₅), 6.80–6.87 (m, 3H, C₆H₅), 6.91–7.06 (m, 16H, C₆H₅), 7.09–7.27 (m, 11H, C₆H₅); **¹¹B-NMR** (160 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ = 59.9 (br), 76.5 (br); **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ = 125.42, 125.88, 126.25, 126.41, 126.46, 126.49, 126.62, 126.63, 126.81 (br), 126.87, 127.01, 127.09 (br), 127.59, 127.68, 127.74, 127.77, 128.19, 128.42, 128.47, 129.57 (br), 129.64 (br) 129.95, 129.99, 130.21 (br), 130.64, 131.02 (br), 131.28, 131.56, 131.84, 133.19 (CH), 72.28, 87.28, 138.46, 139.78, 139.84, 140.88, 141.37, 141.43, 143.01, 143.36, 143.61, 145.96, 146.13, 147.96 (br) 154.64, 164.32 (C); **Elementaranalyse** ber. (%) für C₅₆H₄₀B₂Br₂: C 75.21, H 4.51; gef.: C 74.84, H 4.60.

2.1. Ringerweiterung von Borolen zu 1,2-Azaborinin-Derivaten

Synthese von 57

Eine Lösung von Trimethylsilylazid (20.0 mg, 174 μ mol) in Benzol (1 mL) wurde bei RT zu einer Suspension von **1** (75.0 mg, 168 μ mol) in Benzol (1 mL) zugetropft, wobei sich unter Gasentwicklung eine dunkelrote Lösung bildete. Nach etwa 10 min konnte keine weitere Gasentwicklung festgestellt werden und innerhalb von 2 h entfärbte sich die Reaktionsmischung unter Bildung einer blassgelben Suspension. Nach insgesamt 22 h wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan (3 \times 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch **57** (77.0 mg, 145 μ mol, 86%) als farbloser Feststoff erhalten wurde.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ = -0.16 (sin, 9H, Si(CH₃)₃), 6.76–6.86 (m, 13H, C₆H₅), 6.88–6.91 (m, 2H, C₆H₅), 7.11–7.19 (m, 6H, C₆H₅), 7.28–7.30 (m, 4H, C₆H₅); **¹¹B-NMR** (160 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 39.8; **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 6.00 (sin, ¹J_{C-Si} = 59 Hz, CH₃), 124.37, 125.26, 125.38, 126.64, 126.68, 126.75, 126.79, 127.11, 127.36, 127.81, 130.41, 130.86, 132.85, 132.99, 134.90 (CH), 127.85, 141.00, 141.04, 142.02, 142.81 (br), 144.28, 144.60 (br), 149.15, 154.96 (C); **²⁹Si{¹H}-NMR** (79 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ = 14.9; **EI-MS**: m/z = 531; **UV/Vis** (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 332 nm (15350 L mol⁻¹ cm⁻¹); **Elementaranalyse** ber. (%) für C₃₇H₃₄BNSi: C 83.60, H 6.45, N 2.63; gef.: C 83.52, H 6.42, N 2.64.

Synthese von 58

Eine Lösung von Trimethylsilylazid (70.0 mg, 608 μ mol) in Benzol (1 mL) wurde bei RT zu einer Lösung von **42**(C₆H₆) (300 mg, 531 μ mol) in Benzol (3 mL) zugetropft. Die anfangs dunkelgrüne Lösung wurde 3 d bei RT gerührt, wobei sich eine gelbe Lösung

bildete. Die Mischung wurde 5 h auf 60 °C erhitzt und nach Abkühlen auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus siedendem Hexan (11 mL) umkristallisiert. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. **58** (221 mg, 385 μmol , 73%) wurde als farbloser Feststoff erhalten. Einkristalle wurden aus einer konzentrierten Lösung in Hexan erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): $\delta = -0.18$ (sin, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.17 (sin, 6H, *o*- CH_3 -Mes), 2.20 (sin, 3H, *p*- CH_3 -Mes), 6.63–6.69 (m, 4H, C_6H_5 & *m*- CH_3 -Mes), 6.72–6.85 (m, 13H, C_6H_5), 7.08–7.12 (m, 3H, C_6H_5), 7.21–7.25 (m, 2H, C_6H_5); **$^{11}\text{B-NMR}$** (128 MHz, CD_2Cl_2 , 294 K): $\delta = 41.4$; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (101 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): $\delta = 5.21$ (sin, $^1J_{\text{C-Si}} = 58$ Hz), 21.27, 24.08 (CH_3), 124.07, 125.13, 125.27, 126.20, 126.56, 126.63, 126.96, 126.97, 127.69, 130.64, 130.75, 132.94, 132.98 (CH), 128.78, 136.83, 140.05, 140.68, 141.32, 141.78 (br), 142.17, 142.72 (br), 144.48, 149.03, 154.76 (C); **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (79 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): $\delta = 14.5$; **EI-MS**: $m/z = 573$; **UV/Vis** (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 322$ nm (14900 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$); **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{BNSi}$: C 83.75, H 7.03, N 2.44; gef.: C 83.76, H 6.97, N 2.56.

2.2. Aktivierung von Si–H- und Sn–H-Bindungen

Synthese von *syn*-69

Et_3SiH (17.0 mg, 146 μmol) wurde zu einer Suspension von **1** (60.0 mg, 135 μmol) in Benzol (1 mL) gegeben und die Mischung wurde 35 h bei RT gerührt. Dabei bildete sich eine farblose Lösung, die 3 d auf 60 °C erhitzt wurde. Nach Filtration wurde Hexan (1 mL) bei RT eindiffundiert, wobei *syn*-**69** (68.5 mg, 122 μmol , 90%) als farblose, blockförmige Einkristalle erhalten wurde. Diese wurden mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 0.63$ – 0.75 (m, 6H, SiCH_2CH_3), 0.89 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.75$ Hz, 9H, SiCH_2CH_3), 4.87 (sin, 1H, CH), 6.66–6.69 (m, 1H, C_6H_5), 6.76–6.80 (m, 1H, C_6H_5), 6.85–6.98 (m, 12H, C_6H_5), 7.15–7.19 (m, 1H, C_6H_5), 7.28–7.34 (m, 6H, C_6H_5), 7.39–7.42 (m, 2H, C_6H_5), 7.74–7.76 (m, 2H, C_6H_5); **$^{11}\text{B-NMR}$** (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 83.0$ (br); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 9.01$ (CH_3), 5.45 (sin, $^1J_{\text{C-Si}} = 52$ Hz, CH_2), 56.43, 125.20, 126.30, 126.56, 127.04, 127.61, 127.86, 127.97, 128.59, 129.20, 129.83, 130.31, 130.90, 131.48, 132.95, 135.68 (CH), 63.74, 139.24, 139.87 (br), 141.23, 141.98, 143.91, 144.92, 147.21 (C); **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (99 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.36$; **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{BSi}$: C 85.69, H 7.37; gef.: C 86.04, H 7.46.

Synthese von *syn-70* und *anti-70*

Eine Lösung von Ph_3SnH (47.4 mg, 135 μmol) in Benzol (0.5 mL) wurde bei RT zu einer Suspension von **1** (60.0 mg, 135 μmol) in Benzol (0.5 mL) gegeben, wobei sich sofort eine blassgelbe Lösung bildete. Nach Filtration wurde Pentan (1 mL) eindiffundiert, wobei sich ein farbloser Feststoff bildete. Nach erneuter Umkristallisation aus Benzol/Hexan (1 : 1) wurde eine Mischung von *syn-70*(C_6H_6) und *anti-70*(C_6H_6) (78.0 mg, 89.3 μmol , 66%) als farbloser, mikrokristalliner Feststoff erhalten. Einkristalle von *syn-70*(C_6H_6) wurden durch Gasphasendiffusion von Hexan in eine Lösung in Benzol erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 4.26 (sin, 1H, CH), 6.65–6.68 (m, 1H, C_6H_5), 6.71–6.75 (m, 3H, C_6H_5), 6.83–7.13 (m, 22H, C_6H_5 & $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}$), 7.15–7.18 (m, 2H, C_6H_5), 7.24–7.26 (m, 2H, C_6H_5), 7.29–7.41 (m, 6H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}$), 7.49–7.51 (m, 2H, C_6H_5) 7.95–7.97 (m, 2H, C_6H_5); **$^{11}\text{B-NMR}$** (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 76.0 (br); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (126 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 55.24, 125.30, 126.22, 126.92, 127.13, 127.70, 127.82, 127.86, 128.68 (sin, $J_{\text{C-Sn}}$ = 51.5, 49.3 Hz), 128.75, 129.08, 129.44, 129.72, 130.41, 131.47, 131.75, 133.63, 137.30, 138.03 (sin, $J_{\text{C-Sn}}$ = 37.9, 36.4 Hz) (CH), 78.86, 137.62 (br), 138.89, 139.78, 140.07 (sin, $^1J_{\text{C-Sn}}$ = 474, 454 Hz), 142.42, 143.56, 144.87, 146.27 (C); **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (187 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = -146.1 (2 sin, $^1J_{\text{Sn-C}}$ = 475 Hz); **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{58}\text{H}_{47}\text{BSn}$: C 79.75, H 5.42; gef.: C 79.46, H 5.43.

2.3. 2,3,4,5-Tetracarba-nido-hexaboran(6)-Derivate und deren Reaktivität

Synthese von **71**

Methode A: Eine Mischung von **67** (144 mg, 179 μmol) und **2**(Et_2O)_{0.5} (66.0 mg, 178 μmol) wurde in Benzol (5 mL) gelöst und 68 h auf 50 °C erhitzt. Dabei bildete sich eine Suspension aus einer braunen Lösung und einem farblosen Feststoff. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan (2 \times 5 mL) gewaschen und mit Toluol (2 \times 5 mL) extrahiert. Nach Umkristallisation aus Toluol wurde **71** (96.9 mg, 132 μmol , 74%) als blassgelber Feststoff erhalten. Einkristalle wurden aus einer konzentrierten Lösung in Toluol erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ = 5.97–5.98 (m, 1H, C_6H_5), 6.30–6.33 (m, 1H, C_6H_5), 6.63–6.65 (m, 1H, C_6H_5), 6.70–6.89 (m, 13H, C_6H_5), 6.95–7.06 (m, 13H, C_6H_5), 7.14–7.17 (m, 1H, C_6H_5), 7.28–7.35 (m, 7H, C_6H_5), 7.38–7.42 (m, 1H, C_6H_5), 7.56–7.59 (m, 2H, C_6H_5); **$^{11}\text{B-NMR}$** (160 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ = -40.3, 13.4 (br); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (126 MHz, CD_2Cl_2 ,

297 K): δ = 125.37, 125.79, 125.96, 126.26, 126.71, 126.73, 126.76, 127.14 (br), 127.37 (br), 127.56, 127.79, 127.83, 127.87, 127.92, 127.95, 128.05, 128.07, 128.84, 129.53, 130.32, 130.43, 130.92, 131.00, 131.15, 131.22, 131.44 (br), 131.85 (br), 134.36 (CH), 99.60 (br), 106.03, 107.41 (br), 121.66, 131.04, 131.80, 135.47, 136.38 (br), 138.37, 139.50, 141.96, 141.99, 142.41, 143.12, 154.51 (C); **EI-MS**: m/z = 734; **UV/Vis** (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 354 nm ($8000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{B}_2$: C 91.57, H 5.49; gef.: C 91.29, H 5.56.

