

Julius-Maximilians-Universität

Würzburg



**Synthese und Reaktivität von heteroaromatisch-
substituierten Borolen und Diborenen**

*Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades*

Christian Hörl

Würzburg 2014

Synthese und Reaktivität von heteroaromatisch- substituierten Borolen und Diborenen

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

vorgelegt von

Christian Hörl
aus Wittislingen

Würzburg 2014

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am: 27.01.2014

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. Bernd Engels
5. **Prüfer:** Prof. Dr. Tobias Brixner

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: 26.03.2014

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Meiner Familie

Man muss das Unmögliche versuchen, um das Mögliche zu erreichen.

(Hermann Hesse)

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der Zeit von Mai 2010 bis Oktober 2013 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von HERRN PROFESSOR DR. HOLGER BRAUNSCHWEIG durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

- **Heteroaromatic-Substituted Tetraphenylboroles: π - π Interactions Between Aromatic and Antiaromatic Rings Through a B–C Bond**

Holger Braunschweig,* Alexander Damme, J. Oscar C. Jimenez-Halla, Christian Hörl, Ivo Krummenacher, Thomas Kupfer, Lisa Mailänder, Krzysztof Radacki
Journal of American Chemical Society, **2012**, *134*, 20169–20177.

- **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.

- **Multiple Reduction of 2,5-Bis(boroly)thiophene: Isolation of a Negative Bipolaron by Comproportionation**

Holger Braunschweig,* Vladimir Dyakonov, Bernd Engels,* Zarah Falk, Christian Hörl, Johannes H. Klein, Thomas Kramer, Hannes Kraus, Ivo Krummenacher, Christoph Lambert, Christof Walter
Angewandte Chemie, **2013**, *125*, 13088–13092; *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, *52*, 12852–12855.

- **Direct Hydroboration of B=B Double Bonds: a Mild Strategy for the Proliferation of B–B Single Bonds**

Holger Braunschweig,* Rian D. Dewhurst, Christian Hörl, Ashwini K. Phukan, Florian Pinzner, Stefan Ullrich
Angewandte Chemie, **2014**, *126*, 3568–3572; *Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, *53*, 3500–3504.

- **Evidence for Extensive Single-Electron Transfer Chemistry in Boryl Anions: Isolation and Reactivity of a Neutral Borole Radical**

Rüdiger Bertermann, Holger Braunschweig,* Rian D. Dewhurst, Christian Hörl, Thomas Kramer, Ivo Krummenacher
Angewandte Chemie, **2014**, *126*; *Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, *53*, akzeptiert.

Danksagung:

An erster Stelle gilt mein Dank meinem Doktorvater **PROF. DR. HOLGER BRAUNSCHWEIG**, für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis unter optimalen Bedingungen meine Promotion anzufertigen. Mit Deiner menschlichen Art und der ständigen Begeisterung für die Wissenschaft warst Du immer Vorbild und Motivation zugleich. Vielen herzlichen Dank, Holger, für das große Vertrauen, die wissenschaftliche Freiheit und die wirklich schöne Zeit!

Großer Dank gebührt meinen beiden Borolfreunden **DR. DANIELA GAMON** und **DR. JOHANNES WAHLER** für die hervorragende Einführung in die Geheimnisse der Borolchemie und die vielen lustigen Stunden im Labor 220. Ihr seid die Besten!

Besonderer Dank gilt auch **DR. JOHANNES WAHLER** für das geduldige Korrekturlesen dieser Arbeit, etliche Fahrdienste und die herausragende tägliche Zusammenarbeit in der „DANGER ZONE“. Vielen herzlichen Dank, Jo, es hat sehr viel Spaß gemacht!

Bedanken möchte ich mich auch bei **DR. IVO KRUMMENACHER** für das gründliche Korrekturlesen dieser Arbeit, die unzähligen CV- und ESR-Messungen, quantenchemische Berechnungen, die vielen wissenschaftlichen Diskussionen, gemeinsame Veröffentlichungen, die sportlichen Aktivitäten (Tischtennis, Fussball, Fahrradfahren) und die unendliche Schweizer Geduld. Herzlichen Dank, ohne dich wäre diese Arbeit nicht dieselbe geworden!

Ein weiterer großer Dank geht an **DR. KRZYSZTOF RADACKI** der nicht nur Kristallstrukturdaten für mich angefertigt hat, sondern mich auch an seinem großen Wissen über Kristallographie teilhaben ließ. Außerdem für die vielen Badmintonduelle auf höchstem Niveau!

Des Weiteren ein herzliches **DANKESCHÖN** an:

Den ehemaligen und jetzigen Kollegen im Labor 220 **DR. QING YE**, **DR. K. GEETHARANI** und **HAUKE KELCH** für die unkomplizierte Zusammenarbeit.

Den X-Minios **DR. ALEXANDER DAMME**, **THOMAS KRAMER** und **FLORIAN HUPP**, die nicht nur viele meiner Krstiallstrukturen gemessen und gelöst haben, sondern mich auch im täglichen Kampf gegen Fehlordnungen oder Zwillinge und für das grüne „Publishable“-Zeichen unterstützt haben.

DR. RIAN DEWHURST für etliche Korrekturen und die gemeinsame Publikation.

SASCHA STELLWAG-KONERTZ und **KAI HAMMOND** für die Bereitstellung und Synthese vieler Chemikalien.

PROF. DR. BERND ENGELS, **CHRISTOF WALTER**, **ZARAH FALK**, **PROF. DR. J. OSCAR C. JIMÉNEZ-HALLA** und **PROF. DR. ASHWINI K. PHUKAN** für quantenchemische Rechnungen und deren Interpretation.

Meinen Kooperationspartnern **PROF. DR. VLADIMIR DYAKONOV**, **HANNES KRAUS** (Physik), **PROF. DR. CHRISTOPH LAMBERT** und **JOHANNES H. KLEIN** (Organische Chemie) für die unkomplizierte und erfolgreiche Zusammenarbeit.

Meiner Forschungspraktikantin **LISA MAILÄNDER** und meinem Bachelorstudenten **FLORIAN PINZNER** für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und eure Begeisterungsfähigkeit.

Den **SPORTLERN** aus dem Arbeitskreis (Fussball, Badminton, Klettern, Tischtennis, Cricket, Fahrradfahren, Bowling,...), besonders denjenigen, die am Gewinn des „ChemCups“ 2013 mitgewirkt haben und meinen Freunden des gepflegten Indoorkletterns **LISA MAILÄNDER** und **KLAUS DÜCK**. Außerdem allen **MUSIKERN**, allen voran **LISA MAILÄNDER** und **DR. PETER BRENNER** für die schönen Weihnachtsfeiern und Straßenmusikeinlagen.

Den Angestellten aus den verschiedenen Serviceabteilungen **DR. RÜDIGER BERTERMANN**, **DR. CARSTEN KOLLANN**, **MARIE-LUISE SCHÄFER (NMR)**, **SABINE TIMMROTH**, **LISELOTTE MICHELS (CHN)**, **BIRGIT VOGEL-ZEPKE**, **CORNELIA WALTER**, **USCHI RÜPPEL (Sekreteriat)**, **DR. JUSTIN WOLF**, **MARIA KROMM (Praktikum)**, **BERTHOLD FERTIG**, **WOLFGANG OBERT**, **MANFRED REINHART** und **ALOIS RUF (Werkstätten)** für die Unterstützung bei den täglichen Herausforderungen des Laboralltags.

Außerdem bedanke ich mich bei **DR. THOMAS HERBST** für die legendäre Zeit im Labor 410 und die vielen wichtigen Tipps und Tricks, die Du mir beigebracht hast. „Der Vogel fliegt!“

Meinen thematischen Nachfolgern **STEFAN ULLRICH** und **MICHAEL MAIER**, die sowohl die Diboren- als auch die Borolchemie mit großem Ehrgeiz fortführen werden.

Vielen Dank auch an **DR. JÜRGEN BAUER**, **DR. JOHANNES WAHLER**, **DR. ALEXANDER DAMME**, **EVA SIEDLER**, **ADAM REKAVKA**, **JOHANNES H. KLEIN**, **ZARAH FALK**, **MARION STRAßER**, **DR. MELANIE STEINER**, **ERNESTO RODRIGO OPAZO ARANEDA**, **EMMANUEL LAWONG**, **STEFANIE VOLTA**, **RONJA BÜRGER**, **SIMONE WEININGER**, **JOACHIM SCHRAUTH**, **TOBIAS EDER** und **FRANZ SCHLECHT**, die mich während des Chemiestudiums und darüber hinaus als Freunde begleitet haben.

Ein großer Dank geht an alle ehemaligen sowie aktuellen **MITGLIEDERN DES ARBEITSKREISES**, die dafür sorgten, dass die Arbeitsatmosphäre (Diskussionen, Hilfsbereitschaft, Spaß) und die Arbeitsbedingungen (Gloveboxen, Lösungsmittel, Chemikalien und Laborabfälle) jederzeit ausgezeichnet waren. Entschuldigen möchte ich mich bei allen die ich hier nicht namentlich erwähnt habe, es aber verdient hätten!

Den wichtigsten Anteil an dieser Arbeit haben zweifellos meine Eltern **ELFRIEDE** und **ROLAND HÖRL**, sowie meine Schwester **DAGMAR FISCHER MIT FAMILIE**. Ohne Eure unablässige Unterstützung hätte weder das Chemiestudium, noch die Promotion in dieser Weise gelingen können. Ihr habt mir in in der ganzen Zeit und in jeder Lebenslage bedingungslos den Rücken frei gehalten und mir immer Halt gegeben. Dafür will ich mich bei Euch von ganzem Herzen bedanken!

Abkürzungsverzeichnis:

α, β, γ	Winkel	DME	Ethylenglycoldimethylether
A	Hyperfeinkopplungskonstante	DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
Å	Ångström	Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl (Duryl)
ASE	aromatische Stabilisierungsenergie	E	Energie
<i>anti</i>	auf der entgegengesetzten Seite einer Ebene liegend	E_h	Energie in Hartree
Ar ^F	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl	ε	Extinktionskoeffizient
B	Magnetfeld	$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
9-BBN	Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan)	$E_{g,optisch}$	Energie des optischen Übergangs
BDE	Bindungsdissoziationsenergie	E_{pc}	kathodisches Spitzenpotential
ber.	berechnet	EDA	energy decomposition analysis
br	breit	ESR	electron spin resonance
Bu	Butyl	Et ₂ O	Diethylether
bzw.	beziehungsweise	eV	Elektronenvolt
c	Konzentration	exp.	experimentell
ca.	cirka	Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferrocenium
Cat	Catechol	°	Grad
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan	g	Gramm
<i>cis</i>	auf derselben Seite liegend	G	Gauß
cm	Zentimeter	g_{iso}	isotroper Landé-Faktor
Cp	Cyclopentadienyl	gef.	gefunden
Cp'	Methylcyclopentadienyl	η	Eta
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	h	Stunde
Cym	Cymmantrenyl	Hex	Hexyl
°C	Grad Celsius	hv	photolytische Bedingungen
CO	Kohlenmonoxid	HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
COD	1,5-Cyclooctadien	HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
δ	chemische Verschiebung	HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
D	Dublett	HV	Hochvakuum
DFT	Dichtefunktionaltheorie	Hz	Hertz
DIBALH	Diisopropylaluminiumhydrid	<i>i</i> -	iso-
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl	<i>I</i>	Kernspin

IMe	<i>N,N'</i> -Dimethylimidazol-2-yliden	Pin	<u>P</u> inakol
IR	<u>I</u> nfrar <u>o</u> t	ppm	parts per <u>m</u> illion
J	Joule	Pr	<u>P</u> ropyl
<i>J</i>	Kopplungskonstante	q	<u>Q</u> uartett
K	<u>K</u> elvin	%	Prozent
kcal	<u>K</u> ilokalorien	R	organischer <u>R</u> est
kJ	<u>K</u> ilojoule	RT	<u>R</u> aum <u>t</u> emperatur
λ	Wellenlänge	s	<u>S</u> ekunde
LUMO	<u>L</u> owest <u>U</u> noccupied <u>M</u> olecular <u>O</u> rbital	sept	<u>S</u> eptett
Lutidin	2,6-Dimethylpyridin	sin	<u>S</u> ingulett
μ	mikro	sim.	<u>s</u> imuliert
m	<u>M</u> ultiplett	SIMes	<i>N,N'</i> -Dimesitylimidazolidin-2-yliden
M	<u>M</u> olarität	sog.	<u>s</u> ogenannte
max.	<u>M</u> aximum	SOMO	<u>S</u> ingly <u>O</u> ccupied <u>M</u> olecular <u>O</u> rbital
Me	<u>M</u> ethyl	χ	magnetische Suszeptibilität
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl (<u>M</u> esityl)	<i>syn</i>	auf derselben Seite einer Ebene liegend
mg	<u>M</u> illigramm	<i>t</i> -	<u>t</u> ert-
min	<u>M</u> inute	t	<u>T</u> riplett
MO	<u>M</u> olekül <u>o</u> rbital	T	<u>T</u> esla
mol	<u>M</u> ol	THF	<u>T</u> etra <u>h</u> ydro <u>f</u> uran
n	<u>n</u> atürliche Zahl (Null eingeschlossen)	TMEDA	<u>T</u> etra <u>m</u> ethylethylendi <u>a</u> min
NHC	<u>N</u> - <u>h</u> eterocyclisches <u>C</u> arben	Tol	4-Methylphenyl (<u>T</u> olyl)
NICS	<u>N</u> ucleus <u>I</u> ndependent <u>C</u> hemical <u>S</u> hift	<i>trans</i>	auf der entgegengesetzten Seite liegend
NIR	<u>N</u> ah- <u>I</u> nfrar <u>o</u> t	~	ungefähr
nm	<u>N</u> anometer	UHV	<u>U</u> ltra <u>h</u> och <u>v</u> akuum
NMR	<u>n</u> uclear <u>m</u> agnetic <u>r</u> esonance	UV-Vis	<u>U</u> ltra <u>v</u> iolett-Sichtbar
OLED	<u>o</u> rganic <u>l</u> ight <u>e</u> mitting <u>d</u> iode	V	<u>V</u> olt
<i>p</i> -	<u>p</u> ara-	vs.	<u>v</u> ersus
Pf	<u>P</u> enta <u>f</u> luorphenyl	z.B.	<u>z</u> um <u>B</u> eispiel
Ph	<u>P</u> henyl		

Verzeichnis nummerierter Verbindungen:

- 1 α -Sexithiophen
- 2 *p*-Phenylendiamin
- 3 1,4-Bis(dimesitylboryl)benzol
- 4 4,4'-Bis(dimesitylboryl)biphenyl
- 5 1,3-Bis(dimesitylboryl)benzol
- 6 5,5'-Bis(dimesitylboryl)-2,2'-bithiophen
- 7 5,5'-Bis(dimesitylboryl)-2,2'-terthiophen
- 8 5,5'-Bis[di(4-*tert*-Butylphenyl)boryl]-2,2'-bithiophen
- 9 5,5'-Bis[penta(fluorphenyl)boryl]-2,2'-bithiophen
- 10 5,5'-(Ferrocenyl-penta(fluorphenyl)boryl)-2,2'-bithiophen
- 11 Polythiophen-penta(fluorphenyl)boryl
- 12 Polythiophen-ferrocenylboryl
- 13 Quaterthiophen
- 14 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol
- 15 *E,E*-1,4-Dilithio-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-dien
- 16 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol
- 17 1-(*p*-Tolyl)-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 18 1-[(*p*-Trimethylsilyl)phenyl]-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 19 1-[(*p*-Fluor)phenyl]-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 20 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 21 1-Brom-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 22 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 23 1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 24 1,1'-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)ferrocen
- 25 1,4-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)-(tricarbonyl)cymantren
- 26 1,3-Bis[(2,3,4,5-tetraphenyl)borol-1-yl]benzol
- 27 1,4-Bis[(2,3,4,5-tetraphenyl)borol-1-yl]benzol
- 28 1,3,5-Tris[(2,3,4,5-tetraphenyl)borol-1-yl]benzol
- 29 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 30 1-Bis(trimethylsilylamino)-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 31 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(pentafluorphenyl)borol
- 32 1,2,3,4,5-Pentakis(pentafluorphenyl)borol

- 33 1-Mesityl-2,3,4,5-tetrakis[(5-methyl)thien-2-yl]borol
- 34 1,2,3,4,5,6,7-Heptaphenyl-7-borabicyclo[2.2.1]heptadien
- 35 1,2,3,4,5,6,7-Heptaphenylborepin
- 36 1,2,3,3a,4,5-Hexaphenyl-5-bora-3a,4-dihydro-5*H*-benz[*e*]inden
- 37 2,5-Dihydro-1,2,3,4,5-pentakis(pentafluorphenyl)borol
- 38 2-Triethylsilyl-1,2,3,4,5-pentaphenyl-2,5-dihydroborol
- 39 Kalium(SIMes)-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 40 1-Methyl(SIMes)-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 41 Dichlor(thien-2-yl)boran
- 42 Dichlor(5-methylfuran-2-yl)boran
- 43 2-Dichlor(5-trimethylsilylthien-2-yl)boran
- 44 2,5-Bis(trimethylsilyl)-thiophen
- 45 1-(Thien-2-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 46 1-(5-Methylfuran-2-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 47 1-(5-Trimethylsilylthien-2-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 48 Dichlor(*N*-Methylpyrrol-3-yl)boran
- 49 1-(*N*-Methylpyrrol-3-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 50 1-(*N*-Methylpyrrol-2-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 51 1-(*N*-Methylpyrrol-2-yl)(DMAP)-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 52 2,5-Bis(dibromboryl)thiophen
- 53 5,5'-Bis(dichlorboryl)-2,2'-bithiophen
- 54 2,5-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)-thiophen
- 55 5,5'-Bis-(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)-2,2'-bithiophen
- 56 5,5'-Bis-(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)-2,2'-bithiophen·(DMAP)₂
- 57 Lithium-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-2,3-dihydro-1,3,2-diazaborolid
- 58 Li(DME)₃[(CO)₂Cp'Mn=B=MnCp'(CO)₂]
- 59 Li[IDipp:BH₂]
- 60 K₂[B(CN)₃]
- 61 Caac₂:BH
- 62 K[Caac:B(CN)₂]
- 63 1-Trimethylstannyl(SIMes)-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 64 1-Trimethylplumbyl(SIMes)-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 65 1-Chlordimethylplumbyl(SIMes)-2,3,4,5-tetraphenylborol

- 66 (SIMes)-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 67 *N*-(2,6-diisopropylphenyl)-*N*-((3*Z*,5*Z*)-5-((2,6-diisopropylphenyl)imino)-2,2,6,6-tetramethylhept-3-en-3-yl)-1,1-difluorboranamin
- 68 *N*-(2,6-diisopropylphenyl)-*N*-((3*Z*,5*Z*)-5-((2,6-diisopropylphenyl)imino)-2,2,6,6-tetramethylhept-3-en-3-yl)-1-fluor-λ²-boranaminradikal
- 69 [(NMe₂)PhB=BPh(NMe₂)]²⁻
- 70 [Mes₂B=BMesPh]²⁻
- 71 IDipp:H₂B–BH₂:IDipp
- 72 IDipp:HB=BH:IDipp
- 73 IMe:MesB=BMes:IMe
- 74 IMe:DurB=BDur:IMe
- 75 IDipp:BrB=BBr:IDipp
- 76 IDipp:B≡B:IDipp
- 77 Dichlor(thien-2-yl)boran:IMe
- 78 2-Dichlor(5-trimethylsilylthien-2-yl)boran:IMe
- 79 Dichlor(thien-2-yl)boran:SIMes
- 80 2-Dichlor(5-trimethylsilylthien-2-yl)boran:SIMes
- 81 IMe:(thien-2-yl)B=B(thien-2-yl):IMe
- 82 IMe:(5-trimethylsilylthien-2-yl)B=B(5-trimethylsilylthien-2-yl):IMe
- 83 (2*Z*,2'*E*)-2,2'-(1-Ethyl-1*H*-pyrrol-2,5-diyliden)bis(*N,N*,1-trimethyl-1,2-dihydropyridin-4-amin)
- 84 IMe:(5-trimethylsilylthien-2-yl)(9-BBN)B–BH₂:IMe
- 85 Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan-9-yl)-(thien-2-yl)trimethylsilan
- 86 IMe:(5-trimethylsilylthien-2-yl)(CatB)B–BH(5-trimethylsilylthien-2-yl):IMe
- 87 IMe:(5-trimethylsilylthien-2-yl)(PinB)B–BH(5-trimethylsilylthien-2-yl):IMe
- 88 IMe:(5-trimethylsilylthien-2-yl)(DurBH)B–BH(5-trimethylsilylthien-2-yl):IMe
- 89 IMe:(thien-2-yl)(CatB)B–B(BCat)(thien-2-yl):IMe
- 90 IMe:(5-trimethylsilylthien-2-yl)(CatB)B–B(BCat)(5-trimethylsilylthien-2-yl):IMe
- 91 (((1*R*,4*R*)-1,4,5,6,7-Pentaphenyl-2,3,7-triborabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-diyl)bis(thiophen-5,2-diyl))bis(trimethylsilan):(IMe)₂

Inhaltsverzeichnis:

I.	Einleitung	25
1.	π -Konjugation in Boryl-substituierten Systemen	25
2.	Borole als antiaromatische Borylfunktion.....	29
3.	Synthesemethoden und physikalische Eigenschaften von Borolen.....	31
4.	Chemische Reaktivität von Borolen	36
II.	Diskussion der Ergebnisse	47
1.	1-heteroaromatisch-substituierte 2,3,4,5-Tetraphenylborole	47
2.	Reduktion von heteroaromatisch-substituierten Borolen	61
2.1.	Reduktion von 2,5-Bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)-thiophen	61
2.2.	Reduktion von 1-heteroaromatisch-substituierten Borolen	70
2.3.	Reduktion von Bis- und Tris(boroly)-substituierten Verbindungen.....	76
3.	Reaktivitätsstudien an π -Boryl-Anion 39	83
3.1.	Variation der Darstellungsweise von 39	85
3.2.	Reaktivität von 39 gegenüber den Gruppe 14 Elektrophilen R_3ECl (R = Me, Ph; E = Si, Ge, Sn, Pb)	89
4.	Synthese und Reaktivität NHC-stabilsierter Diborene mit heteroaromatischen Substituenten	97
4.1.	Synthese von NHC-stabilisierten Diborenen mit heteroaromatischen Substituenten.....	100
4.2.	Reaktivitätsstudien an heteroaromatisch-substituierten Diborenen.....	107
4.3.	Hydroborierungen an Diborenen.....	109
4.4.	Diborierungen an Diborenen	116
4.5.	[4+2]-Cycloadditionen an Diborenen	117
III.	Zusammenfassung	119
IV.	Summary	126
V.	Experimenteller Teil	132
1.	Allgemeines.....	132
1.1.	Arbeitsmethoden.....	132
1.2.	Analysemethoden.....	132
1.3.	Ausgangsverbindungen	133

Inhaltsverzeichnis

2.	Synthese und Charakterisierung.....	134
2.1.	Synthese neutraler Boran-und Borolverbindungen	134
2.2.	Synthese von Lewis-Addukten von Borolen	138
2.3.	Reduktionen zu Mono-, Di- oder Tetraanionen von Borolen	140
2.4.	Produkte der Reaktivitätsstudien an π -Boryl-Anion 39	146
2.5.	Synthese von NHC-substituierten Dihalogenboranen als Diborenvorstufen ...	148
2.6.	Synthese von Diborenen	150
2.7.	Reaktivität von heteroaromatisch-substituierten Diborenen.....	151
VI.	Quantenchemische Rechnungen	153
VII.	Kristallstrukturanalyse	167
VIII.	Literaturverzeichnis	176

I. Einleitung

1. π -Konjugation in Boryl-substituierten Systemen

Mit seiner grundlegenden Arbeit „Zur Quantentheorie der Doppelbindung“ im Jahr 1930 und der darin enthaltenen Aufteilung der bindenden Orbitale in σ - (symmetrisch zur Bindungsebene) und π -Orbitale (antisymmetrisch zur Bindungsebene), legte ERICH HÜCKEL die Basis für essentielle Konzepte der modernen Chemie (z.B. π - π -Konjugation oder Aromatizität).^[1] Moleküle oder Polymere mit alternierenden Einfach- und Mehrfachbindungen werden seitdem als π -konjugierte Systeme beschrieben und viele zu diesem Zeitpunkt nur qualitativ erfassbare chemische Eigenschaften wurden auf eine theoretische Grundlage gestellt.^[2] Eine dieser Eigenschaften ist die aromatische Stabilisierung, die konjugierte cyclische Systeme (z.B. Benzol) aufweisen, insofern sie der nach ERICH HÜCKEL benannten Regel $4n + 2$ (n = Anzahl der π -Elektronen) folgen.^[3] Heute ist bekannt, dass konjugierte Systeme nicht nur Schlüsselbausteine für viele Naturstoffe (z.B. Carotin, Vitamin A) darstellen, sondern auch als Edukte in alltäglichen chemischen Produkten (z.B. Polymethinfarbstoffe) Anwendung finden.^[4] Konjugation ist außerdem eine fundamentale Eigenschaft für organische halbleitende Materialien und deren Anwendung im Bereich von Feldeffekttransistoren,^[5] organischen Leuchtdioden (englisch: organic light emitting diode, OLED)^[6] oder organischen Solarzellen (Photovoltaik).^[7]

Aufgrund ihrer sehr guten Elektronentransporteigenschaften und hohen Polarisierbarkeit gehören Oligothiophene zu den vielversprechendsten Vertretern unter der großen Anzahl von organischen Halbleitermaterialien.^[8] 2008 konnte JUN SAKAI eine organische Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 0.8% verwirklichen, indem er das aus sechs Thiophenmonomeren bestehende α -Sexithiophen (**1**) mit dem guten Elektronenakzeptor C_{60} kombinierte.^[9] Eine erfolgversprechende Strategie, um die Effizienz von Oligothiophenen zu steigern, ist die Funktionalisierung des konjugierten Rückgrats mit elektronenziehenden Gruppen. Dadurch wird die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband verringert, die Absorption verbreitert und das Energieniveau auf die Arbeitspotentiale von Kathode und Anode abgestimmt. Diese Methode nutzte PETER BÄUERLE indem er Oligothiophene in 2,2'-Position mit elektronenziehenden Dicyanovinyleneinheiten substituierte. Diese sogenannten Akzeptor-Donor-Akzeptor Systeme (A-D-A) zeigen eine Effektivitätssteigerung von bis zu 3.4%.^[10] In neueren Arbeiten wurden anhand von thiophenbasierten A-D-A-Oligomeren mit 3-Ethylrhodamin als Akzeptorgruppe Wirkungsgrade von bis zu 6.1% realisiert.^[11]

I Einleitung

Durch die intrinsischen Eigenschaften des Elements Bor erweisen sich Borylsubstituenten ($-BR_2$) als hervorragende anorganische Akzeptoreinheit für π -konjugierte A-D-A-Systeme. Dreifach-koordinierte Organoborverbindungen sind isoelektronisch zum Carbeniumion (CR_3^+) und besitzen daher ein unbesetztes p_z -Orbital, welches mit den π -Elektronen des konjugierten organischen Systems in Wechselwirkung treten kann. Außerdem ermöglicht die trigonal-planare Geometrie am Boratom eine optimale Überlappung der π -Orbitale und schafft damit die Voraussetzung für ausgedehnte π -konjugierte Moleküle. Des Weiteren besitzt das Boratom durch seinen Elektronenmangel eine hohe Lewis-Acidität und kann mit Nucleophilen bzw. Lewis-Basen wechselwirken.^[12] Hierbei wird die Konjugation mit dem freien p_z -Orbital am Boratom durch den Wechsel der Geometrie von trigonal-planar zu tetraedrisch unterbrochen und eröffnet die Möglichkeit, Boryl-substituierte organische Verbindungen als Sensormaterialien einzusetzen.^[13]

Unter den verschiedensten Borylsubstituenten hat sich die Dimesitylborylgruppe ($-BMes_2$) aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit und Stabilität in einer sauerstoff- und wasserhaltigen Atmosphäre als ideale Gruppe für Bor-funktionalisierte Elektronentransportmaterialien herausgestellt. Elektrochemische Messungen (Cyclovoltammetrie) zeigten außerdem, dass die $BMes_2$ -Einheit vergleichbare π -Akzeptoreigenschaften wie Nitrilgruppen besitzt.^[14]

In Analogie zu den lange bekannten *p*-Phenylendiaminen (**2**), die durch Ein-Elektronen-Oxidation in die gut untersuchten „Wurster-Salze“ überführt werden können, beschäftigte sich WOLFGANG KAIM in den 80er und 90er Jahren intensiv mit der Redoxchemie von 1,4-Bis(dimesitylboryl)benzol (**3**) und 4,4'-Bis(dimesitylboryl)biphenyl (**4**) (Abbildung 1).^[14-15]

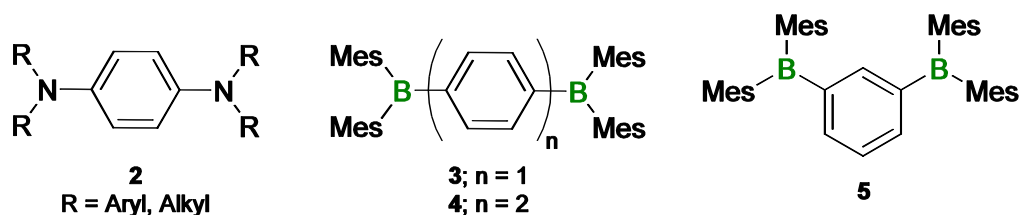


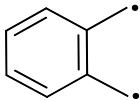

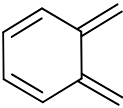
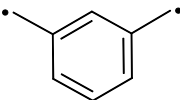

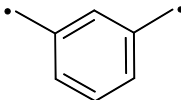
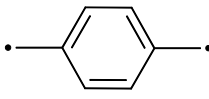

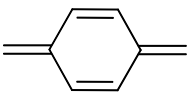
Abbildung 1. Verschiedene Donor/Akzeptor-substituierte Benzolderivate (**2** - **5**).

Dabei wurde mit Hilfe von elektro spektroskopischen und theoretischen Methoden postuliert, dass die Reduktion von **3** und **4** zu den korrespondierenden Radikalanionen ($[3]^-$, $[4]^-$) und Dianionen ($[3]^{2-}$, $[4]^{2-}$) einen Wechsel von einer aromatischen Grundstruktur zu einem chinoiden Strukturmotiv nach sich zieht. Chinoid bedeutet, dass die Phenylenbrücke ihre aromatische Struktur zugunsten einer Geometrie aus alternierenden Einfach- und Doppelbindungen aufgibt. Mit anderen Worten

I Einleitung

kommunizieren die Elektronen, die durch Reduktion in das freie p_z -Orbital des Boratoms eingebracht werden, über die konjugierte Phenyleneinheit. Entscheidend für die Konjugation der beiden Borzentren ist dabei die Verknüpfung über eine antiferromagnetische Kopplungseinheit, die es den beiden ungepaarten Spins erlaubt, zu rekombinieren.^[16] Die Dianionen $[3]^{2-}$ und $[4]^{2-}$ sollten aufgrund dieser Ergebnisse im Singulett-Grundzustand vorliegen. Die Theorie der Spinkopplungseinheit ist sowohl für verschiedenste Diradikale, als auch für Metallkomplexe weit verbreitet. In Abhängigkeit von der Wechselwirkung der Spins über die Kopplungseinheit bevorzugt das System entweder den Singulett- oder den Triplett-Grundzustand (Tabelle 1).^[17]

Tabelle 1. Übersicht über verschiedene Spinkopplungseinheiten am Beispiel der Phenylenbrücke.

	Kopplungseinheit	Spins	Strukturmotiv	Grundzustand
	antiferromagnetisch	 gepaart	 chinoid	Singulett
	ferromagnetisch	 ungepaart	 diradikalisch	Triplett
	antiferromagnetisch	 gepaart	 chinoid	Singulett

Die beiden Boryleinheiten in 1,3-Bis(dimesitylboryl)benzol (**5**) sind ferromagnetisch gekoppelt und weisen dementsprechend nach Reduktion zum Diradikal ($[5]^{2-}$) einen Triplett-Grundzustand auf.^[18] In Folge der extrem hohen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der reduzierten Spezies $[3]^{2-}$, $[4]^{2-}$ und $[5]^{2-}$ liegen keinerlei strukturelle Daten vor. Die Festkörperstruktur der neutralen Verbindung **3** zeigt allerdings, dass der sterische Anspruch der Mesitylgruppen die optimale Coplanarität zwischen der zentralen Phenylenbrücke und den Borylgruppen verhindert (Torsionswinkel: 23.8°).^[19]

1998 berichte YASUHIKO SHIROTA erstmalig über den Einsatz von Dimesitylboryl-substituierten Oligothiophenen und deren Anwendung als Elektronentransportmaterial in OLEDs (Abbildung 2).^[20] Dabei zeigte sich, dass 5,5'-Bis(dimesitylboryl)-2,2'-bithiophen (**6**) und 5,5'-Bis(dimesitylboryl)-2,2'-terthiophen (**7**) stärkere Elektronenakzeptoren ($E_{1/2}^0 = -1.76$ V vs. Ag/Ag⁺; umgerechnet auf Fc/Fc⁺: $E_{1/2} = -2.21$ V) als vergleichbare organische Materialien wie beispielsweise 1,3,5-tris(4-

tert-butylphenyl-1,3,4-oxadiazolyl)benzol ($E_{1/2}^0 = -2.07$ V vs. Ag/Ag⁺; umgerechnet auf Fc/Fc⁺: $E_{1/2} = -2.52$ V) sind. Die BMes₂-Substituenten verhindern im Gegensatz zu den unsubstituierten Oligothiophenen eine Kristallisation, so dass **7** nach dem Schmelzen in eine amorphe Glasphase mit einer hohen Glasübergangstemperatur ($T_g = 115^\circ\text{C}$) übergeht. In einer Umgebungsatmosphäre mit Sauerstoff und Wasser ist das erhaltene Glas stabil.

Borylsubstituenten können aber nicht nur als Endgruppen die Eigenschaften eines π -konjugierten Systems beeinflussen, sondern auch die Integration in die Haupt- und Seitenkette bietet viele interessante Modifikationsmöglichkeiten der Materialeigenschaften. Außerdem kann die Lewis-Acidität der Borylgruppe selbst durch Variation der Reste R/R' am Boratom beeinflusst werden. FRIEDER JÄKLE demonstrierte dies anhand der Bisboryl-substituierten Bithiophene **8**, **9** und **10** (Abbildung 2).

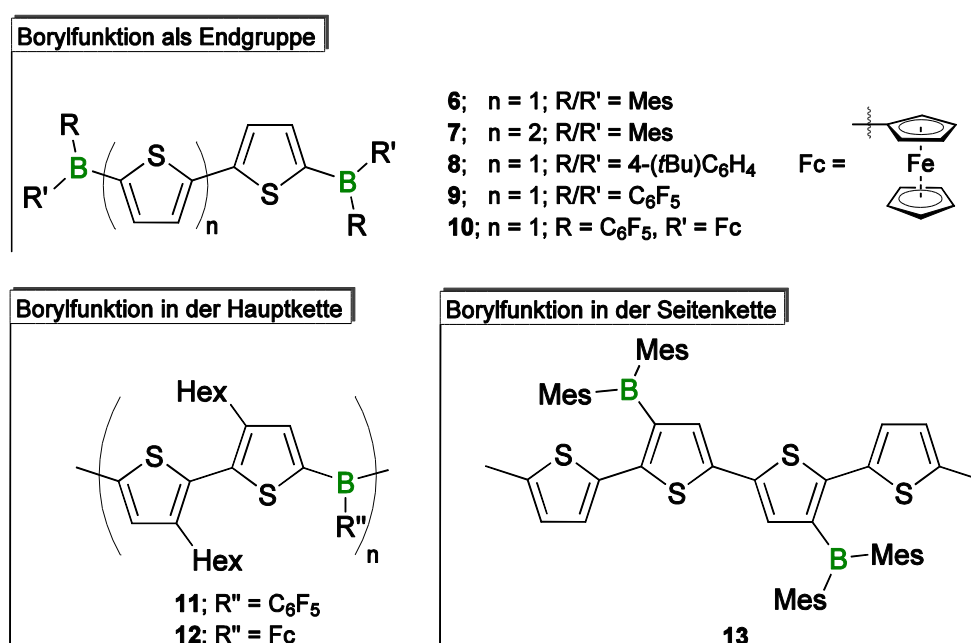


Abbildung 2. Oligo- und Polythiophene mit Boryl-Gruppen in endständiger Position (**6** - **10**), in der Hauptkette (**11**, **12**) und in lateraler Position (**13**).

Die stark elektronenziehenden Bis(pentafluorphenyl)boryl-Substituenten in Bithiophen **9** erhöhen dabei eindeutig die Lewis-Acidität des Boratoms im Vergleich zu **8** oder **10**. Dies zeigt sich einerseits in der Festkörperstruktur von **9**, welche eine coplanare Geometrie (Torsionwinkel ca. 9.0°) zwischen den beiden Borylgruppen und der zentralen Bithiopheneinheit aufweist. Außerdem verschiebt sich das Maximum im Absorptionsspektrum mit zunehmender Lewis-Acidität der Borylsubstituenten bathochrom ($\lambda_{\text{max}} = 396$ nm (**8**); $\lambda_{\text{max}} = 413$ nm (**9**); $\lambda_{\text{max}} = 387$ nm (**10**).^[21] Beispiele für die Funktionalisierung der Haupt- und Seitenkette von Oligo- bzw. Polythiophenen sind die Polymere **11** und **12** sowie das Quaterthiophenderivat **13**. Insbesondere der

Vergleich von **13** mit der silylierten Ausgangsverbindung, die anstelle der Boryleinheiten Trimethylsilylgruppen trägt, zeigt eine deutliche Rotverschiebung (55 nm) im Absorptionsverhalten. Des Weiteren liegen auch die Borylsubstituenten im Festkörper von **13** trotz des sterischen Anspruchs der Mesityleinheiten relativ zum Quaterthiophengerüst annähernd in derselben Ebene (15.2°).^[22]

Im Allgemeinen kann man die Einflüsse von Borylsubstituenten auf π -konjugierte Systeme wie folgt zusammenfassen.

1. HOMO und LUMO des Systems werden abgesenkt, mit einem stärkeren Effekt auf das LUMO. Dadurch erfahren Absorption und Emission eine bathochrome Verschiebung. Je Lewis-acider die Borylgruppe, umso besser ist die p- π -Überlappung und desto ausgeprägter ist die bathochrome Verschiebung.
2. Das (negative) Reduktionspotential des π -konjugierten Materials wird positiver und die chemische Reduktion dadurch erleichtert.
3. Mehrere Borylfunktionalitäten können über das π -konjugierte System miteinander kommunizieren, insofern es sich um eine antiferromagnetische Kopplungseinheit handelt.

2. Borole als antiaromatische Borylfunktion

Eine in jeder Hinsicht außergewöhnliche Borylfunktionalität ist die Borolylgruppe ($-BC_4R_4$), die sich vom Grundkörper des 1*H*-Borols (HBC_4H_4) ableitet. Es handelt sich dabei um ein fünfgliedriges Ringsystem, bestehend aus einem Butadienfragment welches durch das Boratom verknüpft ist. Für diese Arbeit entscheidend sind nur die sogenannten „freien“ Borolsysteme ($R'BC_4R_4$; R' = Substituent am Boratom, R = Substituenten am Butadienrückgrat). Borole, die durch Übergangsmetallkoordination,^[23] annelierte Ringe (9-Borafluoren)^[24] oder Donoratome im fünfgliedrigen Ring (1,3,2-Diazaborol, 1,3,2-Dioxaborol)^[25] stabilisiert sind, werden aufgrund ihrer grundlegend unterschiedlichen Eigenschaften nicht berücksichtigt.

Freie Borole sind isoelektronisch zum Cyclopentadienyl-Kation ($[C_5H_5^+]$), besitzen vier π -Elektronen und folgen damit nicht der Aromatizitätsregel ($4n + 2$) von ERICH HÜCKEL. Infolgedessen fallen freie Borole in die Kategorie der antiaromatischen Systeme, die von RONALD BRESLOW als cyclische Moleküle mit $4n$ π -Elektronen beschrieben wurden. Charakteristischerweise führt die Delokalisierung der π -Elektronen, die bei Aromaten eine Stabilisierung hervorruft, bei antiaromatischen Systemen zu einer Destabilisierung.^[26]

Trotz großer Bestrebungen die Aromatizität (Antiaromatizität) mit einer Einheit zu quantifizieren, ist es bis heute nicht gelungen, ein allgemeingültiges wissenschaftliches Konzept zu entwickeln.^[27] Die meisten Berechnungen beruhen auf dem Vergleich der Energien eines cyclischen Systems gegenüber einem acyclischen System mit identischen strukturellen Eigenschaften (z.B. ASE = aromatische Stabilisierungsenergie).^[28] Neben der energetischen und geometrischen Betrachtungsweise können aber auch Informationen über das aromatische bzw. antiaromatische Verhalten aus magnetischen Rechnungen (NICS = *Nucleus Independent Chemical Shift*) gewonnen werden. Die Methodik der NICS Rechnungen beruht darauf, dass cyclische aromatische Systeme im Inneren des Rings einen diamagnetischen Ringstrom induzieren, während antiaromatische Cyclen einen paramagnetischen Ringstrom aufweisen.^[29] Aufgrund dessen erfährt ein sogenanntes „Dummyatom“, welches z.B. im Zentrum des Rings (NICS(0)) oder ein Ångström darüber (NICS(1)) platziert wird, entweder eine Entschirmung (aromatisch) oder eine Abschirmung (antiaromatisch), was einen starken Effekt auf die chemische Verschiebung δ nach sich zieht. Im Einklang mit bewährten NMR-Konventionen zeigen negative NICS Werte einen diamagnetischen Ringstrom (Aromatizität) und positive NICS Werte einen paramagnetischen Ringstrom (Antiaromatizität) an.