Methode B: Eine Mischung von **67** (15.3 mg, 19.0 μmol) und $\text{Mg}(\text{THF})_3[\text{C}_{14}\text{H}_{10}]$ (8.2 mg, 19.6 μmol) wurde in einem J.-Young-NMR-Probenröhrchen bei RT mit C_6D_6 versetzt und kräftig geschüttelt, wobei sich eine orangefarbene Suspension bildete. Das nach 30 min aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung belegte die Bildung von **71**.

Synthese von **72**

Methode A: Eine klare Lösung von **71** (50.0 mg, 68.1 μmol) in Toluol (2 mL) wurde in einem 10 mL-Mikrowellengefäß unter starkem Rühren 2 h auf 200 °C (300 W) erhitzt. Dabei bildete sich ein mikrokristalliner, farbloser Feststoff von **72** (43.0 mg, 58.5 μmol , 86%), der abfiltriert, mit Toluol ($3 \times 0.2 \text{ mL}$) und CH_2Cl_2 ($3 \times 0.2 \text{ mL}$) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Einkristalle wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels aus einer Lösung in CH_2Cl_2 erhalten.

Methode B: Eine Suspension von **73** (50.0 mg, 68.1 μmol) in Toluol (2.5 mL) wurde in einem 10 mL-Mikrowellengefäß unter starkem Rühren 4 h 15 min auf 200 °C (300 W) erhitzt. Dabei bildete sich ein mikrokristalliner, farbloser Feststoff (37.0 mg, 50.4 μmol , 74%), der abfiltriert, mit Toluol ($3 \times 0.2 \text{ mL}$) und CH_2Cl_2 ($3 \times 0.2 \text{ mL}$) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ = 6.21–6.23 (m, 1H, C_6H_5), 6.31–6.34 (m, 1H, C_6H_5), 6.47–6.49 (m, 1H, C_6H_5), 6.54–6.76 (m, 16H, C_6H_5), 6.79–6.90 (m, 11H, C_6H_5), 6.97–7.04 (m, 4H, C_6H_5), 7.11–7.14 (m, 1H, C_6H_5), 7.24–7.25 (m, 2H, C_6H_5), 7.32–7.39 (m, 3H, C_6H_5); ^{11}B -NMR (160 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ = -47.1, 11.6 (br); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ = 124.34, 125.06, 125.18, 125.48, 125.58, 126.46, 126.48, 126.56, 126.64, 126.70, 126.89, 126.93, 127.30, 127.38, 127.59, 127.70, 127.97, 128.29, 128.55, 128.89, 129.66, 130.09, 130.71, 131.13, 131.40, 131.86, 132.04, 132.28, 132.38, 132.52, 135.56 (CH), 100.00 (br), 108.12, 119.38, 130.92, 135.43, 135.53, 139.82, 142.60, 142.97, 143.60, 143.73, 148.82 (C); **UV/Vis** (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 310 nm ($30000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{B}_2$: C 91.57, H 5.49; gef.: C 91.56, H 5.52.

Synthese von 73

Methode A: In einem Quartz-Schlenkrohr wurde **71** (110 mg, 150 μmol) in Toluol (10 mL) gelöst und 55 h bei RT mit UV-Licht bestrahlt, wobei sich ein gelber Feststoff bildete. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand wurde aus THF/Hexan (1 : 2) umkristallisiert und mit Hexan (3 \times 1 mL) gewaschen, wodurch **73** (98.0 mg, 133 μmol , 89%) als hellgelber Feststoff erhalten wurde. Einkristalle wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels aus einer Lösung in THF erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ = 6.17–6.18 (m, 1H, C_6H_5), 6.34–6.38 (m, 2H, C_6H_5), 6.55–6.57 (m, 3H, C_6H_5), 6.70–6.87 (m, 8H, C_6H_5), 6.90–6.93 (m, 2H, C_6H_5), 6.98–7.03 (m, 9H, C_6H_5), 7.08–7.11 (m, 2H, C_6H_5), 7.17–7.21 (m, 3H, C_6H_5), 7.28–7.37 (m, 10H, C_6H_5); **$^{11}\text{B-NMR}$** (160 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ = -43.7, 19.1 (br); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (126 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ = 125.79, 126.23, 126.29, 126.33, 126.68 (br), 127.18, 127.20, 127.37 (br), 127.43 (br), 127.55 (br), 127.60, 127.68, 127.86, 127.99, 128.04, 128.10, 128.17, 128.75, 129.51, 129.75, 130.10, 130.17, 130.20, 130.49, 131.04 (br), 131.35 (br), 131.68, 135.39 (CH), 92.77 (br), 106.84, 108.37, 132.17, 132.62, 135.85, 136.38, 140.71, 141.27, 141.42, 142.69, 143.40, 151.72 (C); **UV/Vis** (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 362 nm (9000 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$); **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{B}_2$: C 91.57, H 5.49; gef.: C 91.38, H 5.66.

Methode B: Eine Suspension von **72** (6.0 mg, 8.2 μmol) in C_6D_6 (0.5 mL) wurde bei RT in einem J.-Young-NMR-Probenröhrchen 8.5 h mit UV-Licht bestrahlt. Aus der anfangs farblosen Suspension bildete sich dabei eine gelbe Lösung, die bei Anregung mit einer UV-Lampe ($\lambda_{\text{anr}} = 366$ nm) fluoreszierte. Die **^1H** - und **$^{11}\text{B-NMR}$** -Spektren der Reaktionsmischung belegten die Bildung von **73**.

Synthese von 74

Eine Mischung von **71** (20.0 mg, 27.2 μmol) und KOtBu (3.2 mg, 28.5 μmol) wurde bei RT mit Benzol (0.7 mL) versetzt und 5 min gerührt, wobei sich eine leuchtend gelbe Lösung bildete. Nach Filtration wurde die Mischung 9 h auf 80 $^\circ\text{C}$ erhitzt, wobei sich ein gelber kristalliner Feststoff bildete. Die überstehende Lösung wurde entfernt und der Feststoff wurde mit Benzol (2 \times 0.2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch **74**(C_6H_6) (18.1 mg, 19.6 μmol , 72%) als hellgelber Feststoff erhalten wurde. Einkristalle wurden durch Kristallisation aus heißem Benzol erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{D}_8[\text{THF}]$, 298 K): δ = 1.01 (sin, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.89–5.92 (m, 2H, C_6H_5), 6.01–6.04 (m, 1H, C_6H_5), 6.24–6.27 (m, 1H, C_6H_5), 6.31–6.35 (m, 2H, C_6H_5), 6.38–6.65 (m, 22H, C_6H_5), 6.70–6.73 (m, 3H, C_6H_5), 6.87–6.92 (m, 6H, C_6H_5), 6.99–7.02 (m, 1H, C_6H_5), 7.46–7.47 (m, 2H, C_6H_5); **$^{11}\text{B-NMR}$** (160 MHz, $\text{D}_8[\text{THF}]$, 296 K): δ = 36.5 (br), 42.6 (br);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, $\text{D}_8[\text{THF}]$, 298 K): $\delta = 31.71$ (CH_3), 121.58, 121.76, 122.32, 122.45, 122.78, 122.81, 123.60, 124.84, 124.88, 125.57, 125.62, 125.66, 125.76, 125.77, 125.82, 126.08, 126.61, 126.64, 126.85, 130.49, 131.44, 131.55, 131.58, 132.85, 133.25, 133.64, 133.86, 134.48, 134.56, 135.62 (CH), 62.49 (br), 75.77, 128.40, 138.23, 138.62 (br), 143.32, 143.56, 144.96, 145.46, 145.53 (br), 147.70 (br), 147.99, 148.65, 149.34, 150.50, 150.60, 151.65 (C); **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{66}\text{H}_{55}\text{B}_2\text{KO}$: C 85.71, H 5.99; gef.: C 85.71, H 6.19.

2.4. Weitere Reaktionen

Alternative Synthese von **8**

Eine Lösung von BCl_3 in Hexan (2.1 M, 5 mL, 10.5 mmol) wurde innerhalb von 10 min zu einer gekühlten Lösung ($-50\text{ }^\circ\text{C}$) von **3** (1.01 g, 2.00 mmol) in CH_2Cl_2 (7 mL) zugetropft, wobei sich eine dunkelviolette Lösung bildete. Die Mischung wurde 4 h bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Dieser wurde in der Kälte ($< -50\text{ }^\circ\text{C}$) abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Beim Aufwärmen auf RT verfärbte sich der farblose Feststoff dunkelviolett. Me_2SnCl_2 wurde durch Sublimation (RT, 1×10^{-3} mbar, 7 h) entfernt, wodurch **8** (568 mg, 1.41 mmol, 71%) als dunkelvioletter Feststoff erhalten wurde. Die erhaltenen ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren entsprachen denen aus der Literatur.^[54]

Umsetzung von **3** mit BI_3

a) *tiefe Temperatur*: Eine Lösung von BI_3 (299 mg, 764 μmol) in Hexan (3 mL) wurde innerhalb von 5 min zu einer gekühlten Suspension ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) von **3** (367 mg, 726 μmol) in Hexan (2 mL) zugetropft. Dabei änderte sich die Farbe der Reaktionsmischung nicht. Innerhalb von 3 h wurde die Mischung unter starkem Rühren auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht, wobei sich eine dunkelviolette Suspension bildete. Nach 2 h 45 min bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ wurde der gebildete Feststoff kalt abfiltriert, mit Hexan (2×1.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Im ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl_3 , 296 K) des Rohprodukts wurde neben unbekanntem Verunreinigungen hauptsächlich nicht umgesetztes Stannol ($\delta = 0.63$ ppm, sin, $^2J_{\text{H-Sn}} = 56.4$ Hz, CH_3),^[338] sowie geringe Mengen an Me_2SnI_2 ($\delta = 1.64$ ppm, sin, $^2J_{\text{H-Sn}} = 62.8$ Hz, CH_3)^[339] identifiziert. Das ^{11}B -NMR-Spektrum (64.2 MHz, CDCl_3 , 296 K) zeigte zwei Resonanzen geringer Intensität bei $\delta = -19.0$ (br) sowie -50.3 , die keinem Produkt eindeutig zugeordnet werden konnten.

b) Raumtemperatur: In einem J.-Young-NMR-Probenröhrchen wurde eine Mischung von **3** (21.0 mg, 41.6 μmol) und BI_3 (21.0 mg, 53.6 μmol) bei RT mit CDCl_3 (0.5 mL) versetzt und kräftig geschüttelt. Es bildete sich eine dunkelviolet bis schwarze Lösung.

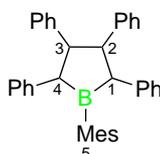
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz, CDCl_3 , 296 K) der Mischung wurde neben unbekannt Verunreinigungen hauptsächlich Me_2SnI_2 ($\delta = 1.64$ ppm, sin, $^2J_{\text{H-Sn}} = 62.8$ Hz, CH_3)^[339] identifiziert. Das $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum (64.2 MHz, CDCl_3 , 296 K) zeigte drei Resonanzen bei $\delta = 49.2$, 7.8 (br) und -50.3 . Die Resonanzen bei $\delta = 7.8$ und -50.3 deuten auf die Bildung von 1,6-Diod-2,3,4,5-tetraphenyl-2,3,4,5-tetracarba-*nido*-hexaboran(6) (**37**) hin.^[114]

VI. Quantenchemische Rechnungen

Die Geometrieoptimierung der Verbindungen in der Gasphase wurde mit den im Folgenden beschriebenen Methoden durchgeführt. Durch harmonische Frequenzanalysen wurde jeweils sichergestellt, dass die berechneten Geometrien Minima auf der Potentialhyperfläche darstellen.

DFT-Rechnungen zu **42**

Tabelle 12. Gegenüberstellung ausgewählter experimentell durch Röntgenbeugung bestimmter Bindungslängen [pm] und -winkel von **42**, [CoCp*₂][**42**] und K₂[**42**] sowie entsprechende berechnete Werte für die Systeme **42**, [**42**]^{•-} und [**42**]²⁻.



Abstand	42	42 ^[a]	[CoCp* ₂][42]	[42] ^{•-} [^{a]}	K ₂ [42]	[42] ²⁻ [^{a]}
B1–C1	158.6(2)	158.6	155.3(4)	155.5	153.1(4)	153.4
B1–C4	157.5(2)	158.6	155.3(4)	155.5	152.7(4)	153.4
B1–C5	156.0(2)	155.9	158.5(4)	158.3	160.9(4)	159.5
C1–C2	135.6(2)	136.1	139.3(3)	139.9	146.8(4)	144.6
C2–C3	153.7(2)	152.6	148.0(3)	146.7	142.7(4)	142.6
C3–C4	135.1(2)	136.1	139.7(3)	139.9	144.3(4)	144.6
Winkel						
C1–B1–C4	105.2(1)	105.2	104.4(2)	104.9	104.7(2)	105.5
C1–B1–C5	127.7(1)	127.5	127.9(2)	127.5	129.3(2)	127.2
C4–B1–C5	126.8(1)	127.4	127.4(2)	127.6	126.0(2)	127.3
B1–C1–C2	106.0(1)	106.0	107.4(2)	106.7	107.5(2)	106.7
C1–C2–C3	110.7(1)	111.4	110.4(2)	110.9	109.2(2)	110.5
C2–C3–C4	111.3(1)	111.4	110.5(2)	110.9	110.7(2)	110.6
C3–C4–B1	105.9(1)	106.0	107.2(2)	106.7	107.9(2)	106.7

^[a] Auf PBE0/6-311+G(d,p)-Niveau berechnet.

Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen (DFT) zur Analyse der Verbindungen **42**, [**42**]^{•-} und [**42**]²⁻ wurden von J. OSCAR C. JIMENEZ-HALLA mit dem Programm *Gaussian 03* durchgeführt.^[340] Die Geometrieoptimierung der Verbindungen wurde unter Verwendung des PBE0-Hybridfunktionals (auch bekannt als PBE1PBE) und der 6-311+G(d,p)-Basissätze durchgeführt.^[341-342] Die Ladungen wurden mit Hilfe des NBO Programmpakets 5.0 berechnet.^[343] *Nucleus Independent Chemical Shifts* (NICS(0)-

Werte) wurden auf dem PBE0/6-31+G(d,p)-Level mit der *Gauge-Including Atomic Orbital* Methode (GIAO) aus dem Programmpaket *Gaussian 03* berechnet.^[344-345]

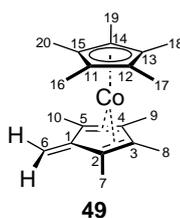
DFT-Rechnungen zu 49

DFT-Rechnungen zur Analyse der Verbindung **49** wurden von JÜRGEN BAUER mit dem Programm *Turbomole 6.2* durchgeführt.^[346] Die Geometrieoptimierung der Verbindung wurde unter Verwendung des B3LYP-Hybridfunktionals und der 6-31G(d,p)-Basissätze für H und C sowie dem Stuttgart Relativistic Small Core ECP Basissatz für Co durchgeführt.^[347-349] ^[350] Frequenzanalysen wurden mit dem Programm *Gaussian 03* durchgeführt.^[340] Die Darstellung des Kohn-Sham-Orbitals wurde unter Verwendung des *NBO* Programmpakets 5.0^[343] sowie *Molekel 4.3* erhalten.^[351]

Tabelle 13. Berechnete und experimentell bestimmte IR-spektroskopische Daten [cm^{-1}] von **49**. Die berechneten Werte wurden mit dem Faktor 0.95 angepasst.

Schwingung	Berechnet	Experiment
CH ₃ -Deformationsschwingung	1352	1371
CH ₃ -Deformationsschwingung	1444	1445
C=CH ₂ -Streckschwingung	1568	1560
CH ₃ -Streckschwingung	2879	2850
CH ₃ -Streckschwingung	2936	2897
CH ₃ -Streckschwingung	2969	2964

Alle Werte wurden auf B3LYp/6-31G(d,p)-Niveau berechnet.

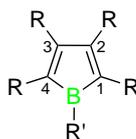
Tabelle 14. Ausgewählte Bindungslängen [pm] der optimierten Struktur von **49**.

Bindung	Länge	Bindung	Länge
C1–C2/C1–C5	147.3	Co–C3/Co–C4	201.0
C2–C3/C4–C5	143.5	C11–C12/C14–C15	144.6
C3–C4	144.2	C12–C13/C13–C14	143.2
C6–C1	135.8	C15–C11	142.3
C2–C7/C5–C10	150.1	C11–C16/C15–C20	150.1
C3–C8/C4–C9	150.1	C12–C17/C14–C19	150.3
Co–C1	238.6	C13–C18	150.2
Co–C2/Co–C5	208.0		

Alle Werte wurden auf B3LYp/6-31G(d,p)-Niveau berechnet.

DFT-Rechnungen zu pericyclischen Reaktionen

DFT-Rechnungen zur Grenzorbitalanalyse der Verbindungen 1*H*-Borol, **1**, **8**, **42**, Acetylen, Diphenylacetylen, 2-Butin und Trimethylsilylazid wurden von J. OSCAR C. JIMENEZ-HALLA mit dem Programm *Gaussian 03* durchgeführt.^[340] Die Geometrieoptimierung der Verbindungen wurde unter Verwendung des PBE0-Hybridfunktionals und der 6-311+G(d,p)-Basissätze durchgeführt.^[341-342]

Tabelle 15. Berechnete Energien E und Orbitalkoeffizienten K der einzelnen Atome im C_4B -Ring von HOMO und LUMO verschiedener Borole.

Parameter	Borol				
	R	H	Ph	Ph	Ph
R	H	Ph	Ph	Ph	
R'	H	Ph	Mes	Cl	
E_{LUMO}	-2.92	-2.80	-2.80	-2.94	
K_1	0.17	0.16	0.17	0.17	
K_2	-0.25	-0.23	-0.24	-0.24	
K_3	-0.25	-0.23	-0.24	-0.24	
K_4	0.169	0.16	0.17	0.17	
K_B	0.34	0.30	0.31	0.31	
E_{HOMO}	-6.62	-5.70	-5.62	-5.85	
K_1	0.33	0.26	0.25	0.25	
K_2	0.25	0.21	0.21	0.20	
K_3	-0.25	-0.21	-0.21	-0.20	
K_4	-0.33	-0.26	-0.25	-0.25	
K_B	0	0	0	0	

Alle Werte wurden auf PBE0/6-311+G(d,p)-Niveau berechnet.

Tabelle 16. Berechnete Energien E und Orbitalkoeffizienten K der einzelnen Atome von HOMO und LUMO verschiedener Alkine und von Trimethylsilylazid.

Parameter	H-C \equiv C \equiv H	Ph-C \equiv C \equiv Ph	Me-C \equiv C \equiv Me	Me $_3$ Si(N 1 N 2 N 3)
E_{LUMO}	0.62	-1.48	0.58	-0.22
K_1	0.34	0.20	0.30	0.18
K_2	-0.34	-0.20	-0.30	-0.43
K_3	-	-	-	0.33
E_{HOMO}	-8.35	-6.21	-7.06	-7.47
K_1	0.41	0.26	0.39	0.45
K_2	0.41	0.26	0.39	-0.02
K_3	-	-	-	-0.38

Alle Werte wurden auf PBE0/6-311+G(d,p)-Niveau berechnet.