Das Cyclopentadienyl-Kation ($[C_5H_5^+]$), das mit vier π -Elektronen als Antiaromat einzustufen wäre, konnte aufgrund seiner hohen Reaktivität experimentell nur in einer Tieftemperaturmatrix durch ESR-Spektroskopie untersucht werden.^[30] Die experimentellen Daten weisen für $[C_5H_5^+]$ auf einen Triplett-Grundzustand mit D_{5h} Symmetrie hin, der durch *ab initio* Rechnungen bestätigt wurde. Die berechneten Singulett-Strukturen mit C_{2v} Symmetrie liegen im Gegensatz dazu, abhängig von der theoretischen Methode, zwischen 7.6 und 10.5 kcal/mol energetisch höher.^[31] NICS Rechnungen für das $[C_5H_5^+]$ Kation ergeben Werte von $\delta = -4.5$ ppm für den Triplett-Grundzustand mit D_{5h} Geometrie und $\delta = 49.2$ ppm für den Singulett-Zustand mit C_{2v} Geometrie. Berechnete aromatische Stabilisierungsenergien bestätigen, dass der Triplett-Grundzustand (ASE = -23.2 kcal/mol) im Gegensatz zum höher liegenden Singulettzustand (ASE = +28.5 kcal/mol) eine aromatische Stabilisierung erfährt. Des Weiteren suggerieren die ausgeglichenen Bindungslängen in der berechneten Struktur mit D_{5h} Symmetrie typisch aromatische Eigenschaften. Dem hingegen zeigt die Struktur mit C_{2v} Symmetrie alternierende Bindungslängen und ist damit als antiaromatisch einzuordnen.^[31]

Der Austausch eines CH^+ -Fragments mit einer isoelektronischen BH -Einheit führt wie schon erwähnt zum neutralen 1*H*-Borol (HBC_4H_4). Die berechneten magnetischen (NICS(0) = +17.2 ppm) und energetischen (ASE = +22.5 kcal/mol) Daten sprechen

HBC₄H₄ eindeutig antiaromatischen Charakter zu.^[32] Dementsprechend ist HBC₄H₄ diamagnetisch und die cyclische Konjugation im antiaromatischen System wirkt destabilisierend. Der Einbau des B–H-Fragments in das Cyclopentadienyl-System resultiert in einer Erniedrigung der Symmetrie von D_{5h} ([C₅H₅⁺]) zu C_{2v} (HBC₄H₄), was elementare Auswirkungen auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Borolen hat. Die qualitative Betrachtung der π -Molekülorbitale (MO) zeigt, dass die symmetrischen π -Orbitale im Borol energetisch angehoben und die antisymmetrischen π -Orbitale leicht abgesenkt werden (Abbildung 3).

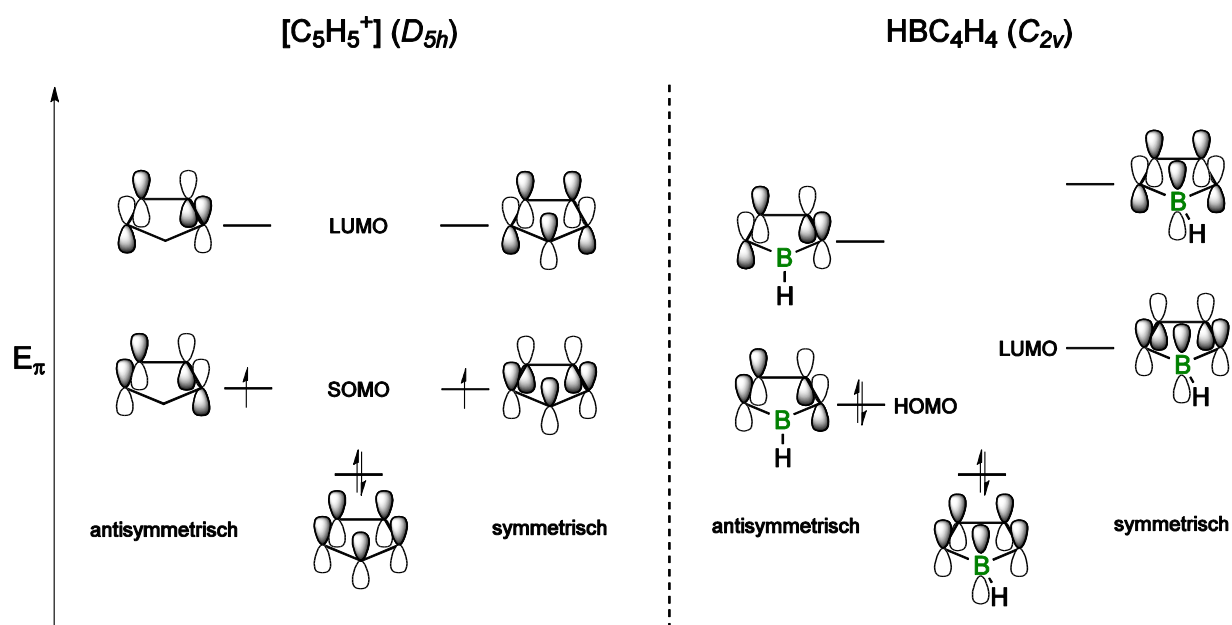


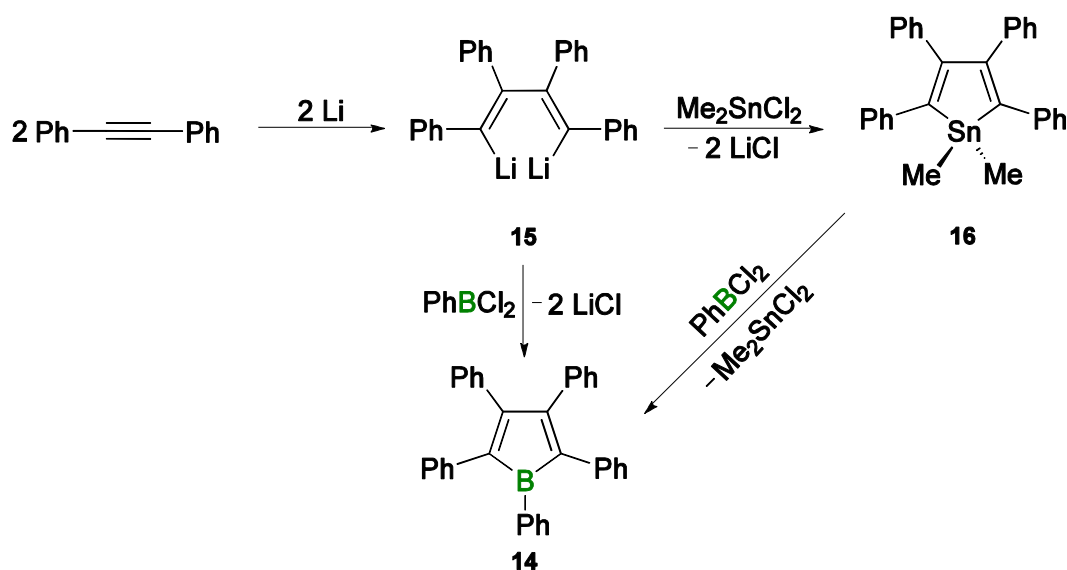
Abbildung 3. Qualitatives MO-Diagramm von [C₅H₅⁺] (linke Seite) und HBC₄H₄ (rechte Seite).

Folglich liegt das neutrale Borol (HBC₄H₄) in einem Singulett-Grundzustand mit gepaarten Elektronen im HOMO des Systems vor. Die Aufhebung der Entartung der Orbitale durch die Symmetrierniedrigung bewirkt außerdem, dass der HOMO-LUMO-Abstand deutlich verringert und der tiefliegendste elektronische Übergang in den sichtbaren Bereich des Spektrums verschoben wird. Daraus leitet sich die intensive Farbigkeit der Borole ab (z.B. Pentaphenylborol (**14**): $\lambda_{\max} = 560$ nm; tiefblau) und zusammen mit dem energetisch tiefliegenden LUMO eröffnen sich interessante Anwendungsmöglichkeiten (z.B. in der Sensorik).

3. Synthesemethoden und physikalische Eigenschaften von Borolen

Die Synthese des ersten freien, nicht annelierten Borols (Pentaphenylborol, **14**) gelang JOHN EISCH im Jahr 1969 auf zwei unterschiedlichen Wegen: einerseits durch direkte

doppelte Salzeliminierung von 1,4-Dilithio(tetraphenyl)butadien (**15**) mit Dichlor(phenyl)boran, wobei **15** durch reduktive Kupplung aus zwei Äquivalenten Diphenylacetylen gewonnen wird. Da für diese Synthese Diethylether als Lösungsmittel benötigt wird, liegt das Borol zunächst als Lewis-Addukt vor. Im Vakuum kann das koordinierende Lösungsmittel entfernt und das freie Borol erhalten werden.^[33] Die zweite Methode beinhaltet eine klassische Zinn-Bor-Austausch-Reaktion zwischen Dichlor(phenyl)boran und 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol (**16**), das zuvor aus einer Salzeliminierungsreaktion zwischen **15** und Dichlor(dimethyl)stannan gewonnen wird (Schema 1).^[34]



Schema 1. Allgemeine Synthesemethoden für Borole mit 2,3,4,5-Tetraphenyl-substituierten Butadienrückgrat.

Das bei der Metall-Metall-Austausch Variante anfallende Dichlor(dimethyl)stannan kann absublimiert und für die Stannolsynthese zurückgewonnen werden kann. JOHN EISCH beschrieb **14** zunächst als grünes Pulver, was sich aber als Fehlinterpretation herausstellte, die durch Verunreinigungen bzw. teilweise Zersetzung verursacht wurde. Analysenreines Pentaphenylborol (**14**) ist ein tiefblauer, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff.

Aufgrund des guten synthetischen Zugangs zu Stannol **16** hat sich die Zinn-Bor-Austausch-Reaktion als effiziente Synthesemethode für eine ganze Reihe von Borolen mit Tetraphenylbutadienrückgrat herausgestellt. Durch diese Methode lassen sich Derivate mit Arylgruppen (1-Phenyl-(**14**), 1-(*p*-Tolyl)-(**17**), 1-[(*p*-Trimethylsilyl)phenyl]-(**18**), 1-[(*p*-Fluor)phenyl]-(**19**)), Halogenen (1-Chlor-(**20**), 1-Brom-(**21**)) und Übergangsmetallverbindungen (1-Ferrocenyl-(**22**), 1-Cymantrenyl-(**23**)) als Substituenten am Boratom verwirklichen.^[35] Der Metall-Metall-Austausch verläuft dabei selektiv und in guten Ausbeuten und toleriert zudem die Synthese von

Oligoborolen wie den metallverbrückten Bisborolen **24** und **25** oder den Oligoborolen **26**, **27** und **28**, die durch eine Phenylenfunktion miteinander verbunden sind (Abbildung 4).^[36] Allerdings findet bei sterisch anspruchsvolleren, unreaktiveren Resten (1-Mesityl-(**29**)) kein Zinn-Bor-Austausch statt. In diesen Fällen stellt die direkte doppelte Salzeliminierung zwischen Dihalogen(mesityl)boran und 1,4-Dilithio(tetraphenyl)butadien (**15**) eine gute Alternative dar.^[35a, 37]

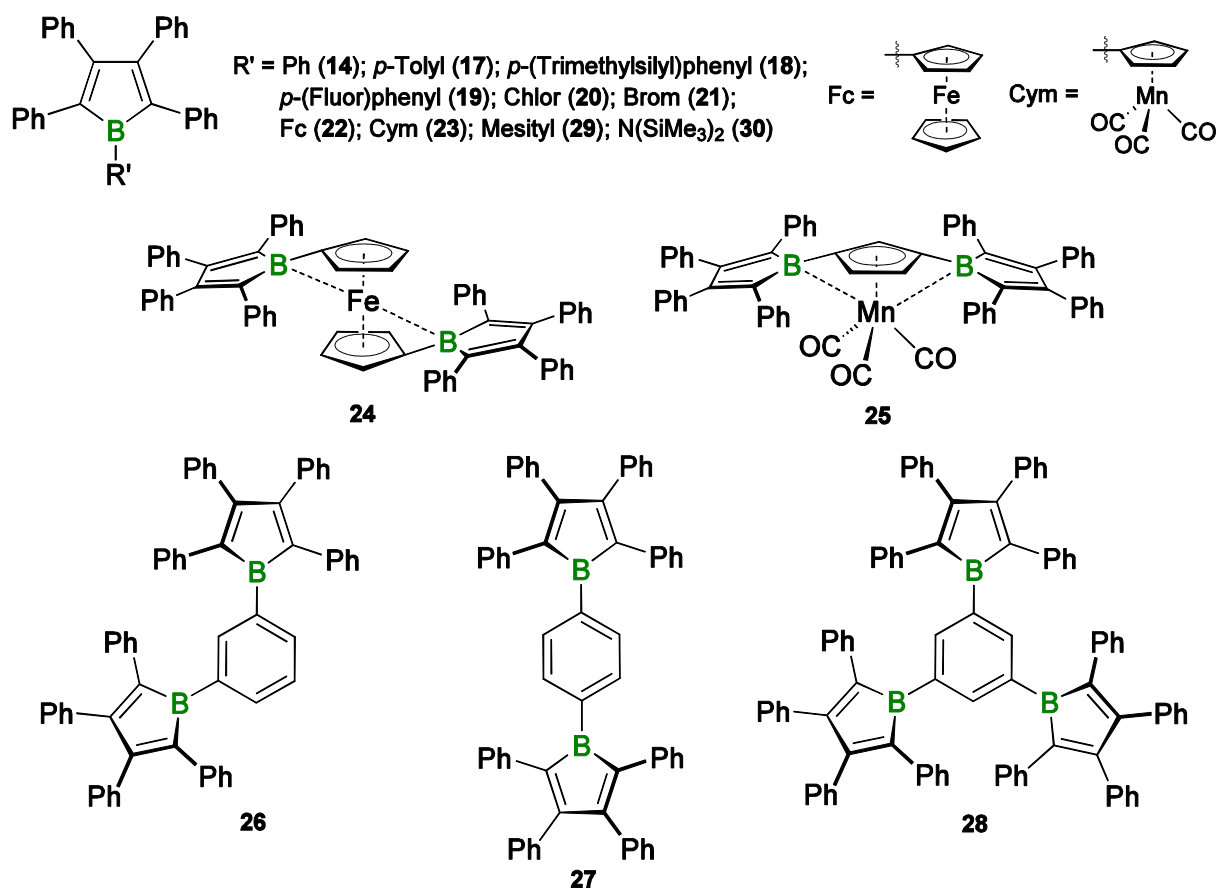


Abbildung 4. Mono-, Bis- und Trisborole, die über Zinn-Bor-Austauschreaktionen synthetisiert werden können.

Die Koordination durch das Lösungsmittel (Diethylether) wird dabei durch den sterischen Anspruch des Mesitylsubstituenten verhindert. Aus den beiden Halogenborolen **20** und **21** erschließt sich zudem ein weiterer Zugang, da die reaktive Bor-Halogenbindung eine direkte Funktionalisierung mit verschiedensten Substraten ermöglicht, die mittels Zinn-Bor-Austausch nicht zugänglich sind. Das Kaliumsalz $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ reagiert beispielsweise mit **20** und bildet dabei das 1-Amino-substituierte Borol (**30**).^[35c]

Weitaus schwieriger gestaltet sich die Derivatisierung des Butadienrückgrats, da zum einen die Synthese von geeigneten Alkinvorstufen problematisch ist, und zum anderen die hohe Reaktivität ([4+2]-Cycloadditionen) des Butadienrückgrats durch sterisch anspruchsvolle Substituenten abgeschwächt werden muss. Dennoch gelang es WARREN

PIERS in einer mehrstufigen Synthese, die elektronenarmen, perfluorierten Analoga BrBC_4Pf_4 (**31**) und PfBC_4Pf_4 (**32**) ($\text{Pf} = \text{C}_6\text{F}_5$) der Borole **21** und **14** zu isolieren.^[38] Die Schwierigkeit der Synthese liegt in der Unzugänglichkeit geeigneter dilithierter 1,3-Butadiene, bedingt durch die Explosionsgefahr lithierter Organofluorverbindungen. Die Synthese gelingt nur ausgehend von einer „ Cp_2Zr “-Vorstufe, in diesem Fall ein Pyridin-stabilisierter Bis(trimethylsilyl)acetylen-Zirkonocenkomplex (Rosenthal-Komplex).^[39] Dieser liefert durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Bis(pentafluorphenyl)acetylen das Zirkonacyclopentadien in guten Ausbeuten. Durch kupferkatalysierten Metall-Metall-Austausch mit Dichlor(dimethyl)stannan konnte das entsprechende Stannol erhalten werden, welches in einem anschließenden Zinn-Bor-Austausch zum Borol **31** umgesetzt wurde. Mit dem C_6F_5 -Übertragungsreagenz $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ resultiert aus **31** das vollständig perfluorierte Borolderivat **32**. Im Gegensatz dazu beschrieb SHIGEHIRO YAMAGUCHI vor kurzem die Synthese eines Borolderivats (**33**) mit elektronenreichen 2-Methyl-thienylgruppen im Rückgrat des antiaromatischen Systems. Dabei bediente er sich der Synthesemethode der direkten Salzelimierung zwischen Dichlor(mesityl)boran und einer geeigneten dilithiierten Butadienvorstufe.^[40]

Allen beschriebenen Borolen gemeinsam ist der geringe HOMO-LUMO-Abstand, der durch den Substituenten am Bor oder die Rückgratsubstitution beeinflusst werden kann. Das LUMO von Borolen ist größtenteils Bor-zentriert und somit durch den Bor-gebundenen Substituenten am stärksten beeinflussbar. Im Vergleich dazu besitzt das HOMO einen höheren Koeffizienten am Butadienfragment und die energetische Lage wird demnach weitgehend durch das Substitutionsmuster am Rückgrat bestimmt. Beispielhaft dafür zeigen UV-Vis-spektroskopische und cyclovoltammetrische Untersuchungen am Tetrathienyl-substituierten Borol **33** einen äußerst kleinen HOMO-LUMO Abstand mit einem Absorptionsmaximum von $\lambda_{\text{max}} = 735 \text{ nm}$ ($E_{\text{g,optisch}} = \sim 1.7 \text{ eV}$). Pentaphenylborol (**14**) besitzt dagegen ein blauverschobenes Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$ ($E_{\text{g,optisch}} = \sim 2.2 \text{ eV}$). Die Betrachtung der cyclovoltammetrischen Messung von **33** zeigt, dass die Verringerung des HOMO-LUMO Abstands größtenteils auf das tiefliegende Oxidationspotential ($E_{1/2} = -0.04 \text{ V vs. Fc}^{0/+}$) zurückzuführen ist. TD-DFT Rechnungen bestätigen, dass die elektronenreichen Thienylgruppen im Rückgrat von **33** die Energie des HOMOs erhöhen, wobei die energetische Lage des LUMOs weitestgehend unbeeinflusst bleibt.^[40] Auf der anderen Seite zeigte das UV-Vis-Absorptionsspektrum des 1-Amino-substituierten Borols (**30**) ein Absorptionsmaximum von $\lambda_{\text{max}} = 478 \text{ nm}$ ($E_{\text{g,optisch}} = \sim 2.6 \text{ eV}$) und besitzt damit den bisher größten bekannten HOMO-LUMO Abstand in freien Borolen. Dieser Befund spiegelt den Effekt der elektronenreichen Aminogruppe wider, die durch π -Konjugation mit dem unbesetzten p_z -Orbital am Boratom in Wechselwirkung tritt und damit das LUMO energetisch anhebt.^[35c] Das Substitutionsmuster am Borol hat außerdem einen

Einfluß auf die chemische Verschiebung im ^{11}B -NMR Spektrum. Borole mit Mesityleinheiten am Boratom zeigen eine Verschiebung zu höheren Frequenzen ($\delta(^{11}\text{B}) = 79.4$ ppm (**29**); $\delta(^{11}\text{B}) = 77.3$ ppm (**33**)) gegenüber Pentaphenylborol ($\delta(^{11}\text{B}) = 65.4$ ppm (**14**)), während Borole mit elektronenreichen Gruppen am Boratom bei niedrigeren Frequenzen resonieren ($\delta(^{11}\text{B}) = 59.5$ ppm (**30**)).

Obwohl die Synthese von Pentaphenylborol (**14**) schon seit annähernd 40 Jahren beschrieben war, wurde über die Molekülstruktur erst im Jahr 2008 von HOLGER BRAUNSCHWEIG berichtet.^[35b] Diese Untersuchungen legten die Grundlage für eine ganze Reihe an strukturell charakterisierten freien Borolen, die meisten mit Tetraphenylbutadien Grundkörper. Die Strukturen zeigen prinzipiell eine propellerförmige Anordnung der Phenylsubstituenten im Rückgrat (Torsionswinkel: $\sim 50^\circ$ - 55°) und die Bindungslängen im fünfgliedrigen Bororing alternieren zwischen C=C Doppelbindungen (1.343-1.363 Å), C-C Einfachbindungen (1.514-1.537 Å) und B-C Einfachbindungen (1.564-1.628 Å).^[35a, 41] Eine Sonderstellung nimmt dabei das Pentaphenylborol (**14**) ein, da intermolekulare Bor-Phenyl Wechselwirkungen dazu führen, dass die Bindungslängen im C₄-Rückgrat ausgeglichene Längen (1.426-1.470 Å) im Bereich zwischen klassischen C-C-Einfach- und C=C-Doppelbindungen aufweisen. Diese Angleichung der Bindungslängen findet sich auch in der Struktur von **32**, die sich hierbei aber auf eine kristallographische Fehlordnung zurückführen lässt.^[38]

Die Substituenten am Boratom, die keine zusätzliche Wechselwirkung mit dem freien p_z-Orbital eingehen, sind in Relation zur C₄B-Ringebene verdreht. Dabei bewegt sich der Torsionswinkel der Ebenen zwischen 74.1° (**33**) respektive 68.7° (**29**) für sterisch anspruchsvolle Mesitylsubstituenten und 32.7° (**14**) für die Phenylgruppe. Abweichend davon zeigen die Strukturen mit Übergangsmetallfragmenten als borständige Funktion ein Metall-Bor-Wechselwirkung durch den Raum. Dies manifestiert sich im Kippwinkel α den das Borolylfragment mit der Ebene des Cyclopentadienylrings einschließt ($\alpha = 29.4^\circ$ (**22**); $\alpha = 11.4^\circ$ (**23**)). Dadurch wird Elektronendichte vom Metallzentrum auf das Lewis-acide Borol übertragen und das Elektronendefizit teilweise ausgeglichen. Dieser Stabilisierungseffekt äußert sich auch im Bis(borol) **24**, wobei sich in diesem Fall zwei Borolylgruppen die Elektronendichte des Eisenzentrums teilen und der Kippwinkel α dadurch ungefähr halbiert wird (13.3° und 14.5°). Des Weiteren bewirkt die zusätzliche Elektronendichte am Boratom auch immer eine Veränderung der Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum hin zu geringeren Frequenzen und eine hypsochrome Verschiebung der Absorption im UV-Vis-Spektrum. Daraus ergibt sich ein Trend für die Stärke der Metall-Bor-Wechselwirkung beginnend mit **22** ($\delta(^{11}\text{B}) = 47$ ppm; $\lambda_{\text{max}} = 390$ nm) für die stärkste Interaktion über **24** ($\delta(^{11}\text{B}) = 56$ ppm; $\lambda_{\text{max}} = 444$ nm)

und **23** ($\delta(^{11}\text{B}) = 58$ ppm; $\lambda_{\text{max}} = 515$ nm) bis hin zu **25** ($\delta(^{11}\text{B}) = 63$ ppm; $\lambda_{\text{max}} = 545$ nm) mit der schwächsten Wechselwirkung.^[35b, 42]

Einen weiteren Effekt, der zur Stabilisierung des Borolgerüst beitragen kann, demonstriert die Molekülstruktur des Tetrathienyl-substituierten Borols **33**. Während die beiden 2-Methyl-Thienylgruppen in 3 und 4 Position die klassische propellerförmige Anordnung mit Torsionswinkeln von 71.2° und 43.4° aufzeigen, sind die Winkel, welche die zwei Thienyleinheiten in direkter Nachbarschaft zum Boratom einschließen, mit 38.2° und 10.7° auffällig klein (Abbildung 5). Im Gegensatz zu den Tetraphenyl-substituierten Borolen deutet dieser Befund auf eine Aufweitung der π -Konjugation und somit auf eine π - π Wechselwirkung zwischen dem elektronenarmen Butadiensystem und den elektronenreichen Thienylgruppen hin. Wie bereits erwähnt, wird das HOMO durch die Thienylsubstitution signifikant angehoben und deswegen wurde der Verbindung **33** ein ambivalenter Charakter zugeschrieben, mit der Fähigkeit sowohl als Elektronenakzeptor, wie auch als Elektronendonator zu fungieren.^[40]

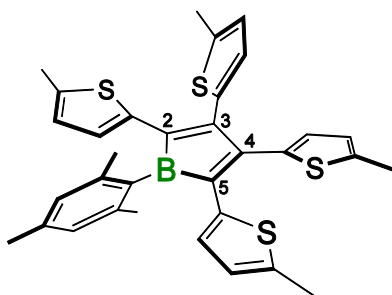


Abbildung 5. Schematische Molekülstruktur von **33** mit 2-Methyl-tetrathienyl Substituenten im C_4B -Rückgrat.

Auch beim 1-Bis(trimethylsilylamino)-substituierten Borol (**30**) wurde π -Konjugation beobachtet. Hierbei doniert das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom in das unbesetzte p_z -Orbital des Boratoms und stabilisiert damit das Lewis-acide antiaromatische Borolgerüst. Die Bindungslänge der $\text{B}=\text{N}$ -Bindung (1.425 \AA) liegt dabei im typischen Bereich für $\text{B}=\text{N}$ -Doppelbindungen (1.41 \AA), doch die zu erwartende Coplanarität des Aminosubstituenten zum C_4B -Grundkörper wird nicht beobachtet. Grund dafür ist vermutlich der sterische Anspruch der Trimethylsilylgruppen.^[35c]

4. Chemische Reaktivität von Borolen

Aus der Grenzorbitalbetrachtung des Borolgrundkörpers im Vergleich zum Cyclopentadienyl-Kation lassen sich auch Rückschlüsse auf die Reaktivität von Borolen ziehen. Dies ermöglicht die Einteilung in eine Bor-zentrierte Reaktivität und eine Reaktivität des 1,3-Butadienrückgrats (Abbildung 6).

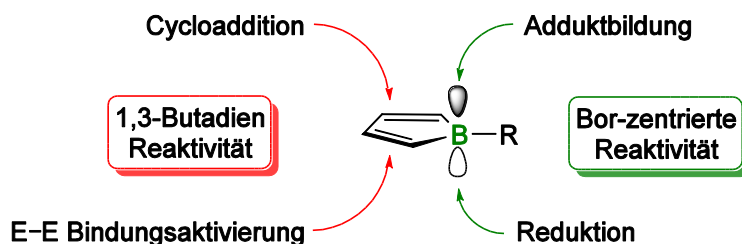


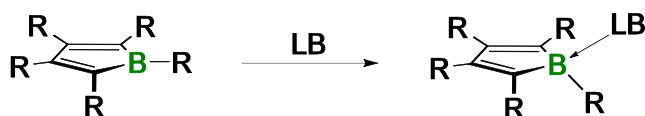
Abbildung 6. Allgemeine Reaktivität von freien Borolen.

Das freie p_z -Orbital des extrem Lewis-aciden Borols kann in klassischen Lewis-Säure-Base Reaktionen Addukte mit verschiedensten Basen eingehen, oder aber der Elektronenmangel am Boratom wird durch gezielte Reduktion vermindert.^[35a, 35c, 35d, 36-37, 41a, 42a, 43] Das 1,3-Butadiensystem reagiert auf der anderen Seite in klassischen Diels-Alder Reaktionen mit Dienophilen. Bemerkenswerterweise reagiert die Dieneinheit in Borolen auch mit sehr schlechten Dienophilen wie Diphenylacetylen unter milden Bedingungen.^[33, 44] Eine weitere Reaktivität des Borolrückgrats bezieht sich auf die Element-Element-Bindungsaktivierung von z.B. Wasserstoff (H_2) oder anderen E-H-Bindungen ($E = Si, Sn$).^[45] Die Triebkraft für alle Reaktivitäten der Borole, sowohl am Borzentrum als auch am 1,3-Butadienrückgrat begründet sich im Abbau der Antiaromatizität. Aus diesem Grund können unkomplexierte, monomere Borole nur isoliert werden, wenn das Rückgrat durch sterisch anspruchsvolle Substituenten (z.B. Phenyl) abgeschirmt ist und die Synthese unter strikten Inertgasbedingungen durchgeführt wird.

Erste Reaktivitätsstudien von JOHN EISCH an **14** verdeutlichten den hochreaktiven Charakter von antiaromatischen Borolen, da **14** bereitwillig Addukte mit schwachen Lewis-Basen wie Benzonitril oder Diethylether bildete. Dabei wurde mit Hilfe von UV-Vis-spektroskopischen Messungen der auffällige Farbwechsel ausgehend vom dunkelblauen Borol zu den blassgelben Addukten untersucht. Eine hypsochrome Verschiebung im UV-Vis-Spektrum ist für diesen Farbumschlag charakteristisch.^[33] Neuere Arbeiten unterstreichen die hohe Lewis-Acidität der Borolfunktion durch die Darstellung verschiedenster Lewis Addukte mit Ethern, Stickstoffbasen, Phosphanen oder Carbenen. Im Allgemeinen bewirkt die Koordination des unbesetzten p_z -Orbitals nicht nur einen unverkennbaren Farbwechsel, sondern auch die Umhybridisierung des Boratoms von sp^2 zu sp^3 . Dadurch entsteht eine verzerrt tetraedrische Geometrie um das Borzentrum und zugleich wird Ringspannung im antiaromatischen Ring abgebaut. Infolge dessen wird im ^{11}B -NMR-Spektrum eine ausgeprägte Verschiebung des Signals zu kleineren Frequenzen beobachtet. Außerdem steht das p_z -Orbital am Boratom aufgrund der Quaternisierung nicht mehr für die π -Konjugation mit dem Butadiensystem zur Verfügung. Daher werden die B-C-Bindungen im Borolring

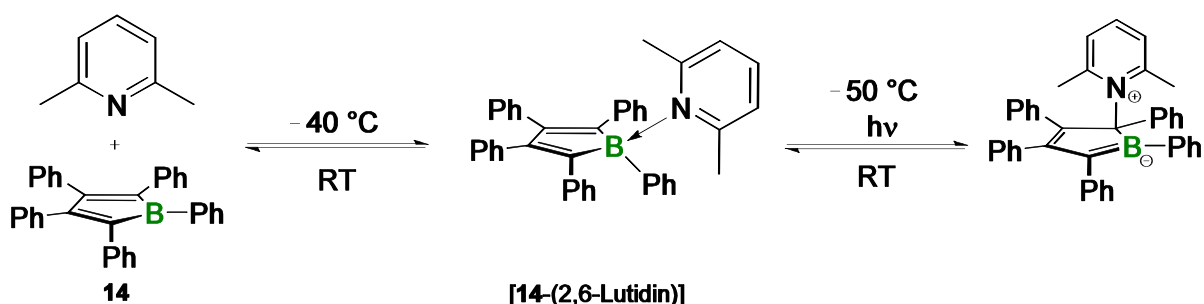
I Einleitung

verlängert und die Alternanz der Bindungslängen im Rückgrat nimmt zu. Dabei bleibt die Planarität des BC_4 -Rings erhalten (Schema 2).



Schema 2. Quaternisierung des Borolsystems mit einer Lewis-Base (LB) und Bildung des Lewis-Addukts.

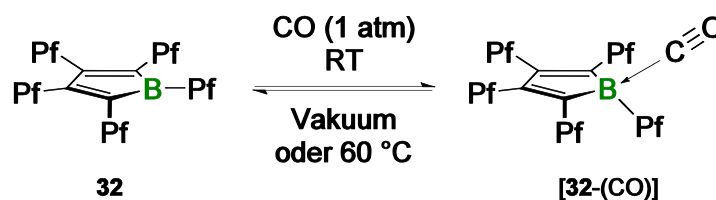
Bemerkenswerterweise bilden nicht alle Lewis-Basen stabile Lewis-Addukte mit Borolen. Bei der Reaktion von Pentaphenylborol (**14**) mit der sperrigen Pyridinbase 2,6-Lutidin ist kein spontaner Farbumschlag bei Raumtemperatur beobachtbar. Kühlt man diese Lösung jedoch auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ab, verfärbt sich die Lösung von dunkelblau nach hellgelb. Weitere NMR- und UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen belegen, dass es sich hierbei um ein reversibles Gleichgewicht zwischen dem Lewis-Addukt und den beiden freien, unkoordinierten Ausgangsverbindungen handelt. Bei tiefen Temperaturen bildet sich das Lewis-Addukt, während bei Raumtemperatur noch ca. 29% des Borols unkoordiniert vorliegen. Neben dieser thermochromen Eigenschaft wurde bei diesem System auch Photochromie beobachtet. Die Bestrahlung einer Lösung des Borols und der Lewis-Base bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zeigte einen Farbwechsel von gelb zu grün. Mittels NMR-Spektroskopie und quantenchemischen Rechnungen konnte aufgeklärt werden, dass es sich dabei um eine intramolekulare Umlagerung des Lewis-Addukts zu einem Borataalkenderivat, unter Wanderung der Lewis-Base zum benachbarten Kohlenstoffatom handelt. Auch dabei wurde die vollständige Reversibilität der Reaktion beobachtet, da nach Erwärmen der grünen Lösung auf Raumtemperatur wieder ein Gleichgewicht zwischen freiem Borol, Lewis-Base und Lewis-Addukt vorliegt (Schema 3).



Schema 3. Reversible thermo- und photochrome Umwandlungen des Lewis-Säure-Base-Paars [14-(2,6-Lutidin)].

Ein weiteres faszinierendes System, welches reversibel ein Lewis-Addukt bildet, ist das perfluorierte Borol **32** und die sehr schwache Lewis-Base Kohlenstoffmonoxid (CO). Das CO-Addukt wurde bereits beim nichtfluorierten Analogon **14** unter CO-Atmosphäre und bei tiefen Temperaturen beobachtet, jedoch inseriert hier das koordinierte CO bei

einer Temperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ in eine B–C-Bindung. Im Gegensatz dazu ist das CO-Addukt von **32**, dank der erhöhten Lewis-Acidität durch die elektronenziehenden Perfluorphenylgruppen bei Raumtemperatur als Feststoff isolierbar.^[43c] Dies ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert, da das CO-Addukt der starken Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ sich bereits bei $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ zersetzt und **[32(CO)]** damit das erste bei Raumtemperatur stabile Boran-CO-Addukt darstellt.^[46] Das System zeigt zudem in Lösung wie auch im Feststoff unter Vakuum oder bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ vollständige Reversibilität (Schema 4).



Schema 4. Reversible Addition von CO an das perfluorierte Borol **32**.

Des Weiteren belegen IR-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie, dass die schwache B–CO-Wechselwirkung einen hohen elektrostatischen Charakter besitzt und am besten mit Carbonylliganden an stark elektrophilen Übergangsmetallkationen verglichen werden kann, die einen reinen σ -Bindungscharakter aufweisen. Der π -Rückbindungsanteil kann dabei vernachlässigt werden.

Darüber hinaus zeigen Borole auch eine Reaktivität gegenüber Dienophilen wie Alkinen in [4+2]-Cycloadditionen (Diels-Alder-Reaktionen). Diese in der organischen Chemie weit verbreitete Reaktion beschreibt die Wechselwirkung eines 1,3-Butadiens mit einem Dienophil unter Ausbildung eines sechsgliedrigen Rings. Dabei entstehen in einem konzertierten Prozess zwei neue σ -Bindungen, wobei zwei π -Bindungen gebrochen werden.

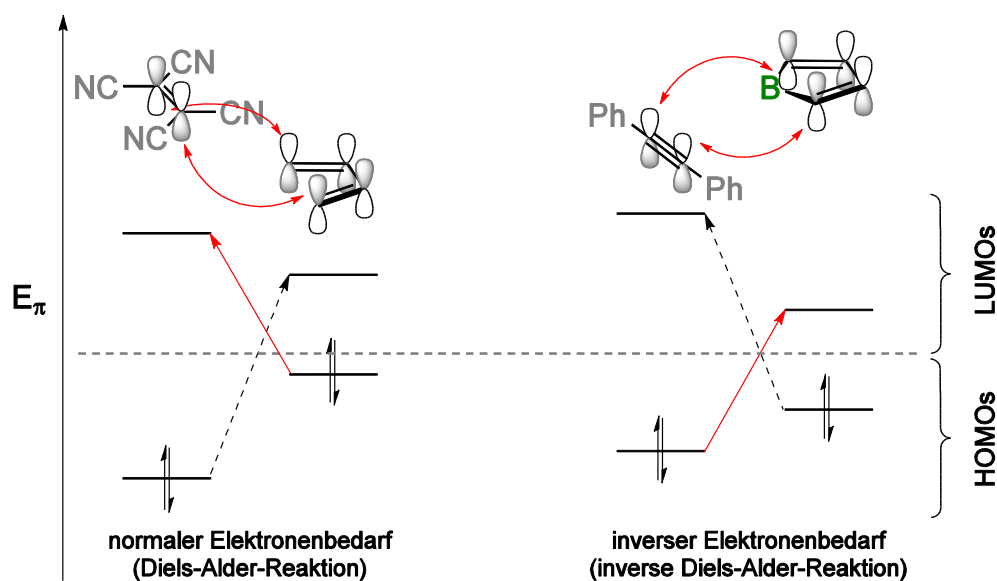
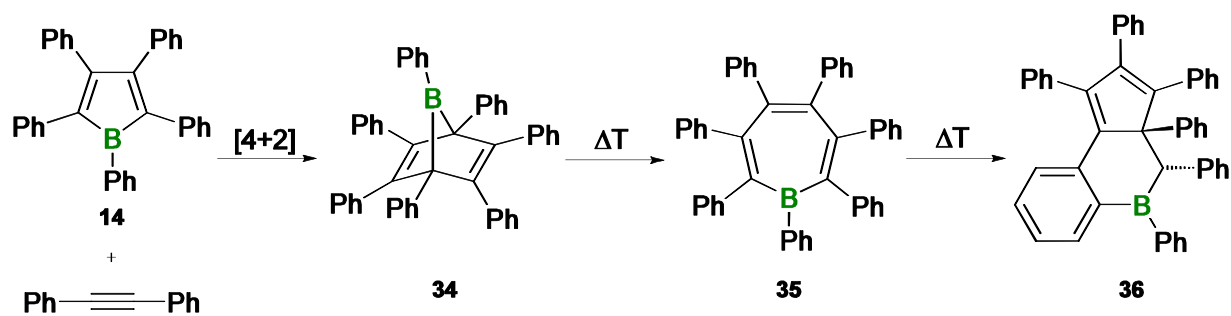


Abbildung 7. Vergleich der entscheidenden Orbitalwechselwirkungen bei Diels-Alder-Reaktionen mit normalem und inversem Elektronenbedarf.

Borole sind aufgrund der vorgegebenen *cis*-Konformation des Butadiensystems und des tief liegenden LUMOs ideale Partner für [4+2]-Cycloadditionen mit inversem Elektronenbedarf (inverse Diels-Alder-Reaktion). Der Übergangszustand bildet sich hierbei im Gegensatz zu Diels-Alder-Reaktionen mit normalem Elektronenbedarf aus dem HOMO des Dienophils und dem LUMO des Diens (Abbildung 7).^[47]

In den grundlegenden Arbeiten von JOHN EISCH wurde bereits von der [4+2]-Cycloaddition zwischen Pentaphenylborol (**14**) und Diphenylacetylen berichtet.^[44a, 48] Dabei bildet sich das zu erwartende 1,2,3,4,5,6,7-Heptaphenyl-7-borabicyclo[2.2.1]heptadien (**34**) schon bei Raumtemperatur und das Signal im ¹¹B-NMR-Spektrum von **34** liegt bei einer für dreifach koordinierte Boratome ungewöhnlichen Frequenz ($\delta = -5$ ppm). Diese Verschiebung ist darauf zurückzuführen, dass das freie p_z -Orbital am Boratom mit einer der beiden Doppelbindungen wechselwirkt und daher stärker abgeschirmt wird. Dieses Diels-Alder-Produkt kann weitere thermisch induzierte, intramolekulare Umlagerung durchlaufen. Das Erhitzen von **34** auf 100 °C führt zunächst zum Borepin **35**, welches mit seinen sechs π -Elektronen ein aromatisches π -System bildet und das neutrale Pendant zum isoelektronischen Tropyliumkation darstellt.^[49] Weiteres Erhitzen zieht eine weitere Gerüstumlagerung zur ungewöhnlichen Struktur **36** nach sich, die mittels Röntgenstrukturanalyse eindeutig nachgewiesen werden konnte (Schema 5).



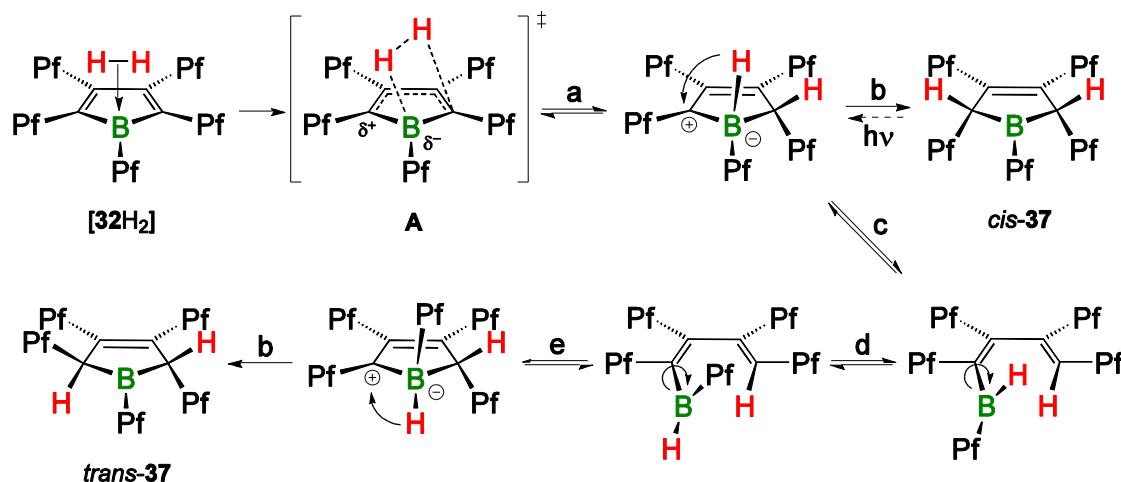
Schema 5. [4+2]-Cycloaddition zwischen Borol **14** und Diphenylacetylen und nachfolgende thermische Umlagerungen zu Borepin **35** und Indenderivat **36**

Genauere Untersuchungen zum Reaktionsverlauf der Umlagerung von **34** zu **35** schlagen eine 1,3-suprafaciale sigmatrope Verschiebung des Brückenkopf-Boratoms und darauffolgende electrocyclische Ringöffnung zum Borepin als wahrscheinlichsten Reaktionsmechanismus vor.^[44b]

Eine weitere Möglichkeit für das Borol der Antiaromatizität auszuweichen und damit Reaktivität abzubauen, ist die Aktivierung von Element-Element-Bindungen. Hierbei steht die Aktivierung von elementarem Wasserstoff durch das Lewis-acide Borol besonders im Fokus, da die Spaltung des H_2 -Moleküls zumeist nur mittels homogener oder heterogener Prozesse an Übergangsmetallzentren erfolgreich verläuft.^[50] Wesentlich weniger ist bekannt über metallfreie Systeme, wobei frustrierte Lewis-Paare (FLPs) ein Beispiel dafür sind.^[51] Diese spezielle Kombination von Lewis-Säuren mit Lewis-Basen, die aufgrund von sterischen Einschränkungen keine klassischen Addukte bilden, ist in der Lage, heterolytisch Wasserstoff zu spalten. Als allgemeines Beispiel dafür gelten elektronenarme Perfluorarylborane wie $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Verbindung mit Phosphanen oder Aminen, die besonders sperrige Substituenten tragen.^[52]

Interessanterweise haben die Borole **14** und **32** die Eigenschaft in Abwesenheit einer zusätzlichen Base bei Raumtemperatur elementaren Wasserstoff zu spalten.^[45a, 45b] Wiederum sind die hohe Lewis-Acidität und die Antiaromatizität des Borolsystems die Triebkraft für diese metall- und basenfreie Aktivierung von H_2 . Studien zum Reaktionsmechanismus postulieren als einleitenden Reaktionsschritt die Ausbildung einer schwachen, reversiblen Wechselwirkung des LUMOs von **32** mit der σ -Bindung des H_2 -Moleküls ($[\mathbf{32H}_2]$) in Analogie zu Übergangsmetall- H_2 σ -Komplexen. Der postulierte Übergangszustand **A** führt mittels 1,2- H_2 -Addition (**a**) an eine B-C-Bindung und anschließender [1,2]-Hydridwanderung (**b**) zum 2,5-Dihydroborol *cis*-**37**. Durch Ringöffnung (**c**) zu einem 1-Bora-2,4-Pentadien, welches durch B-C-Bindungsrotation (**d**) einerseits als *cis*- oder als *trans*-Isomer vorliegen kann, und darauffolgendem

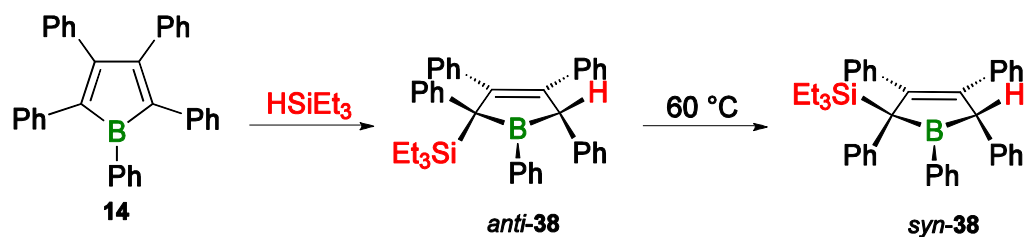
konrotatorischem Ringschluß (**e**) mit anschließender [1,2]-Hydridwanderung (**b**) bildet sich das 2,5-Dihydroborol *trans*-**37** (Schema 6).