DFT-Rechnungen zu 8

DFT-Rechnungen zur Analyse der Verbindung **8** und der Modellverbindung **8'** wurden von CHING-WEN CHIU mit dem Programm *Gaussian 03* durchgeführt.^[340] Die Geometrieoptimierung der Verbindungen wurde unter Verwendung des B3LYP-Hybridfunktional^[348-349, 352] und der 6-31g**-Basissätze durchgeführt.^[353-354]

DFT-Rechnungen zur Si–H- und Sn–H-Bindungsaktivierung

DFT-Rechnungen zur Analyse der Verbindungen *syn-69* und *anti-69* sowie *syn-70* und *anti-70* wurden von ALEXANDER DAMME mit dem Programm *Gaussian 09* durchgeführt.^[355] Soweit vorhanden wurden zur Geometrieoptimierung der Verbindungen in der Gasphase die durch Kristallographie erhaltenen Koordinaten als Ausgangspunkt verwendet. Die Berechnungen wurden unter Verwendung des PBE-Hybridfunktional und der 6-31G(d,p)-Basissätze für H, B, C und Si sowie dem Stuttgart Relativistic Small Core ECP Basissatz für Sn durchgeführt.^[350, 356-357]

DFT-Rechnungen zu 2,3,4,5-Tetracarba-*nido*-hexaboranen(6)

DFT-Rechnungen zur Analyse der Modellverbindungen **71_H**, **71_{H'}** und **71_{H''}** wurden von KRZYSZTOF RADACKI mit dem Programm *Turbomole 5.10* durchgeführt.^[346] Die Geometrieoptimierung der Verbindungen wurde unter Verwendung des B3LYP-Hybridfunktional^[348-349, 352] und der def2-TZVPP-Basissätze durchgeführt.

VII. Kristallstrukturanalyse

Die gezeigten Einkristall-Röntgenstrukturanalysen dieser Arbeit wurden von KRZYSZTOF RADACKI, CHRISTIAN HÖRL, ALEXANDER DAMME, THOMAS KUPFER, KATRIN GRUß, KATHARINA KRAFT, THOMAS KRAMER und FLORIAN HUPP gemessen. Alle Datensätze wurden vollständig von den genannten Personen ausgearbeitet.

1. Allgemeines

Alle Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden an einem *Bruker X8 APEX II* oder einem *Bruker D8-QUEST* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) durchgeführt. Die Festkörperstrukturen der Moleküle wurden unter Verwendung direkter Methoden gelöst, mit dem *ShelX*-Software-Paket^[358] verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt. Alle Atome außer Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden idealisierten geometrischen Positionen zugewiesen und in die Berechnung der Strukturformfaktoren einbezogen. Die kristallografischen Daten veröffentlichter Verbindungen wurden beim *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt.

2. Kristallographische Daten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung

Tabelle 17. Kristallographische Daten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung der Verbindungen **8**, [Li(THF)₄][**41**] und **42**.

Verbindung	8	[Li(THF) ₄][41]	42
CCDC-Nummer	779266	900029	856649
Empirische Formel	C ₃₀ H ₂₄ BCl ₅	C ₇₆ H ₈₀ BLiO ₅	C ₃₇ H ₃₁ B
M [g mol ⁻¹]	572.55	1091.15	486.43
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	13.268(5)	12.8039(8)	10.1912(7)
<i>b</i> [Å]	25.573(8)	14.2107(9)	12.1100(8)
<i>c</i> [Å]	8.225(3)	17.4436(11)	12.1473(9)
α [°]	90.00	92.171(3)	90.701(4)
β [°]	103.277(16)	90.824(3)	112.989(4)
γ [°]	90.00	102.053(3)	93.533(4)
Volumen [Å ³]	2716.4(16)	3100.9(3)	1376.40(17)
<i>Z</i>	4	2	2
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.400	1.169	1.174
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.553	0.071	0.066
<i>F</i> (000)	1176	1168	516
Beugungsbereich	1.58 bis 28.40°	1.17 bis 27.65°	1.69 bis 26.73°
Gemessene Reflexe	59017	149129	65930
Unabhängige Reflexe	6517	14254	5785
Min./Max. Transmission	0.6862/0.7457	0.6676/0.7456	0.5522/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen	6517 / 325 / 0	14254 / 895 / 1713	5785 / 346 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.093	1.032	1.075
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0283	R ₁ = 0.0536	R ₁ = 0.0481
	wR ² = 0.0801	wR ² = 0.1294	wR ² = 0.1287
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0344	R ₁ = 0.0774	R ₁ = 0.0668
	wR ² = 0.0889	wR ² = 0.1435	wR ² = 0.1413
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.625 / -0.566	0.740 / -0.684	0.349 / -0.202

Tabelle 18. Kristallographische Daten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung der Verbindungen **44**, **45** und **[12][41]**.

Verbindung	44	45	[12][41]
CCDC-Nummer	-	900030	900031
Empirische Formel	C ₄₃ H ₄₃ B	C ₆₄ H ₈₆ BBrP ₂ Pt	C ₁₂₂ H ₁₃₀ B ₂ Cl ₄ P ₂ Pt
M [g mol ⁻¹]	570.58	1203.08	2016.71
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	28.656(3)	22.942(3)	14.0647(8)
<i>b</i> [Å]	12.9592(11)	15.907(3)	29.0442(16)
<i>c</i> [Å]	19.4388(17)	36.271(6)	24.8349(14)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	111.610(4)	90.922(4)	97.855(2)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	6711.4(10)	13235(4)	10049.8(10)
<i>Z</i>	8	8	4
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.129	1.208	1.333
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.063	2.806	1.585
<i>F</i> (000)	2448	4944	4192
Beugungsbereich	1.53 bis 26.05°	1.12 bis 26.68°	1.08 bis 26.80°
Gemessene Reflexe	45724	13923	204617
Unabhängige Reflexe	6608	13923	21440
Min./Max. Transmission	0.5981/0.7453	0.6427/0.7454	0.6349/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen	6608 / 397 / 0	13923 / 622 / 6	21440 / 1168 / 241
GOF von <i>F</i> ²	1.036	1.071	0.992
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0464	R ₁ = 0.0274	R ₁ = 0.0340
	wR ² = 0.1005	wR ² = 0.0604	wR ² = 0.0668
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0777	R ₁ = 0.0363	R ₁ = 0.0576
	wR ² = 0.1132	wR ² = 0.0624	wR ² = 0.0748
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.191 / -0.183	0.858 / -0.536	1.435 / -0.739

Tabelle 19. Kristallographische Daten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung der Verbindungen [8(THF)], [36(THF)] und [36(3,5-Lut)].

Verbindung	[8(THF)]	[36(THF)]	[36(3,5-Lut)]
CCDC-Nummer	908228	821488	821483
Empirische Formel	C ₃₂ H ₂₈ BClO	C ₃₂ H ₂₈ BBrO	C ₃₅ H ₂₉ BBrN
M [g mol ⁻¹]	474.80	519.26	554.31
Temperatur [K]	173(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	10.9923(14)	11.0269(6)	12.8639(8)
<i>b</i> [Å]	11.8853(15)	11.8107(7)	13.4959(8)
<i>c</i> [Å]	19.727(3)	19.8670(12)	16.5265(11)
α [°]	90.00	90.00	87.321(3)
β [°]	90.00	90.00	87.874(3)
γ [°]	90.00	90.00	73.942(2)
Volumen [Å ³]	2577.3(6)	2587.4(3)	2753.3(3)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.224	1.333	1.337
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.171	1.612	1.518
<i>F</i> (000)	1000	1072	1144
Beugungsbereich	1.71 bis 28.46°	1.72 bis 26.04°	1.23 bis 26.13°
Gemessene Reflexe	48581	37590	112432
Unabhängige Reflexe	6486	4953	10852
Min./Max. Transmission	0.6130256/0.976	0.5623/0.7453	0.6531/0.7453
Daten/Parameter/Einschränkungen	6486 / 316 / 37	4953 / 316 / 1	10852 / 689 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.377	1.042	1.087
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0683	R ₁ = 0.0200	R ₁ = 0.0424
	wR ² = 0.1470	wR ² = 0.0504	wR ² = 0.1181
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0717	R ₁ = 0.0228	R ₁ = 0.0486
	wR ² = 0.1485	wR ² = 0.0516	wR ² = 0.1233
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.377 / -0.310	0.312 / -0.319	1.872 / -0.612
Flack Parameter	0.06(8)	-0.004(5)	-

Tabelle 20. Kristallographische Daten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung der Verbindungen [36(PCy₃)], [36(S/Mes)] und [36(cAAC)].

Verbindung	[36(PCy ₃)]	[36(S/Mes)]	[36(cAAC)]
CCDC-Nummer	821484	821486	821487
Empirische Formel	C ₄₆ H ₅₃ BBrP	C ₅₈ H ₅₅ BBrN ₂	C ₄₈ H ₅₁ BBrN
M [g mol ⁻¹]	727.57	870.76	732.62
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	13.2402(6)	13.2098(9)	9.7382(6)
<i>b</i> [Å]	17.2100(8)	18.1313(12)	18.6699(12)
<i>c</i> [Å]	16.7972(7)	19.0911(12)	22.4031(13)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	96.145(2)	91.850(3)	108.938(3)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	3805.5(3)	4570.1(5)	3852.7(4)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.270	1.266	1.263
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.154	0.941	1.102
<i>F</i> (000)	1536	1828	1544
Beugungsbereich	1.70 bis 28.34°	1.54 bis 26.04°	1.45 bis 26.09°
Gemessene Reflexe	287338	150021	214943
Unabhängige Reflexe	9422	9016	7595
Min./Max. Transmission	0.8105/0.8369	0.6493/0.7453	0.6828/0.7453
Daten/Parameter/Einschränkungen	9422 / 449 / 0	9016 / 556 / 0	7595 / 460 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.034	1.072	1.227
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0378	R ₁ = 0.0325	R ₁ = 0.0248
	wR ² = 0.0942	wR ² = 0.0877	wR ² = 0.0745
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0429	R ₁ = 0.0425	R ₁ = 0.0315
	wR ² = 0.0993	wR ² = 0.0937	wR ² = 0.0918
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.147 / -1.215	0.419 / -0.478	0.500 / -0.519

Tabelle 21. Kristallographische Daten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung der Verbindungen [42(4-Pic)], [CoCp*₂][42] und [K(THF)₃]₂[42].

Verbindung	[42(4-Pic)]	[CoCp* ₂][42]	[K(THF) ₃] ₂ [42]
CCDC-Nummer	908227	856650	856651
Empirische Formel	C ₄₃ H ₃₈ BN	C ₆₁ H ₆₉ BCoO	C ₆₁ H ₇₉ BK ₂ O ₆
M [g mol ⁻¹]	579.55	887.90	997.25
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	178(2)
Kristallsystem	Hexagonal	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>R</i> -3	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	41.2393(15)	10.295(3)	20.0989(11)
<i>b</i> [Å]	41.2393(15)	38.314(9)	19.1718(11)
<i>c</i> [Å]	11.6474(5)	14.640(4)	14.7376(8)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	90.00	121.735(10)	93.597(2)
γ [°]	120.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	17154.7(11)	4911(2)	5667.7(5)
<i>Z</i>	18	4	4
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.010	1.201	1.169
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.057	0.390	0.215
<i>F</i> (000)	5544	1900	2144
Beugungsbereich	0.99 bis 26.42°	1.06 bis 27.68°	1.02 bis 26.30°
Gemessene Reflexe	7828	70786	110045
Unabhängige Reflexe	7828	11321	11488
Min./Max. Transmission	0.6568/0.7454	0.6124/0.7456	0.6068/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen	7828 / 410 / 0	11321 / 577 / 26	11488 / 904 / 1269
GOF von <i>F</i> ²	1.062	1.053	0.992
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0432	R ₁ = 0.0552	R ₁ = 0.0779
	wR ² = 0.1026	wR ² = 0.1160	wR ² = 0.2356
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0708	R ₁ = 0.0864	R ₁ = 0.0894
	wR ² = 0.1095	wR ² = 0.1283	wR ² = 0.2511
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.208 / -0.198	0.769 / -1.052	0.976 / -0.796

Tabelle 22. Kristallographische Daten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung der Verbindungen [Mg(12-Krone-4)][42], [K(THF)₂][8] und [CoCp*₂][47].

Verbindung	[Mg(12-K-4)][42]	[K(THF) ₂][8]	[CoCp* ₂][47]
CCDC-Nummer	-	778763	856652
Empirische Formel	C ₆₁ H ₇₉ BMgO ₈	C ₇₂ H ₇₂ B ₂ Cl ₂ K ₄ O ₄	C ₆₅ H ₆₇ BCl ₃ CoO ₂
M [g mol ⁻¹]	975.36	1250.22	1056.28
Temperatur [K]	100(2)	103(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	13.8061(12)	10.8311(14)	12.0673(15)
<i>b</i> [Å]	22.571(2)	10.8933(14)	13.0434(17)
<i>c</i> [Å]	17.4428(16)	14.5463(18)	18.972(2)
α [°]	90.00	68.684(2)	84.776(7)
β [°]	101.687(4)	77.066(3)	73.547(7)
γ [°]	90.00	84.902(3)	72.642(7)
Volumen [Å ³]	5322.9(8)	1558.2(3)	2733.4(6)
<i>Z</i>	4	1	2
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.217	1.332	1.283
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.089	0.422	0.505
<i>F</i> (000)	2104	656	1112
Beugungsbereich	1.50 bis 26.37°	1.54 bis 26.42°	1.12 bis 26.78°
Gemessene Reflexe	81922	28471	57533
Unabhängige Reflexe	10886	6134	11377
Min./Max. Transmission	0.6173/0.7455	0.9204/0.9916	0.6255/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen	10886 / 643 / 0	6134 / 386 / 0	11377 / 662 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.047	1.047	1.066
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0421	R ₁ = 0.0659	R ₁ = 0.0526
	wR ² = 0.0958	wR ² = 0.1934	wR ² = 0.1148
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0627	R ₁ = 0.0982	R ₁ = 0.0968
	wR ² = 0.1030	wR ² = 0.2213	wR ² = 0.1316
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.399 / -0.395	1.159 / -1.522	0.753 / -0.707

Tabelle 23. Kristallographische Daten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung der Verbindungen **48**, **50** und **51**.

Verbindung	48	50	51
CCDC-Nummer	943109	943110	943111
Empirische Formel	C ₁₁₇ H ₁₂₇ B ₂ Co ₂	C ₆₃ H ₆₆ BCo	C ₆₆ H ₆₉ BCo
M [g mol ⁻¹]	1672.67	892.90	931.95
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	12.055(12)	13.0313(9)	12.3623(7)
<i>b</i> [Å]	19.82(2)	14.0100(9)	33.9530(18)
<i>c</i> [Å]	20.97(2)	14.0219(9)	12.4296(7)
α [°]	70.60(3)	77.942(2)	90.00
β [°]	87.56(2)	84.121(2)	91.734(2)
γ [°]	80.12(4)	78.003(2)	90.00
Volumen [Å ³]	4656(8)	2444.1(3)	5214.8(5)
<i>Z</i>	2	2	4
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.193	1.213	1.187
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.406	0.391	0.370
<i>F</i> (000)	1786	952	1988
Beugungsbereich	1.03 bis 26.02°	1.49 bis 27.95°	1.20 bis 26.37°
Gemessene Reflexe	58487	31836	176799
Unabhängige Reflexe	18341	11537	10679
Min./Max. Transmission	0.5819/0.7454	0.8211/1.0000	0.6298/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen	18341 / 1160 / 330	11537 / 598 / 0	10679 / 625 / 0
GOF von <i>F</i> ²	0.957	1.007	1.210
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0839	R ₁ = 0.0487	R ₁ = 0.0624
	wR ² = 0.1682	wR ² = 0.0945	wR ² = 0.1242
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.2223	R ₁ = 0.0922	R ₁ = 0.0728
	wR ² = 0.2211	wR ² = 0.1071	wR ² = 0.1284
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.735 / -0.765	0.646 / -0.419	0.433 / -0.592

Tabelle 24. Kristallographische Daten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung der Verbindungen **27**, [**27**(/Me)] und [**28**(/Me)].

Verbindung	27	[27 (/Me)]	[28 (/Me)]
CCDC-Nummer	950713	950714	950715
Empirische Formel	C ₄₈ H ₃₅ B	C ₆₅ H ₅₅ BN ₂	C ₅₉ H ₄₉ BN ₂
M [g mol ⁻¹]	622.57	874.92	796.81
Temperatur [K]	173(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Orthorhombic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>Pna</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	13.3100(6)	10.527(5)	25.8950(12)
<i>b</i> [Å]	17.3944(7)	10.611(6)	17.5143(7)
<i>c</i> [Å]	15.3265(7)	22.905(11)	9.6975(4)
α [°]	90.00	102.47(3)	90.00
β [°]	109.409(2)	95.65(2)	90.00
γ [°]	90.00	103.66(3)	90.00
Volumen [Å ³]	3346.7(3)	2397(2)	4398.1(3)
<i>Z</i>	4	2	4
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.236	1.212	1.203
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.069	0.069	0.069
<i>F</i> (000)	1312	928	1688
Beugungsbereich	1.62 bis 26.37°	2.46 bis 26.02°	1.40 to 26.83°
Gemessene Reflexe	56739	45642	75367
Unabhängige Reflexe	6845	9407	4993
Min./Max. Transmission	0.6426/0.7454	0.6230/0.7457	0.8278/1.0000
Daten/Parameter/Einschränkungen	6845 / 442 / 0	9407 / 615 / 0	4993 / 561 / 1
GOF von <i>F</i> ²	1.088	1.079	1.160
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0372	R ₁ = 0.0671	R ₁ = 0.0373
	wR ² = 0.0887	wR ² = 0.1460	wR ² = 0.0829
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0551	R ₁ = 0.0965	R ₁ = 0.0520
	wR ² = 0.0979	wR ² = 0.1588	wR ² = 0.0888
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.242 / -0.209	0.359 / -0.326	0.223 / -0.174

Tabelle 25. Kristallographische Daten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung der Verbindungen [56(I_{Me})_{aq}], 60 und 61.

Verbindung	[56(I _{Me}) _{aq}]	60	61
CCDC-Nummer	950716	-	-
Empirische Formel	C ₄₆ H ₄₅ BN ₂	C ₁₁₀ H ₄₅ B	C ₉₆ H ₃₀ BCl
M [g mol ⁻¹]	636.65	1377.27	1229.46
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	12.2893(11)	26.654(16)	16.517(11)
<i>b</i> [Å]	10.7063(8)	23.228(15)	17.614(12)
<i>c</i> [Å]	27.045(2)	10.076(6)	18.930(15)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	95.036(3)	90.00	106.32(3)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	3544.7(5)	6238(7)	5285(7)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.193	1.466	1.545
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.068	0.083	0.137
<i>F</i> (000)	1360	2840	2512
Beugungsbereich	1.51 bis 26.37°	1.53 bis 26.98°	1.28 bis 27.31°
Gemessene Reflexe	83853	47867	45678
Unabhängige Reflexe	7240	6665	11487
Min./Max. Transmission	0.6123/0.7454	0.6611/0.7454	0.4632/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen	7240 / 449 / 0	6665 / 513 / 0	11487 / 885 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.052	1.033	1.046
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0474	R ₁ = 0.0471	R ₁ = 0.0823
	wR ² = 0.1220	wR ² = 0.0979	wR ² = 0.2127
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0604	R ₁ = 0.1157	R ₁ = 0.1199
	wR ² = 0.1348	wR ² = 0.1286	wR ² = 0.2360
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.391 / -0.285	0.325 / -0.370	0.828 / -0.785

Tabelle 26. Kristallographische Daten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung der Verbindungen **63**, **67** und **68**.

Verbindung	63	67	68
CCDC-Nummer	-	778764	821482
Empirische Formel	C ₄₉ H ₅₁ BN ₂	C ₅₆ H ₄₀ B ₂ Cl ₂	C ₅₆ H ₄₀ B ₂ Br ₂
M [g mol ⁻¹]	678.73	805.40	894.32
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	12.0047(7)	17.9229(16)	18.0840(10)
<i>b</i> [Å]	13.3917(8)	19.9110(18)	19.8674(10)
<i>c</i> [Å]	15.6425(10)	23.771(2)	23.7129(13)
α [°]	66.000(2)	90.00	90.00
β [°]	76.093(2)	90.00	90.00
γ [°]	86.232(2)	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	2228.5(2)	8483.1(14)	8519.6(8)
<i>Z</i>	2	8	8
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.011	1.261	1.394
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.058	0.192	1.942
<i>F</i> (000)	728	3360	3648
Beugungsbereich	1.47 bis 26.06°	1.71 bis 26.44°	1.72 bis 26.10°
Gemessene Reflexe	8730	153618	234688
Unabhängige Reflexe	8730	8706	8425
Min./Max. Transmission	0.6612/0.7453	0.9626/0.9924	0.6150/0.7453
Daten/Parameter/Einschränkungen	8730 / 527 / 180	8706 / 541 / 0	8425 / 541 / 0
GOF von <i>F</i> ²	0.978	1.017	1.143
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0462 wR ² = 0.1371	R ₁ = 0.0370 wR ² = 0.0819	R ₁ = 0.0364 wR ² = 0.0847
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0687 wR ² = 0.1469	R ₁ = 0.0546 wR ² = 0.0903	R ₁ = 0.0506 wR ² = 0.0902
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.224 / -0.202	0.280 / -0.316	0.437 / -0.557

Tabelle 27. Kristallographische Daten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung der Verbindungen *syn-69*, *syn-70* und **71**.