Schema 6. Aktivierung von elementarem Wasserstoff mit Borol **32** und die daraus resultierenden Isomere *cis*-**37** und *trans*-**37**. **a**: H_2 -Addition über B-C-Bindung; **b**: [1,2]-Hydridwanderung; **c**: Ringöffnung zum 1-Bora-2,4-pentadien; **d**: B-C Bindungsrotation; **e**: Konrotatorischer Ringschluss.

Die beiden Isomere wurden über Multikern-NMR-Spektroskopie und zum Teil (Isomer *cis*-**37**) durch Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei charakterisiert. Kinetische Messungen und quantenchemischen Rechnungen verdeutlichen dabei, dass das *trans*-Isomer, das thermodynamisch und das *cis*-Isomer das kinetisch bevorzugte Produkt ist.

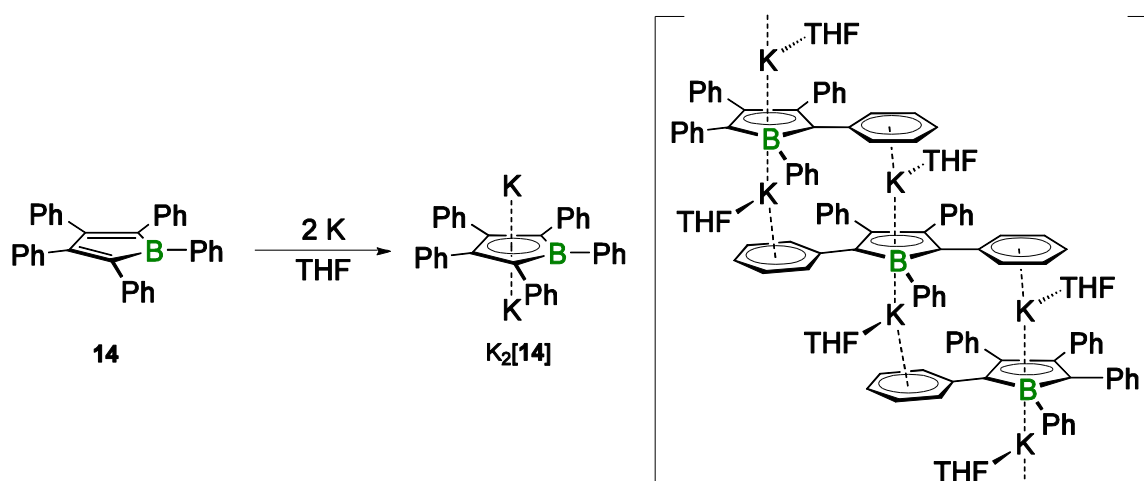
Auf Basis dieser Reaktivität zeigen aktuelle Arbeiten, dass auch die Aktivierung von Element-Wasserstoff-Bindungen durch Borole, ohne Hilfe eines zusätzlichen Substrats und unter milden Bedingungen durchführbar ist. Nach der Adduktbildung verläuft die Spaltung von Si-H-Bindungen dabei über eine σ -Bindungsmetathese (Adduktbildung, σ -Bindungsmetathese, B-C-Bindungsrotation, konrotatorischer Ringschluss, [1,2]-Hydridwanderung). Die weiteren Schritte sind analog zur H_2 -Spaltung und führen zu einem kinetischen *anti*- und einem thermodynamischen *syn*-Produkt. Dabei entsteht bei Raumtemperatur ausschließlich das kinetische Produkt *anti*-**38** und nur nach Erwärmen auf 60 °C das thermodynamische Produkt *syn*-**38** (Schema 7).^[45c]



Schema 7. Si-H Spaltung von $HSiEt_3$ mittels Pentaphenylborol (**14**).

Eine Stabilisierung des energetisch tiefliegenden LUMOs im Borol kann nicht nur durch die Besetzung des leeren p_z -Orbitals durch Basen, sondern auch durch Reduktion erreicht werden.^[35a, 36-37, 41a, 42a, 42c, 42d, 53] Die zusätzlichen Elektronen schließen dabei die Elektronenlücke am Boratom und reduzieren damit auch den antiaromatischen Charakter des Borols. Formal führt die Reduktion des antiaromatischen Borolsystems (vier π -Elektronen) mit zwei zusätzlichen Elektronen zum Boroldianion (sechs π -Elektronen). Die Boroldianionen sind Hückelaromaten und isoelektronisch zum Cyclopentadienylanion, welches einer der bedeutendsten η^5 -Liganden in der Übergangsmetallchemie ist.^[54]

Die erste Reduktion von Borolen führte GERHARD HERBERICH mit der Umsetzung von elementarem Kalium mit **14** in THF bei Raumtemperatur durch.^[23b] Das sehr oxidations- und hydrolyseempfindliche bräunlich-rote Dianion $K_2[\mathbf{14}]$ konnte als Feststoff isoliert werden. Durch die Reduktion verschiebt sich die Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum zu kleineren Frequenzen ($\delta(^{11}\text{B}) = 29$ ppm), da die Elektronendichte am Boratom deutlich erhöht wird. Reaktivitätsstudien an $K_2[\mathbf{14}]$ zeigten, dass durch direkte Salzeliminierung mit $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$ (COD = 1,5-Cyclooctadien) der Platinkomplex $[(\text{COD})\text{Pt}][\mathbf{14}]$ entsteht, worin das Borol vergleichbar zum Cyclopentadienylanion η^5 -artig an das Platinzentrum gebunden ist. In wesentlich besseren Ausbeuten kann $[(\text{COD})\text{Pt}][\mathbf{14}]$ aber mittels redoxneutralem Ligandenaustausch zwischen $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$ und **14** dargestellt werden. Die ersten Molekülstrukturen von Boroldianionen im Festkörper wurden erst im Jahr 2008 von SHIGEHIRO YAMAGUCHI publiziert und zeigen eindeutig einen Wechsel des Strukturmotivs von antiaromatisch (alternierende Bindungen) hin zu aromatisch (ausgeglichene Bindungen).^[35a] Dabei sind die beiden Kationen zentral über und unterhalb der planaren Borolebene lokalisiert. Zusätzlich wird die Koordinationssphäre der Kationen durch verschiedene Wechselwirkungen (z.B. Lösungsmittelmoleküle, Phenylringe) abgesättigt (Schema 8). Die Bindungslängenalternanz des aromatischen Dianions ist mit verkürzten B–C Bindungen ($K_2[\mathbf{14}]$: 1.522 Å und 1.543 Å) und vergleichbaren Bindungslängen im Butadienrückgrat ($K_2[\mathbf{14}]$: 1.469 Å, 1.409 Å, 1.448 Å) weit geringer ausgeprägt. Außerdem bildet $K_2[\mathbf{14}]$ im Festkörper eine polymere Struktur aus, die durch die Koordination der Kaliumkationen zu den Phenylringen der benachbarten Boroldianionen hervorgerufen wird.



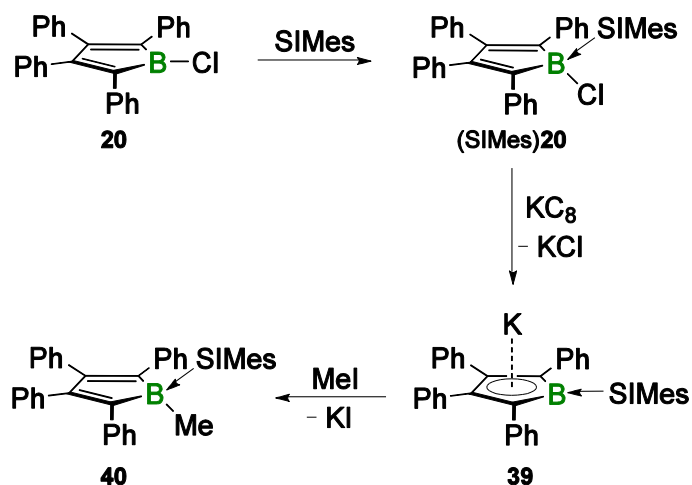
Schema 8. Reduktion von **14** zum Dianion $K_2[14]$ (links). Ausschnitt der polymeren Molekülstruktur im Festkörper (rechts).

Auch das Absorptionsspektrum von Boroldianionen zeigt deutlich den Einfluss der Reduktion durch eine hypsochrome Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen, da der HOMO-LUMO Abstand durch die Besetzung des LUMOs mit zwei zusätzlichen Elektronen vergrößert wird. Daher sind Boroldianionen in Lösung als auch im Feststoff orangefarben bis rot.

Beachtlicherweise findet die Reduktion zum Dianion auch beim Chlor-substituierten Borolderivat **20** statt. Hierbei wird die Spaltung der B–Cl-Bindung, die bei Halogenboranen unter reduktiven Bedingungen normalerweise bevorzugt abläuft und zu unselektiven Radikalreaktionen führt, zugunsten der Bildung des aromatischen Dianions unterbunden.^[41a]

Andererseits kann die B–Cl-Bindung selektiv gespalten werden, wenn das unbesetzte p_z -Orbital am Boratom zuvor mit 1,3-Dimesitylimidazolidin-2-yliden (SIMes), einem N-heterocyclischen Carben (NHC) quaternisiert worden ist. Nachfolgende Reduktion von (SIMes)**20** mit einem Überschuss an Kaliumgraphit (KC_8) ergibt ein außergewöhnliches, intensiv violett gefärbtes, Basen-stabilisiertes π -Boryl-Anion (**39**).^[43a] Das Borzentrum liegt hierbei, ähnlich zu den klassischen Boroldianionen, sp^2 -hybridisiert vor und das zusätzliche Elektronenpaar sitzt in einem π -Orbital, das in Konjugation mit dem Butadienrückgrat steht. Jedoch ist die ^{11}B -NMR-Verschiebung im Vergleich zu $K_2[14]$ ($\delta = 29$ ppm) signifikant zu kleineren Frequenzen ($\delta = 12$ ppm) verschoben. Dies ist einerseits auf den elektronischen Einfluss des NHCs zurückzuführen, auf der anderen Seite steht der geladene Borolring nur mit einem Gegenion in Wechselwirkung, das in zentraler Position oberhalb des C_4B -Rings lokalisiert ist. Quantenchemische Rechnungen belegen außerdem, dass die Ladungsdichte des HOMOs in einem π -artigen Orbital zwischen Boratom und Carbensubstituent vorliegt, mit einem Beitrag von 14.6%

am Boratom. Darauf begründet sich auch die besondere Reaktivität dieses speziellen Borolsystems, da es eines der wenigen Beispiele für ein Boratom mit nucleophilen Charakter darstellt. Dies zeigte sich an der Reaktion zwischen **39** und Methyljodid, die glatt zum nucleophilen Substitutionsprodukt **40** unter Salzeliminierung führt. Die Reaktionslösung verfärbt sich dabei sofort von violett nach hellgelb und die Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = -10.8$ ppm spiegelt das vierfach koordinierte Borzentrum wider (Schema 9).

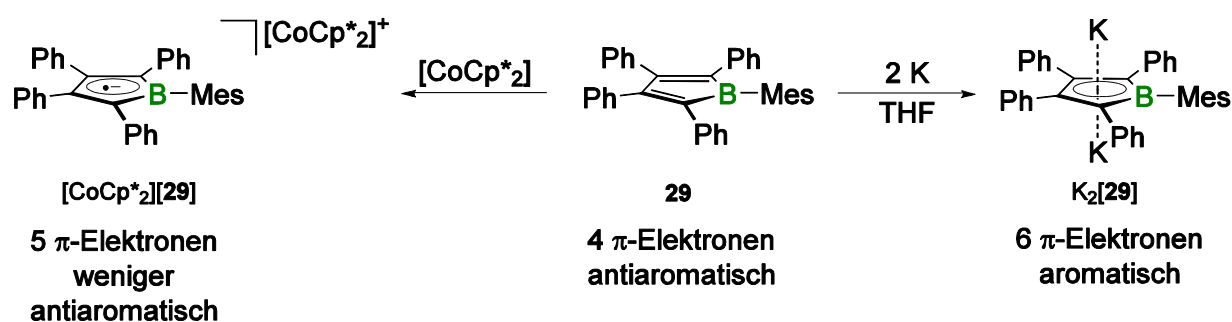


Schema 9. Synthese des π -Borolyliumions **39** mit nucleophiler Reaktivität gegenüber Methyljodid.

Auch die Reaktion von **39** mit der Brønsted-Säure Triethylammoniumchlorid führt zum Carben-stabilisierten 1*H*-2,3,4,5-Tetraphenylborol und unterstreicht die postulierte Nucleophilie des Borzentrums. Neben dem Hauptprodukt mit Bor-gebundenem Wasserstoffatom konnte noch ein weiteres Reaktionsprodukt identifiziert werden, das durch sigmatrope Umlagerung entsteht.^[55]

Die detailliertesten Arbeiten zur Elektrochemie von Borolen liegen über das Mesityl-substituierte Derivat (**29**) vor.^[37] Cyclovoltammetrische Messungen belegen zwei voneinander getrennte Reduktionsereignisse ($E_{1/2} = -1.69$ V und $E_{pc} = -2.54$ V vs. $\text{Fc}^{0/+}$) die zum einen die Bildung des Monoradikalanion $[\mathbf{29}]^{\cdot-}$ widerspiegeln und zum anderen das Dianion $[\mathbf{29}]^{2-}$ kennzeichnen. Die erste Reduktion hat einen quasireversiblen Charakter, während es sich bei der Reduktion zum Dianion um einen irreversiblen Prozess handelt. Durch geschickte Wahl des Reduktionsmittels ($[\text{CoCp}^*_2]$; $E_{1/2} = -1.94$ V vs. $\text{Fc}^{0/+}$) kann **29** selektiv zum radikalischen Monoanion $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{29}]$ reduziert werden. Auch die vollständige Reduktion mittels Kaliumgraphit (KC_8) zum Dianion $\text{K}_2[\mathbf{29}]$ gelingt und von beiden reduzierten Spezies konnte anhand von Einkristallen die Molekülstruktur im Festkörper erhalten werden. Zusammen mit der Molekülstruktur der neutralen Ausgangsverbindung (**29**) waren damit erstmalig die Auswirkungen der Reduktion eines antiaromatischen in ein aromatisches System im Festkörper

beobachtbar. Der Vergleich der strukturellen Daten zeigt die erwartete Abnahme der Bindungslängenalternanz mit zunehmender π -Elektronenzahl und den damit einhergehenden Wandel des antiaromatischen in ein aromatisches System (Schema 10).^[56]



Schema 10. Selektive Reduktion von **29** zum Radikalmonoanion $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{29}]$ und zum Dianion $\text{K}_2[\mathbf{29}]$.

Dementsprechend weist auch die Betrachtung der UV-Vis-Spektren eine Zunahme der hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums ($\lambda_{\text{max}} = 588 \text{ nm}$ (**29**); $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$ ($[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{29}]^-$); $\lambda_{\text{max}} = 498 \text{ nm}$ ($\text{K}_2[\mathbf{29}]$)) mit zunehmender Besetzung des LUMOs auf.

Zur Bestätigung der radikalischen Natur von Verbindung $[\text{CoCp}^*_2][\mathbf{29}]$ wurden Elektronenspinresonanzmessungen (ESR) durchgeführt. Diese zeigen ein Vierlinienspektrum, resultierend aus der Wechselwirkung des Elektrons mit dem Borkern (^{11}B -Kernspin ($I = 3/2$; Häufigkeit: 80.1% und ^{10}B -Kernspin ($I = 3$; Häufigkeit: 19.9%)). Quantenchemische Rechnungen und weiterführende Abfangexperimente bestätigen die beträchtliche Lokalisierung des SOMOs auf dem Borzentrum und eine borzentrierte Reaktivität trotz des relativ sperrigen Mesitylsubstituenten.

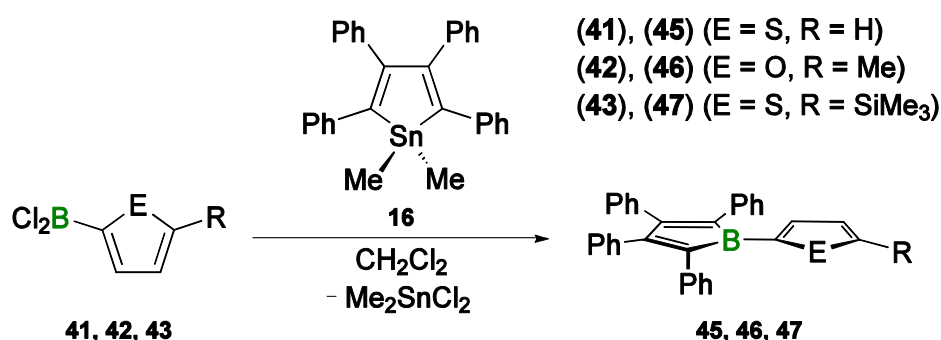
Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, neue Borolderivate mit unterschiedlichen Heteroarylgruppen (Thiophen, Furan, Pyrrol) als Substituenten am Boratom zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren. Außerdem von Interesse ist der Einfluss, den der einzigartige Borolylsubstituent auf die physikalischen Eigenschaften von π -konjugierten Systemen hat. Dabei steht unter anderem auch die Reduktionschemie der synthetisierten Systeme im Vordergrund.

Des Weiteren gilt es, weitere Reaktivitätsstudien am π -Boryl-Anion (**39**) durchzuführen. Dabei soll vor allem die Reaktivität mit verschiedenen anorganischen Elektrophilen der 14. Gruppe (Si, Ge, Sn, Pb) untersucht werden, um weitere Erkenntnisse zum nucleophilen Charakter zu erhalten. Diese Erkenntnisse sollen helfen, den Reaktionsmechanismus von **39** mit unterschiedlichen Elektrophilen zu verstehen.

II. Diskussion der Ergebnisse

1. 1-heteroaromatisch-substituierte 2,3,4,5-Tetraphenylborole

Für die Synthese von 1-heteroaromatisch-substituierten Tetraphenylborolen wurden zunächst einer Vorschrift von HEINRICH NÖTH folgend die Dihalogenborane **41** und **42** synthetisiert.^[57] Das Dihalogenboran **43** wurde in Anlehnung dieser Syntheseroute durch Umsetzung von 2,5-Bis(trimethylsilyl)thiophen **44** mit einem Überschuss an BCl₃ erhalten. Dabei wird in einer Silicium-Bor-Austausch-Reaktion selektiv nur eine der beiden Trimethylsilylgruppen abgespalten. Die Darstellung der korrespondierenden Borole gelang mittels der etablierten Zinn-Bor-Austausch-Reaktion aus den Dihalogenboranen **41** - **43** und dem Stannol **16** in CH₂Cl₂ (Schema 11).



Schema 11. Darstellung der 1-heteroaromatisch-substituierten Borole **45**, **46** und **47** durch Zinn-Bor-Austausch.

Die Reaktionslösungen verfärbten sich sofort nach Zugabe der Borane von gelb nach intensiv violett. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Toluol konnten die Borole **45**, **46** und **47** in guten Ausbeuten als dunkelviolette luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe erhalten werden. Die ¹¹B-NMR-Signale für die 1-heteroaromatisch-substituierten Borole ($\delta = 58.2$ ppm (**45**); $\delta = 52.3$ ppm (**46**); $\delta = 58.1$ ppm (**47**)) liegen im Vergleich mit Pentaphenylborol (**14**) ($\delta = 65.4$ ppm) bei etwas niedrigeren Frequenzen. Dies ist auf den elektronenreicheren Charakter der Heteroaromaten im Vergleich mit dem Phenylsubstituenten zurückzuführen.

Die literaturbekannte Synthese des Dichlor(*N*-methylpyrrol-2-yl)borans war nicht erfolgreich und lieferte stattdessen Dichlor(*N*-methylpyrrol-3-yl)boran (**48**) in guten Ausbeuten. Vergleichbare 2,3-Wanderungen sind bekannt für Pyrrole mit Lewis-aciden Acyl- oder Arylsulfinylgruppen in 2-Position und verlaufen säureinduziert.^[58] Der Versuch, **48** mit Stannol **16** durch Zinn-Bor-Austausch zum Borol umzusetzen, lieferte auch bei höheren Temperaturen (80 °C) keinerlei Hinweise auf die Bildung von 1-(*N*-

II Diskussion der Ergebnisse

methylpyrrol-3-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol (**49**). Analog zur Synthese des Aminoborols **30** gelang die Darstellung von **49** durch direkte Salzeliminierung zwischen **48** und dem Dilithiumsalz **15** (Schema 12). Die Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum liegt bei $\delta = 57.2$ ppm und damit in einem vergleichbaren Bereich wie die Thien-2-yl- und Furan-2-yl-substituierten Derivate.

Der Einfluss der elektronenreicheren Substituenten am Boratom macht sich auch in der UV-Vis-Absorptionsspektroskopie bemerkbar. Die Absorptionsmaxima der verschiedenen Borole liegen im Bereich zwischen 470 nm und 530 nm und zeigen im Vergleich mit Pentaphenylborol ($\lambda_{\text{max}} = 567$ nm, $\varepsilon = 813$ L·mol $^{-1}$ ·cm $^{-1}$ (**14**)) eine hypsochrome Verschiebung. Besonders ausgeprägt ist diese Verschiebung für die 1-Pyrrol-3-yl-substituierte Verbindung **49**, was mit der höheren π -Donorstärke von Pyrrolylgruppen im Gegensatz zu Thienyl- oder Furanylfunktionen begründet werden kann.^[59] Quantenchemische Rechnungen auf B3LYP/6-31+G(d,p)-Niveau korrelieren mit den experimentellen Befunden und zeigen auch eine verstärkte hypsochrome Verschiebung für das 1-Pyrrol-3-yl-Derivat (**49**) (Tabelle 2).

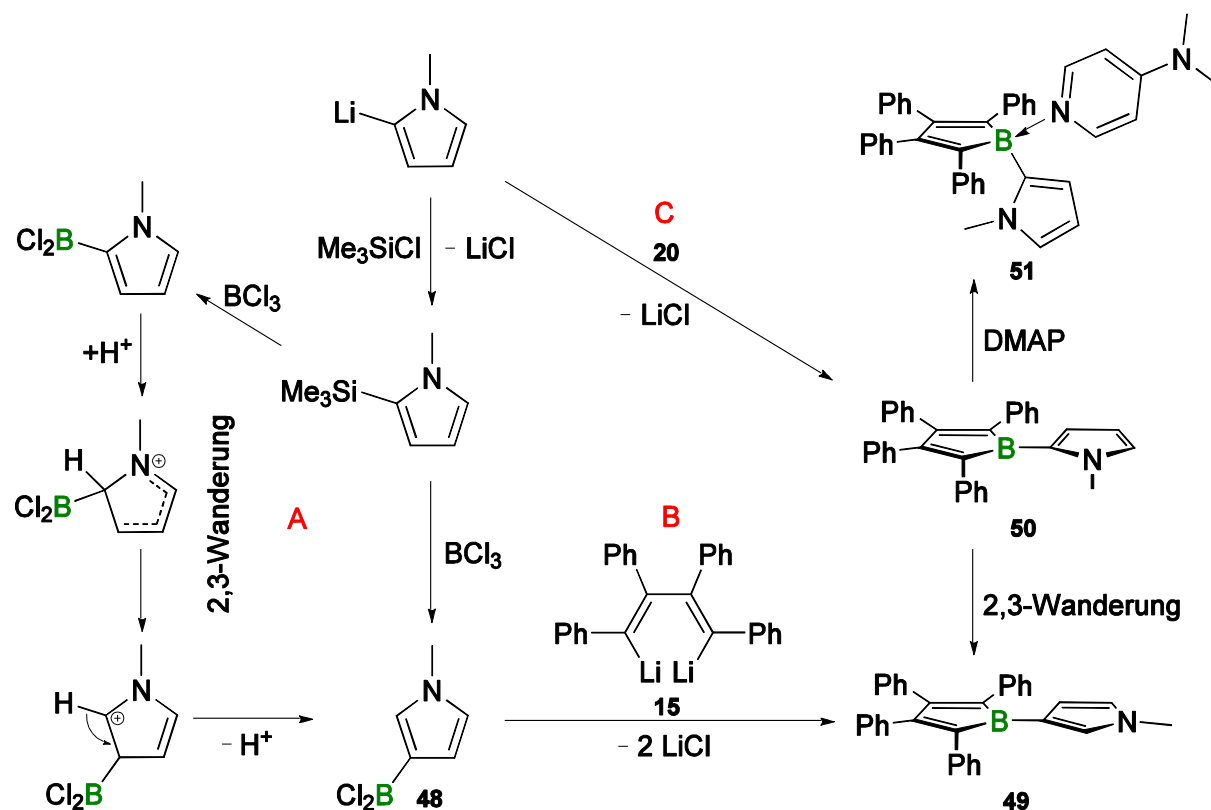
Tabelle 2. Experimentelle und berechnete UV-Vis-Absorptionsmaxima der 1-heteroaromatisch-substituierten Borole. Die experimentellen Messungen wurden in CH_2Cl_2 mit Konzentrationen von $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol·L $^{-1}$ aufgenommen. Die quantenchemischen Rechnungen wurden auf B3LYP/6-31+G(d,p) Level durchgeführt.

	$\lambda_{\text{max exp.}}$ [nm]	ε [L·mol $^{-1}$ ·cm $^{-1}$]	$\lambda_{\text{max ber.}}$ [eV]	$\lambda_{\text{max ber.}}$ [nm]	Oszillatorstärke
45	527	384	1.95	537.2	0.0032
46	530	462	1.94	538.1	0.0027
47	522	292	1.94	538.5	0.0050
49	470	507	2.14	480.0	0.0101

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Borole wurde der Versuch unternommen, das 1-(*N*-Methylpyrrol-2-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol (**50**) über eine Salzeliminierung mit 1-Chlorborol (**20**) darzustellen. Dazu wurde *N*-Methylpyrrol in Anwesenheit von TMEDA mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium in 2-Position lithiiert. Direkt nach Zugabe des lithiierten *N*-Methylpyrrols zu **20** in Benzol verfärbte sich die Reaktionsmischung dunkelrot und das ^1H -NMR-Spektrum zeigte zwei Dubletts von Dubletts bei 6.04 ($^3J = 4.00$ Hz, $^4J = 2.24$ Hz) und 6.78 ppm ($^3J = 4.00$ Hz, $^4J = 1.44$ Hz) und ein Multiplett bei 6.43 ppm, charakteristisch für die C–H-Protonen am Pyrrolring. Der Vergleich mit Literaturdaten zeigt, dass sich **50** gebildet hat, da Kopplungskonstanten zwischen 3.8 - 4.0 Hz eindeutig Pyrrole mit Substituenten in 2-Position kennzeichnen. Erstaunlicherweise wird auch hier die Wanderung des Substituenten, in diesem Fall der

II Diskussion der Ergebnisse

gesamten Borolyfunktion, beobachtet. Die Umlagerung verläuft hierbei wesentlich langsamer als die der Borylgruppe in **48** und kann mittels ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Nach 24 h in Benzol bei Raumtemperatur liegt **49** und **50** im Verhältnis 10:1 vor. Um die Entstehung von **50** zu beweisen, wurde ein Abfangexperiment mit der Lewis-Base 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) durchgeführt, um das freie p_z -Orbital des Boratoms zu blockieren und damit die Umlagerung zu verhindern (Schema 12).



Schema 12. A: Säureinduzierte Wanderung der Borylfunktion von Position 2 nach 3. B: Synthese des Borols (**49**) durch doppelte Salzeliminierung. C: Direkte Salzeliminierung an 1-Chlorborol (**20**) und Unterdrückung der Umlagerung durch Quaternisierung mit der Base DMAP.

Die Base wurde kurz nach Reaktionsstart zugegeben, was eine sofortige Gelbfärbung der Reaktionslösung zur Folge hatte. Die Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum wird dadurch deutlich zu kleineren Frequenzen ($\delta = 0.1 \text{ ppm}$ (**51**)) verschoben und ist charakteristisch für vierfach-kordinierte Borverbindungen. Aus einer gesättigten Toluollösung konnten Kristalle für die Röntgenbeugung gewonnen werden, wodurch eindeutig die anfängliche Bildung von **50** bewiesen werden konnte. Die Boroleinheit liegt im Festkörper planar vor und die Bindungslängen im Butadienrückgrat sind vergleichbar mit isolierten Diensystemen wie in *cis,cis*-1,2,3,4-Tetraphenylbuta-1,3-dien.^[60] Das Boratom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert und der B1–N2-Abstand (1.610 \AA) ist vergleichbar zu bekannten DMAP-Addukten von Borolen (Abbildung 8).^[36]

II Diskussion der Ergebnisse

Kristallisation der beiden Thienyl-substituierten Borole **45** und **47** aus CH_2Cl_2 /Hexan Lösungen liefert tiefviolette Kristalle, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. In Verbindung **45** (monoklin, $P2_1/c$) liegen zwei unabhängige Moleküle in der Einheitszelle vor, wobei der Thiophenring jeweils über zwei Positionen fehlgeordnet ist (Besetzung: 85:15; 79:21). Im Gegensatz dazu weisen die beiden Moleküle in der Einheitszelle der Molekülstruktur von **47** (monoklin, $P2_1/c$) aufgrund der Trimethylsilyleinheit keine Fehlordnung auf.

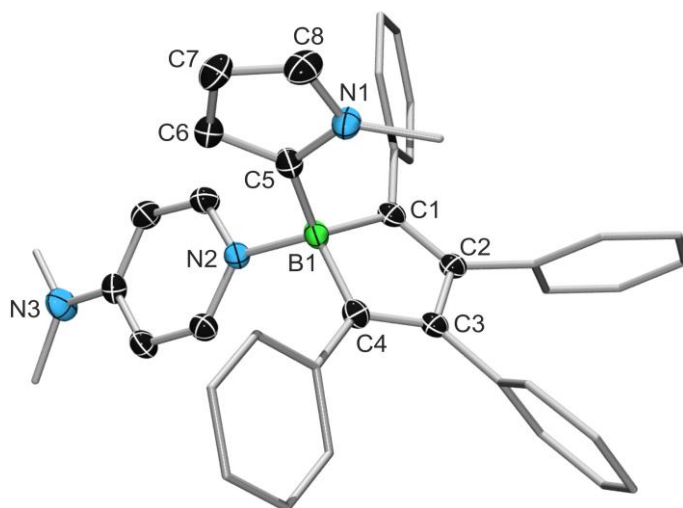


Abbildung 8. Molekülstruktur von **51** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle, sowie die Ellipsoide der Methyl- und Phenylsubstituenten nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.647(2), B1–C4 1.635(2), C1–C2 1.349(2), C2–C3 1.502(2), C3–C4 1.360(2), B1–N2 1.610(2), B1–C5 1.610(2), C5–C6 1.387(2), C6–C7 1.409(2), C7–C8 1.364(2), C8–N1 1.370(2), N1–C5 1.385(2), N1–C9 1.449(2); C1–B1–C4 99.3(1), C1–B1–C5 116.2(1), C1–B1–N2 108.3(1).

Der Vergleich mit den bisher bekannten 1-Aryl-2,3,4,5-tetraphenylborolen (**14**, **17**, **18**, **19** und **29**) zeigt, dass die Thienylgruppen in **45** und **47** beinahe coplanar zur Borolyeinheit stehen. In **45** schließen Ebenen, die durch die Fünfringe gelegt werden, Torsionswinkel zwischen $6.4(2)^\circ$ und $13.0(2)^\circ$ ein (Tabelle 3). Die Torsionswinkel in **47** sind dahingegen mit $5.7(2)^\circ$ und $10.1(2)^\circ$ noch etwas geringer. Dies zeigt eindeutig, dass im Festkörper ein gewisser Grad an elektronischer Wechselwirkung zwischen dem freien p_z -Orbital am Boratom und dem π -System des Heterocyclus wirksam ist. Eine vergleichbare Art der Wechselwirkung wurde bisher nur im Tetrathienyl-substituierten Borol (**33**) gefunden, wobei hier das Butadiengerüst mit den Thienylsubstituenten wechselwirkt. Dunkelviolette Kristalle von **46** konnten aus einer gesättigten Benzollösung gewonnen werden und die Einkristallstrukturanalyse zeigt auch hier die annähernde Coplanarität des aromatischen Furanylrings zur Borolyeinheit ($17.4(2)^\circ$). Die B1–C5 Bindungslängen von **46** (1.515 Å) und **47** (1.527 Å) liegen im Bereich von 1-

II Diskussion der Ergebnisse

Aryl-substituierten Borolen (1.537 Å (**17**), 1.513 Å (**18**)), sind aber signifikant kürzer im Vergleich zu 1-Mesityl-substituierten Borolen (1.560 Å (**29**), 1.552 Å (**33**)).

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **45**, **46**, **47** und **49**. ^[a] Zwei unabhängige Moleküle in der kristallographischen Zelle. ^[b] Fehlordnung im Kristall. ^[c] Ebene B¹: B1–C1–C2–C3–C4; Ebene H¹: Heteroaromat.

Bindung	45 ^[a]	46	47 ^[a]	49
B1–C1	1.576(3)/1.574(3)	1.587(4)	1.577(3)/1.589(3)	1.579(4)
B1–C4	1.576(3)/1.577(3)	1.574(4)	1.587(3)/1.589(3)	1.580(4)
B1–C5	^[b]	1.515(4)	1.528(3)/1.525(3)	1.509(6)
C1=C2	1.352(3)/1.352(3)	1.358(4)	1.353(3)/1.353(3)	1.357(4)
C2–C3	1.535(3)/1.529(3)	1.521(4)	1.532(3)/1.528(3)	1.516(5)
C3=C4	1.361(3)/1.360(3)	1.352(4)	1.347(3)/1.352(3)	1.357(4)
Torsionswinkel zwischen den Ebenen ^[c]				
B ¹ /H ¹	6.4(2)/13.0(2)	17.4(2)	10.1(2)/5.7(2)	6.7(4)

Aus einer gesättigten Toluollösung konnten tiefrote Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **49** erhalten werden. Obwohl das Pyrrol in diesem System die Boroleinheit in 3-Position trägt, gleicht die Molekülstruktur sehr denen von **45**, **46** und **47**. Der Torsionswinkel zwischen den beiden Fünfringen beträgt 6.77(4)° und die B1–C5 Bindungslänge liegt mit 1.509 Å im Bereich von **46** und **47**. Wie schon für 1-Aryl-substituierte Borole gezeigt, weisen auch die vier heteroaromatisch-substituierten Borole (**45**, **46**, **47** und **49**) intermolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Boratom und Phenylgruppen von Nachbarmolekülen auf.^[35a, 35b] Die erweiterte π -Konjugation zwischen Heterocyclus und Boratom hat keinen Einfluss auf die Alternanz der Bindungslängen in der Boroleinheit. Abbildung 9 zeigt die Molekülstrukturen von **45**, **46**, **47** und **49** jeweils in Aufsicht und Seitenansicht.

II Diskussion der Ergebnisse

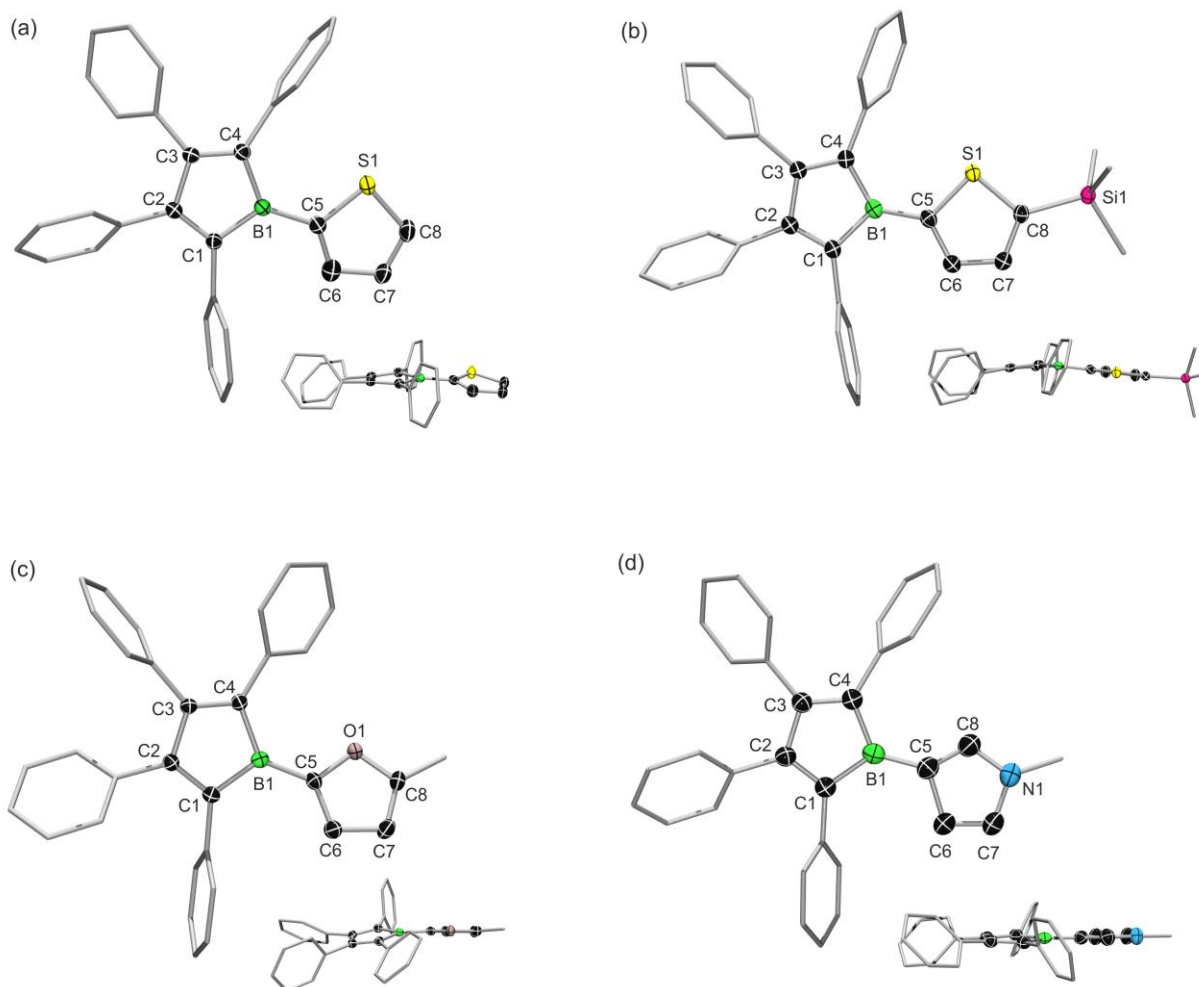


Abbildung 9. Molekülstrukturen und Seitenansichten von **45** (a), **47** (b), **46** (c) und **49** (d). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle, sowie die Ellipsoide der Methyl- und Phenylsubstituenten nicht dargestellt.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden in Zusammenarbeit mit IVO KRUMMENACHER an den Borolen **45**, **46** und **47** durchgeführt. Analog zum Mesitylborol (**29**) zeigen die heterocyclisch-substituierten Borole eine quasi-reversible Ein-Elektronen-Reduktion und eine zweite irreversible Ein-Elektronen-Reduktion in CH_2Cl_2 mit $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ als Leitsalz. Diese können dem paramagnetischen 5π -Elektronen-Radikalanion und dem aromatischen 6π -Elektronen-Dianion zugewiesen werden.^[37] Stellvertretend zeigt Abbildung 10 das Cyclovoltammogramm von **45** mit der quasi-reversiblen Reduktion bei $E_{1/2} = -1.63 \text{ V}$ (vs. $\text{Fc}^{0/+}$), die das paramagnetische Radikalanion beschreibt. Das Signal ist vergleichbar mit den Potentialen von 1-Mesityl-2,3,4,5-tetrakis(2-methylthienyl)borol (**33**) ($E_{1/2} = -1.57 \text{ V}$ vs. $\text{Fc}^{0/+}$) oder 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol (**29**) ($E_{1/2} = -1.69 \text{ V}$ vs. $\text{Fc}^{0/+}$). Gegenüber dem 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol (**22**) ($E_{1/2} = -1.96 \text{ V}$ vs. $\text{Fc}^{0/+}$) ist es hingegen anodisch verschoben. Die

II Diskussion der Ergebnisse

zweite irreversible Reduktion findet bei $E_{pc} = -2.32 \text{ V}$ (vs. $\text{Fc}^{0/+}$) statt und ist charakteristisch für die Bildung des Dianions.