Verbindung	<i>syn-69</i>	<i>syn-70</i>	71
CCDC-Nummer	941623	-	803443
Empirische Formel	C ₄₀ H ₄₁ BSi	C ₅₈ H ₄₇ BSn	C _{73.5} H ₆₀ B ₂
M [g mol ⁻¹]	560.63	873.46	964.84
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> [Å]	9.09(2)	26.7914(15)	12.8634(9)
<i>b</i> [Å]	19.06(3)	9.6635(5)	13.1247(11)
<i>c</i> [Å]	18.03(2)	36.699(2)	16.4067(13)
α [°]	90.00	90.00	79.874(4)
β [°]	91.52(4)	90.00	83.477(4)
γ [°]	90.00	90.00	89.848(4)
Volumen [Å ³]	3124(10)	9501.3(9)	2708.7(4)
<i>Z</i>	4	8	2
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.192	1.221	1.183
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.103	0.574	0.066
<i>F</i> (000)	1200	3600	1022
Beugungsbereich	1.55 bis 26.75°	1.35 bis 26.59°	1.27 bis 26.88°
Gemessene Reflexe	50803	9898	116203
Unabhängige Reflexe	6632	9898	11574
Min./Max. Transmission	0.6447/0.7454	0.6623/0.7454	0.6550/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen	6632 / 382 / 0	9898 / 541 / 0	11574 / 854 / 338
GOF von <i>F</i> ²	1.017	1.000	1.034
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0445	R ₁ = 0.0415	R ₁ = 0.0424
	wR ² = 0.0945	wR ² = 0.0905	wR ² = 0.1024
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0737	R ₁ = 0.0801	R ₁ = 0.0534
	wR ² = 0.1068	wR ² = 0.0995	wR ² = 0.1112
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.331 / -0.298	0.493 / -0.629	0.325 / -0.279

Tabelle 28. Kristallographische Daten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung der Verbindungen **72**, **73** und **74**.

Verbindung	72	73	74
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₅₆ H ₄₀ B ₂	C ₅₆ H ₄₀ B ₂	C ₆₆ H ₅₅ B ₂ KO
M [g mol ⁻¹]	734.50	734.50	924.82
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	18.6958(6)	13.0044(8)	12.610(9)
<i>b</i> [Å]	19.8130(6)	19.4067(13)	18.286(9)
<i>c</i> [Å]	21.4504(7)	16.3277(11)	21.817(11)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	90.00	98.461(2)	95.186(19)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	7945.7(4)	4075.8(5)	5010(5)
<i>Z</i>	8	4	4
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.228	1.197	1.226
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.069	0.067	0.151
<i>F</i> (000)	3088	1544	1952
Beugungsbereich	1.77 bis 26.79°	1.64 bis 26.05°	2.18 bis 26.37°
Gemessene Reflexe	130820	32372	37551
Unabhängige Reflexe	8458	8016	10218
Min./Max. Transmission	0.6610/0.7454	0.6223/0.7453	0.7752/1.0000
Daten/Parameter/Einschränkungen	8458 / 427 / 0	8016 / 523 / 0	10218 / 634 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.025	1.043	1.020
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0477	R ₁ = 0.0364	R ₁ = 0.0467
	wR ² = 0.1108	wR ² = 0.0858	wR ² = 0.0990
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0672	R ₁ = 0.0457	R ₁ = 0.0846
	wR ² = 0.1224	wR ² = 0.0914	wR ² = 0.1138
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.552 / -0.531	0.251 / -0.208	0.312 / -0.345

Tabelle 29. Kristallographische Daten der Verbindung **49**.

Verbindung	49
Temperatur [K]	100(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmca</i>
<i>a</i> [Å]	15.1187(21)
<i>b</i> [Å]	11.5895(14)
<i>c</i> [Å]	9.8707(15)
α [°]	90.00
β [°]	90.00
γ [°]	90.00

VIII. Literaturverzeichnis

- [1] J. Berg, J. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie*, 7 ed., Spektrum, Heidelberg, **2012**.
- [2] A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474-2499.
- [3] A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020-2067.
- [4] E. Hückel, *Z. Phys.* **1930**, *60*, 423-456.
- [5] E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204-286.
- [6] E. Hückel, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1937**, *43*, 752-788, 827-749.
- [7] R. Breslow, *Chem. Eng. News* **1965**, *43*, 90-99.
- [8] R. Breslow, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 565-570.
- [9] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 393.
- [10] A. D. Allen, T. T. Tidwell, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1333-1348.
- [11] G. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 309-332.
- [12] K. B. Wiberg, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1317-1331.
- [13] R. Breslow, H. W. Chang, R. Hill, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1112-1119.
- [14] M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J. M. Hoffmann, Jr., C. Perchonock, E. Wasserman, R. S. Hutton, V. J. Kuck, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3017-3018.
- [15] H. Irngartinger, M. Nixdorf, N. H. Riegler, A. Krebs, H. Kimling, G. Maier, K. D. Malsch, K. A. Schneider, J. Pocklington, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 673-677.
- [16] R. Gompper, H. Glöckner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 53-54.
- [17] M. Otto, D. Scheschkewitz, T. Kato, M. M. Midland, J. B. Lambert, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2275-2276.
- [18] J. B. Lambert, L. Lin, V. Rassolov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1429-1431.
- [19] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317-6318.
- [20] H. Jiao, P. v. R. Schleyer, Y. Mo, M. A. McAllister, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7075-7083.
- [21] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842-3888.
- [22] M. K. Cyranski, T. M. Krygowski, A. R. Katritzky, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1333-1338.
- [23] J. Y. Corey, *Adv. Organomet. Chem.* **2011**, *59*, 181-328.
- [24] J. Y. Corey, *Adv. Organomet. Chem.* **2011**, *59*, 1-180.
- [25] F. Zhang, D. Wu, Y. Xu, X. Feng, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17590-17600.
- [26] Y. Ren, T. Baumgartner, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7792-7800.
- [27] C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927-2931.
- [28] S. Yamaguchi, A. Wakamiya, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 1413-1424.
- [29] F. Jäkle, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1107-1121.
- [30] F. Jäkle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985-4022.
- [31] Z. M. Hudson, S. Wang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7805-7816.
- [32] A. Lorbach, A. Hübner, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6048-6063.
- [33] J. F. Aranedá, B. Neue, W. E. Piers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9977-9979.
- [34] A. Steffen, R. M. Ward, W. D. Jones, T. B. Marder, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1950-1976.
- [35] E. Wasserman, R. S. Hutton, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 27-32.

- [36] H. J. Wörner, F. Merkt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 293-296.
- [37] W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3771-3775.
- [38] E. P. F. Lee, T. G. Wright, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 219-225.
- [39] H. J. Wörner, F. Merkt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6404-6424.
- [40] V. Gogonea, P. v. R. Schleyer, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1945-1948.
- [41] J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379-385.
- [42] J. J. Eisch, N. K. Hota, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4575-4577.
- [43] P. A. Chase, W. E. Piers, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12911-12912.
- [44] S. Yamaguchi, T. Shirasaka, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8816-8817.
- [45] A. Wakamiya, K. Mishima, K. Ekawa, S. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2008**, 579-581.
- [46] L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 5595-5609.
- [47] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979-2981.
- [48] P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880-1889.
- [49] C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2955-2958.
- [50] T. Araki, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5484-5487.
- [51] C.-W. So, D. Watanabe, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2008**, *27*, 3496-3501.
- [52] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951-1954.
- [53] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, L. Mailänder, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20169-20177.
- [54] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2008**, 4487-4489.
- [55] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, D. Gamon, M. Kaupp, I. Krummenacher, T. Kupfer, R. Müller, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11732-11746.
- [56] H. Braunschweig, A. Damme, D. Gamon, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4250-4252.
- [57] H. Braunschweig, A. Damme, D. Gamon, H. Kelch, I. Krummenacher, T. Kupfer, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8430-8436.
- [58] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, A. Damme, B. Engels, D. Gamon, C. Hörl, T. Kupfer, I. Krummenacher, K. Radacki, C. Walter, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14292-14304.
- [59] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, P. Brenner, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 916-918.
- [60] G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Koelle, W. Oschmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 42-43.
- [61] G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253-259.
- [62] G. E. Herberich, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *350*, 81-89.
- [63] G. E. Herberich, U. Englert, M. Hostalek, R. Laven, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 17-23.
- [64] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley and Sons Ltd., New York, **1976**.
- [65] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10903-10914.
- [66] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041-2044.
- [67] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4247-4249.

- [68] A. Fukazawa, J. L. Dutton, C. Fan, L. G. Mercier, A. Y. Houghton, Q. Wu, W. E. Piers, M. Parvez, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1814-1818.
- [69] M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15385-15398.
- [70] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, **1979**.
- [71] A. S. Goldman, K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12159-12166.
- [72] H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2402-2425.
- [73] S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3476-3477.
- [74] K. Ansorg, H. Braunschweig, C.-W. Chiu, B. Engels, D. Gamon, M. Hugel, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2833-2836.
- [75] G. E. Herberich, H. Ohst, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4303-4313.
- [76] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, D. P. J. Koffler, M. Negele, R. Saive, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 153-166.
- [77] G. E. Herberich, U. Buschges, B. Hessner, H. Luthe, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 13-25.
- [78] G. E. Herberich, B. Hessner, R. Saive, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 9-27.
- [79] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, M. Hostalek, D. P. J. Koffler, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 311-326.
- [80] G. E. Herberich, B. Hessner, M. Negele, J. A. K. Howard, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 29-43.
- [81] G. E. Herberich, B. Hessner, H. Ohst, I. A. Raap, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *348*, 305-316.
- [82] P. Braunstein, G. E. Herberich, M. Neuschutz, M. U. Schmidt, U. Englert, P. Lecante, A. Mosset, *Organometallics* **1998**, *17*, 2177-2182.
- [83] P. Braunstein, U. Englert, G. E. Herberich, M. Neuschutz, M. U. Schmidt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2807-2812.
- [84] D. V. Muratov, P. V. Petrovskii, Z. A. Starikova, G. E. Herberich, A. R. Kudinov, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3251-3259.
- [85] G. E. Herberich, H. Ohst, *Z. Naturforsch. B: J. Chem. Sci.* **1983**, *38B*, 1388-1391.
- [86] G. E. Herberich, M. Hostalek, R. Laven, R. Boese, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 317-318.
- [87] G. E. Herberich, T. Wagner, H.-W. Marx, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 67-74.
- [88] H. Braunschweig, F. Breher, C.-W. Chiu, D. Gamon, D. Nied, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8975-8978.
- [89] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840.
- [90] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789-809.
- [91] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, New York, **2001**.
- [92] J. J. Eisch, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 355-391.
- [93] R. Robiette, G. Y. Fang, J. N. Harvey, V. K. Aggarwal, *Chem. Commun.* **2006**, 741-743.
- [94] J. J. Eisch, J. E. Galle, B. Shafii, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 2342-2349.
- [95] J. M. Schulman, R. L. Disch, P. v. R. Schleyer, M. Buhl, M. Bremer, W. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7897-7901.
- [96] J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4436-4437.
- [97] C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2010**, *29*, 5132-5139.

- [98] A. Y. Houghton, V. A. Karttunen, C. Fan, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 941-947.
- [99] C. Fan, L. G. Mercier, W. E. Piers, H. M. Tuononen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9604-9606.
- [100] Z.-W. Qu, H. Zhu, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 11989-11993.
- [101] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171-177.
- [102] A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 38-41.
- [103] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46-76.
- [104] L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 137-146.
- [105] N. A. Lange, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15 ed., McGraw-Hill, New York, **1999**.
- [106] H. C. Brown, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2173-2176.
- [107] D. F. Shriver, B. Swanson, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1354-1365.
- [108] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 734-740.
- [109] J. Liebman, *Struct. Chem.* **1990**, *1*, 395-397.
- [110] T. Brinck, J. S. Murray, P. Politzer, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2622-2625.
- [111] W. E. Piers, R. E. von H. Spence, L. R. MacGillivray, M. J. Zaworotko, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1995**, *C51*, 1688-1689.
- [112] W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, H. Piotrowski, M. Suter, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 73-81.
- [113] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Vol. 14*, Springer, Berlin, **1978**.
- [114] Y. Nie, S. Schwiegk, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1630-1638.
- [115] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [116] T. Haumann, J. Benet-Buchholz, R. Boese, *J. Mol. Struct.* **1996**, *374*, 299-304.
- [117] H. E. Simmons, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5208-5215.
- [118] M. F. Semmelhack, J. S. Foos, S. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7325-7336.
- [119] V. I. Timokhin, I. A. Guzei, R. West, *Silicon Chem.* **2007**, *3*, 239-242.
- [120] F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, L. U. Matternas, D. S. Lehman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5099-5102.
- [121] D. C. Van Beelen, J. Wolters, A. Van der Gen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1979**, *98*, 437-440.
- [122] J. Lopez-Serrano, S. B. Duckett, J. P. Dunne, C. Godard, A. C. Whitwood, *Dalton Trans.* **2008**, 4270-4281.
- [123] J. Wahler, Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg **2009**.
- [124] H. Braunschweig, P. Brenner, A. Müller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7171-7176.
- [125] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651-5654.
- [126] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7858-7866.
- [127] H. Braunschweig, H. Green, K. Radacki, K. Uttinger, *Dalton Trans.* **2008**, 3531-3534.
- [128] R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 801-808.
- [129] C. H. Lee, S. J. Lee, J. W. Park, K. H. Kim, B. Y. Lee, J. S. Oh, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *132*, 231-239.
- [130] K. Starowieyski, S. Pasykiewicz, M. Boleslawski, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 393-400.
- [131] H. J. Coerver, C. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3522-3523.

- [132] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724-1735.
- [133] K. F. Purcell, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 919-924.
- [134] B. Swanson, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1406-1416.
- [135] D. S. Bystrov, B. K. Nazarov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1963**, *148*, 1335-1338.
- [136] M. Sandström, I. Persson, P. Persson, *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 653-675.
- [137] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940-6952.
- [138] W. I. Cross, M. P. Lightfoot, F. S. Mair, R. G. Pritchard, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2690-2692.
- [139] H. C. Brown, P. V. Ramachandran, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4504-4511.
- [140] V. V. Saraev, P. B. Kraikivskii, I. Svoboda, A. S. Kuzakov, R. F. Jordan, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12449-12455.
- [141] T. Wagner, U. Eigendorf, G. E. Herberich, U. Englert, *Struct. Chem.* **1994**, *5*, 233-237.
- [142] M. Weinmann, J. Nuss, M. Jansen, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, o5590-o5591.
- [143] A. Fratiello, T. P. Onak, R. E. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1194-1198.
- [144] M. J. Bula, D. E. Hamilton, J. S. Hartman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1405-1412.
- [145] D. E. Hamilton, J. S. Hartman, J. M. Miller, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 1417-1418.
- [146] R. L. Hunt, B. S. Ault, *Spectroscopy* **1982**, *1*, 45-61.
- [147] Y. Guindon, C. Yoakim, H. E. Morton, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2969-2972.
- [148] Y. Guindon, M. Therien, Y. Girard, C. Yoakim, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1680-1686.
- [149] K. Uttinger, Doktorarbeit, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg **2008**.
- [150] K. Iijima, I. Oonishi, S. Shibata, *Chem. Lett.* **1983**, 251-254.
- [151] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705-5709.
- [152] G. I. Hawe, I. Alkorta, P. L. A. Popelier, *J. Chem. Inf. Model.* **2010**, *50*, 87-96.
- [153] E. Krause, H. Polack, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1926**, *59B*, 777-785.
- [154] H. C. Brown, V. H. Dodson, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2302-2306.
- [155] B. G. Ramsey, L. M. Isabelle, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 179-182.
- [156] A. Schulz, W. Kaim, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1863-1868.
- [157] W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235-2236.
- [158] W. Kaim, N. S. Hosmane, S. Zalis, J. A. Maguire, W. N. Lipscomb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5082-5091.
- [159] A. E. Ashley, T. J. Herrington, G. G. Wildgoose, H. Zaher, A. L. Thompson, N. H. Rees, T. Kramer, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14727-14740.
- [160] S.-H. Ueng, A. Solovyev, X. Yuan, S. J. Geib, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, M. Newcomb, J. C. Walton, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11256-11262.
- [161] J. C. Walton, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solovyev, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2350-2358.
- [162] J. C. Walton, M. M. Brahmi, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, D. P. Curran, E. Lacôte, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10312-10321.
- [163] P. A. Chase, P. E. Romero, W. E. Piers, M. Parvez, B. O. Patrick, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 2098-2105.
- [164] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4235-4236.
- [165] W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368-375.
- [166] R. G. Hicks, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1321-1338.
- [167] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.
-

- [168] T. Kushida, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2013**, DOI: 10.1021/om400560u.
- [169] A. Berndt, H. Klusik, K. Schlüter, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 222, C25-C27.
- [170] R. G. Griffin, W. H. Van, *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 86-90.
- [171] K. H. Hermannsdörfer, E. Matejčikova, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 516-527.
- [172] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3574-3583.
- [173] G. Linti, D. Loderer, H. Nöth, K. Polborn, W. Rattay, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1909-1922.
- [174] B. Barnett, W. E. Vaughan, *J. Phys. Colloid Chem.* **1947**, 51, 926-942.
- [175] T. Vogler, A. Studer, *Synthesis* **2008**, 1979-1993.
- [176] H. Wadepohl, F.-J. Paffen, H. Pritzkow, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 579, 391-403.
- [177] H. Wadepohl, C.-W. von der Lieth, F.-J. Paffen, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 317-320.
- [178] H. Wadepohl, H. Pritzkow, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, C47, 2061-2063.
- [179] D. Buchholz, B. Gloaguen, J.-L. Fillaut, M. Cotrait, D. Astruc, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 374-381.
- [180] D. Rau, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 387, 219-231.
- [181] O. Koch, F. Edelmann, U. Behrens, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1313-1324.
- [182] H. Werner, G. T. Crisp, P. W. Jolly, H. J. Kraus, C. Krüger, *Organometallics* **1983**, 2, 1369-1377.
- [183] A. H. Klahn, M. H. Moore, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1699-1701.
- [184] A. H. Klahn, B. Oelckers, F. Godoy, M. T. Garland, A. Vega, R. N. Perutz, C. L. Higgitt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3079-3086.
- [185] A. S. Ionkin, W. J. Marshall, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6244-6247.
- [186] M. M. Clark, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, 65, m391.
- [187] R. Boese, D. Bläser, N. Niederprüm, M. Nüsse, W. A. Brett, P. v. R. Schleyer, M. Bühl, N. J. R. van Eikema Hommes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 314-316.
- [188] R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* **1986**, 5, 1916-1917.
- [189] M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2541-2542.
- [190] J. D. Hoefelmeyer, S. Solé, F. P. Gabbai, *Dalton Trans.* **2004**, 1254-1258.
- [191] C.-W. Chiu, F. P. Gabbai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6878-6881.
- [192] A. Pelter, B. Singaram, L. Williams, J. W. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 623-626.
- [193] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 877-878.
- [194] M. J. S. Dewar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 761-776.
- [195] H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 272-280.
- [196] K. Fukui, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 801-809.
- [197] H. Fujimoto, S. Inagaki, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2670-2671.
- [198] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 781-853.
- [199] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim, **1970**.
- [200] J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 127, C9-C13.
- [201] P. J. Grisdale, J. L. R. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 22, C19-C21.
- [202] S. D. Turk, R. L. Cobb, in *1,4-Cycloaddition reactions* (Ed.: J. Hamer), Academic Press, New York, **1967**, pp. 13-45.
- [203] D. M. Lemal, S. D. McGregor, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1335-1336.