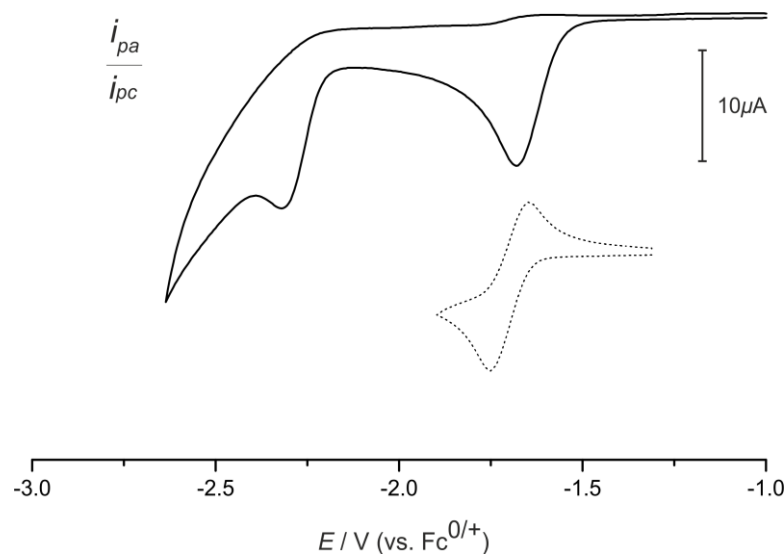


Abbildung 10. Cyclovoltammogramm von **45** bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mVs^{-1} , Pt/[nBu₄N][PF₆]/Ag. Quasi-reversible Reduktionswellen nach Ein-Elektronen-Reduktion (gestrichelte Linie). Die Potentiale wurden gegen Fc/Fc^+ als internen Standard kalibriert.

Um weitere Einblicke in die π -Konjugation zwischen der Borolyleinheit und dem Heterocyclus zu erhalten, wurden in Kooperation mit J. OSCAR C. JIMENEZ-HALLA quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Die berechneten Molekülorbitale der Borole **45**, **46**, **47** und **49** zeigen einen deutlichen π -Konjugationsanteil im HOMO-2 entlang der B1-C5 Achse (Abbildung 11). Weitere Informationen über die π -Konjugation konnten aus EDA-Rechnungen (engl.: energy decomposition analysis) für die Modellsysteme **45'**, **46'**, **47'** und **49'** im Vergleich mit Modellsystem **14'** gewonnen werden. Im Modell wurden die Phenylsubstituenten vernachlässigt und nur das konjugierte Grundgerüst betrachtet. Die relativen Energiewerte für den π -Konjugationsanteil ΔE_π in den Modellen **45'** (20.7%), **46'** (22.7%), **47'** (20.4%) und **49'** (20.5%) sind signifikant höher verglichen mit **14'** (18.2%). Mit anderen Worten, die Energiedifferenz zwischen den berechneten Modellsystemen relativ zu **46'**, mit dem höchsten π -Konjugationsanteil, ist 4.8 (**45'**), 5.1 (**47'**), 2.9 (**49'**) und 10.8 (**14'**) kcal/mol. Zusätzlich wurden NICS-Rechnungen auf PBE0/6-31+g(d,p) Level durchgeführt, um den Einfluss der Heterocyclen auf den antiaromatischen Charakter des Borols zu untersuchen. Interessanterweise zeigt der Vergleich der NICS(0)-Werte mit der Literatur, dass die π -Wechselwirkung der Heteroaromaten mit dem freien p_z -Orbital am Boratom zu einer gegenseitigen Kompensation der Aromatizität bzw. Antiaromatizität führt. Während die Aromatizität der Heterocyclen eindeutig abgeschwächt wird, hat die Borolyleinheit in **14** keinen Einfluss auf die Aromatizität der Phenylgruppe (C_6H_6 :

7.2 ppm). Diese Verminderung der Aromatizität kann auch für Boryl-substituierte Heteroaromaten erwartet werden. Zudem führt die π -Konjugation der heterocyclischen Substituenten mit der Boroleinheit zu einer signifikanten Abschwächung der Antiaromatizität im Vergleich zu **14** (Abbildung 11).

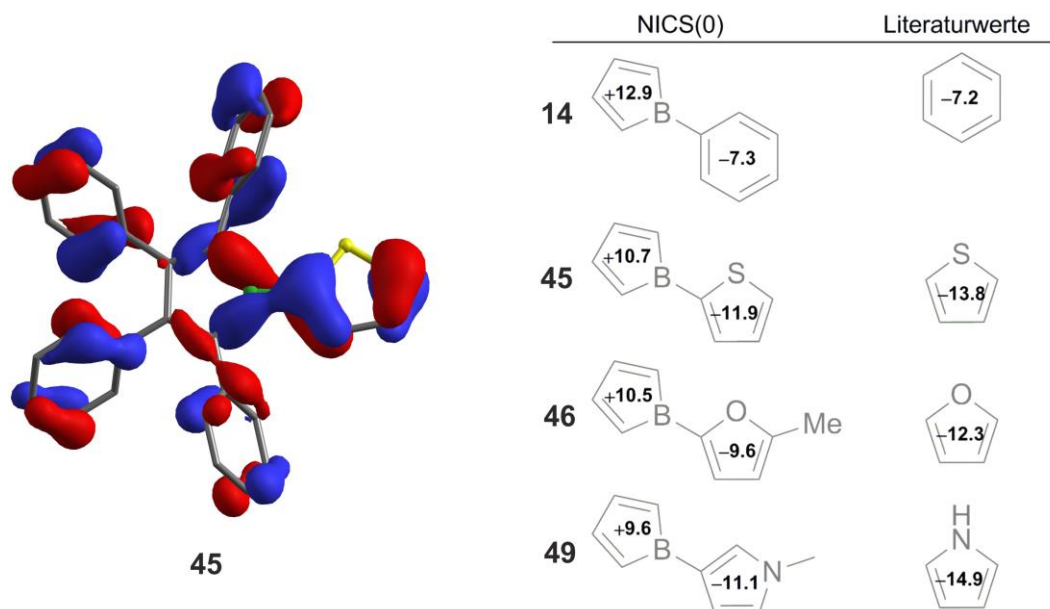


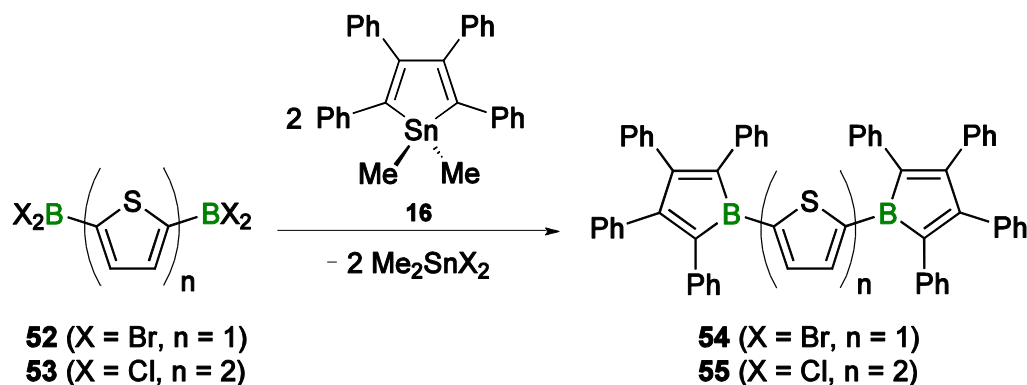
Abbildung 11. π -Konjugation zwischen der B1–C5-Bindung im Molekülorbital (HOMO–2) von **45** (Isowert = 0.03) berechnet auf PBE0/6-31+G(d,p) Niveau (links). NICS(0) Werte für die Boryl-substituierten Heterocyclen **14**, **45**, **46** und **49** im Vergleich mit den NICS(0) Werten der unsubstituierten Heterocyclen.^[32] Die Rechnungen wurden auf PBE0/6-31+g(d,p) Niveau durchgeführt. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die Phenylgruppen der Borolgruppen nicht dargestellt.

Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse zeigen, dass die π -Konjugation zwischen dem freien p_z -Orbital am Boratom und dem Heterocyclen die Eigenschaften der beiden fünfgliedrigen Ringsysteme gravierend beeinflusst. Einerseits wird das LUMO des Systems angehoben und Elektronendichte vom Heterocyclen auf das Borolsystem übertragen. Dies bewirkt eine Absenkung der Antiaromatizität des Borylsubstituenten bei gleichzeitiger Verminderung der Aromatizität der Heterocyclen. Diese elektronischen Effekte werden in Aryl-substituierten Borolen nicht oder nur weit weniger ausgeprägt vorgefunden.

Um weitere Einblicke in die Kommunikation von Boryl-substituierten Heterocyclen zu erhalten, wurden auch Bis(borolyl)-substituierte Systeme synthetisiert. Dafür wurden die Bis(dihalogenboryl)-substituierten Verbindungen 2,5-Bis(dibromboryl)thiophen (**52**) und 5,5'-Bis(dichlorboryl)-2,2'-bithiophen (**53**) mittels Silicium-Bor-Austauschreaktion nach literaturbekannten Methoden oder in Anlehnung daran dargestellt.^[25a] Die Synthese des bisher unbekanntes Halogenborans (**53**) verläuft dabei in sehr guten Ausbeuten (89%) und liefert einen gelben Feststoff mit einer ^{11}B -NMR-

II Diskussion der Ergebnisse

Resonanz bei $\delta = 47.7$ ppm. In einer klassischen Zinn-Bor-Austauschreaktion mit zwei Äquivalenten Stannol **16** können **52** und **53** zu den jeweiligen Bis(borolyl)-substituierten Systemen **54** und **55** in guten Ausbeuten (61% (**54**), 75% (**55**)) umgesetzt werden (Schema 13).



Schema 13. Darstellung der Bis(borolyl)-substituierten Heterocyclen **54** und **55** mittels klassischer Zinn-Bor-Austauschreaktion.

54 fällt dabei als grüner Feststoff an, wohingegen **55** als orange-brauner Feststoff isoliert wurde. Die Resonanzen im ^{11}B -NMR-Spektrum der beiden Verbindungen werden bei 60.0 ppm (**54**) bzw. bei 56.5 ppm (**55**), jeweils als breite Singulett gefunden. Das Signal für **55** ist nur detektierbar, wenn vor der Messung eine Hintergrundmessung des Lösungsmittels (CD_2Cl_2) durchgeführt wird, welches nach der Messung vom eigentlichen Spektrum abgezogen wird. Im Vergleich mit dem Mono(borolyl)-substituierten Thiophen-Derivat **45** befindet sich das Signal für das Bis(borolyl)-substituierte **54** leicht zu höheren Frequenzen verschoben, da das elektronenreiche Thiophen zwei elektronenziehende Substituenten trägt. Für **55** hingegen liegt die Resonanz aufgrund der Bithiopheneinheit wieder bei vergleichbarer Frequenz wie in **45**.

Auch im UV-Vis-Absorptionsspektrum spiegelt sich der Einfluss des zusätzlichen Borolylsubstituenten wider. Die langwelligste Absorption für **54** findet sich bei 566 nm ($\epsilon = 752 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) mit einer weiteren Absorption bei 395 nm ($\epsilon = 23900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Dies erklärt auch die für Borole ungewöhnliche grüne Farbe von **54** im Feststoff als auch in Lösung, die durch Mischung der beiden Absorptionen entsteht. Die hohe Lewis-Acidität der Borolylgruppe lässt sich auch aus dem Absorptionsspektrum von **55** ableiten. Dieses zeigt eine Bande bei 456 nm ($\epsilon = 53862 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) mit einer Schulter im bathochrom verschobenen Bereich. Die Daten korrelieren gut mit den einleitend erwähnten Bis(borolyl)-substituierten Bithiophenen **8**, **9** und **10** von FRIEDER JÄKLE.^[21] Hierbei finden sich entsprechende Absorptionsbanden ($\lambda_{\text{max}} = 396 \text{ nm}$, $\epsilon = 48290 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (**8**); $\lambda_{\text{max}} = 413 \text{ nm}$,

II Diskussion der Ergebnisse

$\varepsilon = 31400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (**9**); $\lambda_{\text{max}} = 387 \text{ nm}$, $\varepsilon = 23890 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (**10**)), die mit erhöhter Lewis-Acidität der Boryleinheit eine bathochrome Verschiebung aufweisen. **55** ist signifikant rot verschoben im Vergleich mit **9**, was einen Hinweis darauf liefert, dass die 2,3,4,5-Tetraphenylborolyl-Einheit im Vergleich zur $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Gruppe eine weitaus höhere Lewis-Acidität besitzt (Tabelle 4).

Tabelle 4. Experimentelle und berechnete UV-Vis-Absorptionsmaxima für **54** und **55**. Die experimentellen Messungen wurden in CH_2Cl_2 mit Konzentrationen von $c = 0.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ aufgenommen. Molekülorbitale von **55** berechnet auf B3LYP/6-31+G(d,p) Level.

	$\lambda_{\text{max exp.}}$ [nm]	ε [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	$\lambda_{\text{max ber.}}$ [nm]
54	395	23900	x
	566	752	
55	456	53862	507 (HOMO-2 \rightarrow LUMO)

JÄKLE et al. führte DFT-Rechnungen für **8** und **9** durch und zeigte, dass die Absorption aus der HOMO \rightarrow LUMO Anregung resultiert. Quantenchemische Rechnungen für **55** weisen einen intensiven HOMO-2 \rightarrow LUMO Übergang bei 507 nm auf. Dies korreliert gut mit den Beobachtungen von Jäkle et al., da das HOMO-2 Molekülorbital von **55** sehr dem HOMO von **8** und **9** ähnelt.

Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse, konnten für **54** aus einer gesättigten Toluollösung gewonnen werden. **54** stellt die erste metallfreie Bis(borolyl)-Struktur im Festkörper dar. Bemerkenswerterweise zeigt die Molekülstruktur analog zu den Monoborolyl-substituierten Heterocyclen (**45**, **46**, **47** und **49**) eine annähernd coplanare Anordnung zwischen den beiden Borolringen und der Thiophenbrücke mit Torsionswinkeln von $10.4(1)^\circ$ beziehungsweise $11.2(1)^\circ$ (Abbildung 12). Die Phenylringe der beiden Borolyleinheiten ordnen sich in der typischen propellerartigen Weise um das planare BC_4 Gerüst an. Die Bindungslängen innerhalb der Borolringe sind vergleichbar mit anderen neutralen Borolen.^[61] Die Bindungslängen B1-C5 ($1.532(4) \text{ \AA}$), C6-C7 ($1.395(4) \text{ \AA}$) und C8-B2 ($1.535(4) \text{ \AA}$) sind kurz verglichen zu bekannten 2,5-Bis(borolyl)-substituierten Thiophenen und liegen im Bereich von B-C/C-C Einfach- und Doppelbindungen.^[25b, 25c] Dementsprechend sind die C5-C6 ($1.391(4) \text{ \AA}$) und C7-C8 ($1.390(4) \text{ \AA}$) Abstände hinsichtlich typischer Werte für Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen (1.32 \AA) verlängert.^[62] Folglich führt der Einfluss der stark Lewis-aciden Borolylgruppen zu einer Angleichung der Bindungslängen im elektronenreichen Thiophenring und zu einer nahezu coplanaren Orientierung der fünfgliedrigen Ringsysteme zueinander.

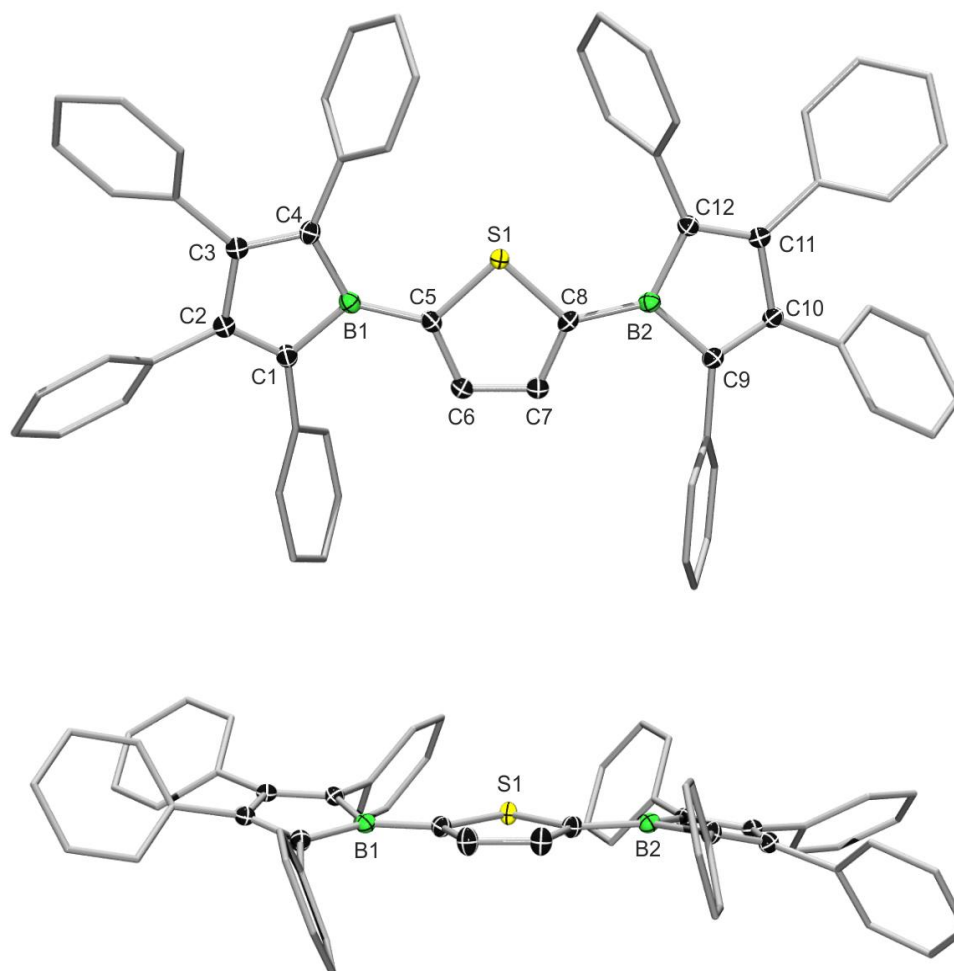


Abbildung 12. Auf- und Seitenansicht der Molekülstruktur von **54** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle, sowie die Ellipsoide der Phenylsubstituenten nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.576(4), B1–C4 1.575(4), B1–C5 1.532(4), B2–C8 1.535(4), B2–C9 1.580(4), B2–C12 1.568(4), C1–C2 1.352(4), C2–C3 1.532(4), C3–C4 1.357(4), C9–C10 1.354(4), C10–C11 1.534(4), C11–C12 1.354(4), C5–C6 1.391(4), C6–C7 1.395(4), C7–C8 1.390(4), C5–S1 1.725(3), C8–S1 1.722(4); Boralebene B¹ / Thiophenebene S¹ 10.4(1), Boralebene B² / Thiophenebene S¹ 11.2(1), Boralebene B² / Boralebene B² 15.0(1).

Zusätzlich wird diese Schlussfolgerung von Rechnungen in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von BERND ENGELS unterstützt. Dabei wurden die Rotationsbarrieren für die Drehung eines Borolrings gegenüber dem Thiophenring anhand eines vereinfachten Modellsystems **54'**, in welchem die Phenylgruppen durch Wasserstoffatome ersetzt wurden, untersucht. Diese zeigen, dass die maximale Rotationsbarriere eines Borolrings aus der Coplanarität zu einer orthogonalen Anordnung ca. 9 kcal/mol beträgt. Dieser Befund deutet auf eine signifikante π -Konjugation zwischen den beiden verschiedenen Ringsystemen hin (siehe Kapitel 2.1. Abbildung 18). Grund dafür ist hauptsächlich das Molekülorbital π_5 , welches bindenden Charakter zwischen den Ringen besitzt und

II Diskussion der Ergebnisse

energetisch angehoben wird, wenn ein oder beide Borolyringe orthogonal zum Thiophenring stehen (Abbildung 13). Außerdem zeigen die Rechnungen, dass auch **54** eine coplanare Struktur besitzt. Die berechneten Anregungsenergien von **54'** und **54** liegen im Bereich der experimentell gefundenen Werte. Die Absorptionsbande bei $\lambda_{\max} = 556 \text{ nm}$ kann einer Anregung aus den Molekülorbitalen π_{6a} und π_{6b} in das Molekülorbital π_7 zugeordnet werden.

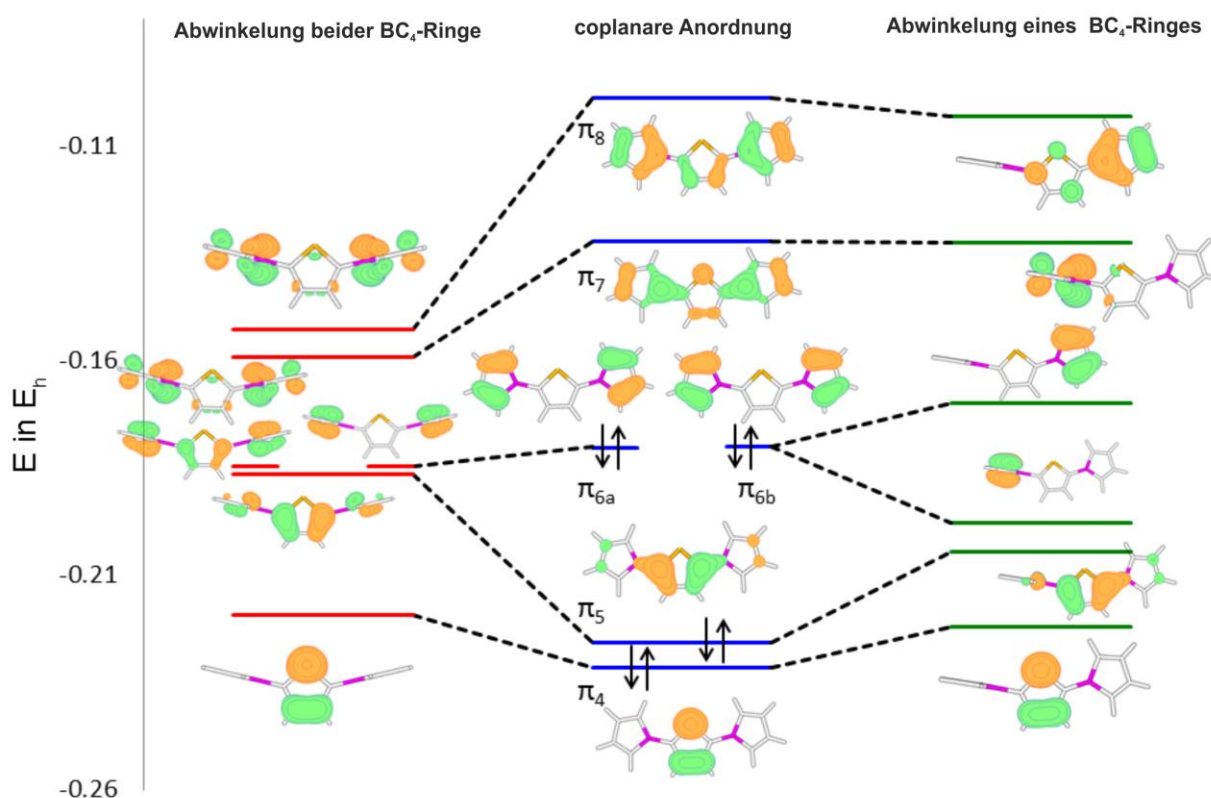


Abbildung 13. Molekülorbitalschema von **54'** (BLYP/6-31G). Links: Beide Borolyringe orthogonal zum Thiophenring; Rechts: Ein Borolyring orthogonal zum Thiophenring; Mitte: Coplanare Anordnung.

Die strukturelle Charakterisierung von **55** gelang nicht in freier Form, wohl aber als Lewis-Addukt mit der Base DMAP. Dafür wurden zwei Äquivalente DMAP zu einer Lösung aus **55** in CH_2Cl_2 hinzugefügt. Die Reaktion konnte aufgrund des sofortigen Farbwechsels von orange/braun zu gelb direkt beobachtet werden. Die ^{11}B -NMR-Resonanz findet sich bei 0.3 ppm und ist charakteristisch für ein Boratom mit tetraedrischer Umgebung. Einkristalle des Lewis-Addukts **56** konnten aus einer gesättigten CH_2Cl_2 /Hexan-Lösung gewonnen werden. Die Molekülstruktur bestätigt die verzerrt tetraedrische Geometrie um die beiden Borzentren und beweist die erfolgreiche Synthese des Bis(borols) **55** (Abbildung 14).

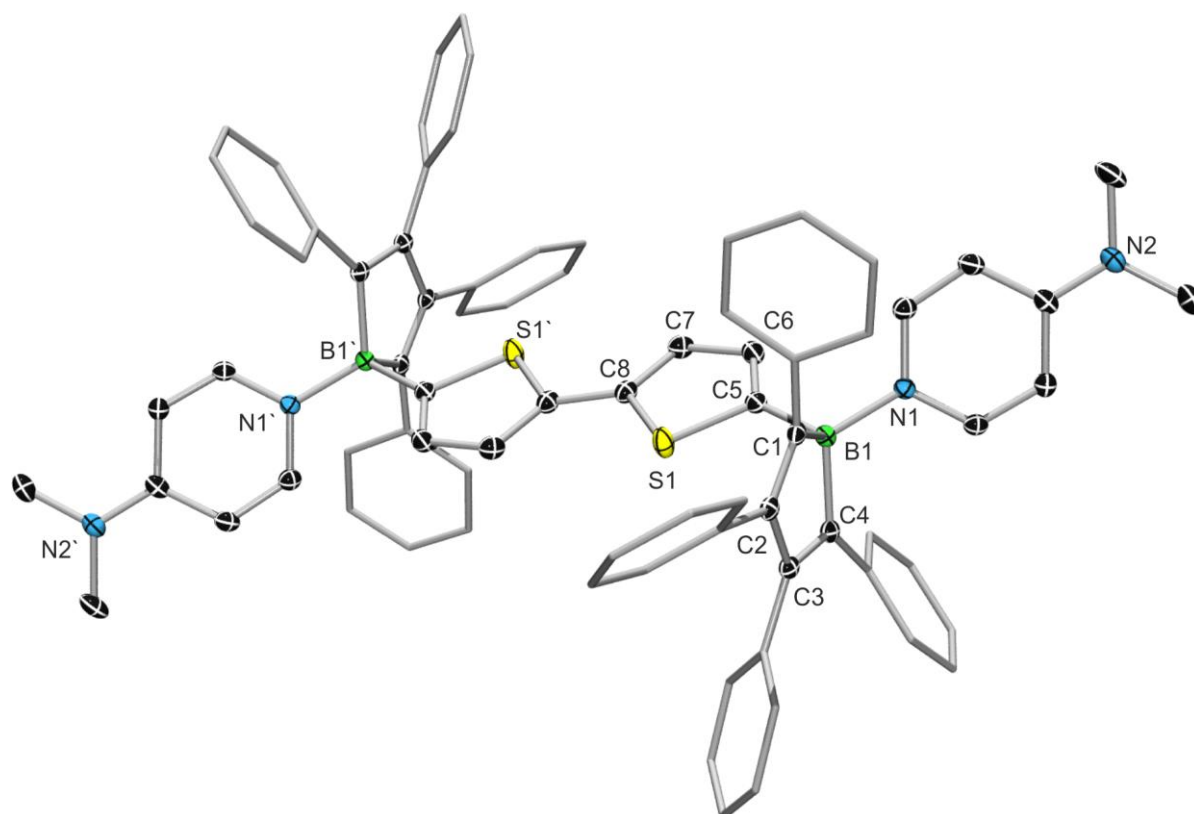


Abbildung 14. Molekülstruktur von **56** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle sowie die Ellipsoide der Phenylsubstituenten nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1–C1 1.625(3), B1–C4 1.615(4), C1–C2 1.358(3), C2–C3 1.505(3), C3–C4 1.354(3), B1–N1 1.588(3), B1–C5 1.631(4), C5–C6 1.370(4), C6–C7 1.363(4), C8–S1 1.732(3), C5–S1 1.742(2).

Anhand der Festkörperstrukturdaten waren cyclovoltammetrische Messungen von besonderem Interesse, um Einblicke in das Redoxverhalten eines π -konjugierten Bis(borolyl)-substituierten Systems in Lösung zu erhalten.

Das Cyclovoltammogramm einer THF-Lösung von **54** zeigt zwei breite, irreversible Reduktionswellen bei $E_{pc} = -2.53$ V und $E_{pc} = -3.08$ V vs. $Fc^{0/+}$, die der Bildung des Dianions $[54]^{2-}$ und des Tetraanions $[54]^{4-}$ entsprechen. Dabei muss beachtet werden, dass **54** in koordinierenden Lösungsmitteln (THF) als Lewis-Addukt vorliegt, weshalb die Reduktionspotentiale im Vergleich zu Messungen in nicht koordinierenden Lösungsmitteln (CH_2Cl_2) deutlich zu negativeren Potentialen verschoben werden. Für eine bessere Auflösung der beiden breiten Reduktionswellen wurde ein „Square-Wave“-Polarographie-Experiment durchgeführt. Dabei beobachtet man vier Reduktionsereignisse bei $E_{pc} = -2.34$ V, -2.45 V, -2.86 V und -2.98 V, was auf schrittweise Ein-Elektronen-Reduktionen hindeuten könnte (Abbildung 15). Eine Kommunikation zwischen den beiden Borzentren über die π -konjugierte Thiophenbrücke ist demnach wahrscheinlich.

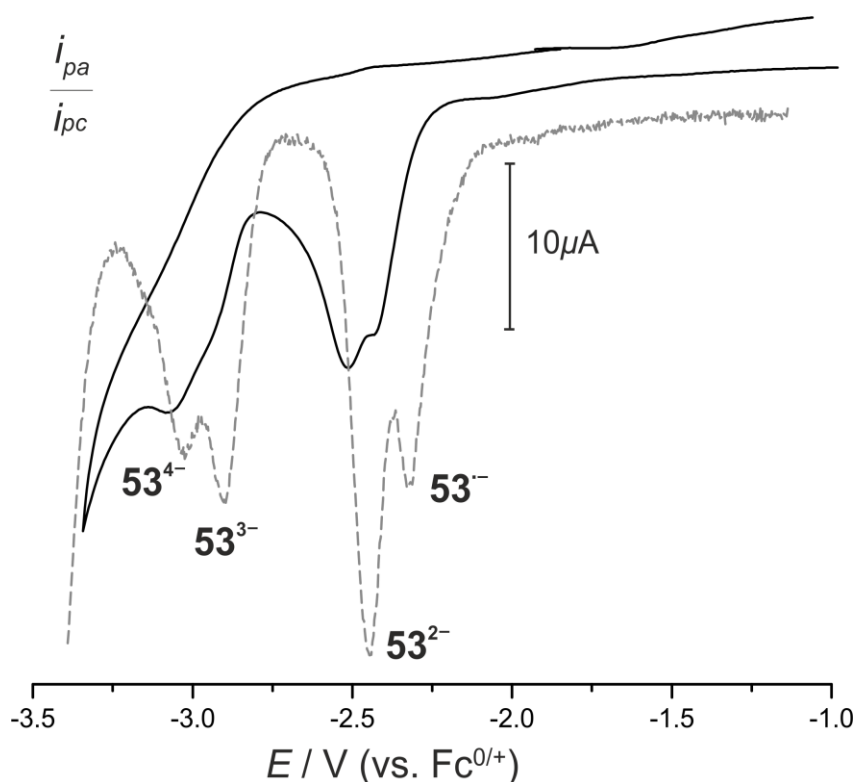


Abbildung 15. Cyclisches (durchgezogene Linie) und „Square-Wave“ Voltammogramm (gestrichelte Linie) von **54** bei Raumtemperatur in THF mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mVs^{-1} Pt/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ 0.1 M/Ag. Die Potentiale wurden gegen Fc/Fc^+ als internen Standard kalibriert.

Das Bis(borol) **55** ist auch in der Lage, bis zu vier Elektronen aufzunehmen. Vergleichbar zu **54** zeigt das cyclische Voltammogramm von **55** zwei breite irreversible Reduktionswellen bei $E_{\text{pc}} = -2.35$ und -2.97 V in THF, die ebenfalls auf das Dianion $[\mathbf{55}]^{2-}$ und das Tetraanion $[\mathbf{55}]^{4-}$ hindeuten. Im Gegensatz zu **54** konnte beim Bithiophen-verbrückten Bis(borol) **55** keine Verbesserung der Auflösung der beiden Reduktionswellen durch „Square-Wave“-Polarographie erreicht werden. Der Grund hierfür könnte die etwas schwächere Kommunikation der beiden Borolylgruppen über die um eine Thiopheneinheit erweiterte Brücke sein.

2. Reduktion von heteroaromatisch-substituierten Borolen

2.1. Reduktion von 2,5-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)-thiophen

Die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Messungen, insbesondere von Bis(borol) **54**, weckten das Interesse, die verschiedenen elektrochemisch erzeugten Spezies auch nach chemischer Reduktion zu isolieren und charakterisieren. Vor allem die Isolierung des Dianions $[\mathbf{54}]^{2-}$ war von besonderer Bedeutung, da je nach Kopplung der beiden e^- -Ladungen über die Thiophenbrücke eine geschlossenschalige oder eine offenschalige, diradikalische Struktur erwartet werden kann.

Dafür wurde im ersten Schritt **54** mit einem halben Äquivalent Magnesiumanthracen, einem bekannten Zwei-Elektronen-Reduktionsmittel, umgesetzt, um das monoradikalische Anion $(\text{Mg}_{0.5}[\mathbf{54}])$ zu generieren. Sofort nach Zugabe des Reduktionsmittels zu einer gelben Lösung von **54** in THF verfärbte sich die Reaktionslösung intensiv grün. Das entstehende Radikal konnte aufgrund der hohen Empfindlichkeit selbst unter Schutzgasatmosphäre und bei tiefen Temperaturen ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) nicht als Feststoff isoliert werden. Dennoch konnte $\text{Mg}_{0.5}[\mathbf{54}]$ in Lösung mittels UV-Vis- und ESR-Spektroskopie untersucht werden. Das Absorptionsspektrum des Monoanions zeigt zwei Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 502\text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}} = 843\text{ nm}$ in THF. Diese Werte lassen sich gut vergleichen mit spektroelektrochemischen Untersuchungen von WOLFGANG KAIM an der Bis(boryl)-substituierten Verbindung **3**. Nach Reduktion von **3** zum Radikalanion $[\mathbf{3}]^-$ werden zwei Absorptionsbanden bei $\lambda_{\text{max}} = 424\text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}} = 872\text{ nm}$ in THF beobachtet.^[14c] Zwei Absorptionsbanden (eine im sichtbaren Bereich des Spektrums und eine im Nah-Infrarot-Bereich des Spektrums) charakterisieren auch das einleitend erwähnte „Wurster’s Salz“ oder andere π -konjugierte Radikalkationen von N,N,N',N'-Tetraarylphenylendiaminen.^[63] Definiert werden diese sogenannten gemischt-valenten Systeme nach der Robin-Day Klassifizierung, die zwischen vollständig Elektronen-lokalisiert (Klasse I), teilweise Elektronen-lokalisiert (Klasse II) und vollständig Elektronen-delokalisiert (Klasse III) unterscheidet.^[64] In Analogie zu $[\mathbf{3}]^-$ kann das Radikalanion $[\mathbf{54}]^-$ als symmetrisches, gemischt-valentes $(\text{B}^{2.5})_2$ System betrachtet werden, wobei die Spindichte vollständig delokalisiert zwischen den beiden Borolylfragmenten vorliegt (Robin-Day Klasse III).

Im Einklang damit zeigen ESR-spektroskopische Untersuchungen von $\text{Mg}_{0.5}[\mathbf{54}]$ in THF ein Sieben-Linien-Signal bei $g_{\text{iso}} = 2.003$. Die Experimente und Simulationen, die in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von VLADIMIR DYAKONOV und IVO KRUMMENACHER entstanden, bestätigen, dass der Elektronenspin mit beiden Borzentren (^{11}B , $I = 3/2$, $A(^{11}\text{B}) = 2.48\text{ G}$; ^{10}B , $I = 3$, $A(^{10}\text{B}) = 1.60\text{ G}$) koppelt, da die Auswahlregel für die Kopplung eines Elektronenspins mit zwei Boratomkernen $2nI+1$ ($n = \text{Anzahl der}$

II Diskussion der Ergebnisse

Boratome; $I = \text{Kernspin}$) ist. Die gefundene Hyperfeinkopplungskonstante ist mit $A(^{11}\text{B}) = 2.48 \text{ G}$ im Bereich von $\text{CoCp}^*_2[\mathbf{29}]$ ($A(^{11}\text{B}) = 3.42 \text{ G}$), aber wesentlich kleiner im Vergleich zu stark lokalisierten Borradikalen wie z.B. dem Trialkylborylradikal $[\text{B}(\text{tBu})_3]^-$ ($A(^{11}\text{B}) = 38.5 \text{ G}$).^[65]

Die Reduktion mit einem Äquivalent Magnesiumanthracen in THF führt auch zu einer intensiven Grünfärbung der Reaktionlösung. Die Reduktion zum erwarteten Dianion $\text{Mg}[\mathbf{54}]$ ist jedoch entweder nicht vollständig, oder $\text{Mg}[\mathbf{54}]$ besitzt einen schwachen paramagnetischen Charakter, da die Lösung immer das ESR-Signal von $\text{Mg}_{0.5}[\mathbf{54}]$ zeigt (Abbildung 16).

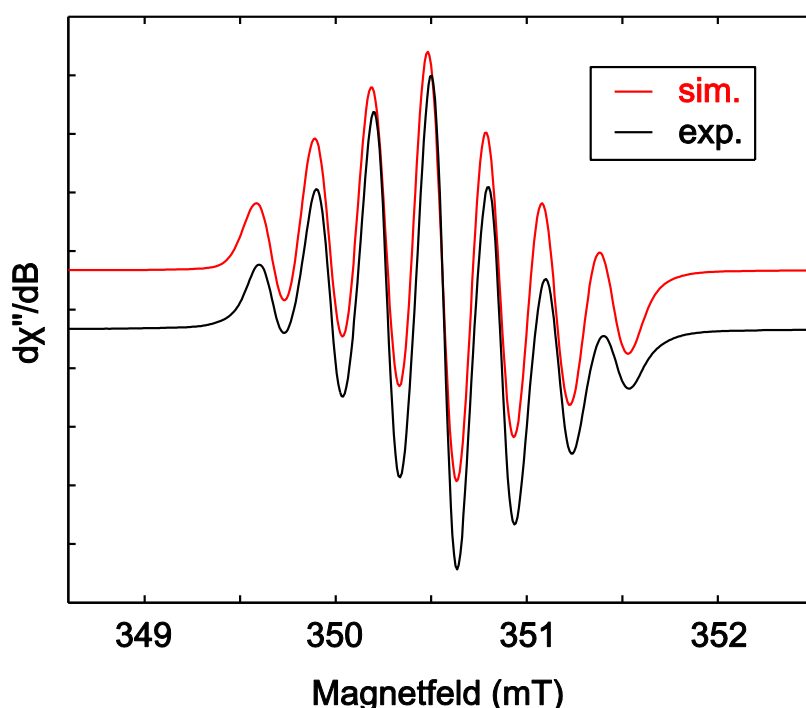


Abbildung 16. Experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum (X-Band) von $\text{Mg}_{0.5}[\mathbf{54}]$ in THF bei 295 K.

Um die dianionische Spezies von **54** zu erhalten, wurde das Ein-Elektronen-Reduktionsmittel Decamethylcobaltocen ($[\text{CoCp}^*_2]$; $E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = -1.9 \text{ V}$) verwendet, welches schon erfolgreich für die Reduktion von **29** eingesetzt wurde.^[37, 66] Dafür wurden zwei Äquivalente des Reduktionsmittels zu einer Lösung von **54** in Benzol hinzugegeben. Nach 12 h bei Raumtemperatur können analytisch reine schwarze Kristalle von $[\text{CoCp}^*_2]_2[\mathbf{54}]$ (Ausbeute = 31%) von der Reaktionslösung abfiltriert werden.

Durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall konnte die Molekülstruktur von $[\text{CoCp}^*_2]_2[\mathbf{54}]$ aufgeklärt werden. In der Einheitszelle finden sich zwei Bis(boroly)-substituierte Thiophendianionen und vier dazugehörige $[\text{CoCp}^*_2]$ -Kationen (Abbildung 17). Die erweiterte Struktur zeigt, dass die Kationen jeweils über und unter einer

Thiophenbrücke sitzen, vergleichbar zu bekannten Strukturen von Boroldianionen (Kapitel I.4). Die fünfgliedrigen Ringe des Dianions $[54]^{2-}$ liegen nahezu in derselben Ebene und schließen noch kleinere Torsionswinkel ein als im neutralen **54**.

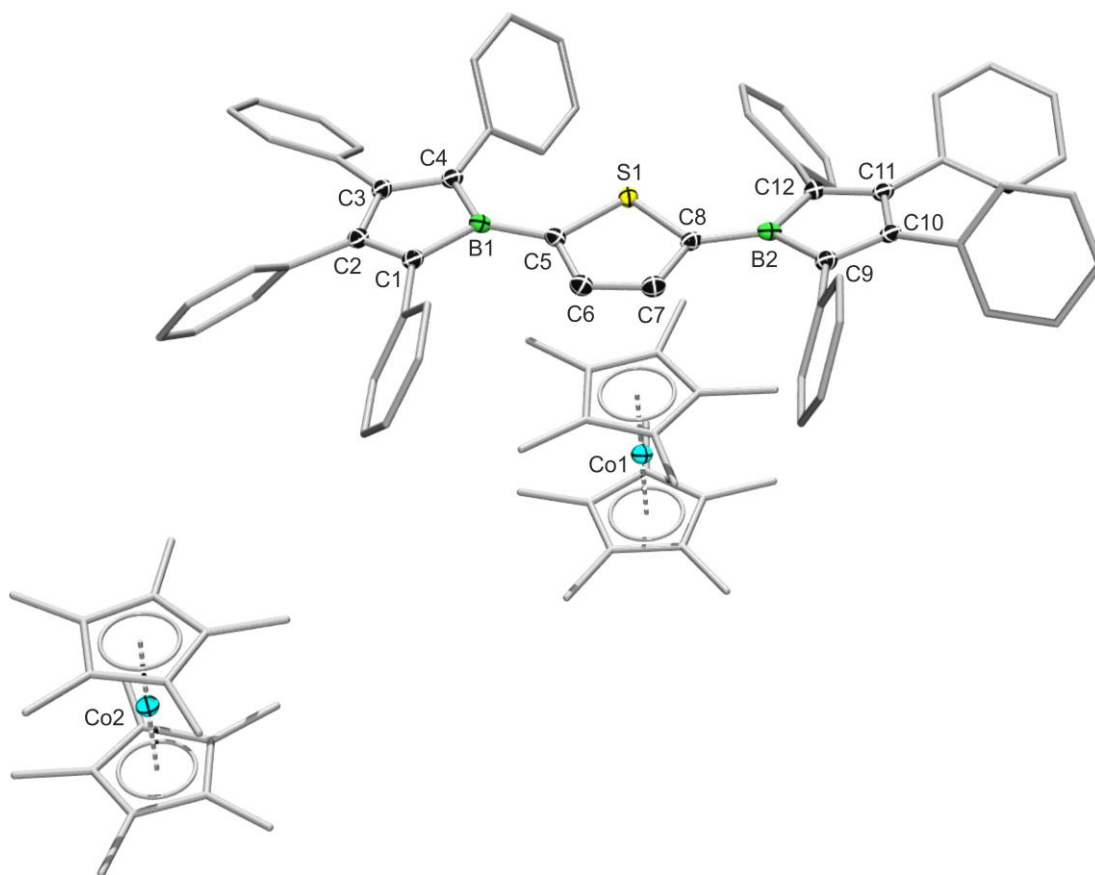


Abbildung 17. Molekülstruktur von $[\text{CoCp}^*_2]_2[\mathbf{54}]$ im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle sowie die Ellipsoide der Phenylsubstituenten und der Cp*-Gruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (siehe Tabelle 5).