- [204] S. D. McGregor, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2858-2859.
- [205] M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli, E. I. Becker, *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 261-367.
- [206] D. Suarez, E. Iglesias, T. L. Sordo, J. A. Sordo, *J. Phys. Org. Chem.* **1996**, *9*, 17-20.
- [207] G. R. Unruh, D. M. Birney, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8529-8533.
- [208] C. Gerdes, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10353-10361.
- [209] B. Mayer, W. P. Neumann, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4887-4890.
- [210] H. Sakurai, H. Sakaba, Y. Nakadaira, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6156-6158.
- [211] W. J. Leigh, C. R. Harrington, I. Vargas-Baca, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16105-16116.
- [212] M. Nag, P. P. Gaspar, *Organometallics* **2009**, *28*, 5612-5622.
- [213] N. Tokitoh, K. Kishikawa, T. Matsumoto, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **1995**, 827-828.
- [214] P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704-4707.
- [215] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610-613.
- [216] M. A. Celik, R. Sure, S. Klein, R. Kinjo, G. Bertrand, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5676-5692.
- [217] S. Pospiech, S. Brough, M. Bolte, H.-W. Lerner, H. F. Bettinger, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5886-5888.
- [218] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, S. Ghosh, T. Kramer, B. Pfaffinger, K. Radacki, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1903-1911.
- [219] R. Huisgen, G. Szeimies, L. Möbius, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2494-2507.
- [220] J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe, *Organometallics* **2004**, *23*, 5626-5629.
- [221] S. Xu, T. C. Mikulas, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7527-7531.
- [222] A. J. V. Marwitz, M. H. Matus, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 973-977.
- [223] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 565-598.
- [224] R. Huisgen, G. Szeimies, L. Möbius, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 475-490.
- [225] T. H. Eicher, Siegfried; Speicher, Andreas, *The Chemistry of Heterocycles*, 3 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [226] G. S. Singh, M. D'Hooghe, K. N. De, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2080-2135.
- [227] M. Smith, *March's Advanced Organic Chemistry*, 7 ed., John Wiley & Sons, Hoboken, **2013**.
- [228] W. E. Piers, M. J. D. Bosdet, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 8-29.
- [229] P. Zanirato, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 285-293.
- [230] M. Barz, E. Herdtweck, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2262-2265.
- [231] P. Desai, J. Aubé, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1657-1659.
- [232] W. H. Pearson, W. Fang, J. W. Kampf, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2682-2684.
- [233] S. Grecian, P. Desai, C. Mossman, J. L. Poutsma, J. Aubé, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9439-9447.
- [234] P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074-6092.
- [235] Z. Liu, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 242-244.
- [236] P. G. Campbell, L. N. Zakharov, D. J. Grant, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3289-3291.
- [237] M. J. S. Dewar, P. A. Marr, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 3782.
- [238] D. G. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3634-3636.
- [239] A. J. Ashe, III, X. Fang, X. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **2001**, *20*, 5413-5418.
-

- [240] A. J. Ashe, III, X. Fang, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2089-2091.
- [241] A. J. V. Marwitz, E. R. Abbey, J. T. Jenkins, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4905-4908.
- [242] S. Bräse, K. Banert, *Organic Azides: Syntheses and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, **2010**.
- [243] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957-1959.
- [244] A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [245] A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**.
- [246] R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3379-3383.
- [247] I. Fernández, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7416-7422.
- [248] H. Yu, H.-H. Cho, C.-H. Cho, K.-H. Kim, D. Y. Kim, B. J. Kim, J. H. Oh, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 4865-4871.
- [249] A. R. Petrov, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11804-11808.
- [250] A. R. Petrov, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10503-10512.
- [251] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [252] A. Iida, A. Sekioka, S. Yamaguchi, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1461-1466.
- [253] A. Prokofjevs, J. W. Kampf, E. Vedejs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2098-2101.
- [254] R. Sustmann, D. Brandes, F. Lange, U. Nüchter, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3500-3512.
- [255] T. E. E. Van, R. H. Greeley, H. Schumacher, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6151-6157.
- [256] R. K. Lustgarten, M. Brookhart, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2347-2363.
- [257] A. J. Ashe, III, W. Klein, R. Rousseau, *Organometallics* **1993**, *12*, 3225-3231.
- [258] G. E. Herberich, J. Rosenplänter, B. Schmidt, U. Englert, *Organometallics* **1997**, *16*, 926-931.
- [259] I. Ghesner, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Chem. Commun.* **2005**, 2480-2482.
- [260] H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, T. Kupfer, J. Wahler, *Organometallics* **2013**, *32*, 6800-6803.
- [261] G. I. Nikonov, S. F. Vyboishchikov, O. G. Shirobokov, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5488-5491.
- [262] A. K. Roy, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *55*, 1-59.
- [263] R. H. Morris, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2282-2291.
- [264] R. Malacea, R. Poli, E. Manoury, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 729-752.
- [265] S. Diez-Gonzalez, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 349-358.
- [266] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444-9447.
- [267] D. Schmidt, J. H. J. Berthel, S. Pietsch, U. Radius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8881-8885.
- [268] M. Alcarazo, C. Gomez, S. Holle, R. Goddard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5788-5791.
- [269] D. Chen, V. Leich, F. Pan, J. Klankermayer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5184-5187.
- [270] W. Nie, H. F. T. Klare, M. Oestreich, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2012**, *67*, 987-994.
- [271] J. B. Lambert, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7867-7868.
- [272] D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 5492-5503.
- [273] H.-U. Steinberger, C. Bauch, T. Müller, N. Auner, *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1223-1227.

- [274] M. P. Doyle, C. T. West, S. J. Donnelly, C. C. McOsker, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 129-140.
- [275] J. L. Fry, M. Orfanopoulos, M. G. Adlington, W. P. Dittman, Jr., S. B. Silverman, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 374-375.
- [276] D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440-9441.
- [277] J. M. Blackwell, E. R. Sonmor, T. Scoccitti, W. E. Piers, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3921-3923.
- [278] V. Gevorgyan, M. Rubin, J.-X. Liu, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1672-1675.
- [279] S. Chandrasekhar, C. R. Reddy, B. N. Babu, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9080-9082.
- [280] D. T. Hog, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5047-5056.
- [281] S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997-6000.
- [282] V. R. Miller, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 862-865.
- [283] L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 213-221.
- [284] H. O. Berger, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2884-2893.
- [285] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1982**, *37B*, 412-419.
- [286] H. Michel, D. Steiner, S. Wocadlo, J. Allwohn, N. Stamatidis, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 607-610.
- [287] C. Balzereit, H.-J. Winkler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2306-2308.
- [288] M. Herberhold, U. Bertholdt, W. Milius, A. Glöckle, B. Wrackmeyer, *Chem. Commun.* **1996**, 1219-1220.
- [289] Y. Nie, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2425-2433.
- [290] Y. Nie, H. Pritzkow, H. Wadepohl, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4531-4536.
- [291] S. Wu, M. Jones, Jr., *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2005-2008.
- [292] Z. Qiu, Z. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16085-16093.
- [293] P. H. M. Budzelaar, d. K. S. M. Van, K. Krogh-Jespersen, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3960-3967.
- [294] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 899-900.
- [295] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981-7988.
- [296] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242-6245.
- [297] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 173-175.
- [298] W. Kuchen, R. D. Brinkman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *325*, 225-236.
- [299] N. R. Anastasi, K. M. Waltz, W. L. Weerakoon, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2003**, *22*, 365-369.
- [300] R. Wehrmann, H. Meyer, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 788-790.
- [301] R. Hunold, J. Allwohn, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 961-963.
- [302] D. Scheschkewitz, M. Menzel, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, G. Geiseler, W. Massa, K. Harms, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2936-2939.
- [303] C. Wiczorek, J. Allwohn, G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 435-436.
- [304] C. Balzereit, C. Kybart, H.-J. Winkler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1487-1489.
- [305] T. Onak, M. Diaz, M. Barfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1403-1410.
- [306] B. Wrackmeyer, G. Kehr, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1497-1506.
- [307] G. E. Herberich, H. Ohst, H. Mayer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 696-970.
-

- [308] G. E. Herberich, B. Hessner, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3115-3127.
- [309] G. E. Herberich, B. Hessner, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, C36-C40.
- [310] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4585-4589.
- [311] P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675-2680.
- [312] P. Binger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 286.
- [313] T. P. Onak, G. T. F. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5226.
- [314] B. Wrackmeyer, G. Kehr, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 87-93.
- [315] B. Wrackmeyer, A. Gloeckle, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1996**, *51*, 859-864.
- [316] M. Enders, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 606-607.
- [317] B. Bogdanović, S. T. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1378-1392.
- [318] B. Bogdanović, S.-T. Liao, M. Schwickardi, P. Sikorsky, B. Spliethoff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 818-819.
- [319] B. Wrackmeyer, A. Glöckle, *Main Group Met. Chem.* **1997**, *20*, 181-189.
- [320] H.-J. Son, W.-S. Han, J.-Y. Chun, C.-J. Lee, J.-I. Han, J. Ko, S. O. Kang, *Organometallics* **2006**, *26*, 519-526.
- [321] B. Z. Tang, X. Zhan, G. Yu, P. P. Sze Lee, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2974-2978.
- [322] J. Ferman, J. P. Kakareka, W. T. Klooster, J. L. Mullin, J. Quattrucci, J. S. Ricci, H. J. Tracy, W. J. Vining, S. Wallace, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2464-2472.
- [323] J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2001**, 1740-1741.
- [324] J. Chen, B. Xu, X. Ouyang, B. Z. Tang, Y. Cao, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7522-7526.
- [325] F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376-3410.
- [326] B. Y. Lee, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8577-8578.
- [327] B. Y. Lee, S. Wang, M. Putzer, G. P. Bartholomew, X. Bu, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3969-3970.
- [328] X. Zheng, G. E. Herberich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2175-2182.
- [329] X. Zheng, U. Englert, G. E. Herberich, J. Rosenplänter, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5579-5585.
- [330] G. E. Herberich, B. Schmidt, U. Englert, *Organometallics* **1995**, *14*, 471-480.
- [331] D. A. Hoic, W. M. Davis, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8480-8481.
- [332] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42-55.
- [333] D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1107-1114.
- [334] W. H. Melhuish, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 229-235.
- [335] D. Savoia, E. Tagliavini, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5344-5348.
- [336] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, D. Gamon, K. Größ, C. Hörl, T. Kupfer, K. Radacki, J. Wahler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 1525-1530.
- [337] K. S. Chan, X. Z. Li, W. I. Dzik, B. de Bruin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2051-2061.
- [338] W. A. Gustavson, L. M. Principe, W. Z. M. Rhee, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4126-4131.
- [339] K. L. Richie, G. Eng, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *31*, L417-L420.
- [340] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J.

- B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [341] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982-9985.
- [342] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170.
- [343] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohnmann, C. M. Morales, F. Weinhold, *NBO5.0*, Theoretical Institute, University of Wisconsin, Madison, **2001**.
- [344] J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497-5509.
- [345] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251-8260.
- [346] R. Ahlrichs, S. Brode, M. Ehrig, H. Horn, *TURBOMOLE V5-10*, Universität Karlsruhe, **2008**.
- [347] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211.
- [348] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785-789.
- [349] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [350] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1045-1052.
- [351] P. Flükinger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *Molekel 4.3*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno, **2000**.
- [352] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200-206.
- [353] G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193-2218.
- [354] G. A. Petersson, M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081-6090.
- [355] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01, Wallingford CT, **2009**.
- [356] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
- [357] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [358] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112-122.