Die Winkel zwischen den beiden Borolybenen und der Thiophenebene sind $11.9(2)^\circ$ bzw. $6.3(2)^\circ$ und die beiden Borolybenen sind zueinander um $6.1(2)^\circ$ verdreht. Die Bindungslängenalternanz im Borolring wird durch die Reduktion zum Dianion vermindert. Bemerkenswerterweise wechselt das Strukturmotiv in der Thiophenbrücke von einer aromatischen zu einer chinoiden Form. Die Einfachbindungen des Borols B1–C5, C6–C7 und C8–B2 verkürzen sich signifikant und die Doppelbindungen C5–C6 und C7–C8 werden in $[\text{CoCp}^*_2]_2[\mathbf{54}]$ aufgeweitet.

Vergleichbare Veränderungen konnten auch an verschiedenen Oligoanilin- oder Oligothiophen-Dikationen beobachtet werden.^[67] Die Bindungslängenalternanz zwischen Einfach- und Doppelbindungen in $[\text{CoCp}^*_2]_2[\mathbf{54}]$ beträgt ca. 0.04 \AA und liegt damit unter dem Wert für vollständig chinoide Thiophenderivate (0.06 \AA).^[68] Auch die Arbeitsgruppe um WOLFGANG KAIM vermutete in den Bis(dimesitylboryl)-substituierten

II Diskussion der Ergebnisse

Verbindungen **3** und **4** einen Wechsel hin zu einer chinoiden Struktur nach Reduktion. Diese Annahmen basieren jedoch nur auf spektroelektrochemischen und theoretischen Untersuchungen, der strukturelle Beweis blieb aus.^[14c]

Tabelle 5. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **54** und [CoCp*₂]₂[**54**]. ^[a] Ebene B¹: B1–C1–C2–C3–C4; Ebene S¹: S1–C5–C6–C7–C8; Ebene B²: B2–C9–C10–C11–C12.

Bindung	54	[CoCp* ₂] ₂ [54]
B1–C5	1.532(4)	1.523(4)
B2–C8	1.535(4)	1.509(4)
C5–C6	1.391(4)	1.417(3)
C6–C7	1.395(4)	1.374(3)
C7–C8	1.390(4)	1.411(3)
Torsionswinkel zwischen den Ebenen ^[a]		
B ¹ /S ¹	10.4(1)	11.9(2)
B ² /S ¹	11.2(1)	6.3(2)
B ¹ /B ²	15.0(1)	6.1(2)

Der Wechsel von einem aromatischen π -konjugierten System zu einer chinoiden Struktur ist von großem Interesse in der Forschung nach neuen halbleitenden Materialien.^[69] Diese strukturelle Modifikation wird meistens durch Dotierung geeigneter Systeme induziert und führt zu erhöhten elektrischen Leitfähigkeiten im halbleitenden Material. Um ein besseres Verständnis über den genauen Ladungstransfermechanismus zu erhalten, sind sogenannte Polarone und Bipolarone – geladene Systeme, die durch Ein- oder Zwei-Elektronen-Oxidation/Reduktion erzeugt werden – von entscheidender Bedeutung.^[67, 70] Strukturelle Informationen über positive Bipolarone, die durch Zwei-Elektronen-Oxidation erzeugt wurden sind nur begrenzt verfügbar.^[14c, 67, 70m] Im Gegensatz dazu liegen zum Zeitpunkt dieser Arbeit keine Molekülstrukturen von negativen Bipolaronen vor.

[CoCp*₂]₂[**54**] konnte durch Kristallstruktur- und Elementaranalyse zweifelsfrei charakterisiert werden, jedoch verhinderte die Instabilität in Lösung eine weitere spektroskopische Charakterisierung z.B. durch NMR- oder ESR-Spektroskopie. Die Strukturdaten weisen zwar daraufhin, dass [CoCp*₂]₂[**54**] größtenteils im Singulett-Grundzustand vorliegt, dennoch kann ein schwacher paramagnetischer Anteil aufgrund von Singulett-Triplett-Mischung nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Infolgedessen wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von BERND ENGELS wiederum anhand eines vereinfachten Modellsystems [**54'**]²⁻ (ohne Phenylgruppen)

quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Die vertikalen Singulett-Triplett-Abstände von 0.41 eV (B3LYP/aug-cc-pVDZ) und 0.59 eV (CASPT2/aug-cc-pVDZ mit [10,10]-CAS) bestätigen den diamagnetischen Charakter des Dianions (siehe Anhang Tabellen 20-22). Zudem weisen die Besetzungszahlen des HOMOs (1.65) und des LUMOs (0.35) und die Gewichtung der doppelt angeregten Konfiguration einer [2,2]-CASSCF Rechnung auf ein hauptsächlich geschlossenschaliges System hin.^[71]

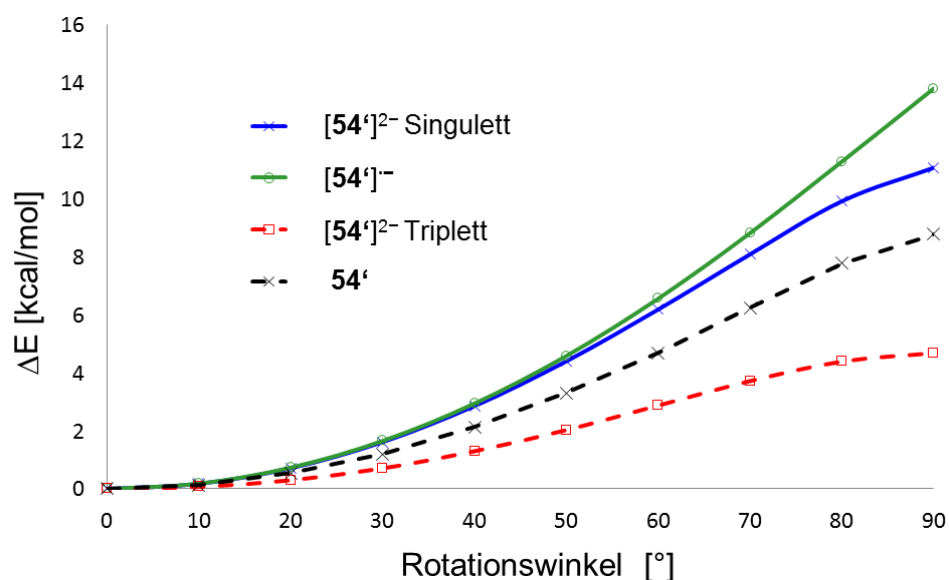


Abbildung 18. Rotationsbarrieren eines Borolyrings aus der Coplanarität für $54'$, $[54']^{2-}$ Triplett, $[54']^{-}$ und $[54']^{2-}$ Singulett. Relaxed Scan (UB3LYP/6-311++G**).

Obwohl die orthogonale Anordnung der Borolyringe die Ladungsabstoßung signifikant verringern würde, ist die berechnete Rotationsbarriere für $[54']^{2-}$ im Singulett-Grundzustand höher als für $54'$ (Abbildung 18). Dies resultiert aus der Besetzung des π_7 Molekülorbitals, welches bindenden Charakter zwischen den Ringsystemen besitzt (Abbildung 13) und unterstützt auch die chinoide Struktur des Dianions ($[\text{CoCp}^*_2]_2[54]$). Die berechnete Rotationsbarriere ist für $[54']^{2-}$ im Triplett-Zustand am geringsten, da die Bindung zwischen den Ringen aufgrund der Anregung von π_7 in das antibindende π_8 Molekülorbital reduziert ist. Die höchste berechnete Rotationsbarriere besitzt das Radikalmonoanion $[54']^{-}$, da das π_8 Molekülorbital unbesetzt bleibt und die Ladungsabstoßung reduziert ist.

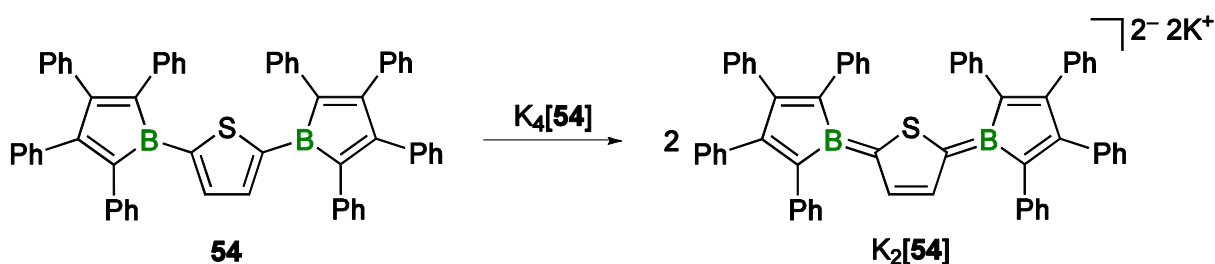
Quantenchemische Rechnungen zur Struktur der Phenyl-substituierten Verbindung $[54]^{2-}$ zeigen im Gegensatz zur Molekülstruktur eine Verdrehung von 26° und 27° für die beiden Boroleinheiten gegenüber der Thiophenbrücke und einen Torsionswinkel von 53° zwischen den beiden Borolebenen in der Gasphase. Die Energiedifferenz zwischen der verdrehten und der coplanaren Struktur beträgt jedoch nur 0.02 eV

II Diskussion der Ergebnisse

(0.48 kcal/mol). Daraus resultiert, dass die berechnete Geometrie aufgrund von schwachen Wechselwirkungen der Phenylgruppen der Coplanarität ausweicht.

DFT-Rechnungen für $[\mathbf{54}]^{2-}$ sagen auch einen Singulett-Grundzustand vorher, jedoch mit einem wesentlich kleineren vertikalen Singulett-Triplett-Abstand (0.27 eV; 6.29 kcal/mol) als für das Modellsystem $[\mathbf{54}']^{2-}$. Eine erhebliche Singulett-Triplett-Mischung könnte wegen des Schwefelatoms durch Spin-Bahn-Wechselwirkungen auftreten. Daher wurden die Elemente einer Spin-Bahn-Kopplungsmatrix, welche von CHRISTEL MARIAN für Thiophen untersucht wurden, für eine Abschätzung der Kopplungselemente von $[\mathbf{54}]^{2-}$ genutzt.^[72] Da nur eines der beiden offenschaligen, am Triplett-Zustand beteiligten Molekülorbitale einen eindeutigen Koeffizienten am Schwefelatom hat, wird für die Kopplung ein Wert von unter 50 cm^{-1} angenommen. Dementsprechend ist der Anteil an Triplett-Beimischung ($<0.05\%$) vernachlässigbar und ein diamagnetischer Charakter für das Dianion wahrscheinlich.

Da gewöhnliche Reduktionsmittel nicht oder nur unvollständig zum gewünschten Dianion $[\mathbf{54}]^{2-}$ führen, wurde ein Komproportionierungsexperiment zwischen dem neutralen Bis(borol) $\mathbf{54}$ und dem aromatischen Tetraanion $[\mathbf{54}]^{4-}$ durchgeführt (Schema 14). Die Reduktion von Mono(borol)en mit starken Reduktionsmitteln (Li, Na, K, KC_8) zu ihren aromatischen Dianionen ist etabliert,^[35a, 36] sodass $\mathbf{54}$ in THF mit einem Überschuss an Kaliumgraphit (KC_8) vollständig in das Tetraanion $\text{K}_4[\mathbf{54}]$ überführt werden konnte. Das Signal für $\text{K}_4[\mathbf{54}]$ im ^{11}B -NMR-Spektrum liegt bei $\delta = 26.1\text{ ppm}$ und die Verbindung ist bei Raumtemperatur in THF über mehrere Tage stabil.



Schema 14. Komproportionierungsreaktion zwischen $\mathbf{54}$ und Tetraanion $\text{K}_4[\mathbf{54}]$ zum Dianion $\text{K}_2[\mathbf{54}]$.

Multikern-NMR- und UV-Vis-Spektroskopie deuten darauf hin, dass es sich bei $\text{K}_4[\mathbf{54}]$ um ein aromatisches System mit lokalisierter Ladungsdichte auf den Borolyeinheiten handelt. Die Zugabe einer Lösung von $\text{K}_4[\mathbf{54}]$ in THF (dunkelrot) zu einer äquimolaren Lösung von $\mathbf{54}$ in THF (gelb) führt zu einem sofortigen Farbumschlag nach dunkelgrün.

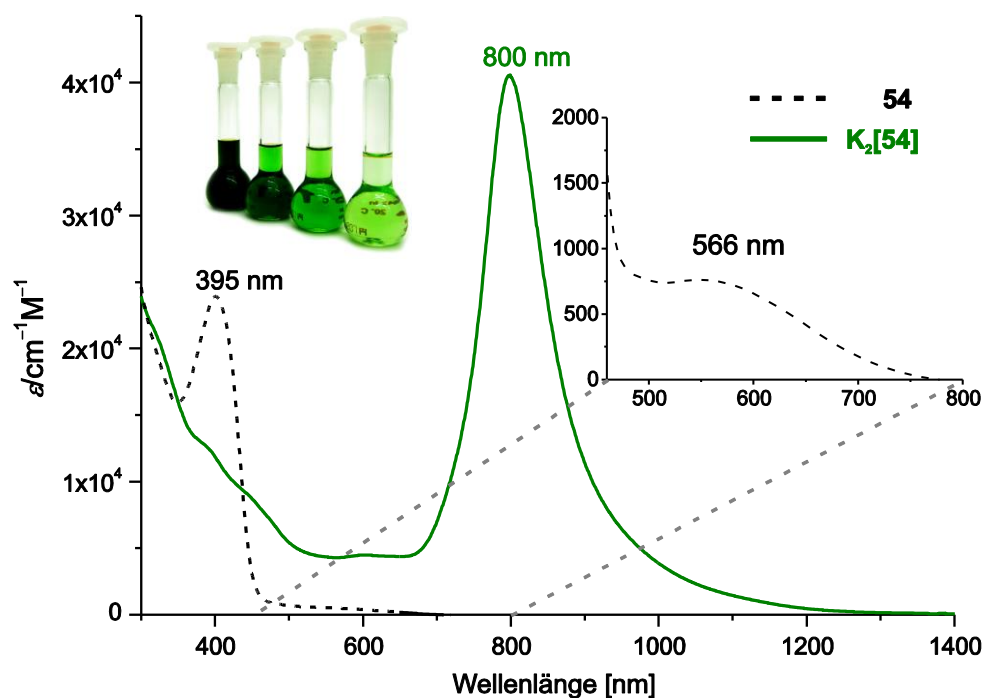


Abbildung 19. UV-Vis-NIR-Spektrum von **54** in CH_2Cl_2 bei einer Konzentration von $116 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und Bipolaron $\text{K}_2[\mathbf{54}]$ in THF bei einer Konzentration von $49.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Links oben: Abbildung von unterschiedlich konzentrierten Lösungen des Bipolarons $\text{K}_2[\mathbf{54}]$.

UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren, die in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von CHRISTOPH LAMBERT aufgenommen wurden, zeigen ein intensives Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 800 \text{ nm}$ ($\epsilon = 40400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) (Abbildung 19). Eine starke Absorption im Nah-IR-Bereich ist charakteristisch für chinoide Moleküle und die Daten korrelieren gut mit den spektroelektrochemischen Untersuchungen an $[\mathbf{4}]^{2-}$ ($\lambda_{\text{max}} = 736 \text{ nm}$; $\epsilon = 67700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), für welches auch eine chinoide Struktur vorgeschlagen wurde.^[14c] Die intensive Rotverschiebung des Absorptionsmaximums um 234 nm ausgehend vom neutralen **54** hin zum Dianion $\text{K}_2[\mathbf{54}]$ bestätigt die Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes durch Redox-Dotierung von π -konjugierten Verbindungen.^[69c] Das ^{11}B -NMR-Signal von $\text{K}_2[\mathbf{54}]$ liegt bei $\delta = 29.5 \text{ ppm}$ und ist, im Vergleich zum Tetraanion $\text{K}_4[\mathbf{54}]$, somit leicht zu höheren Frequenzen verschoben. Gegenüber dem neutralen **54** ($\delta = 60.0 \text{ ppm}$) befindet sich die ^{11}B -NMR-Resonanz jedoch stark zu tieferen Frequenzen verschoben. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels kann $\text{K}_2[\mathbf{54}]$ als analysenreiner grüner Feststoff in sehr guten Ausbeuten (90%) erhalten werden, der laut Elementaranalyse und ^1H -NMR-Spektroskopie ein koordiniertes THF Molekül enthält. Die Gegenüberstellung der ^1H -NMR-Spektren von **54**, $\text{K}_2[\mathbf{54}]$ und $\text{K}_4[\mathbf{54}]$ zeigt, dass die Komproportionierung ein sauberer und äußerst effizienter Weg zur Darstellung des Dianions $\text{K}_2[\mathbf{54}]$ ist.

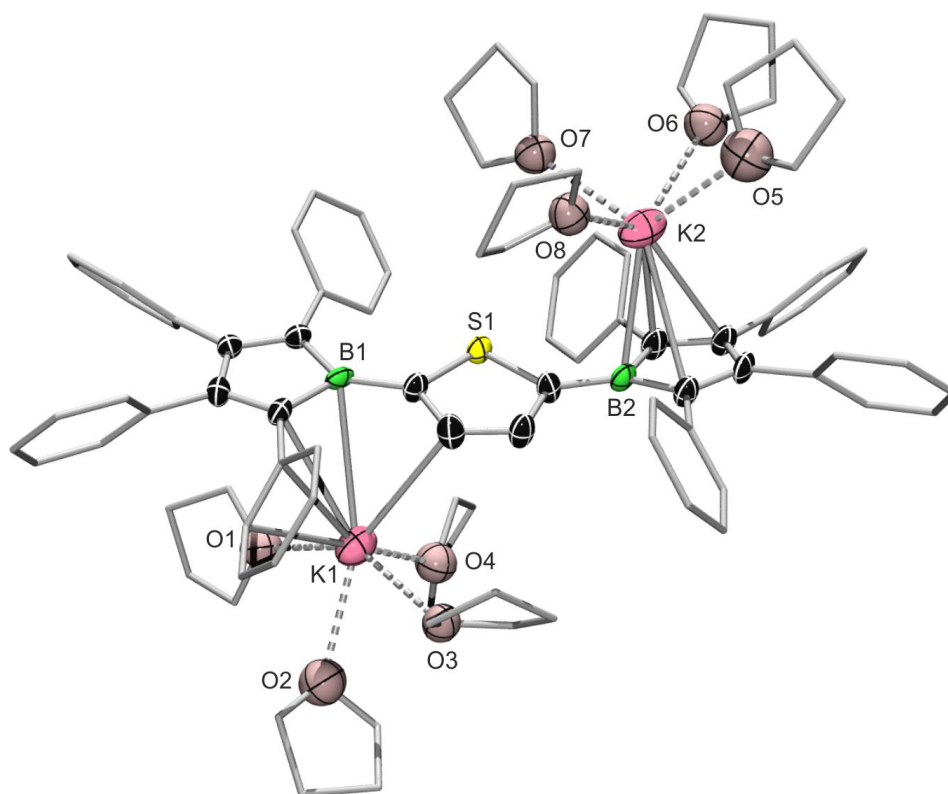


Abbildung 20. Molekülstruktur von $K_2[54]$ im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Phenylsubstituenten und der THF-Kohlenstoffatome nicht dargestellt

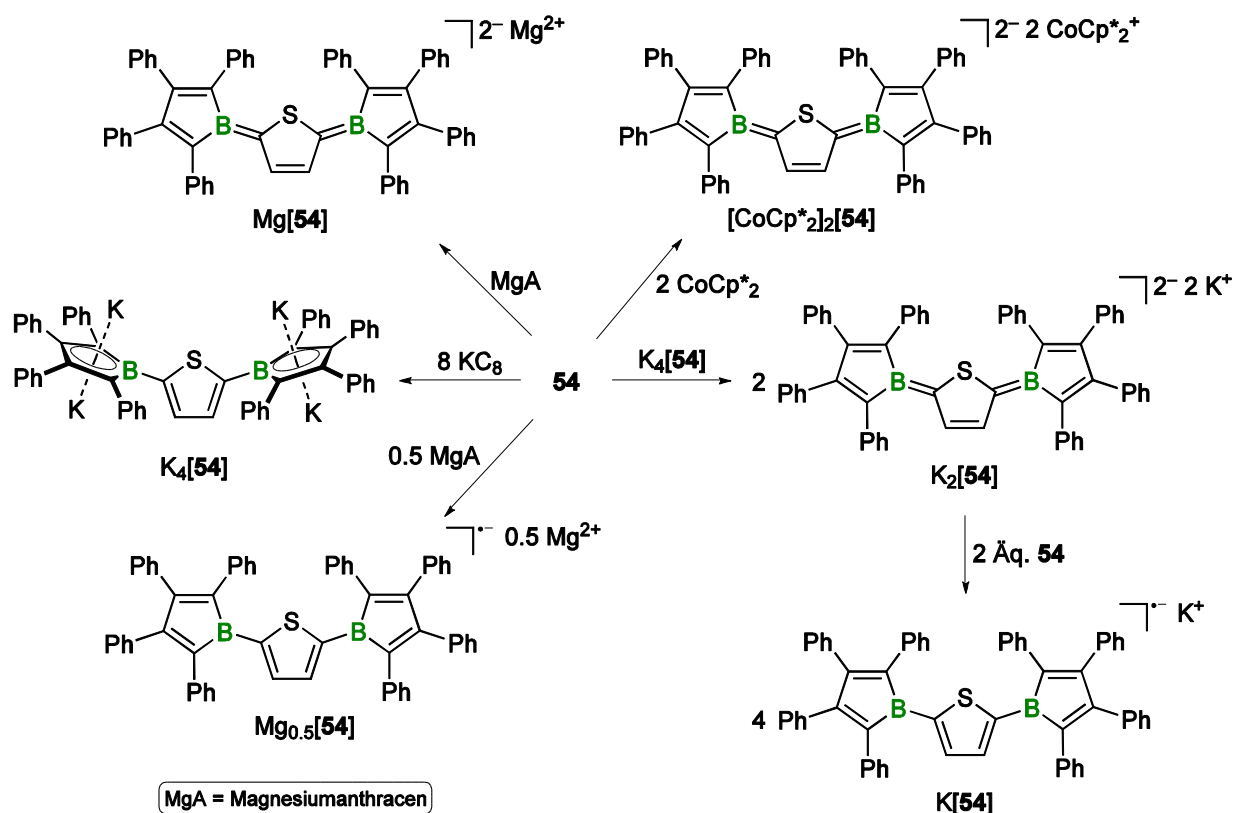
Kristallisation von $K_2[54]$ gelingt bei -30 °C aus konzentrierter THF-Lösung, wobei die Qualität der Kristalle nicht für eine vollständige Diskussion aller Bindungsparameter und -winkeln ausreicht. Dies liegt vor allem in der extremen Empfindlichkeit der Kristalle bei Raumtemperatur durch Verlust der koordinierenden Lösungsmittelmoleküle. Dennoch beweist die Molekülstruktur eindeutig die Darstellung des Dianions und zeigt, dass die beiden Kaliumkationen von jeweils vier THF Molekülen stabilisiert werden (Abbildung 20). Die Kationen sitzen weder auf dem BC_4Ph_4 -Fragment, noch über und unter der Thiophenbrücke, sondern verzerrt über und unter den beiden Boratomen. Das chinoide Strukturmotiv über die π -konjugierte Thiophenbrücke hinweg ist stark ausgeprägt und bestätigt, dass es sich bei Dianion $K_2[54]$ um ein negatives Bipolaron handelt.

Radikalische Verunreinigungen in $K_2[54]$ konnten ausgeschlossen werden, da weder Suszeptibilitätsmessungen bei Raumtemperatur mithilfe der Evans-Methode,^[73] noch ESR-spektroskopische Untersuchungen Hinweise auf das Monoradikalanion $K[54]$ oder sonstige paramagnetische Verbindungen liefern.

Das Monoradikalanion $K[54]$ kann auch mittels einer weiteren Komproportionierung von äquimolaren Mengen an **54** und $K_2[54]$ dargestellt werden. Die ESR-Spektroskopie

II Diskussion der Ergebnisse

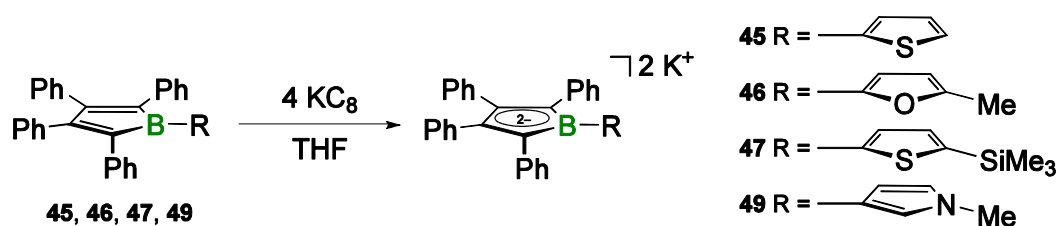
liefert das zu $\text{Mg}_{0.5}[\mathbf{54}]$ identische Sieben-Linien-Signal. Schema 15 zeigt eine Übersicht der vielseitigen Reduktionschemie von $\mathbf{54}$ mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln und die Methode der Komproportionierung.



Schema 15. Übersicht über die Reduktionschemie von $\mathbf{54}$ mit gewöhnlichen Reduktionsmitteln (KC_8 , Magnesiumanthracen (MgA), CoCp^*_2) und Komproportionierungsreaktionen zum Dianion $\text{K}_2[\mathbf{54}]$ und Radikalmonoanion $\text{K}[\mathbf{54}]$.

2.2. Reduktion von 1-heteroaromatisch-substituierten Borolen

Um weitere Vergleiche zwischen Aryl- und heterocyclisch-substituierten Borolen herausarbeiten zu können, wurden Reduktionsexperimente mit den unterschiedlichen 1-heteroaromatisch-substituierten Borolen **45**, **46**, **47** und **49** durchgeführt. Die Reduktion von Borolen zu den korrespondierenden Dianionen mit starken Reduktionsmitteln (Li, Na, K, KC_8 , Mg) ist etabliert.^[35a] Analog liefert die Umsetzung der antiaromatischen Borole mit Kaliumgraphit in THF die korrespondierenden aromatischen Dianionen (Schema 16).



Schema 16. Synthese der Boroldianion von **45**, **46**, **47** und **49** mit Kaliumgraphit in THF.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird nach Reduktion eine signifikante Verschiebung von über 30 ppm zu niedrigeren Frequenzen detektiert (Tabelle 6) Alle Dianionen können in Lösung vollständig charakterisiert werden, zersetzen sich aber im Vakuum durch Verlust des koordinierenden Lösungsmittels (THF).

Tabelle 6. ^{11}B -NMR-Resonanzen der unterschiedlichen heterocyclisch-substituierten Dianionen in d_8 -THF.

Verbindung	δ [ppm]
$\text{K}_2[\mathbf{45}]$	23.2
$\text{K}_2[\mathbf{46}]$	22.2
$\text{K}_2[\mathbf{47}]$	22.9
$\text{K}_2[\mathbf{49}]$	25.4

Die Kristallisation gelingt für $\text{K}_2[\mathbf{46}]$ durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur. Die Festkörperstruktur zeigt eine polymere Anordnung, in der die planaren C_4B -Ringe durch die Kaliumatome miteinander verknüpft sind und die Phenylgruppen die gewohnte propellerartige Konfiguration einnehmen. Derartige polymere Strukturen von Boroldianionen wurden schon 2008 von SHIGEHIRO YAMAGUCHI berichtet.^[35a] Wie erwartet, nimmt die Bindungslängenalternanz, unter Ausbildung des aromatischen Systems (6π -Elektronen), nach Reduktion mit zwei Elektronen ab. Die kristallographische Untereinheit besteht aus zwei dianionischen Boroleinheiten, vier Kaliumatomen und drei THF-Molekülen. Im Gegensatz zu allen bekannten

II Diskussion der Ergebnisse

Strukturmotiven von Boroldianionen, besitzt die Molekülstruktur von $K_2[46]$ ein Kaliumatom (K1), das verzerrt η^5 -artig an zwei Borolringe koordiniert ist (Abbildung 21). Vergleichbar ist ein derartiger Koordinationsmodus mit einigen bekannten Alkalimetall-Cyclopentadieniden, wurde aber bisher für Boroldianion nicht berichtet.^[74] Infolge dessen steht das Kaliumatom K4 in keinem direkten Kontakt zu einer Borolebene, sondern wird durch die Koordination an zwei benachbarte Phenylringe, ein THF-Molekül und den Furanylsubstituenten (Bindungsabstand O2–K4: 2.764 Å) stabilisiert. Zwei weitere Kaliumatome (K2, K3) befinden sich η^5 -artig koordiniert ober- bzw. unterhalb der Borolringebenen. Folglich hat das freie Elektronenpaar am Sauerstoffatom der Furanylgruppe einen Einfluss auf die Festkörperstruktur.

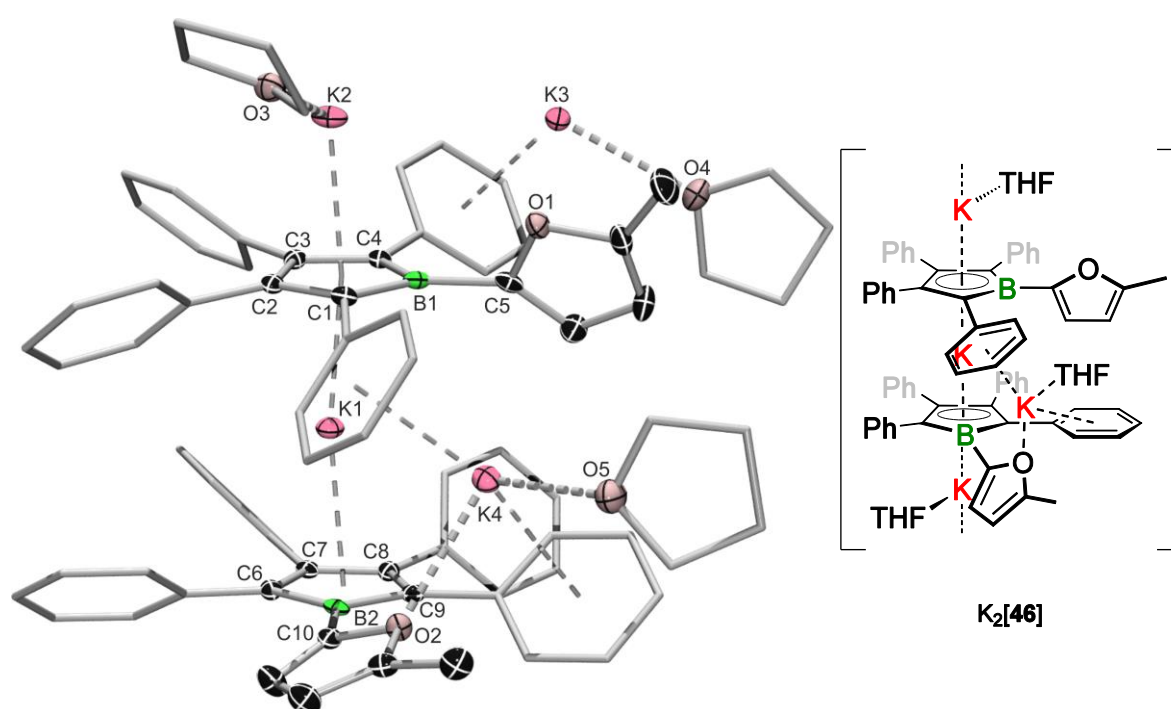


Abbildung 21. Links: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von $K_2[46]$ im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, die Ellipsoide der Phenylsubstituenten und die Ellipsoide der THF-Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.529(3), B1–C4 1.526(3), B1–C5 1.576(3), C1–C2 1.439(3), C2–C3 1.428(3), B2–C6 1.527(3), B2–C9 1.544(3), B2–C10 1.570(3), C6–C7 1.453(3), C7–C8 1.417(3), C8–C9 1.440(3), B1-Borolebene/C5-Furanylebene 65.2(1), B2-Borolebene/C10-Furanylebene 22.8(1). Rechts: Schematische Darstellung von $K_2[46]$.

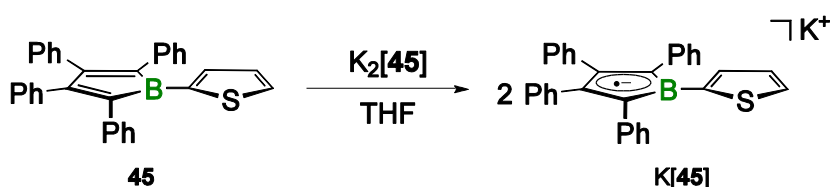
Dies manifestiert sich auch in der geometrischen Ausrichtung der Furanylebene bezogen auf das aromatische Borolsystem. Die Ebene des Furanylrings an B1 schließt gegenüber der Borolebene einen Winkel von 65.2(1)° ein und zeigt, dass die π -Konjugation zwischen elektronenreichen Heteroaromaten und Borol nach Reduktion zum aromatischen Boroldianion vollständig aufgehoben ist (Torsion der Ebenen im neutralen Borol **46**: 17.4(2)°). Die an das Boratom B2 substituierte Furanyleinheit

II Diskussion der Ergebnisse

koordiniert das Kaliumatom K4 und dadurch verringert sich der Torsionswinkel der Ebene zum Borolring signifikant ($22.8(1)^\circ$). Wie erwartet, verlängert sich die B1–C5 (1.576 \AA) bzw. die B2–C10 (1.570 \AA) Bindung im Dianion $K_2[46]$ im Vergleich zur Neutralverbindung **46** (1.515 \AA) als direkte Folge der Reduktion und der Aufhebung der π -Konjugation zwischen Borol und der Furanyleinheit. Dieser Effekt wird durch die erhöhte Abstoßung zwischen der Elektronendichte des Boroldianions und der Furanylfunktion unterstützt.

Da die Reduktion zu den Dianionen der neutralen Borole **45**, **46**, **47** und **49** erfolgreich verläuft, liegt es nahe, die Komproportionierungsreaktion auch an den heteroaromatisch-substituierten Borolen durchzuführen. Vorangegangene Arbeiten an Pentaphenylborol (**14**) lieferten das Radikal $K[14]$ durch Umsetzung von **14** mit einer äquimolaren Menge des Dianions $K_2[14]$, welches mittels ESR-Spektroskopie in Lösung charakterisiert wurde.^[56] Die Resonanz im ESR-Spektrum liegt für $K[14]$ bei $g_{\text{iso}} = 2.0062$ und spaltet in ein Vier-Linien-Spektrum auf vermittelt durch die Hyperfeinkopplung zu den beiden Borisotopen (^{11}B , $I = 3/2$, $A(^{11}\text{B}) = 4.11 \text{ G}$; ^{10}B , $I = 3$, $A(^{10}\text{B}) = 1.41 \text{ G}$).

In einem vergleichbaren Experiment wurden äquimolare Mengen an **45** und $K_2[45]$ in THF zur Reaktion gebracht und es bildete sich eine intensiv rot gefärbte Lösung (Schema 17). Die Lösung des Radikals $K[45]$ wurde in Zusammenarbeit mit IVO KRUMMENACHER ESR-spektroskopisch untersucht.



Schema 17. Komproportionierung von **45** und $K_2[45]$ in THF.

Die ESR-spektroskopischen Untersuchungen bei Raumtemperatur zeigen eine Resonanz bei $g_{\text{iso}} = 2.003$. Im Gegensatz zum Pentaphenylborolradikal $K[14]$ wird bei $K[45]$ ein komplexes Spektrum detektiert, welches nicht alleine durch die Hyperfeinkopplung des ungepaarten Elektrons mit den beiden Borisotopen erklärbar ist (Abbildung 22). Die Simulation der Daten belegt, dass das freie Elektron nicht nur im fünfgliedrigen Borolring lokalisiert ist, sondern auch mit den drei Protonen des Thienylrings koppelt. Die Hyperfeinkopplungskonstanten für die Borisotope betragen $A(^{11}\text{B}) = 4.17 \text{ G}$ und $A(^{10}\text{B}) = 1.39 \text{ G}$ und die für die verschiedenen Protonen $A(^1\text{H}) = 2.12, 0.78$ und 1.68 G . Die Größe der Kopplung zum Bor ($A(^{11}\text{B}) = 4.17 \text{ G}$) ist vergleichbar mit der von Radikalanion $K[14]$ ($A(^{11}\text{B}) = 4.11 \text{ G}$). Die Elektronendichteverteilung, die zu einem in

etwa identischem Anteil auf dem Thienylsubstituenten und dem Borzentrum liegt, bestätigt, dass die π -Konjugation in heteroaromatisch-substituierten Borolen im Vergleich zu Aryl-substituierten Borolen weitaus stärker ausgeprägt ist. Delokalisierte gemischt-valente (Robin-Day-Klasse III) Bis(dianisylamin)-substituierte Thiophenmonokationen weisen vergleichbare Kopplungen mit den Thienylprotonen auf ($A(^1\text{H}) = 1.8 - 2.4 \text{ G}$).^[75] Die Isolierung der paramagnetischen Verbindung im Festkörper ist nicht gelungen.

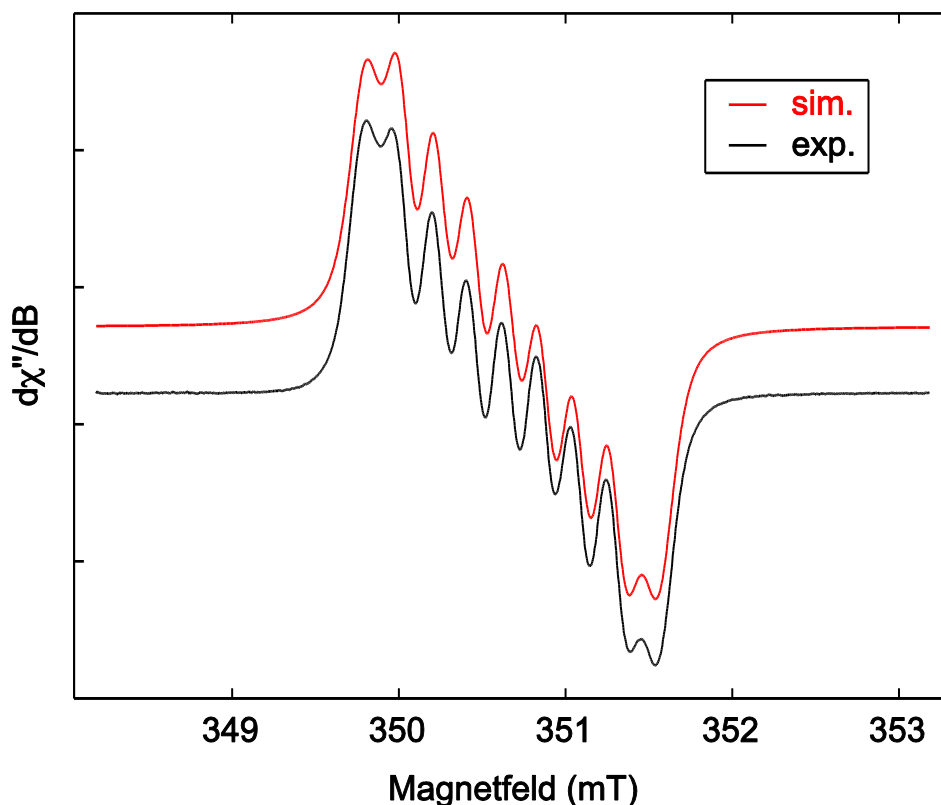


Abbildung 22. Experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum (X-Band) von K[45] in THF bei 295 K.

Die Befunde aus der ESR-Spektroskopie werden auch durch quantenchemische Rechnungen zur Spindichteverteilung in K[45] unterstützt. Demnach ist die Spindichte hauptsächlich innerhalb des Borolrings lokalisiert (89%), liegt aber auch zu einem signifikanten Anteil auf den Kohlenstoffatomen des Thiophenrings (9%) (Abbildung 23).

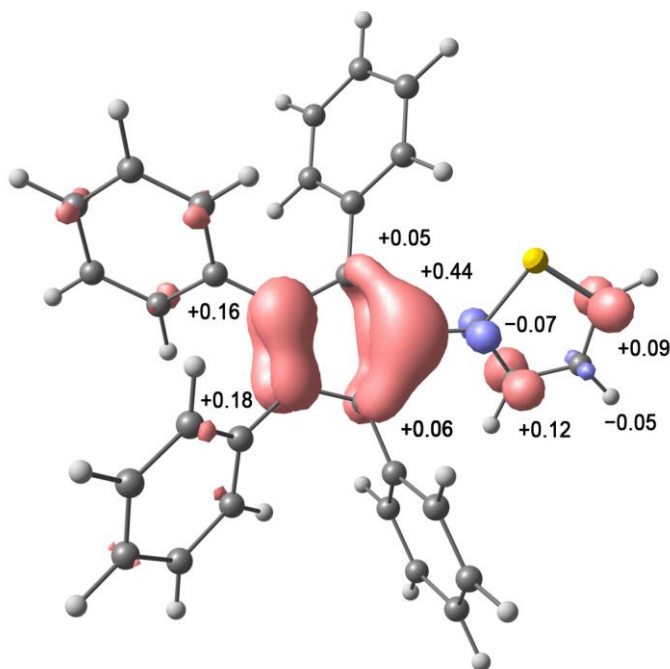


Abbildung 23. Spindichteverteilung in Radikal K[45] mit entsprechenden Mulliken-Spinpopulationen.

Das Komproportionierungsexperiment zwischen neutralem Borol und dianionischem Salz wurde auch für die Pyrrolyl-substituierte Verbindung **49** durchgeführt. Die Reaktionlösung verfärbt ist auch hier intensiv rot.

Die Resonanz von K[49] im ESR-Spektrum befindet sich bei $g_{\text{iso}} = 2.003$ und die Hyperfeinkopplung zu den beiden Borisotopen beträgt $A(^{11}\text{B}) = 3.29 \text{ G}$ und $A(^{10}\text{B}) = 1.06 \text{ G}$ (Abbildung 24). Diese Kopplungskonstante ist vergleichbar mit dem Borolradikalanion [CoCp*][29] ($A(^{11}\text{B}) = 3.43 \text{ G}$; $A(^{10}\text{B}) = 1.08 \text{ G}$). Weitere Kopplungen zu den Protonen des Pyrrolylsubstituenten können bei K[49] (Messung bei Raumtemperatur) nicht beobachtet werden. Vermutlich spielt die unterschiedliche Verknüpfung der Substituenten (Thienyl: 2-Position; Pyrrolyl: 3-Position) oder aber der elektronische Charakter des Substituenten selbst eine Rolle für die Kopplungseigenschaften mit dem ungepaarten Elektron. Eine endgültige Erklärung für dieses Phänomen kann auf Grundlage der vorliegenden Daten nicht vorgenommen werden. Die Isolierung des Monoradikalsalzes im Festkörper K[49] gelingt nicht.

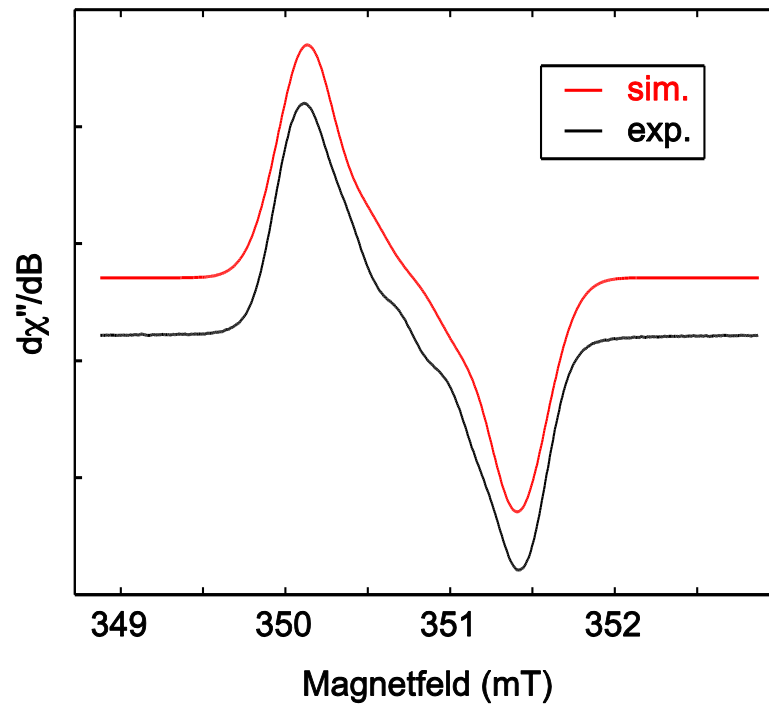


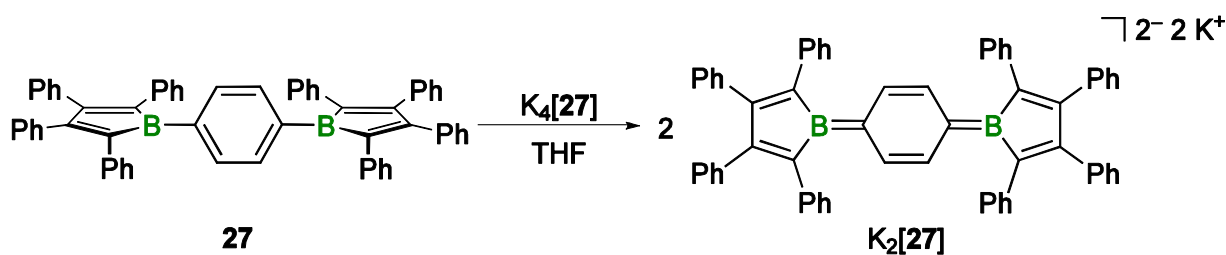
Abbildung 24. Experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum (X-Band) von K[49] in THF bei 295 K.

2.3. Reduktion von Bis- und Tris(borolyl)-substituierten Verbindungen

Komproportionierungsexperimente an den mehrfach substituierten Bis- und Tris(borolyl)-Verbindungen **26**, **27** und **28** wurden bisher noch nicht durchgeführt. Diese sind aber von besonderem Interesse, da hierbei der einleitend erwähnte Einfluss unterschiedlicher Kopplungseinheiten (ferromagnetisch, antiferromagnetisch) auf die Spinpaarung untersucht werden kann. Bereits bekannte elektrochemische Untersuchungen der Bis(borole) **26** und **27** zeigen für die Isomere jeweils nur eine breite, irreversible Reduktionswelle ($E_{pc} = -2.55$ V (**26**); $E_{pc} = -2.75$ V (**27**) vs. $\text{Fc}^{0/+}$).^[36] Im Gegensatz zu **54** scheint die Phenylbrücke keinerlei Kommunikation über das π -System zuzulassen. Reduktion von Tris(borol) **28** mit verschiedenen Metallen (Li, Mg) führt zu den sehr empfindlichen Hexaanionen $\text{Li}_6[\mathbf{28}]$ und $\text{Mg}_3[\mathbf{28}]$, welche auch im Festkörper untersucht werden konnten. Die Ladungsdichte ist hierbei erwartungsgemäß über und unter den Borolyleinheiten lokalisiert und π -Konjugation über die 1,4-Phenylbrücke wurde nicht beobachtet.^[76]

Die Komproportionierungsrouten bieten einen völlig neuen Zugang zu anionischen Borolderivaten, weswegen die drei Derivate **26**, **27** und **28** dahingehend untersucht werden sollten. Dafür wurde zunächst die neutrale Ausgangsverbindung mit einem achtfachen (**26**, **27**) oder zwölffachen (**28**) Überschuss an Kaliumgraphit (KC_8) in THF zu den korrespondierenden Tetra- bzw. Hexaanionen reduziert. Die anfänglich gelben Lösungen – resultierend aus der Koordination von THF an die Borolzentren – verfärbten sich bei Zugabe von Kaliumgraphit sofort tief rot. Die erhaltenen Tetra- und Hexaanionen wurden aufgrund ihrer intrinsischen Empfindlichkeit nicht in fester Form isoliert, sondern *in situ* mit einer äquimolaren Lösung der jeweiligen Neutralverbindung in THF umgesetzt.

Eine spontane Reaktion ist optisch nur für die Komproportionierung von **27** mit $\text{K}_4[\mathbf{27}]$ zu beobachten (Schema 18).



Schema 18. Komproportionierung von **27** mit $\text{K}_4[\mathbf{27}]$ zum Bipolaron $\text{K}_2[\mathbf{27}]$ in THF.

II Diskussion der Ergebnisse

Die Lösung verfärbt sich analog zum Bipolaron $K_2[54]$ dunkelgrün. Das UV-Vis-Absorptionsspektrum zeigt ein intensives Maximum bei $\lambda_{\max} = 789$ nm und im ^{11}B -NMR-Spektrum wird im Vergleich zu **27** ($\delta = 70.7$ ppm), als Konsequenz der beiden zusätzlichen Ladungen im System, eine deutliche Verschiebung der ^{11}B -NMR-Resonanz zu geringeren Frequenzen ($\delta = 35.4$ ppm) detektiert.^[77] Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur konnte $K_2[27]$ in kristalliner Form gewonnen werden. Die Molekülstruktur beweist endgültig die Bildung von $K_2[27]$ mit einem vollständig chinoiden Strukturmotiv in der verbrückenden Phenyleinheit (Abbildung 25).

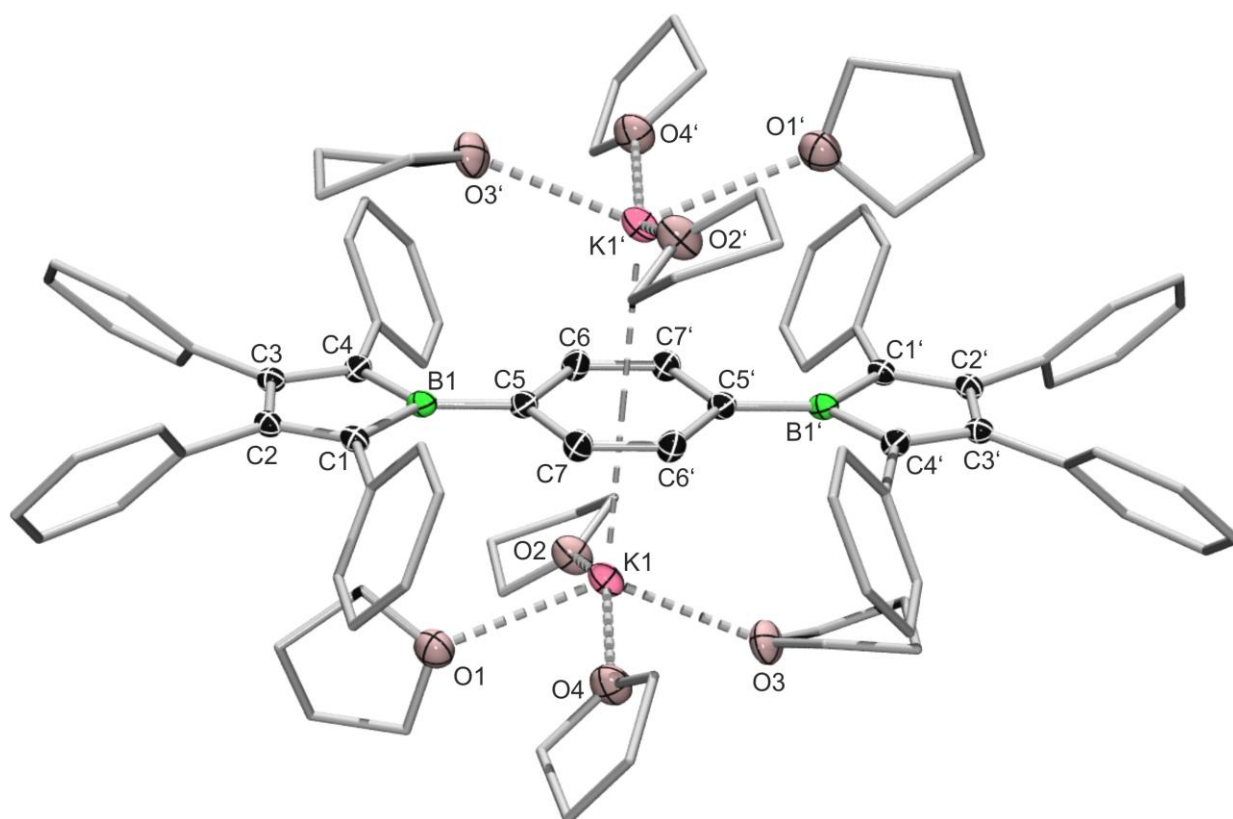


Abbildung 25. Molekülstruktur von $K_2[27]$ im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, die Ellipsoide der Phenylsubstituenten und die Ellipsoide der THF-Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.573(4), B1–C4 1.572(4), B1–C5 1.520(4), C1–C2 1.379(4), C2–C3 1.473(4), C5–C6 1.435(4), C5–C7 1.434(4), C6–C7' 1.373(4).

$K_2[27]$ kristallisiert in der Raumgruppe $P-1$ und besitzt eine Symmetrieebene die schräg zwischen den beiden Borolylzentren liegt und die Phenylbrücke in der Mitte halbiert. Im Gegensatz zu $K_2[54]$ ordnen sich die Kaliumkationen leicht versetzt über und unter der π -konjugierten Brücke an und werden jeweils von vier THF-Molekülen stabilisiert.

II Diskussion der Ergebnisse

Der kürzeste Abstand der Kationen zu den Kohlenstoffatomen der Phenylbrücke beträgt 3.098(3) Å und liegt über der Summe der Kovalenzradien von Kohlenstoff und Kalium.^[78]

Die Bindungslängen im Borolring weisen eine leicht verringerte Alternanz im Vergleich zu neutralen Borolen auf, vor allem die C2–C3-Bindung (1.473 Å) ist verkürzt. Die Bindungsalternanz zwischen den Bindungen C5–C6 (1.435 Å), C6–C7' (1.373 Å) und C7'–C5' (1.434 Å) liegt bei 0.06 Å und entspricht damit einem vollständig chinoiden System.^[68] Besonders auffällig ist die coplanare Struktur der Borolylgruppen zum Borständigen Substituenten, die für Aryl-substituierte Borole bisher unbekannt war. Der Torsionswinkel zwischen der Borolylebene (B1–C1–C2–C3–C4) und der Phenylebene (C5–C6–C7'–C5'–C6'–C7) ist mit 4.74° sehr klein und spiegelt die ausgeprägte π -Konjugation zwischen den beiden Borzentren wider.

Im Zuge der Untersuchungen an Bipolaron K₂[27] konnten auch Kristalle des Tetraanions K₄[27] aus konzentrierter THF-Lösung gewonnen werden. Die Molekülstruktur bestätigt, dass die vier Kaliumkationen über und unterhalb der beiden Boroleinheiten lokalisiert sind (Abbildung 26).

Die erweiterte Molekülstruktur zeigt, dass die Kationen nicht nur durch Lösungsmittelmoleküle (THF) koordiniert und dadurch stabilisiert werden, sondern auch durch benachbarte Phenylgruppen der Borolyleinheit.

Durch diese verbrückende Wechselwirkung entsteht eine polymere Struktur, die schon für einige Boroldianionen berichtet wurde.^[35a] Erwartungsgemäß wird die Bindungslängenalternanz in den Borolylgruppen weitgehend aufgehoben und spiegelt den aromatischen Charakter wider.^[35a] Demzufolge besitzt auch die Phenylbrücke im Gegensatz zum Bipolaron K₂[27] eine aromatische Struktur mit annähernd ausgeglichenen Bindungslängen. Da die beiden dianionischen Borolylebenen gegenüber der Phenylebene um 35.8(3)° (B1-Ebene) bzw. 52.0(2)° (B2-Ebene) und zueinander um 83.9(2)° verdreht vorliegen, ist die π -Konjugation und somit die Kommunikation zwischen den beiden Borzentren unterbrochen.

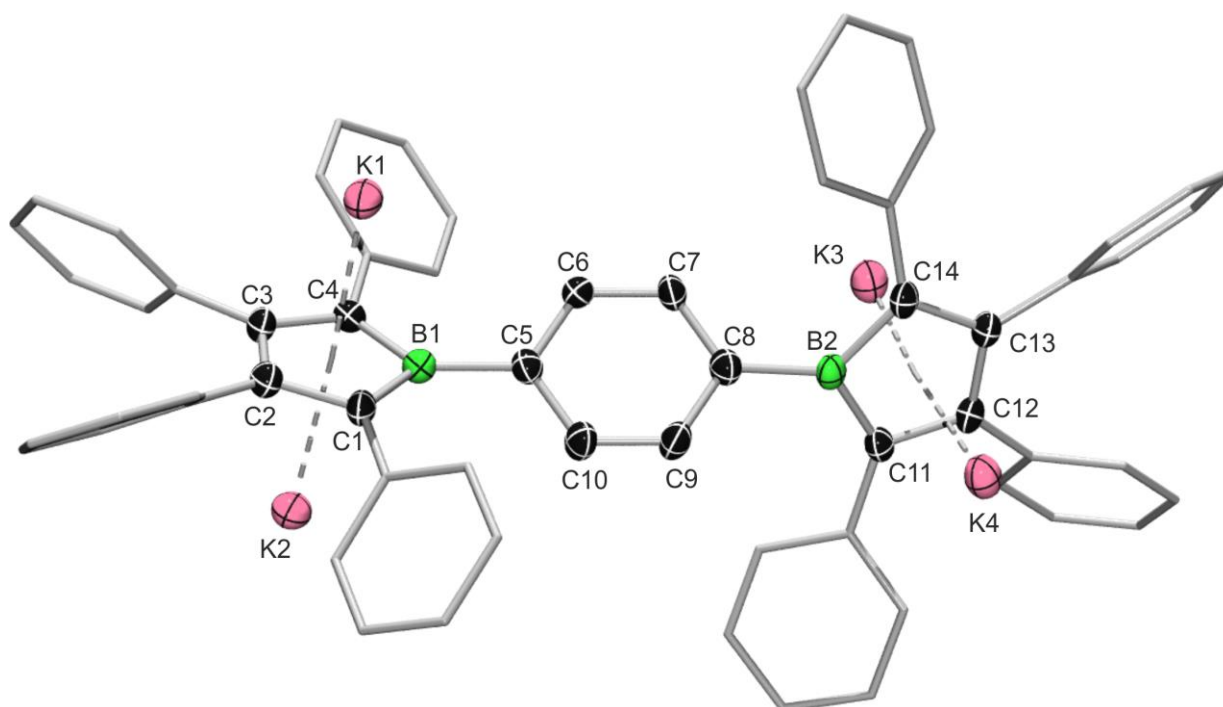


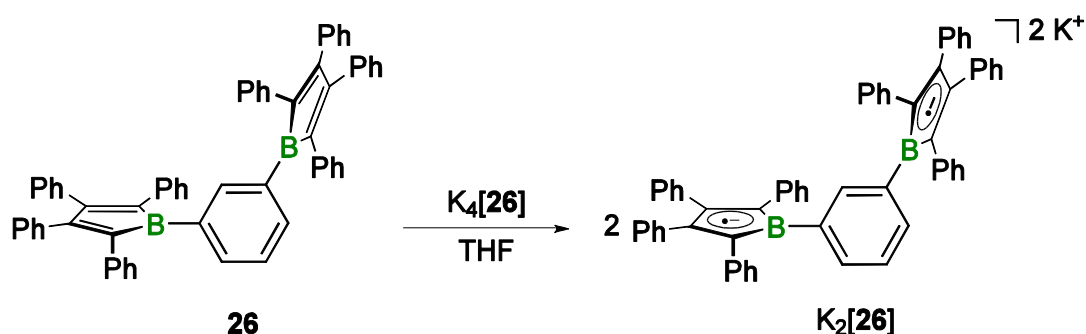
Abbildung 26. Ausschnitt aus der Molekülstruktur von $K_4[27]$ im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, die Ellipsoide der Phenylsubstituenten und die koordinierenden Lösungsmittelmoleküle (THF) nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.536(8), B1–C4 1.536(7), B1–C5 1.584(7), C1–C2 1.448(6), C2–C3 1.417(7), C3–C4 1.438(6), C5–C6 1.396(7), C5–C10 1.404(7), C6–C7 1.389(6), C7–C8 1.404(7), C8–C9 1.398(7), C9–C10 1.381(7), B2–C8 1.577(7), B2–C11 1.539(7), B2–C14 1.529(7), C11–C12 1.439(6), C12–C13 1.435(6), C13–C14 1.454(6).

Diese Reduktionsversuche am Bis(borol)system **27** zeigen, dass die Komproportionierungsreaktion eine elegante Methode darstellt, um selektiv und stufenweise die verschiedenen Anionen darzustellen und auch im Festkörper zu untersuchen. Dabei wechseln die Eigenschaften der Phenylenbrücke aufgrund der möglichen π -Konjugation der Borzentren, je nach Reduktionsgrad von aromatisch (**27**), zu chinoid ($K_2[27]$), zurück zu aromatisch ($K_4[27]$).

Demgegenüber findet bei der Komproportionierung von **26** mit $K_4[26]$ kein spontaner Farbumschlag statt und die Lösung behält ihre intensive rote Farbe (Schema 19). Absorptionsspektren der Reaktionslösung zeigen zwei Maxima bei $\lambda_{\max} = 499$ nm und $\lambda_{\max} = 370$ nm jedoch keine Bande im NIR-Bereich. Um festzustellen, ob überhaupt eine Reaktion stattgefunden hat, wurden UV-Vis-Absorptionsspektren des Tetraanions $K_4[26]$ in THF aufgenommen. Das Absorptionsspektrum von $K_4[26]$ mit einem Maximum bei $\lambda_{\max} = 379$ nm und einer breiten Schulter bei $\lambda_{\max} = 480$ nm unterscheidet sich signifikant vom Absorptionsspektrum nach der Komproportionierung. Die leichte Rotverschiebung der energieärmsten Absorption von $K_4[26]$ zu $K_2[26]$ ist

II Diskussion der Ergebnisse

charakteristisch für eine Abnahme der Antiaromatizität und würde somit der Synthese eines Borolyl-zentrierten Diradikals entsprechen.^[18, 37]



Schema 19. Komproportionierung von **26** mit $K_4[26]$ zum Diradikal $K_2[26]$ in THF.

Um die radikalische Natur von $K_2[26]$ zu belegen, wurden ESR-spektroskopische Untersuchungen in Zusammenarbeit mit IVO KRUMMENACHER durchgeführt. Das experimentelle Spektrum zeigt ein typisches Vier-Linien-Spektrum bei $g_{iso} = 2.003$, welches durch die Kopplung des Elektronenspins mit den beiden Borisotopen (^{11}B , $I = 3/2$, $A(^{11}B) = 3.88$ G; ^{10}B , $I = 3$, $A(^{10}B) = 1.21$ G) zustande kommt (Abbildung 27).

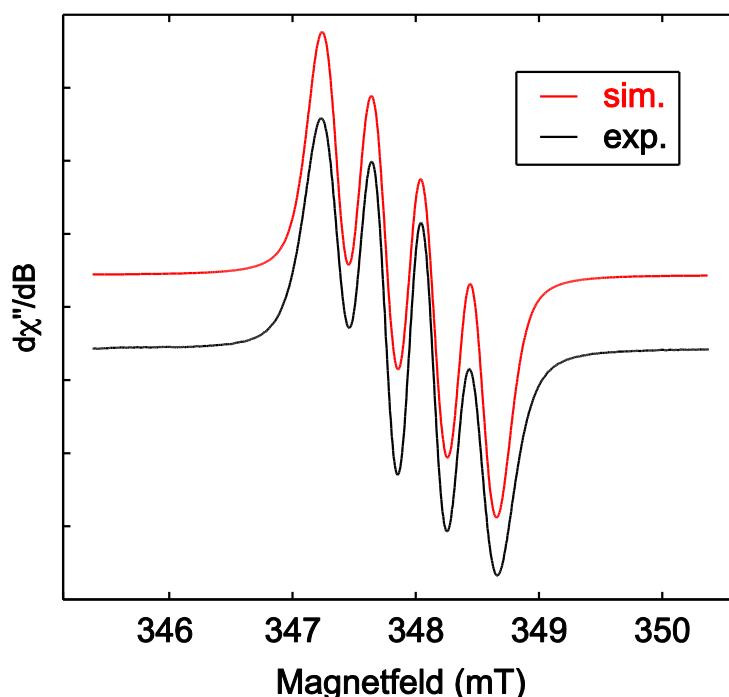


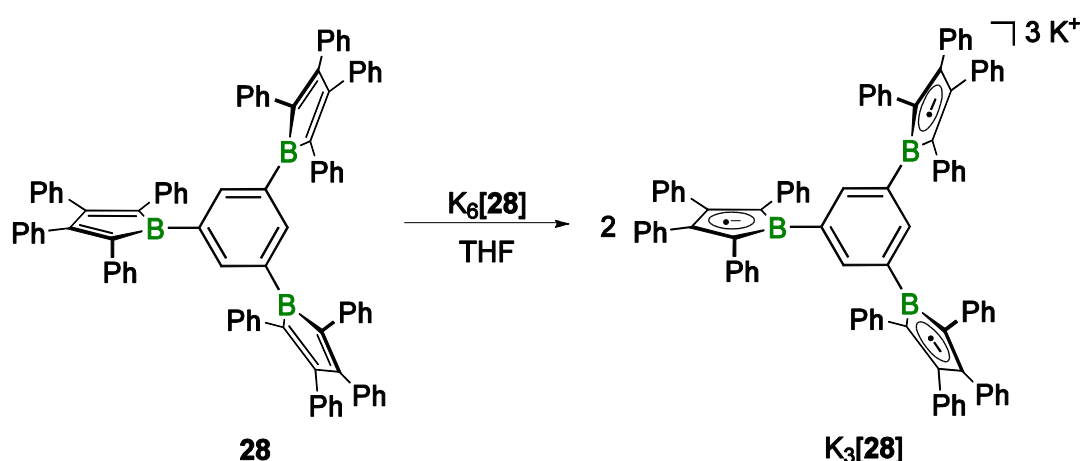
Abbildung 27. Experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum (X-Band) von $K_2[26]$ in THF bei 295 K.

Die gefundene Hyperfeinkopplungskonstante von $A(^{11}B) = 3.88$ G korreliert gut mit den bereits untersuchten Monoradikalen $[CoCp^*_2][29]$ ($A(^{11}B) = 3.43$ G) und $[22]^-$ ($A(^{11}B) = 3.73$ G) und beschreibt die Spindelokalisierung innerhalb des Borolylfragments.^[37, 42a] Die strukturelle Charakterisierung im Festkörper konnte

aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung nicht durchgeführt werden. Aus den vorliegenden ESR-Messungen bei Raumtemperatur kann nicht abschließend geklärt werden, ob die Komproportionierungsreaktion zum Diradikal $K_2[26]$ führt oder die Resonanz im ESR-Spektrum einer monoradikalischen $K[26]$ Spezies zuzuordnen ist. Der Vergleich mit rein organischen 1,3-Phenylen-verbrückten Diradikalen zeigt, dass $K_2[26]$ im Grundzustand als Triplett vorliegen sollte.^[17a, 79] Für weitere Informationen über den elektronischen Grundzustand des Radikals wurden Tieftemperatur-ESR-Messungen durchgeführt, da die thermische Energie bei Raumtemperatur die Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand meist übertrifft. In Analogie zum einleitend erwähnten Diradikal von 1,3-Bis(dimesitylboryl)benzol ($[5^{2-}]$) zeigen erste Messungen bei 4 Kelvin in THF für $K_2[26]$ eindeutig ein Signal in der Region $\Delta m_s = 2$ (Halbfeldsignal) und bestätigen damit die Bildung eines Diradikals im Triplettzustand.^[18]

Der unterschiedliche Verlauf der Komproportionierungen für **26** und **27** unterstreichen den großen Einfluss der verschiedenen Kopplungseinheiten. Während das antiferromagnetisch verbrückte 1,4-Bis(borol) **27** durch Komproportionierung mit dem korrespondierenden Tetraanion $K_4[27]$ zum diamagnetischen, vollständig chinoiden Bipolaron $K_2[27]$ reagiert, verhindert die ferromagnetische Kopplungseinheit im 1,3-Bis(borol) (**26**) eine Kommunikation und Rekombination der Spins. Dies führt zu einem diradikalischen System, indem die Spins isoliert voneinander in den Borolyeinheiten vorliegen.

Abschließend wurde ein Komproportionierungsversuch zwischen **28** und dessen Hexaanion $K_6[28]$ vorgenommen. Die Reaktion verläuft wie für das 1,3-substituierte Derivat **26** (Schema 20).



Schema 20. Komproportionierung von **28** mit $K_6[28]$ zum Trisradikal $K_3[28]$ in THF.

Das UV-Vis-Spektrum der Reaktionslösung in THF zeigt zwei Absorptionsbanden bei $\lambda_{\text{max}} = 503 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}} = 373 \text{ nm}$, wobei das energieärmste Maximum im Vergleich zum

II Diskussion der Ergebnisse

Hexaanion $K_6[28]$ rotverschoben vorliegt (breite Schulter bei $\lambda_{\max} = 478$ nm, $\lambda_{\max} = 394$ nm). Die Resonanz im ESR-Spektrum liegt bei $g_{\text{iso}} = 2.003$ als Vier-Linien-Signal mit einer Hyperfeinkopplungskonstante von $A(^{11}\text{B}) = 3.70$ G, $A(^{10}\text{B}) = 1.02$ G (Abbildung 28). Die Bildung des Triradikals $K_3[28]$ kann ohne zusätzliche strukturelle Daten oder magnetischen Messungen nicht abschließend aufgeklärt werden. Tieftemperatur-ESR-Messungen, die tiefere Einblicke in den elektronischen Grundzustand des Radikals liefern, stehen zum jetzigen Zeitpunkt noch aus.

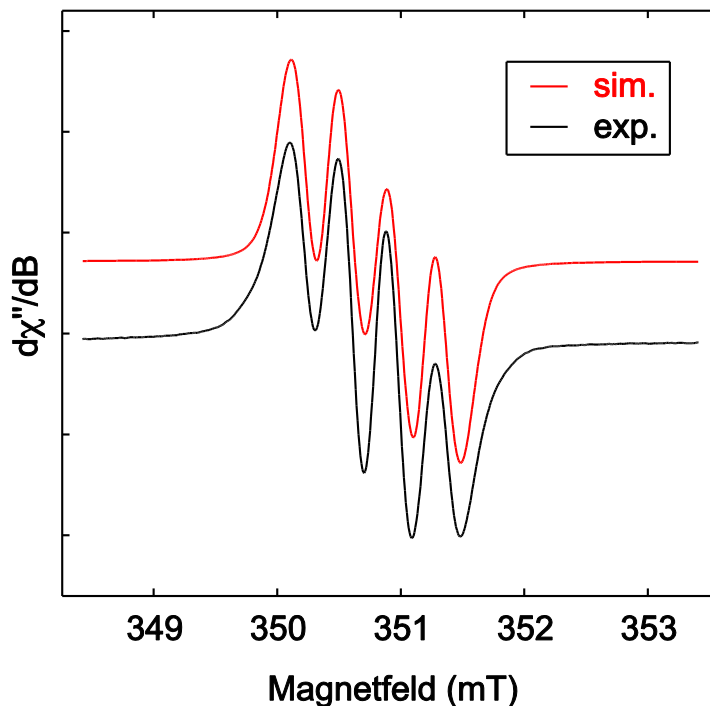


Abbildung 28. Experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum (X-Band) von $K_3[28]$ in THF bei 295 K.

3. Reaktivitätsstudien an π -Boryl-Anion 39

Die Fähigkeit von Borolen durch chemische Reduktion Ladungen aufzunehmen und stabile Radikalanionen und Dianionen zu bilden, rückt sie auch in den Fokus als potentielle Bor-Nucleophile. Im Gegensatz zu der reichhaltigen Substitutionschemie (S_N1 , S_N2) auf Basis von Kohlenstoffnucleophilen, besitzt das Boratom aufgrund seines intrinsischen Elektronenmangels weitgehend elektrophilen Charakter. Es sind nur wenige Borverbindungen bekannt, die nachweisbar nucleophile Reaktionen eingehen (Abbildung 29).^[80]

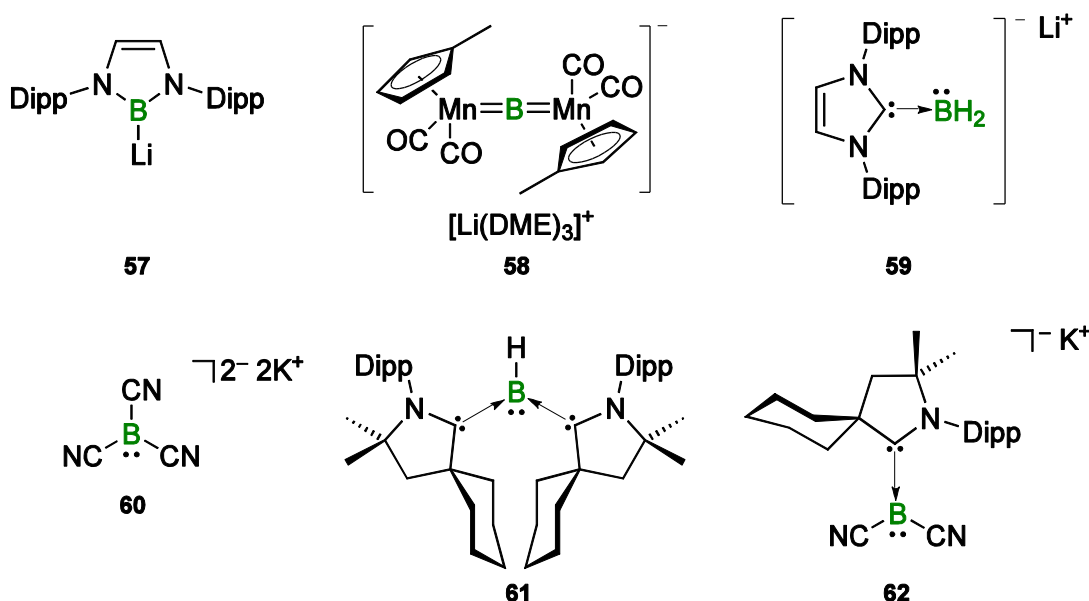


Abbildung 29. Bekannte Borverbindungen mit nucleophiler Reaktivität.

Die Synthese des ersten nucleophilen Borylanions **57** gelang der Gruppe von MAKOTO YAMASHITA und KYOKO NOZAKI durch reduktive Spaltung einer B–Br Bindung eines Diazaborols.^[80a] Der anionische Boridokomplex **58** weist einerseits gegenüber Methyljodid und Carben-substituierten Münzmetallhalogeniden eine borzentrierte Nucleophilie auf, kann aber mit der Metallbase [Pt(PCy₃)₂] auch elektrophile Reaktionen eingehen. Die Reaktion mit Gruppe 14 Elektrophilen (R₃ECl; R = Me, Ph; E = Sn, Pb) zeigt außerdem, dass die negative Ladung hauptsächlich auf den beiden Manganzentren lokalisiert ist.^[80b, 81] Das *in situ* generierte Anion **59** kann bei tiefen Temperaturen mit einer großen Anzahl an organischen Elektrophilen abgefangen werden und liefert formal das nucleophile Substitutionsprodukt.^[80c] Bemerkenswert ist das planare Dianion **60**, welches durch reduktive B–C Bindungsspaltung von [B(CN)₄]⁻ in flüssigem Ammoniak mit Alkalimetallen dargestellt wird. Formal handelt es sich dabei um eine Umpolung der sehr starken Lewis-Säure B(CN)₃.^[80d] Aktuelle Arbeiten von GUY BERTRAND zeigen, dass freie, neutrale, dreifach-koordinierte B–H Borylene realisierbar

sind (**61**) und bei geschickter Wahl des Substitutionsmusters auch ein Wasserstoffatom als Proton abgespalten werden kann. Das resultierende Boryl-Anion **62** besitzt eine Bor-zentrierte nucleophile Reaktivität.^[80e, 80f]

Die Reaktivitätsstudien des Borol-basierten Boryl- π -Anion **39** beschränken sich bisher nur auf die Abfangreaktion mit Methyljodid und Studien zur Protonierung.^[43a, 55] Da es keine weiteren Untersuchungen zum nucleophilen Charakter von **39** gibt, sollen weitergehende Reaktivitätsuntersuchungen insbesondere mit Gruppe 14 Elektrophilen durchgeführt werden.

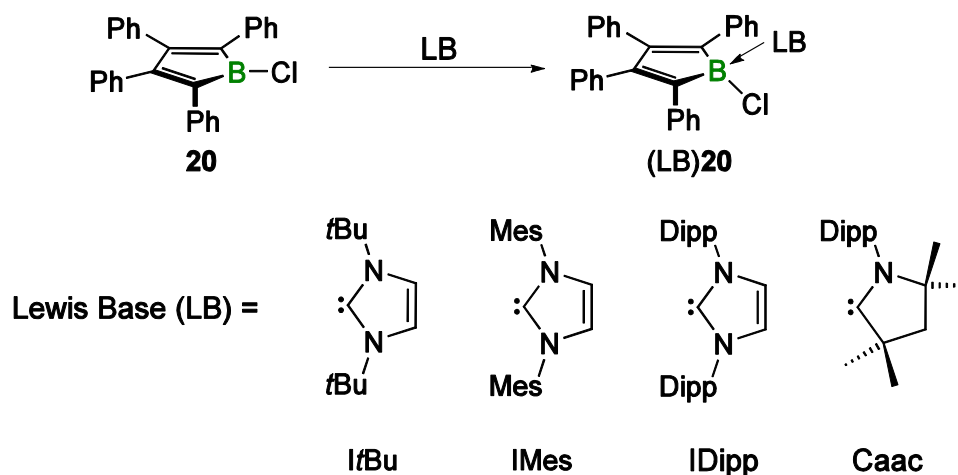
3.1. Variation der Darstellungsweise von **39**

Die Reduktion des NHC-stabilisierten Chlorborols (SIMes)**20** mit Kaliumgraphit (KC_8) in Diethylether verläuft nur in mäßigen Ausbeuten von 37% (**39**). Dementsprechend wurden Versuche zur Optimierung der Reduktionsbedingungen durchgeführt. Dazu wurden verschiedenste Reduktionsmittel/Lösungsmittel-Kombinationen getestet (Tabelle 7).

Tabelle 7. Übersicht von verwendeten Reduktionsmitteln in verschiedenen Lösungsmitteln.

Reduktionsmittel	Lösungsmittel
KC_8	THF
KC_8	Benzol
Natriumnaphthalid	THF
Lithiumsand	Et_2O
Lithiumsand	THF
Lithiumsand	DME

Im Allgemeinen führt die Reduktion in allen Fällen - mit Ausnahme von KC_8 /Benzol (keine Reaktion) - zu einer intensiven Verfärbung der Reaktionslösung nach rot-violett. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird ein Signal im Bereich zwischen $\delta = 10.7 - 12.5$ ppm detektiert, welches für das π -Boryl-Anion ($\delta = 12.7$ ppm) charakteristisch ist. Dennoch führte keine der getesteten Reduktionsvarianten zu einer Optimierung der Synthese des π -Boryl-Anions **39**. Grund dafür ist einerseits der meist unvollständige Umsatz bei Reduktion mit elementarem Lithiumsand bzw. die Zersetzung bei zu großem Überschuss an Reduktionsmittel (>10 Äquivalente). Das homogene Reduktionsmittel Natriumnaphthalid ist ungeeignet, da das entstehende Naphthalin nicht abgetrennt werden kann. Zudem weisen die π -Boryl-Anionen mit Lithium oder Natrium als Gegenion eine erhöhte Empfindlichkeit in Lösung auf und zersetzen sich größtenteils innerhalb einiger Stunden. Auch die Reduktion von größeren Mengen (>20 mg) an (SIMes)**20** mit Kaliumgraphit gestaltete sich problematisch, da mit fünf Äquivalenten Kaliumgraphit kein vollständiger Umsatz beobachtet werden konnte. Bei einem höheren Überschuss an Reduktionsmittel findet wiederum Zersetzung statt.



Schema 21. Synthese verschiedener Lewis-Säure-Base Addukte des Chlorborols (**20**).

Auch der Einfluss von verschiedenen Carbenen auf die Stabilität eines möglichen Anions wurde untersucht. Neben unterschiedlichen N-heterocyclischen Carbenen (ItBu, IMes, IDipp) wurde auch ein cyclisches Alkyl-Amino-Carben (Caac) als elektronenreiche Base eingesetzt. Die Darstellung gelingt in allen Fällen mittels Zugabe von äquimolaren Mengen des Carbens zu Chlorborol (**20**) unter simultanem Farbumschlag von violett nach gelb (Schema 21).

Die Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum resonieren im erwarteten Bereich für vierfach koordinierte Boratome ($\delta = -8.0$ ppm (ItBu)**20**; $\delta = -3.0$ ppm (IMes)**20**; $\delta = -2.9$ ppm (IDipp)**20**; $\delta = -1.9$ ppm (Caac)**20**) und sind vergleichbar mit den bekannten Bromborol-Addukten.^[35d] Die strukturelle Charakterisierung im Festkörper war bei den Derivaten (IMes)**20**, (IDipp)**20** und (Caac)**20** erfolgreich, wobei sich die Molekülstrukturen sehr ähneln. Das Boratom liegt darin verzerrt tetraedrisch koordiniert vor und die Bindungslängen im planaren Bororing sind alternierend (Abbildung 30).

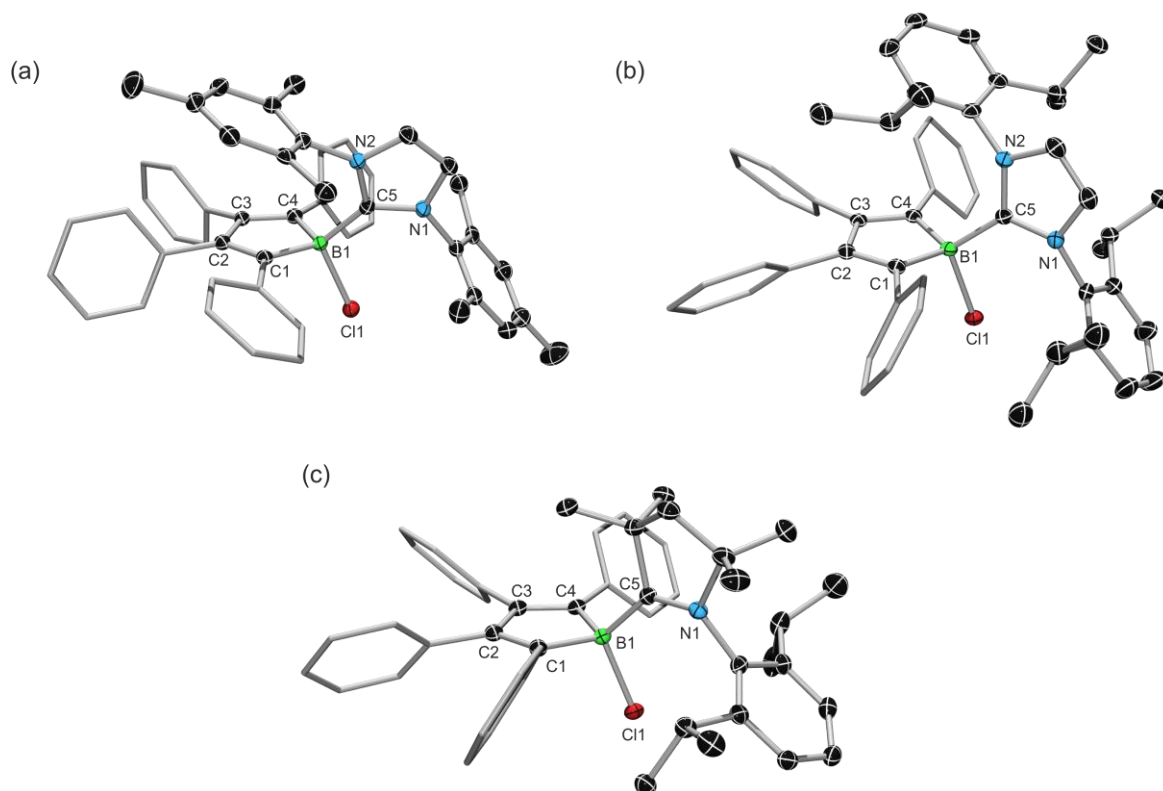


Abbildung 30. Molekülstrukturen von (IMes)**20** (a), (IDipp)**20** (b) und (Caac)**20** (c). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Phenylsubstituenten nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (a) B1–C1 1.626(3), B1–C4 1.630(3), B1–Cl1 1.909(2), B1–C5 1.637(3), C1–C2 1.355(3), C2–C3 1.494(3), C3–C4 1.343(3), C5–B1–Cl1 109.3(2); (b) B1–C1 1.640(2), B1–C4 1.618(2), B1–Cl1 1.917(2), B1–C5 1.634(2), C1–C2 1.356(2), C2–C3 1.498(2), C3–C4 1.352(2), C5–B1–Cl1 108.8(1); (c) B1–C1 1.647(2), B1–C4 1.643(2), B1–Cl1 1.898(2), B1–C5 1.634(2), C1–C2 1.355(3), C2–C3 1.489(2), C3–C4 1.362(2), C5–B1–Cl1 113.0(1).

Die Reduktion von (*ItBu*)**20** mit Kaliumgraphit in Et₂O führt nicht zum erwarteten Anion sondern nur zur Zersetzung. Die Reaktionslösung verfärbt sich gelb und im ¹¹B-NMR-Spektrum finden sich Signale im Bereich zwischen $\delta = -5.0$ und -20.0 ppm, welche typischerweise vierfach koordinierten Borverbindungen oder auch C–H Insertionsprodukten zugewiesen werden können.^[82]

Das Lewis-Addukt (IMes)**20** hingegen wird unter reduktiven Bedingungen analog zu (SIMes)**20** zum π -Boryl-Anion reduziert. Die Reaktionslösung verfärbt sich violett und im ¹¹B-NMR-Spektrum wird ein Signal bei $\delta = 11.9$ ppm detektiert. Trotz des sehr ähnlichen Substitutionsmusters im Vergleich mit **39** entfärbte sich die Reaktionslösung innerhalb weniger Stunden bei Raumtemperatur und das ¹¹B-NMR-Signal verschwindet. Eine weiterführende Charakterisierung des Anions konnte nicht durchgeführt werden.

Vielversprechender verläuft die Reduktion von (IDipp)**20** mit Kaliumgraphit in Et₂O. Direkt nach Zugabe des Reduktionsmittels verfärbte sich die Reaktionslösung intensiv

grün. Das Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum resoniert bei $\delta = 13.5$ ppm und nach vier Stunden ist die Reaktion vollständig abgelaufen. Dennoch schlugen alle Versuche Einkristalle des vermeintlichen π -Boryl-Anions von (IDipp)**20** zu erhalten auch bei tiefen Temperaturen (-30 °C) fehl.

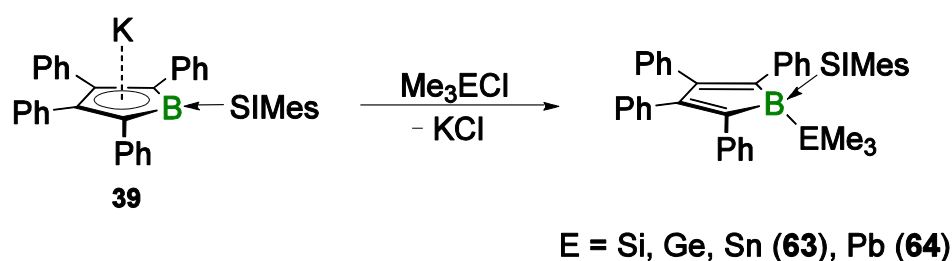
Reduktionsversuche an (Caac)**20** zeigten eine intensive Blaufärbung der Reaktionslösung und im ^{11}B -NMR-Spektrum finden sich drei Signale bei $\delta = 20.7$, 15.4 und -1.30 ppm. Letzteres deutet auf eine unvollständige Umsetzung hin, die auch durch weitere Zugabe von Reduktionsmittel nicht vervollständigt werden konnte. Die beiden Resonanzen bei höheren Frequenzen deuten auf die Bildung möglicher Borylanionen hin. Aufgrund der geringen Selektivität der Reduktion war eine weitere Charakterisierung nicht möglich.

Da weder die Modifikation der Reduktionsbedingungen eine wesentliche Verbesserung der Darstellung von **39** ergab, noch die Variation des stabilisierenden Carbens zur Isolierung eines neuen π -Boryl-Anions führte, wurde **39** nach bekanntem Syntheseprotokoll für weiterführende Reaktivitätsuntersuchungen eingesetzt.

3.2. Reaktivität von **39** gegenüber den Gruppe 14 Elektrophilen

R_3ECl (R = Me, Ph; E = Si, Ge, Sn, Pb)

Die Reaktion der Elektrophile Me_3ECl (E = Si, Ge) mit **39** in Diethylether führte in allen Fällen zu einer sofortigen Verfärbung der Reaktionslösung von violett nach gelb. Bei den schweren Homologen (E = Sn, Pb) verläuft der Farbumschlag langsamer (ca. 5 min). Das entstandene Salz kann abfiltriert werden und das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösungen bestätigt die Bildung einer vierfach koordinierten Borverbindung ($\delta = -10.1$ ppm (Si); $\delta = -9.16$ ppm (Ge); $\delta = -12.8$ ppm (Sn); $\delta = -7.47$ ppm (Pb)). Während für die Silicium- und Germaniumderivate die Isolierung der Abfangprodukte verwehrt blieb, gelang dies für das Zinn- und Bleiderivat durch fraktionierende Kristallisation (Schema 22).



Schema 22. Reaktivität von **39** gegenüber Gruppe 14 Elektrophilen.

Bei den Produkten **63** und **64** handelt es sich formal um die Produkte einer nucleophilen Substitution, wobei der Trimethylstannyl- bzw. Trimethylplumbylrest direkt am Boratom gebunden ist. Charakteristisch dafür sind die Signale im ^{119}Sn -NMR Spektrum für **63** ($\delta = -39.9$ ppm, q, $^1J_{BSn} = 381$ Hz) und im ^{207}Pb -NMR Spektrum für **64** ($\delta = 58.2$ ppm, q, $^1J_{BPb} = 455$ Hz) die durch die Kopplung mit dem ^{11}B -Kern zum Quartett aufgespalten sind. Die ^{119}Sn - und ^{207}Pb -NMR Signale konnten eindeutig durch 1H - ^{119}Sn - und 1H - ^{207}Pb -Korrelationsspektroskopie zugewiesen werden. Die 1J -Kopplung (B–Sn und B–Pb) ist dabei im Vergleich mit *B*-Stannylboranen und *B*-Plumbylboranen kleiner, da der s-Anteil der B–E-Bindung in den Addukten **63** und **64** geringer ist.^[83] Außerdem zeigt das 1H - ^{207}Pb -Korrelationsspektrum von **64** eindeutig eine Kopplung des Bleikerns mit den CH_2 -Protonen des NHCs. Diese 5J -Kopplung beweist eindeutig die starke dative Bindung des Carbens an das Boratom. Das 1H -NMR-Spektrum von **63** und **64** zeigt vier verschiedene Signale für die Methylgruppen der Mesitylsubstituenten im Verhältnis 6:3:3:6. Folglich ist das N-heterocyclische Carben rotationsgehindert und besitzt für die beiden Mesitylgruppen unterschiedliche chemische Umgebungen. Das Zinnaddukt **63** ist sowohl im Festkörper als auch in Lösung (C_6D_6 oder CD_2Cl_2) stabil und konnte vollständig durch Multikern-NMR-Spektroskopie (1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{119}Sn), Elementaranalyse und Röntgendiffraktometrie charakterisiert werden. Die Molekülstruktur besitzt eine

verzerrt tetraedrische Geometrie um das vierfach koordinierte Boratom mit einem aufgeweiteten C5–B1–Sn1-Bindungswinkel von $122.3(3)^\circ$ (Abbildung 31).

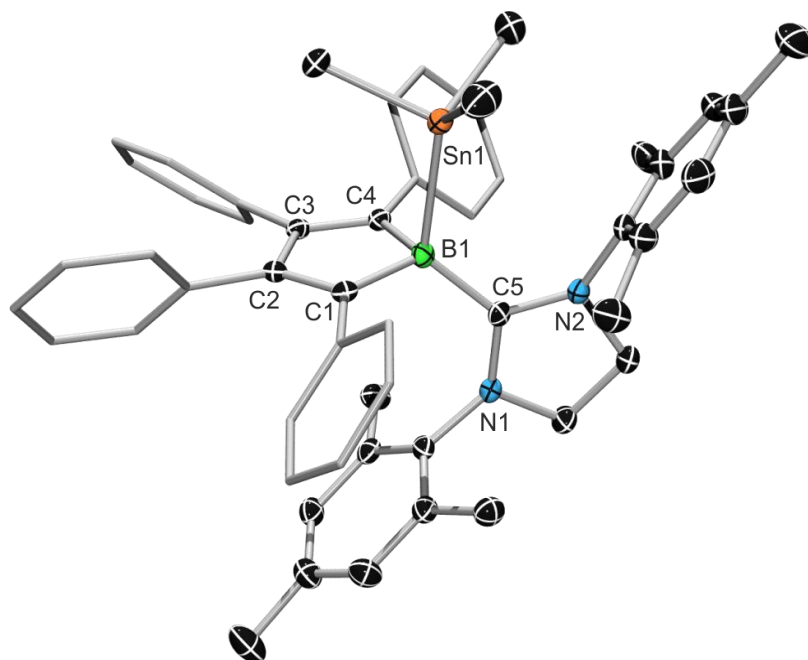


Abbildung 31. Molekülstruktur von **63**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, die Ellipsoide der Phenylsubstituenten und Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.592(5), B1–C4 1.623(5), B1–Sn1 2.332(4), B1–C5 1.612(5), C1–C2 1.371(5), C2–C3 1.472(5), C3–C4 1.370(5), C5–B1–Sn1 $122.3(3)$.

Die Bindungslängen im planaren Borolring entsprechen denen eines isolierten Butadiensystems (C1–C2 1.371, C2–C3 1.472, C3–C4 1.370 Å) und korrelieren mit bekannten NHC-Borol-Addukten.^[35d] Strukturell charakterisierte Verbindungen mit B–Sn-Bindung sind immer noch eine Seltenheit. Die wenigen Beispiele zeigen B–Sn Bindungslängen zwischen 2.236 – 2.274 Å für *B*-Stannylborane^[84] und 2.404 Å für *B*-Stannylboran-Addukte.^[85] Die B1–Sn1-Bindungslänge von **63** liegt mit 2.332 Å genau dazwischen und stellt zum Zeitpunkt dieser Arbeit das einzig bekannte NHC-Addukt eines *B*-Stannylborans dar.

Die vollständige Charakterisierung des Trimethylplumbylderivats **64** gelingt analog zum Trimethylstannylderivat **63**. Die Verbindung kann aus konzentrierter Diethyletherlösung kristallisiert werden und ist in deuteriertem Benzol in Lösung stabil. Die Molekülstruktur von **64** ähnelt stark der von **63** mit einer verzerrt tetraedrischen Umgebung des Boratoms. Der Winkel zwischen C5–B1–Pb1 ist mit $119.8(3)^\circ$ etwas weniger aufgeweitet als in **63**, aber immer noch signifikant größer als der ideale Tetraederwinkel. Der planare Borolring in **64** weist Bindungslängen im Bereich eines isolierten Butadiensystems auf.

Zum Zeitpunkt dieser Arbeit konnten in der Literatur keine strukturellen Daten über eine klassische B–Pb-Bindung gefunden werden, sodass die B1–Pb1-Bindung in **64** (2.396 Å) die erste strukturell charakterisierte B–Pb-Bindung darstellt.^[84c]

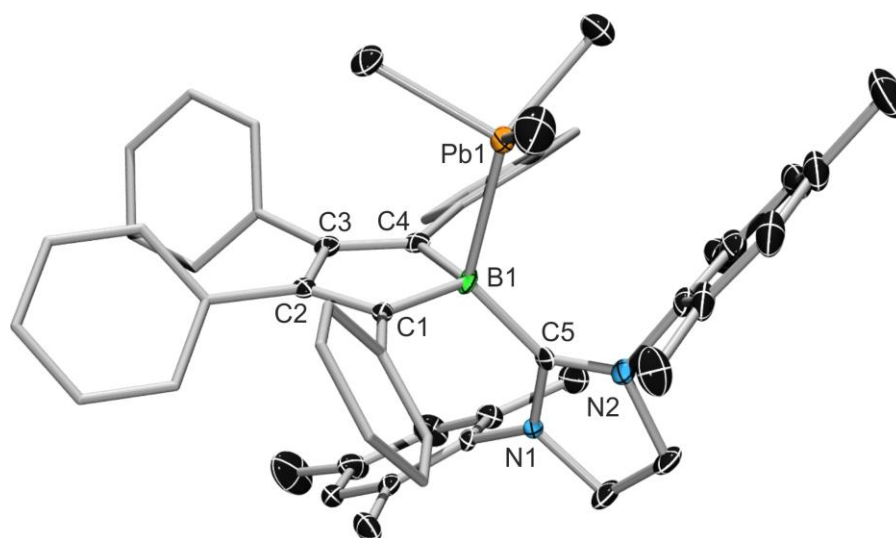


Abbildung 32. Molekülstruktur von **64**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, die Ellipsoide der Phenylsubstituenten und Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.602(7), B1–C4 1.608(7), B1–Pb1 2.396(6), B1–C5 1.628(7), C1–C2 1.366(7), C2–C3 1.475(6), C3–C4 1.375(7), C5–B1–Pb1 119.8(3).

Im Gegensatz zu **63** zersetzt sich **64** in CH_2Cl_2 innerhalb von 1 h zu mehreren neuen Verbindungen. Dabei entsteht laut ^{207}Pb -NMR-Spektroskopie eine weitere bleihaltige Verbindung mit der chemischen Verschiebung von $\delta = 8.6$ ppm. Die dazugehörigen Signale im ^1H -NMR Spektrum ($\delta = 0.73$ ppm; $^2J(^{207}\text{Pb}-\text{H}) = 62.2$ Hz) und ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta = -0.41$ ppm) lassen vermuten, dass es sich dabei um PbMe_4 handelt (Literatur: ^{207}Pb , $\delta = 0.0$ ppm; ^1H , $\delta = 0.74$ ppm; $^2J(^{207}\text{Pb}-\text{H}) = 61.8$ Hz; ^{13}C , $\delta = -0.41$ ppm).^[86] Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer konzentrierten CH_2Cl_2 -Lösung erhalten werden und zeigen die Molekülstruktur von Chlordimethylplumbyl Addukt **65** (Abbildung 33).

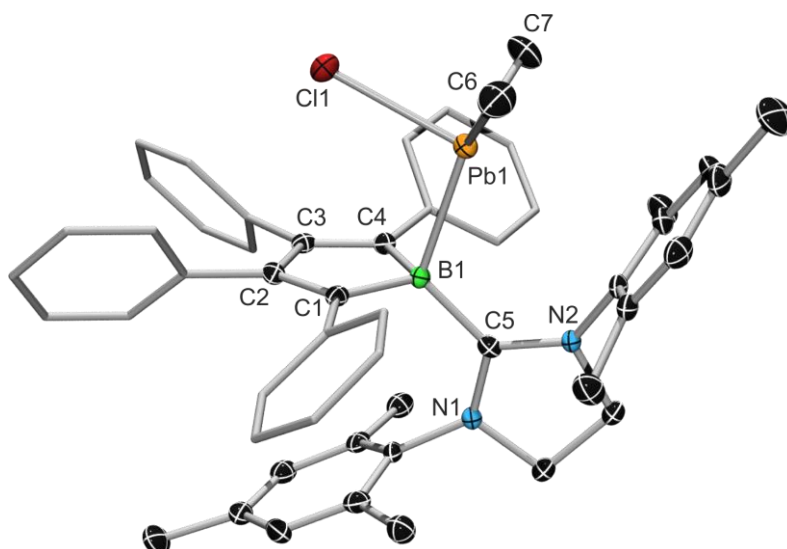


Abbildung 33. Molekülstruktur von **65**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, die Ellipsoide der Phenylsubstituenten und Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.598(5), B1–C4 1.618(5), B1–Pb1 2.396(4), B1–C5 1.616(5), C1–C2 1.367(4), C2–C3 1.475(5), C3–C4 1.363(5), Pb1–Cl1 2.578(1), C5–B1–Pb1 116.2(2), B1–Pb1–C6 130.3(2), C6–Pb1–C7 103.3(2), C7–Pb1–B1 124.1(2).

Das Boratom in **65** ist vergleichbar zu **63** und **64** verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei der C5–B1–Pb1-Winkel mit 116.2° weniger stark vom idealen Tetraederwinkel (109.5°) abweicht. Dies ist der ungewöhnlichen Geometrie um das Bleiatom geschuldet, die eine Winkelsumme von 357.7° zwischen B1–Pb1–C6 (130.3(2)°), C6–Pb1–C7 (103.3(2)°), C7–Pb1–B1 (124.1(2)°) aufweist und damit annähernd trigonal pyramidal ist. Der Abstand Pb–Mesityl_(Centroid) liegt mit 3.61 Å über der Summe der Kovalenzradien ($\Sigma = 2.19$ Å) von Blei und Kohlenstoff (sp²), aber unter der Summe der van-der-Waals-Radien ($\Sigma = 3.72$ Å). Deswegen kann eine Wechselwirkung des Mesitylsubstituenten mit dem Bleiatom nicht ausgeschlossen werden.^[78] Die Koordination von C=C-Doppelbindungen an Bleiatome unter Ausbildung einer trigonalen-bipyramidalen Struktur ist von Arbeiten zu Norbonylkationen der 14. Gruppe bekannt.^[87] Der Pb1-B-Bindungsabstand ist mit 2.396 Å identisch zu **64** und der Pb1–Cl1-Bindungsabstand liegt mit 2.578 Å im Bereich des monomeren vierfach-koordinierten Trimesitylchlorplumbans (Mes₃PbCl; Pb–Cl = 2.612 Å).^[88] Aufgrund der schnellen Zersetzung von **65** konnten keine spektroskopischen Daten in Lösung ermittelt werden.

Weitere Erkenntnisse über die Reaktivität des π -Boryl-Anions **39** konnten mittels Reaktion mit sterisch anspruchsvolleren Gruppe 14 Elektrophilen (Ph₃ECl; E = Sn, Pb) gewonnen werden. Bei Zugabe des Elektrophils mit drei Phenylsubstituenten zu **39** tritt keine spontane Gelbfärbung der Reaktionslösung auf. Nach 12 h bei Raumtemperatur

ist die Lösung noch intensiv rot gefärbt und die Bildung eines Salzes (KCl) kann beobachtet werden. Kristallisation aus Et₂O/Hexan lieferte kubische rote Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

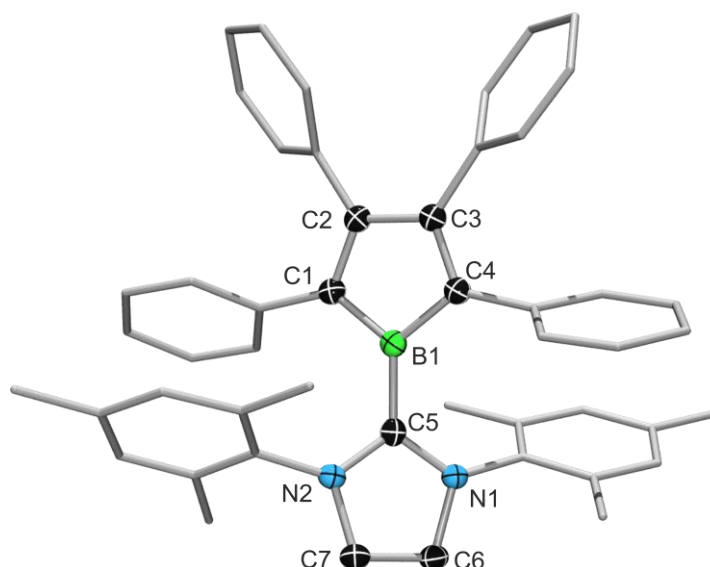


Abbildung 34. Molekülstruktur des neutralen Radikals **66**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Phenyl- und Mesitylsubstituenten nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.544(3), B1–C4 1.547(3), B1–C5 1.567(3), C1–C2 1.384(2), C2–C3 1.482(2), C3–C4 1.380(2), N2–C5–B1–C1 –39.7(3), N1–C5–B1–C1 –40.7(3).

Die Molekülstruktur zeigt, dass es sich dabei um das neutrale Radikal **66** handelt, welches durch Oxidation des Monoanions **39** unter gleichzeitiger Salzeliminierung gebildet wird (Abbildung 34). Das entstehende Triphenylstannyl- bzw. Triphenylplumbylradikal rekombiniert nicht mit **66**, sondern mit sich selbst zum jeweiligen Hexaphenyldistannan/plumban. Dies konnte durch ¹¹⁹Sn- und ²⁰⁷Pb-NMR-Spektroskopie (¹¹⁹Sn, $\delta = -142.2$ ppm, Literatur: $\delta = -143.6$ ppm;^[89] ²⁰⁷Pb, $\delta = -72.7$ ppm, Literatur: $\delta = -79.8$ ppm)^[90] als auch durch ¹H-NMR-Spektroskopie zweifelsfrei nachgewiesen werden. Grund dafür ist aller Wahrscheinlichkeit nach der sterische Anspruch der Phenylsubstituenten, die im Gegensatz zu den kleineren Methylgruppen eine Rekombination mit dem Radikal **66** verhindern.

Der Vergleich der Festkörperstrukturen von Monoanion **39** und **66** zeigt, dass die Bindungslängenalternanz in der planaren Boroleinheit des neutralen Radikals zunimmt. Ein ähnlicher Wechsel der Bindungslängenalternanz zeigt der Vergleich der Molekülstrukturen von 1-Mesitylborol **29** mit dessen radikalischen Monoanion und dem entsprechenden Dianion.^[37] Die Torsionswinkel zwischen N2–C5–B1–C1 und C1–C5–B1–C2 in **66** sind mit ca. 40° vergleichbar zu denen in **39**.

Die radikalische Natur von **66** konnte zudem eindeutig durch ESR-Spektroskopie in Zusammenarbeit mit IVO KRUMMENACHER nachgewiesen werden. Das experimentelle Spektrum zeigt ein Vier-Linien-Signal bei $g_{\text{iso}} = 2.003$. Die vier Linien resultieren, analog zu den anionischen Radikalen $\text{K}_2[\mathbf{26}]$ und $\text{K}_3[\mathbf{28}]$ in Kapitel II.2.3, aus der Wechselwirkung des Elektronenspins mit den beiden Borisotopen (^{11}B , $I = 3/2$, $A(^{11}\text{B}) = 3.02 \text{ G}$; ^{10}B , $I = 3$, $A(^{10}\text{B}) = 1.02 \text{ G}$). Die Hyperfeinkopplungskonstante deutet darauf hin, dass das ungepaarte Elektron delokalisiert innerhalb des Borolrings vorliegt (Abbildung 35).

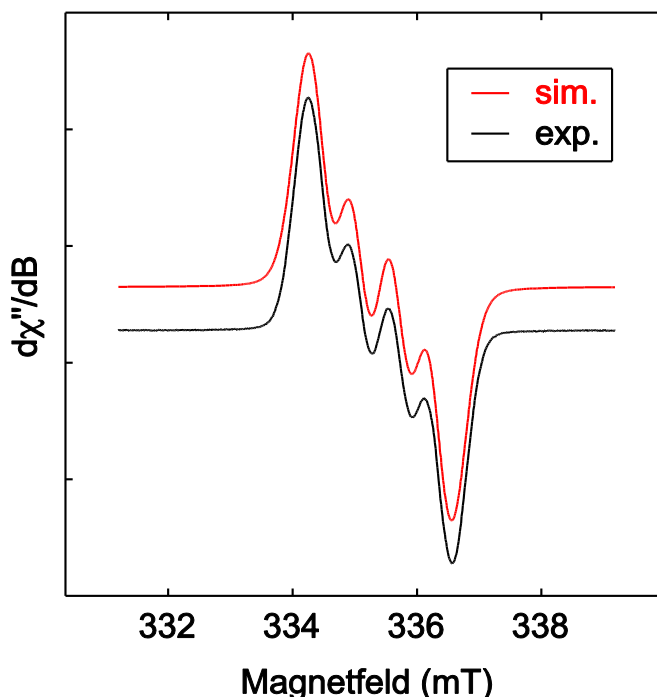


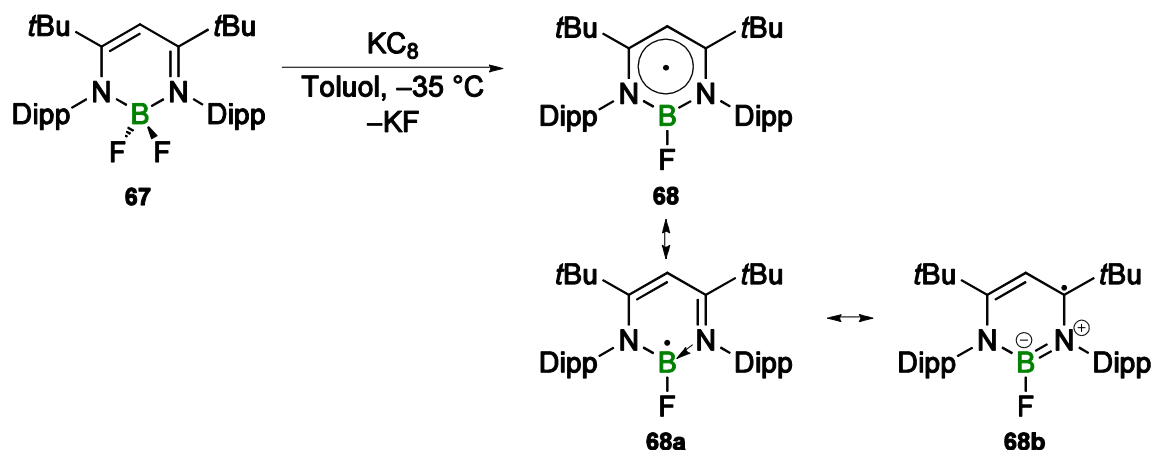
Abbildung 35. Experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum (X-Band) von **66** in Benzol bei 295 K.

Neben der Molekülstruktur aus der Röntgenstrukturanalyse und dem ESR-Spektrum in Lösung, beweist auch die Elementaranalyse die Zusammensetzung des neutralen Borolylradikals **66**. Während anionische Bor-zentrierte Radikale mittels ESR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse gut untersucht wurden,^[91] gibt es bisher nur wenige Berichte zu Basen-stabilisierten neutralen Borolylradikalen der allgemeinen Form $\text{LB}-\text{BR}_2^\bullet$ (LB = Lewis Base). Wichtige Arbeiten dazu wurden bislang von den Arbeitsgruppen um EMMANUEL LACÔTE und DENNIS CURRAN,^[92] FRANÇOIS GABBAÏ,^[93] JACQUES LALEVÉE^[94] und GUY BERTRAND geliefert.^[95]

Über das einzige vollständig charakterisierte und beständige neutrale Bor-zentrierte Radikal berichteten MAKOTO YAMASHITA und KYOKO NOZAKI im Jahr 2012.^[96] Hierbei wird durch Reduktion des Basen-stabilisierten Difluorborans **67** mit Kaliumgraphit das neutrale Radikal **68** in guten Ausbeuten (82%) als kristalliner Feststoff erhalten (Schema 23). ESR-spektroskopische Untersuchungen und quantenchemischen

II Diskussion der Ergebnisse

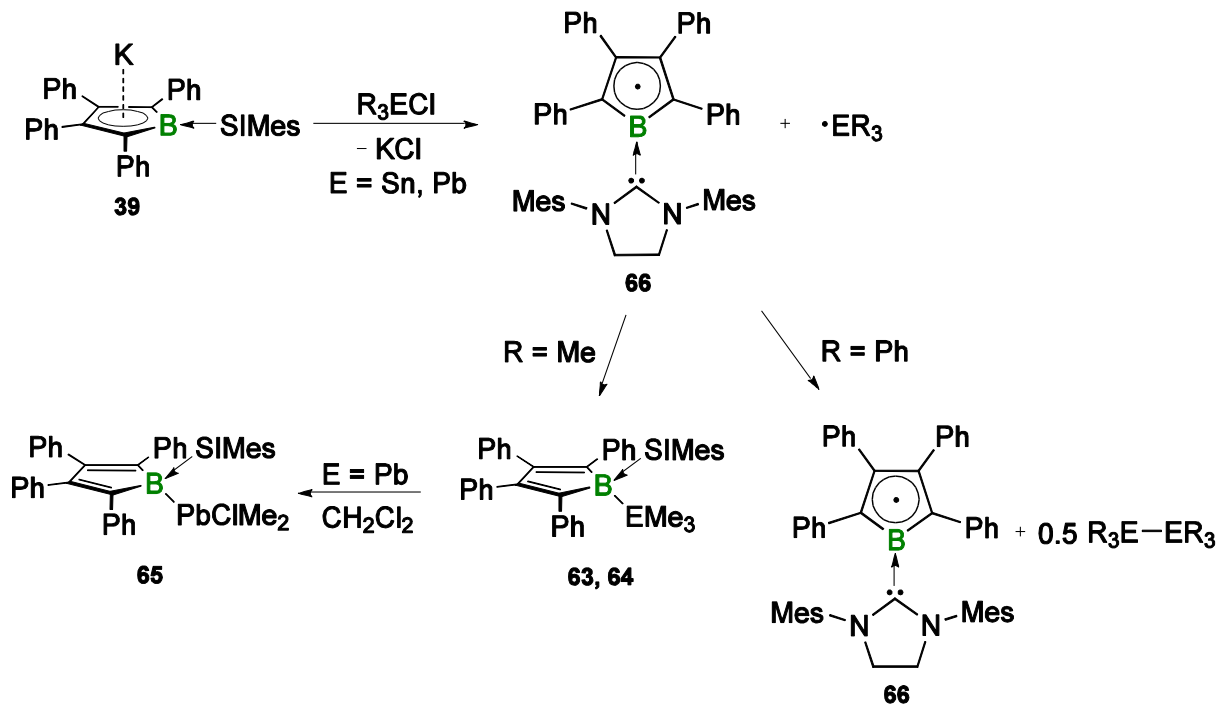
Rechnungen zeigen, dass der Elektronenspin nur zu einem sehr geringen Anteil auf dem Boratom lokalisiert ist ($A(^{11}\text{B}) = 2.57 \text{ G}$). Den größten Anteil an der Resonanzstruktur hat die Allylradikalstruktur **68b**. Dennoch reagiert **68** in Abfangreaktionen mit 1,4-Benzochinon und Dibenzoylperoxid wie ein Bor-zentriertes Radikal **68a**.



Schema 23. Reduktion des Basen-stabilisierten Difluorboran **67** zum neutralen Radikal **68**.

Damit stellt **66** das zweite vollständig charakterisierte und stabile neutrale Borylradikal dar, wobei im Vergleich mit **68** der Elektronenspin einen weitaus größeren Koeffizienten am Boratom besitzt. Zudem können weitere Aussagen über die Reaktivität des π -Boryl-Anions **39** getroffen werden. Der Reaktionsmechanismus, der formal zu den Produkten **40**, **63** und **64** führt, verläuft aller Wahrscheinlichkeit nach nicht über einen klassischen konzertierten Substitutionsmechanismus ($\text{S}_{\text{N}}2$). Vielmehr wird in einem ersten Reaktionsschritt das Anion **39** zum neutralen Radikal **66** oxidiert. Dabei entsteht unter Salzeliminierung das Methyl- oder Trimethylstannylnradikal, welches mit dem neutralen Radikal **66** rekombiniert. Werden im ersten Reaktionsschritt sterisch anspruchsvolle Triphenylstannyl- oder Triphenylplumbylradikale erzeugt, rekombinieren diese mit sich selbst zum jeweiligen Hexaphenyldistannan/plumban und das Radikal **66** kann als kristalliner, roter Feststoff isoliert und charakterisiert werden (Schema 24). Einen ähnlichen radikalischen Reaktionsmechanismus postulierte LAREN TOLBERT schon im Jahr 1997 für die Reaktion eines 9-Mesitylfluorenyl-Anions mit Methyljodid auf der Grundlage von UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen.^[97] Dennoch kann nicht endgültig geklärt werden, ob das π -Boryl-Anion **39** in Abhängigkeit von Art und sterischem Anspruch des Elektrophils nicht einen $\text{S}_{\text{N}}2$ -artigen Reaktionsmechanismus bevorzugt.

II Diskussion der Ergebnisse



Schema 24. Postulierter Reaktionsmechanismus des π -Boryl-Anions **39** mit verschiedenen Gruppe 14 Elektrophilen über das neutrale Bor-zentrierte Radikal **66**.

4. Synthese und Reaktivität NHC-stabilsierter Diborene mit heteroaromatischen Substituenten

Wie einleitend erwähnt, basieren vielerlei faszinierende Prozesse in der Natur oder Anwendungen in der Technik auf Eigenschaften von unterschiedlichsten π -konjugierten Systemen. Die Neigung des Kohlenstoffs, stabile Mehrfachbindungen mit sich selbst oder anderen Elementen der ersten Periode auszubilden, führt dabei zu einer großen Vielfalt an Reaktivitäten in der organischen Chemie. Inzwischen ist es auch gelungen, eine ganze Reihe von homoatomaren Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen der Gruppe 14 und 15 zu isolieren und charakterisieren.^[98]

Über homonucleare Mehrfachbindungen zwischen Elementen der Gruppe 13 berichteten zuerst ARMIN BERNDT und HARTMUT KLUSIK im Jahr 1981.^[99] Dabei zeigte sich, dass geeignete Diboran(4)-Verbindungen (R_2B-BR_2) zu den entsprechenden Monoradikalanionen $[R_2B-BR_2]^{-\cdot}$ reduziert werden können. Diese sind isoelektronisch zu den Radikalkationen $[R_2C-CR_2]^{+\cdot}$ und besitzen die einfachste Art einer B-B- π -Bindung vermittelt durch ein ungepaartes Elektron mit einer π -Bindungsordnung von 0.5. Das LUMO in Diboranen(4) setzt sich aus der Kombination zweier p_z -Orbitale am Bor zusammen und entspricht damit einem unbesetzten, bindenden π -Orbital. Im Durchschnitt wird die B-B-Bindung der Diborane(4) durch Reduktion zum Monoanion von 1.715 Å auf 1.642 Å verkürzt.^[91e, 100] Auch die analogen Radikalanionen der höheren Homologen der Gruppe 13 (Al und Ga) konnten durch Reduktion der Dialan(4)- bzw. Digallan(4)-Verbindungen dargestellt werden.^[101] Mittels Zwei-Elektronen-Reduktion können die neutralen Diborane(4) zu dianionischen Spezies reduziert werden, die formal eine Bindungsordnung von 2 aufweisen und isoelektronisch zu Alkenen sind (Synthesemethode I). Röntgenkristallographische Untersuchungen zeigen B-B-Bindungslängen von 1.623 Å in $[(NMe_2)PhBBPh(NMe_2)]^{2-}$ (**69**) und 1.636 Å in $[Mes_2BBMesPh]^{2-}$ (**70**).^[102] Die Bindungsverkürzung ist dabei weitaus weniger ausgeprägt als für eine formale Erhöhung der Bindungsordnung von 1.5 auf 2 zu erwarten wäre. Dianionische Diborane(4) $[(NMe_2)(NR_2)BB(NR_2)(NMe_2)]^{2-}$ von HEINRICH NÖTH, welche elektronenreiche Substituenten ($NR_2 =$ Pyrrolyl, Indolyl oder Cabazolyl) tragen, besitzen dahingegen kürzere B-B-Bindungsabstände im Bereich von 1.56 – 1.59 Å.^[103]

Neutrale Diborene der allgemeinen Formel $RB=BR$ wurden bisher nur theoretisch betrachtet.^[104] Quantenchemische Rechnungen an $HB=BH$ zeigen, dass das lineare Diboren einen Triplett-Grundzustand ($^3\Sigma_g^-$) besitzt und damit Ähnlichkeiten zum O_2 -

Molekül aufweist. Die Elektronen sitzen in zwei einfach besetzten, entarteten π_u Orbitalen und begründen damit die hohe Reaktivität dieser Verbindungsklasse.

Dennoch konnten neutrale Diborene mithilfe von stabilisierenden N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) im Jahr 2007 von GREGORY H. ROBINSON erstmals erfolgreich synthetisiert werden.^[105] Dabei wurde die B–B-Bindung durch Reduktion eines Carben-Boran-Addukts (IDipp)BBr₃ mit Kaliumgraphit in Diethylether geknüpft (Synthesemethode **II**). Die Reaktion verläuft sehr unselektiv und liefert neben den Diboran (IDipp)H₂B–BH₂(IDipp) (**71**) das Diboren (IDipp)HB=BH(IDipp) (**72**) in schlechten Ausbeuten (**71** = 7.9%; **72**: = 12%). Offensichtlich wurden während der Reaktion Wasserstoffatome aus dem Lösungsmittel abstrahiert.

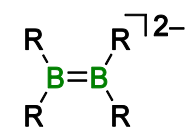
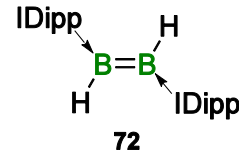
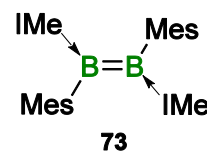
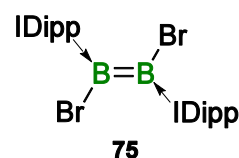
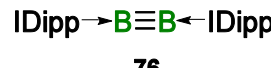
Das Konzept der Basen-stabilisierten neutralen Diborene wurde kürzlich von HOLGER BRAUNSCHWEIG um einige Vertreter erweitert.^[106] Dabei führten zwei unterschiedliche Herangehensweisen zum Erfolg. Die erste Methode stellt die Diborene durch reduktive Kupplung von speziell designten NHC-stabilisierten Dihalogenarylboranen mit starken Reduktionsmitteln (Li, K, KC₈, Na) dar (Synthesemethode **III**). Die sehr guten Ausbeuten (>80%) basieren dabei auf der Kombination eines möglichst kleinen N-heterocyclischen Carbens (IMe), welches einen schnellen Dimerisierungsschritt der intermediär gebildeten Radikale gewährleistet und eines Arylsubstituenten (Mesityl (**73**), Duryl (**74**)), der für eine kinetische Stabilisierung der B=B-Doppelbindung sorgt.^[107] In einer weiteren Methode wird das mit zwei sterisch anspruchsvollen NHCs (IDipp) quaternisierte Tetrabromdiboran(4) (B₂Br₄) mit Natriumnaphthalid in THF reduziert. Die bereits bestehende B–B-Bindung schließt dabei ungewollte radikalische Nebenreaktionen aus. Durch stöchiometrische Reduktion mit Natriumnaphthalid wird selektiv das Diboren **75** sowie das Diborin **76** erhalten (Synthesemethode **IV**). Diborin **76** stellt die erste bei Raumtemperatur stabile B≡B-Dreifachbindung mit außergewöhnlichen Eigenschaften dar.^[108]

Zwischen den vier unterschiedlichen Synthesevarianten für Basen-stabilisierte Diborene liefert Methode **III** nicht nur die besten Ausbeuten, sondern bietet auch die Möglichkeit den Substituenten R (Mesityl, Duryl) durch andersartige Gruppen zu ersetzen, um die Reaktivität der entstehenden Diborene zu variieren (Tabelle 8).

Erwähnenswert ist die Darstellung des stabilen Übergangsmetall-Diboren-Komplex [Pt(PEt₃)₂(B₂Dur₂)] mittels Reduktion eines Diboran(4)yl-Komplexes.^[109] Dennoch wird diese Synthesemethode im Folgenden vernachlässigt, da sich die Eigenschaften des Übergangsmetall-Diboren-Komplexes grundlegend von Basen-stabilisierten, freien Diborenen unterscheiden.

II Diskussion der Ergebnisse

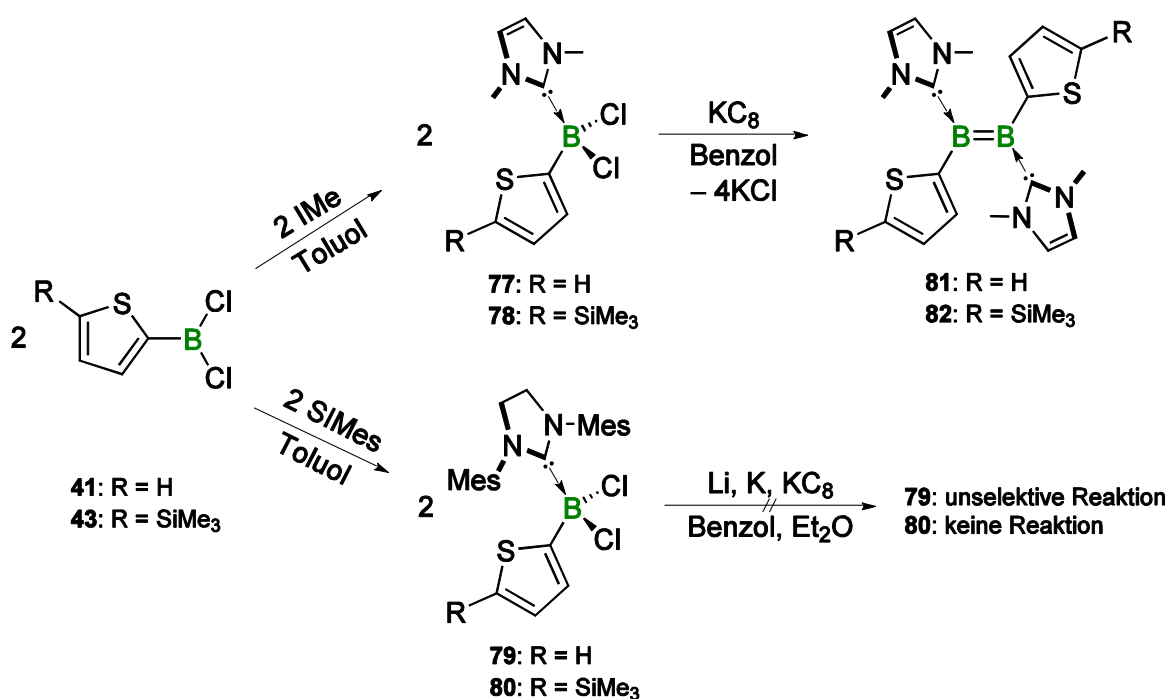
Tabelle 8. Übersicht über bekannte homonucleare Bor-Mehrfachbindungssysteme mit unterschiedlichen Synthesemethoden (I – IV).

B–B- Mehrfachbindungs- system	Synthesemethode	Nachteile der Synthesemethode	Literatur
	Reduktion von Diboranen mit Alkalimetallen (I)	Geladene dianionische Systeme.	[91e, 100, 102- 103]
 <p style="text-align: center;">72</p>	Reduktive Kupplung von (IDipp)BBr ₃ mit KC ₈ in Et ₂ O (II)	Schlechte Ausbeute und Selektivität.	[105]
 <p style="text-align: center;">73</p>	Reduktive Kupplung von (IMe)MesBCl ₂ in THF (III)	Weitere Reaktivität durch sterisch anspruchsvolle Arylgruppen eingeschränkt.	[107]
 <p style="text-align: center;">75</p>	Stufenweise Reduktion von (IDipp)Br ₂ B–BBr ₂ (IDipp)	Synthese des Tetrabromdiborans nicht trivial	[108a]
 <p style="text-align: center;">76</p>	mit Natriumnaphthalid (IV)		

4.1. Synthese von NHC-stabilisierten Diborenen mit heteroaromatischen Substituenten

In Kapitel II.1 konnte gezeigt werden, dass heterocyclische Substituenten am Boratom die Eigenschaften von antiaromatischen Tetraphenylborolen wesentlich beeinflussen. Insbesondere scheint die π -Konjugation zwischen dem Boratom und den Heteroaromaten das System trotz sterischer Überfrachtung in die Coplanarität zu zwingen. Diese Besonderheit könnte für die Synthese neuartiger Diborene von Vorteil sein, da die B=B-Bindung einerseits durch die elektronenreichen Heteroaromaten elektronisch stabilisiert wird, aber andererseits der sterische Anspruch abgebaut wird.

Die Synthese der neuartigen Diborene gelingt in Anlehnung an das Syntheseprotokoll III für die Diborene **73** und **74** (Schema 25).^[107]



Schema 25. Modifizierte Syntheseroute III für die Darstellung der heteroaromatisch-substituierten Diborenen **80** und **82**.

Dafür werden die Thienyl-substituierten Dihalogenborane **41** und **43** jeweils mit äquimolaren Mengen an N-heterocyclischem Carben (IMe, SIMes) bei tiefen Temperaturen zu den Lewis-Säure-Base-Addukten **77**, **78**, **79** und **80** umgesetzt. Die Reaktion verläuft in guten Ausbeuten (**77**: 85%; **78**: 92%; **79**: 96%; **80**: 93%) und die Resonanzen im ¹¹B-NMR-Spektrum finden sich im erwarteten Bereich für vierfach koordinierte Borverbindungen (**77**: $\delta = -1.68$ ppm; **78**: $\delta = -1.67$ ppm; **79**: $\delta = -2.17$ ppm; **80**: $\delta = -2.19$ ppm). Den eindeutigen Beweis über die Konstitution erbrachte die Molekülstruktur von Addukt **78**. Darin besitzt das Borzentrum eine

verzernt tetraedrische Koordination und die strukturellen Parameter sind vergleichbar mit bekannten NHC-Boran-Addukten von beispielsweise Mesityldichlorboran und Duryldichlorboran (Abbildung 36).^[82, 107, 110]

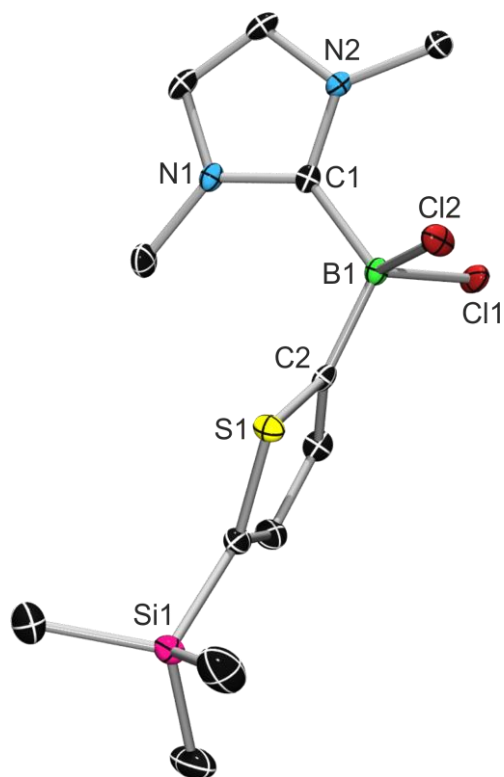


Abbildung 36. Molekülstruktur von NHC-Boran-Addukt **78**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.611(4), B1–C2 1.594(4), B1–Cl1 1.877(4), B1–Cl2 1.884(4); C2–B1–C1 117.3(2), C5–B1–Cl1 107.9(2), C5–B1–Cl2 109.0(2).

Die Reduktion der Lewis-Säure-Base-Addukte **79** und **80** mit verschiedenen Reduktionsmitteln (Li, K, KC_8) in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Et_2O , THF, Benzol) führt nur für **79** (10 Äquivalente Lithiumsand/THF) zu einer sofortigen intensiven Rotfärbung. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei $\delta = 18.6$ ppm, die einem möglichen Diboren zugewiesen werden kann. Dennoch gelingt die vollständige Umsetzung trotz großem Überschuss an Reduktionsmittel nicht, sodass kein eindeutiges Produkt isoliert werden konnte. Die Reaktion von **80** unter reduktiven Bedingungen (Lithiumsand/THF) führt nicht zum erwünschten Produkt und im ^{11}B -NMR-Spektrum finden sich nur zwei Signale bei $\delta = -10.3$ ppm und $\delta = -15.4$ ppm, die auf vierfach-koordinierte Borverbindungen hindeuten. Vermutlich verlangsamt der höhere sterische Anspruch des gesättigten NHCs (SIMes) den Dimerisierungsschritt der entstehenden Radikale derart, dass unerwünschte Folgereaktionen auftreten.

Die Reduktion der Addukte (**77**, **78**) mit Lithiumsand in Tetrahydrofuran führt zu einem spontanen Farbumschlag der Lösung von farblos zu violett. Im Gegensatz zu den Diborenen **73** und **74** konnten die korrespondierenden Diborene **81** und **82** mit dem Reduktionssystem Li/THF nur in Ausbeuten von < 10% isoliert werden. Erfolgreicher verläuft die reduktive Kupplung mit dem Reduktionsmittel Kaliumgraphit in Benzol. Der Überschuss an Reduktionsmittel kann nach der Reaktion einfach abfiltriert werden und die resultierenden Diborene werden in guten Ausbeuten erhalten (**81**: 82%; **82**: 89%). Die Resonanzen im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = 21.3$ ppm (**81**) und $\delta = 22.4$ ppm (**82**) liegen zwischen den Signalen die für die Diaryldiborene **73** ($\delta = 24.1$ ppm) und **74** ($\delta = 24.7$ ppm) bzw. für Dibromdiborene **75** ($\delta = 20.0$ ppm) berichtet wurden. Erwähnenswert ist, dass die reduktive Kupplung mit dem homogenen Reduktionsmittel [LMgMgL] (L = [((2,6-*i*Pr₂C₆H₃)NCMe)₂CH]⁻ = nacnac⁻) nur die Zersetzung der Addukte **77** und **78** bewirkt.^[111] Im Gegensatz dazu verläuft die Reduktion der Boran-Addukte mit dem homogenen Reduktionsmittel [Ti{N(*t*Bu)Ph}₃] laut ¹H-NMR-Spektroskopie quantitativ.^[112] Außerdem gelingt die Abtrennung der entstehenden Ti(IV)-Spezies durch Extraktion mit Pentan. Dennoch ist die Reduktion mit Kaliumgraphit in Benzol der Reaktion mit [Ti{N(*t*Bu)Ph}₃] überlegen, da die Synthese des Ti(III)-Reduktionsmittel in größeren Mengen problematisch ist.

Der Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **81** und **82** mit den Mesityl- bzw. Duryl-substituierten Diborenen zeigt, dass die Rotationshinderung der NHCs aufgehoben ist. Sowohl die Methylgruppen ($\delta = 3.37$ ppm), als auch die C-H-Protonen der NHCs ($\delta = 6.04$ ppm (**81**); $\delta = 6.06$ ppm (**82**)) resonieren als Singulett.

Der tatsächliche Mechanismus der reduktiven Kupplung ist bisher noch unbekannt.^[106, 113] Keinerlei Intermediate konnten während der Reaktion mittels NMR- oder ESR-Spektroskopie beobachtet werden. Der erste mechanistische Schritt ist aller Wahrscheinlichkeit nach eine Ein-Elektronen-Reduktion unter Abspaltung von KCl und Bildung eines Boryl-Radikals. Zwei Borylradikale können im folgenden Schritt zum Diboran rekombinieren, welches daraufhin zum Diborene reduziert wird. Dennoch zeigen Arbeiten von HOLGER BRAUNSCHWEIG das auch Basen-stabilisierte Borylene als Intermediate der Reduktion von NHC-Boran-Addukten denkbar sind.^[110] Freie Borylene sind jedoch äußerst reaktiv und können nur in den seltensten Fällen als Intermediate nachgewiesen bzw. isoliert werden.^[80e] Weitere Ergebnisse von EMMANUEL LACÔTE und DENNIS P. CURRAN unterstützen einen radikalischen Mechanismus.^[114]

UV-Vis-Absorptionsspektren der intensiv violett gefärbten Diborene **81** und **82** wurden in Diethylether bei Raumtemperatur aufgenommen. In Analogie zu den Aryl-substituierten Diborenen (**73**: $\lambda_{\max} = 300, 461, 514$ nm; **74**: $\lambda_{\max} = 299, 463, 538$ nm) werden drei Absorptionsbanden beobachtet, wobei die Übergänge eine leichte

II Diskussion der Ergebnisse

bathochrome Verschiebung aufweisen (**81**: $\lambda_{\max} = 293, 477, 543$ nm; **82**: $\lambda_{\max} = 293, 492, 562$ nm). TD-DFT Rechnungen, die in Zusammenarbeit mit ASHWINI K. PHUKAN durchgeführt wurden, bestätigen die experimentell gefundenen Werte sehr gut. Entsprechend zu **73** und **74** stellt die energieärmste Bande den HOMO-LUMO-Übergang und die energiereichste den HOMO-1-LUMO-Übergang dar. Dazwischen liegt die Absorption die den HOMO-LUMO+1-Übergang charakterisiert (Tabelle 9). Das HOMO besitzt dabei den größten Orbitalkoeffizienten auf der B=B-Doppelbindung, während das LUMO eindeutig NHC-zentriert ist (siehe Anhang Abbildung 53 und 54).

Tabelle 9. Experimentelle und berechnete UV-Vis-Absorptionsmaxima der Thienyl-substituierten Diborene **81** und **82**. Die experimentellen Messungen wurden in Et₂O mit Konzentrationen von $c = 0.144$ mmol·L⁻¹ aufgenommen.

	$\lambda_{\max \text{ exp.}}$ [nm]	ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	$\lambda_{\max \text{ ber.}}$ [nm]	Orbitalübergang
81	293	5553	310	HOMO-1 → LUMO
	477	6342	451	HOMO → LUMO+1
	543	7025	550	HOMO → LUMO
82	293	5332	312	HOMO-1 → LUMO
	492	4612	474	HOMO → LUMO+1
	562	6037	561	HOMO → LUMO

In Kooperation mit IVO KRUMMENACHER wurden cyclovoltammetrische Messungen an den Diborenen **81** und **82** durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass es sich bei der B=B-Doppelbindung nicht nur um einen guten Chromophor handelt, sondern auch um ein starkes Reduktionsmittel. Die quasireversiblen Oxidationsereignisse liegen in THF bei $E_{1/2} = -1.55$ V (**81**) und $E_{1/2} = -1.53$ V (**82**) (Pt/[nBu₄N][PF₆]/Ag) und die Diborene gehören damit zu der Familie der starken neutralen nichtmetallischen Elektronendonoren (Abbildung 37).^[115]

II Diskussion der Ergebnisse

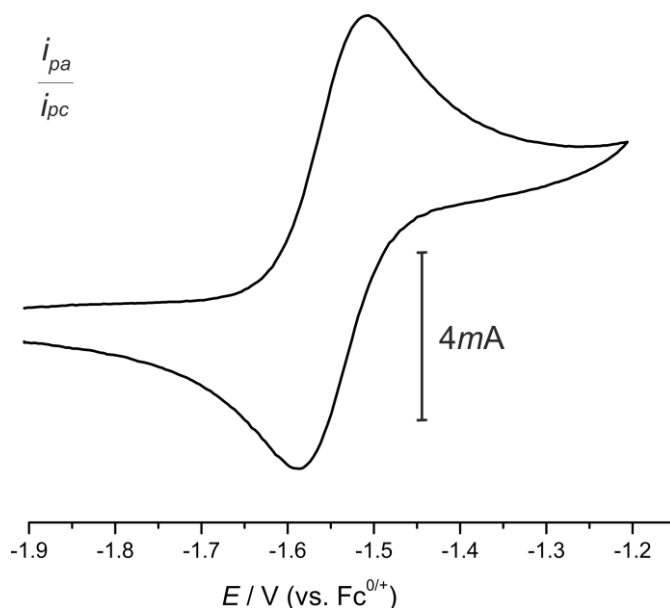
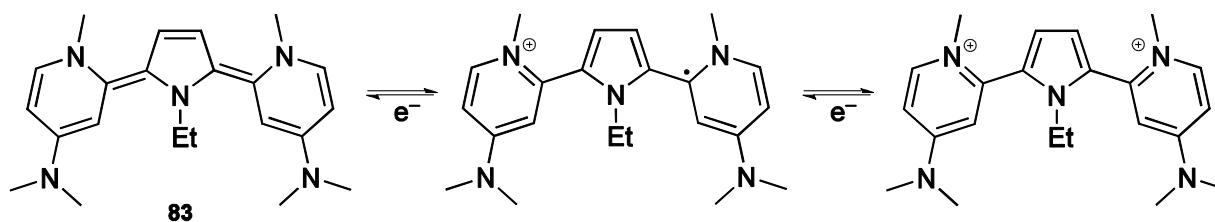


Abbildung 37. Cyclisches Voltammogramm von **81** bei Raumtemperatur in THF mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mVs^{-1} , Pt/[nBu₄N][PF₆]/Ag. Die Potentiale wurden gegen Fc/Fc⁺ als internen Standard kalibriert.

Neutrale organische Reduktionsmittel basieren auf Strukturen, die Stickstoffatome enthalten und somit nach Reduktion die positive Ladung und den radikalischen Charakter stabilisieren. In den meisten Fällen ist die Triebkraft für die Abgabe der Elektronen die daraus resultierende Aromatizität der entstehenden Kationen bzw. Dikationen. Dies kann beispielhaft an Verbindung **83** erläutert werden, welche das bisher negativste beobachtete Oxidationspotential für organische Neutralverbindungen besitzt ($E_{1/2} = -1.46 \text{ V}$ in DMF vs. Ag/Ag⁺; umgerechnet auf Fc/Fc⁺: $E_{1/2} = -1.91 \text{ V}$).^[115b] Die fünf Stickstoffatome stabilisieren dabei die positiven Ladungen optimal und während der Reduktion entstehen drei aromatische Ringe (Schema 26).



Schema 26. Stufenweise Oxidation von **83** zum Monoradikalkation und vollständig aromatischen Dikation.

Demzufolge sollten die Radikalkationen, die nach Oxidation der Diborene **81** und **82** entstehen, eine gewisse Stabilität besitzen und eine Isolierung mit einem geeigneten Oxidationsmittel ist denkbar.

Beide Thienyl-substituierten Diborene kristallisieren aus konzentrierter Benzollösung als dünne violette Plättchen. Trotz mehrerer Versuche konnte mittels

II Diskussion der Ergebnisse

Röntgendiffraktometrie keine diskutierbare Molekülstruktur gewonnen werden. Das Problem bei **81** ist hierbei die hochsymmetrische hexagonale Zelle und die Fehlordnung der Thienylsubstituenten. In der Einheitszelle von **82** finden sich zwei Moleküle wobei eines der beiden Moleküle eine Fehlordnung an den Thienylsubstituenten aufweist. Dennoch bestätigen die Molekülstrukturen die konstitutionelle Zusammensetzung der Diborene und zeigen darüber hinaus, dass im Festkörper die Heteroarylsubstituenten eine coplanare Anordnung bezogen auf die B=B-Bindungsebene einnehmen (Abbildung 38). Vergleichbar zu den Ergebnissen aus Kapitel II.1 unterscheidet dies die heteroaromatisch-substituierten Diborene deutlich von ihren aryl-substituierten Verwandten (**73**, **74**). Die Torsionswinkel zwischen den Mesityl- bzw. Durylgruppen und der B=B-Bindungsebene liegt im Bereich von ca. 55° (**73**) bis ca. 60° (**74**). Für die coplanare Ausrichtung der Thienylsubstituenten (Torsionswinkel: ca. 2-7°) können auch Kristallpackungseffekte eine nicht unwesentliche Rolle spielen, da die optimierten Strukturen aus den TD-DFT Rechnungen für **81** und **82** Torsionswinkel von ca. 20-25° aufweisen. Dennoch bleibt festzuhalten, dass elektronenreiche Heteroaromaten sowohl in Borolsystemen als auch in Diborenen die coplanare Ausrichtung bevorzugen.

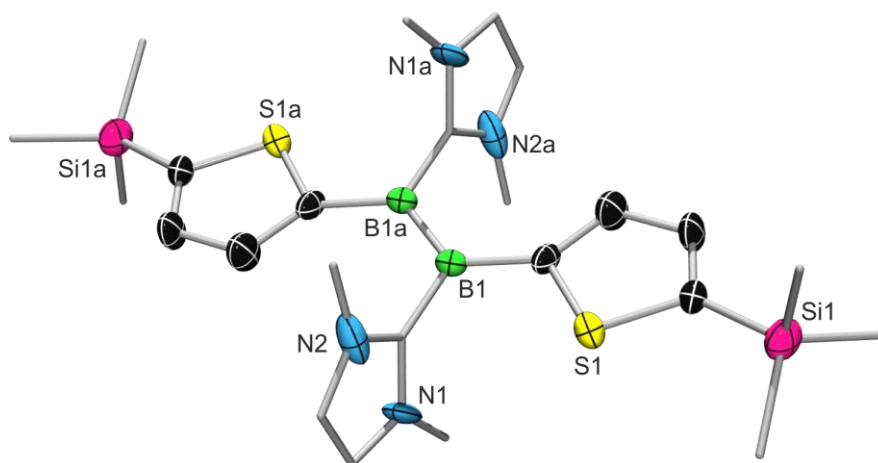


Abbildung 38. Molekülstruktur von Diboren **82** als Beweis für die strukturelle Zusammensetzung. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Kohlenstoffellipsoiden der NHCs und der Trimethylsilylgruppen nicht dargestellt.

Ein Vergleich der Kristallstrukturen des Duryl-substituierten Diborens **74** mit der von Diboren **82** anhand von raumerfüllenden Molekülmodellen, verbildlichen den unterschiedlichen sterischen Anspruch zwischen Duryl- und Thienylsubstituent (Abbildung 39).^[113] Die in Abbildung 39 grün eingefärbten Boratome sind in **82**, im Gegensatz zu **74**, deutlich besser sichtbar und damit besser zugänglich für weitere Reaktivitätsuntersuchungen mit unterschiedlichsten Substraten.

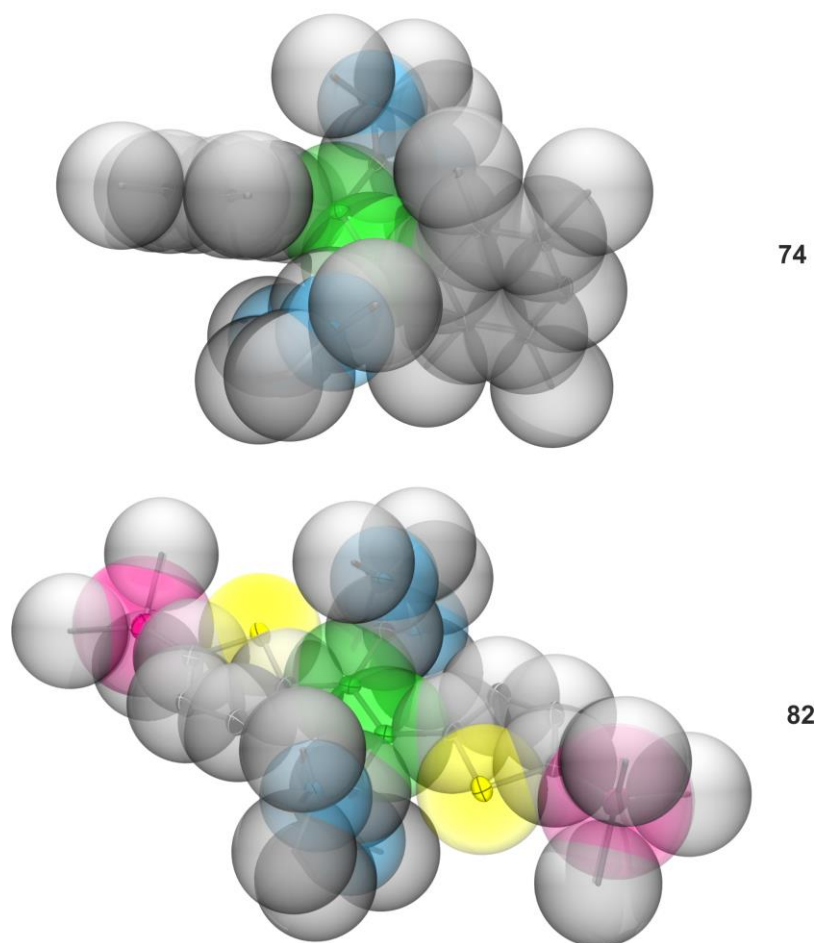


Abbildung 39. Raumfüllende Molekülmodelle auf Grundlage der Kristallstrukturen von **74** (oben) und **82** (unten).

4.2. Reaktivitätsstudien an heteroaromatisch-substituierten Diborenen

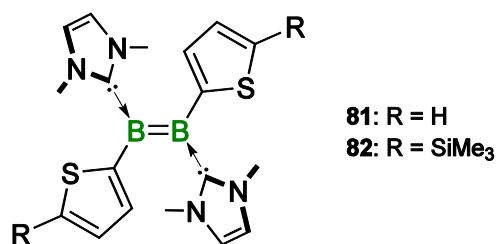
Reaktivitätsuntersuchungen an Basen-stabilisierten Diborenen beschränken sich bisher auf die Umsetzung von **74** mit Münzmetallhalogeniden, wobei das Metall *side-on* an die B=B-Doppelbindung koordiniert. Daraus resultiert eine Aufweitung der B–B-Bindungslänge und die T-förmigen Verbindungen zeichnen sich durch eine äußerst interessante Fluoreszenz aus.^[107] Außerdem gelingt die bereits erwähnte Reduktion des Dibromdiborens **75** zum Diborin **76**. Grund für die verminderte Reaktivität ist zum einen der mangelnde Zugang zu unterschiedlichen Diborenen und die Abschirmung der reaktiven B=B-Doppelbindung mittels sterisch anspruchsvollen Substituenten.

Bei den Basen-stabilisierten Diborenen **81** und **82** handelt es sich um violette Feststoffe, die in Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol oder Tetrahydrofuran gut löslich sind. In Hexan oder Pentan sind die Diborene schlecht löslich und in Dichlormethan findet Zersetzung statt. Lösungen von **81** und **82** in C₆D₆ können ohne Zersetzung für mehrere Tage auf 80 °C erhitzt werden. Auch bei Bestrahlung mit einer Hg/Xe-Bogenlampe (210-600 nm) in C₆D₆ für 24 h lassen sich keine Anzeichen von Zersetzung erkennen.

Keinerlei Reaktion wurde bei Zugabe der Lewis-Base 4-Picolin in Benzol oder THF beobachtet. Eine Reihe von Diboranen(4) (B₂OMe₄, B₂(*t*Bu)₂(OMe)₂, B₂Pin₂, Fe{ η^5 -C₅H₄B(NMe₂)₂})₂) zeigen auch bei erhöhten Temperaturen (120 °C) keine Reaktion mit den Diborenen. Auch die Zugabe katalytischer Mengen der Platin(0)-Verbindung [Pt(PEt₃)₂] zur Reaktionlösung mit [2]Boraferrocenophan (Fe{ η^5 -C₅H₄B(NMe₂)₂})₂) führt nur zum bekannten Bis(boryl)platin(II) Komplex. Nicht Donor-stabilisierte Diboran(4)-Verbindungen (B₂(*t*Bu)₂Cl₂, B₂Mes₂Cl₂) reagieren mit den Diborenen unter Zersetzung. Die Umsetzung mit Wasserstoff (H₂), Silanen (*i*Pr₃SiH) und Alkinen (Diphenylacetylen) führt nicht zu den erwünschten Aktivierungsprodukten, sondern zu keiner Reaktion. Zersetzung der Diborene erfolgt auch bei der Reaktion mit Trimethylsilylazid, *N*-Bromsuccinimid und der Lewis-Säure Aluminiumtrichlorid. Vergleichbare Ergebnisse liefert die Umsetzung der Diborene mit verschiedenen Hydroaluminierungsreagenzien (AlH₃·NEt₂Me, DIBALH, HAl[CH(SiMe₃)₂]₂) (Tabelle 10).

II Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 10. Reaktivitätsstudien an Diboren **81** und **82**.



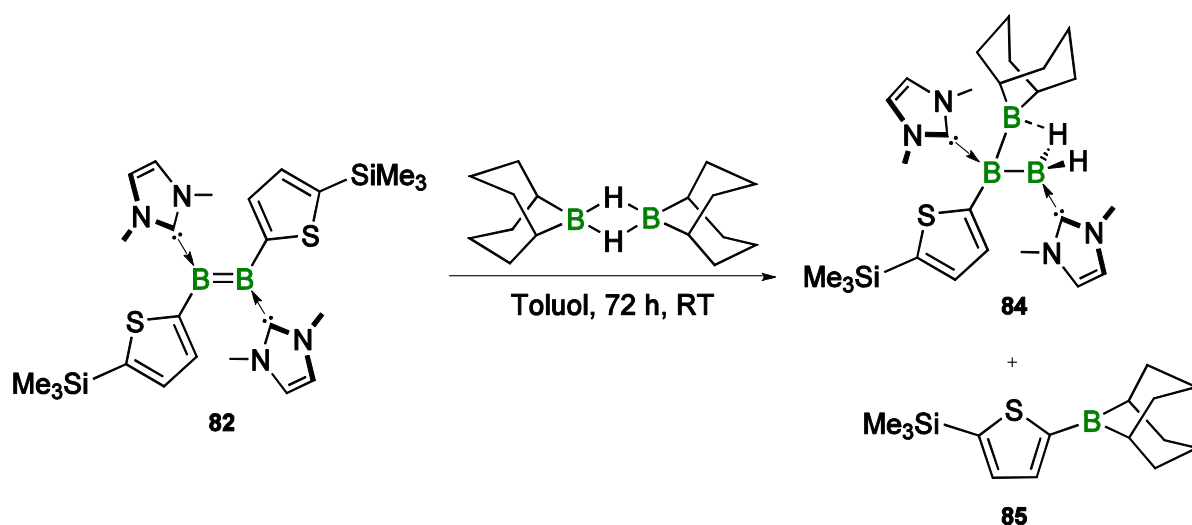
Reaktanden	Produkte
4-Picolin	Keine Reaktion
B ₂ OMe ₄ , B ₂ (<i>t</i> Bu) ₂ (OMe) ₂ , B ₂ Pin ₂ ,	Keine Reaktion
Fe{η ⁵ -C ₅ H ₄ B(NMe ₂) ₂ } ₂ + Pt(PEt ₃) ₂	Keine Reaktion
B ₂ (<i>t</i> Bu) ₂ Cl ₂ , B ₂ Mes ₂ Cl ₂	Zersetzung
H ₂ , D ₂	Keine Reaktion
<i>i</i> Pr ₃ SiH	Keine Reaktion
Diphenylacetylen	Keine Reaktion
Me ₃ SiN ₃	Zersetzung
<i>N</i> -Bromsuccinimid	Zersetzung
AlCl ₃ , Cp*AlCl ₂	Zersetzung
HCl, Et ₂ O	Hauptprodukt IMe: BHCl ₂
AlH ₃ ·NEt ₂ Me, DIBALH, HAL[CH(SiMe ₃) ₂] ₂	Zersetzung

4.3. Hydroborierungen an Diborenen

Die Hydroborierungsreaktion an C=C-Doppelbindungen wurde von HERBERT C. BROWN in den 1950er Jahren entdeckt und im Jahr 1979 erhielt er dafür den Nobelpreis in Chemie.^[116] Die Derivatisierung der organischen Substrate gelingt dabei regio- und stereoselektiv unter milden Reaktionsbedingungen.^[117] Da Diborene isoelektronisch zu C=C-Doppelbindungen sind, ist eine vergleichbare Reaktivität der Diborene gegenüber verschiedener Hydroborierungsreagenzien denkbar. Dies wäre nicht nur das erste Beispiel für eine Hydroborierung an einer B=B-Doppelbindung, sondern auch eine Möglichkeit unter milden Bedingungen eine B–B-Bindung zu knüpfen.

Die Reaktion mit traditionellen Hydroborierungsreagenzien (BH₃·SMe₂, BH₃·THF) führt mit beiden Diborenen (**81**, **82**) nur zur Zersetzung. Die Reaktivität von BH₃ scheint zu hoch zu sein, da das ¹¹B-NMR-Spektrum hauptsächlich das IMe-BH₃ Addukt ($\delta = -37.2$ ppm, q, ¹J_{B-H} = 88 Hz) zeigt.

Ein weiteres klassisches Hydroborierungsreagenz ist Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) (9-BBN). Die als Dimer vorliegende Verbindung reagiert mit dem Diboren **82** im Verhältnis 1:1 unter Gelbfärbung der Reaktionslösung. Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt vier verschiedene Signale bei $\delta = 73.9$, 5.75, -22.0 und -30.7 ppm (br). Äquimolare Reaktionsbedingungen führen zu einer unvollständigen Umsetzung. Es handelt sich dabei nicht um das erwartete klassische Hydroborierungsprodukt, sondern um die nicht-klassische Verbindung **84** (Schema 27). Diese entsteht durch Bindungsspaltung einer B–C-(Thienyl)-Bindung des Diborens und Bildung des Borans **85** ($\delta = 73.9$ ppm).



Schema 27. Reaktivität von **82** gegenüber 9-BBN und Bildung der nicht-klassischen Verbindung **84**.

Das Boran **85** kann mit Hexan extrahiert werden und der verbleibende gelbe Feststoff kristallisiert aus einer Mischung aus Benzol und Hexan (10:1). Die Molekülstruktur von **84** beweist eindeutig die Konstitution der Verbindung mit B1–B2- (1.795 Å) und B1–B3- (1.730 Å) Bindungslängen im Bereich von typischen B–B-Einfachbindungen. Bei der B2–H1–B3-Bindung (B2–B3: 1.917 Å) handelt es sich um eine nicht-klassische 3-Zentren-2-Elektronen Bindung (Abbildung 40).

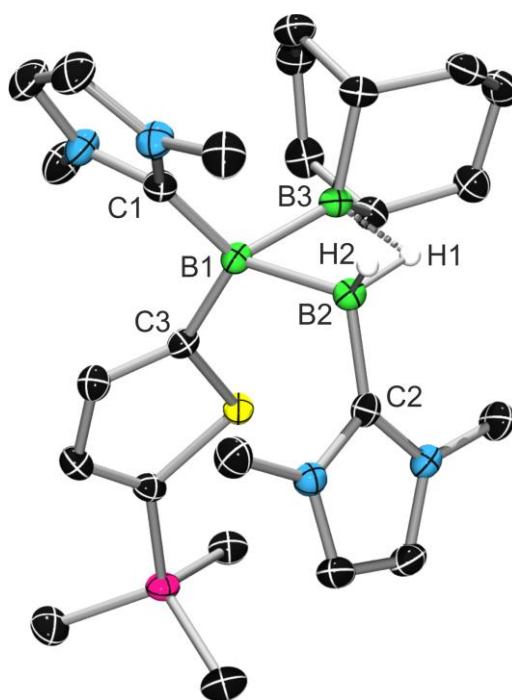


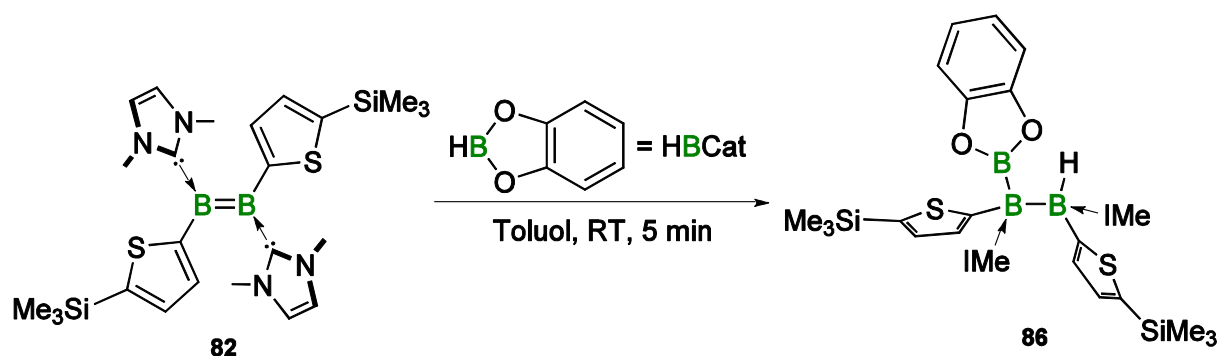
Abbildung 40. Molekülstruktur von **84**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.795(3), B2–B3 1.917(3), B3–B1 1.730(2) B1–C1 1.598(2), B1–C3 1.596(2), B2–C2 1.591(2), B2–B1–B3 65.9(1).

Nicht-klassische Borane, Carborane oder Heterocarborane werden nach den sog. Wade'schen Regeln beschrieben, die sich von MO-Methoden ableiten.^[118] Darin werden aus einer bestimmten Anzahl von Gerüstbindungselektronen mit definierter Zahl n von Gerüstbausteinen (B, C oder Heteroatom) ein bestimmtes Strukturmotiv bestimmt. Darauf basierend ergibt sich für **84** mit sechs Gerüstbindungselektronenpaaren, zwei zusätzlichen Gerüstbindungselektronen und zwei Donorsubstituenten (vier Gerüstbindungselektronen) eine Summe von neun Gerüstbindungselektronenpaaren. Demgemäß handelt es sich um eine arachno-artige Struktur ($n+3 =$ Anzahl an Gerüstbindungselektronenpaare; $n =$ Zahl der Gerüstbausteine). Vergleichbare Struktur motive für B₃-Boran-Cluster sind in der Literatur bisher nur mit theoretischen Methoden untersucht worden.^[119]

Der Reaktionsmechanismus für die Bildung von **84** ist ungeklärt, da keine Intermediate während der Reaktion *via* NMR-Spektroskopie beobachtet werden konnten. Vermutlich führt die klassische Hydroborierungsreaktion im ersten Schritt der Reaktion zu einem instabilen Produkt, welches sich durch Bildung der nicht-klassischen Verbindung **84** stabilisiert.

Die Reaktion mit 9-BBN zeigt, dass im Gegensatz zu den Aryl-substituierten Diborenen (**73**, **74**) selbst sterisch anspruchsvolle Hydroborierungsreagenzien mit dem heterocyclisch-substituierten Diboren **82** selektive Reaktionen eingehen. Die Reaktivität der neutralen Diborene wird durch die coplanare Anordnung der Heterocyclen eindeutig erhöht.

Aus diesem Grund wurde **82** auch mit dem bekannten Hydroborierungsreagenz Catecholboran (HBCat) umgesetzt (Schema 28). Bei Zugabe von äquimolaren Mengen an HBCat zu einer Toluollösung von **82** findet ein sofortiger Farbumschlag von violett nach gelb statt. Nach Aufarbeitung kann **86** in guten Ausbeuten (59%) als gelber Feststoff isoliert werden und im ^{11}B -NMR-Spektrum können Signale bei $\delta = 43.3$, -22.6 und -24.9 ppm beobachtet werden. Die Resonanz bei $\delta = -22.6$ ppm ist zu einem Dublett aufgespalten mit einer Kopplungskonstante von 78.7 Hz, welche einer terminalen $^1J_{\text{B-H}}$ Kopplung entspricht. In Korrelation dazu findet sich im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 3.60$ ppm ein Signal, welches eindeutig eine Kopplung (Quartett) zum ^{11}B -Kern ($I = 3/2$) aufweist. Der breite Peak bei $\delta = 43.3$ ppm deutet auf den dreifach-koordinierten Borkern der Catecholborylgruppe hin und die Resonanz bei $\delta = -24.9$ ppm entspricht einem Borzentrum mit vierfach-koordinierter Umgebung. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt außerdem, dass die chemische Umgebung der beiden NHC-Substituenten nicht mehr identisch ist. Dennoch finden sich für beide NHCs nur jeweils ein Signal für die Methylprotonen und die C-H-Protonen im Rückgrat. Die freie Drehbarkeit der Carbensubstituenten (Lösungs-NMR bei Raumtemperatur) ist auch bei Verbindung **86** gegeben. Durch ^1H -NMR- und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie konnten auch die unterschiedlichen magnetischen Umgebungen der Thienylsubstituenten bestätigt werden.



Schema 28. Diastereoselektive Hydroborierung von **82** bei Raumtemperatur durch Catecholboran (HBCat).

Neben der Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse konnte das Hydroborierungsprodukt **86** auch mittels Röntgenstrukturanalyse an geeigneten Einkristallen untersucht werden. Die Molekülstruktur zeigt dabei das zweifach Basen-stabilisierte Triboran **86** als Folge einer klassischen Hydroborierung der B=B-Doppelbindung durch Catecholboran (Abbildung 41). Die Bindungslängen der B1–B2-Bindung (1.838 Å) und B2–B3-Bindung (1.686 Å) liegen im Bereich für B–B-Einfachbindungen. Durch die sp³-Hybridisierung ist die Bindungslänge zwischen B1 und B2 im Vergleich mit Diboran(4)-Verbindungen (ca. 1.70 Å) signifikant verlängert.^[120]

Der Vergleich der Bindungswinkel um die drei Borzentren in **86** belegt, dass es sich im Gegensatz zu **84** um eine klassische Verbindung mit zwei verzerrt tetraedrisch koordinierten und einem trigonal planar koordiniertem Boratom handelt. Die π -Konjugation zu den Thienylsubstituenten wird dabei unterbrochen.

Alle NMR-spektroskopischen Daten von **86** weisen darauf hin, dass sich nur eines der beiden möglichen Diastereomere bildet, welches wahrscheinlich als Racemat der beiden Enantiomere vorliegt. In Lösung (Benzol, RT) ist **86** stabil und es konnten keinerlei Anzeichen für eine Abspaltung der NHC-Liganden oder Bildung des anderen Diastereomers beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen (> 60°C) verfärbt sich die Lösung langsam violett und im ¹¹B-NMR-Spektrum kann neben Zersetzungsprodukten auch das Diborene **82** eindeutig nachgewiesen werden, was auf eine partielle Reversibilität der Hydroborierung hindeutet.

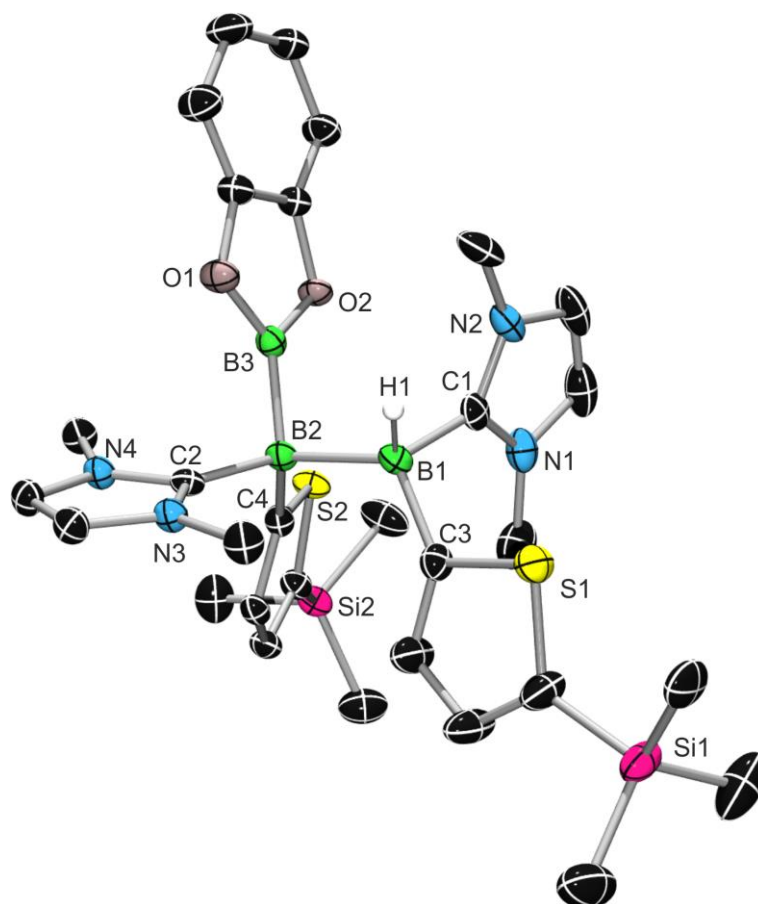


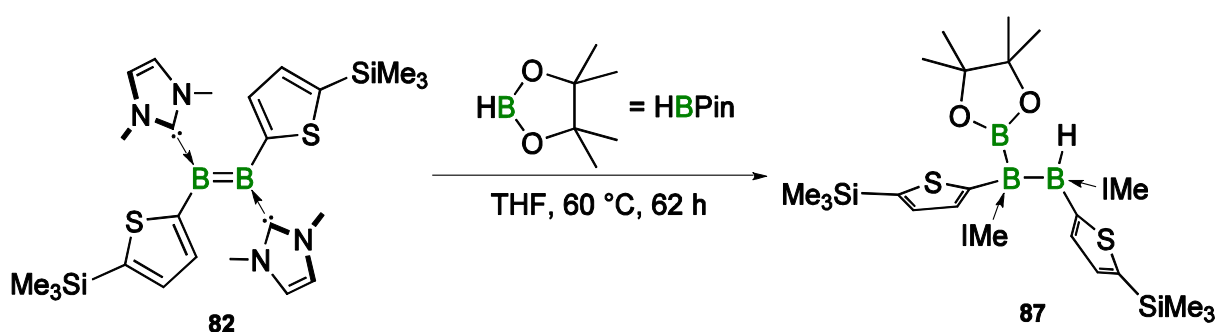
Abbildung 41. Festkörperstruktur des Hydroborierungsprodukts **86**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome (außer H1) nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.838(4), B2–B3 1.686(4), B1–C1 1.620(4), B1–C3 1.630(4), B2–C2 1.628(3), B1–C3 1.613(4); B1–B2–B3 100.7(2).

Letztendlich handelt es sich bei der Reaktion von **82** mit Catecholboran um die erste Hydroborierung einer B=B-Doppelbindung. Diese verläuft vermutlich in Analogie zur klassischen und katalytischen Hydroborierung an Olefinen konzertiert und *syn*-selektiv.^[121] Im Gegensatz zur klassischen Olefinhydroborierung mit reaktionsträgen Boranen (HBCat), die unter milden Bedingungen generell nur sehr langsam ablaufen, verläuft die Hydroborierung an **82** innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur. Zudem eröffnet die Hydroborierung von Diborenen eine neuartige und milde Synthesemethoden zur Knüpfung von B–B-Bindungen ohne Katalysator oder starke Reduktionsmittel. Auch die Synthese von B–B-Ketten, die bisher nur unselektiv und in schlechten Ausbeuten^[122] oder durch Borylen-Kopplung am Übergangsmetall^[109] erhalten werden konnten, ist denkbar.

Die Reaktion von **82** mit Pinakolboran (HBPin) liefert bei Raumtemperatur in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran) keine Reaktion. Erst bei einer Temperatur von 60 °C kann eine Reaktion im ¹¹B-NMR-Spektrum

II Diskussion der Ergebnisse

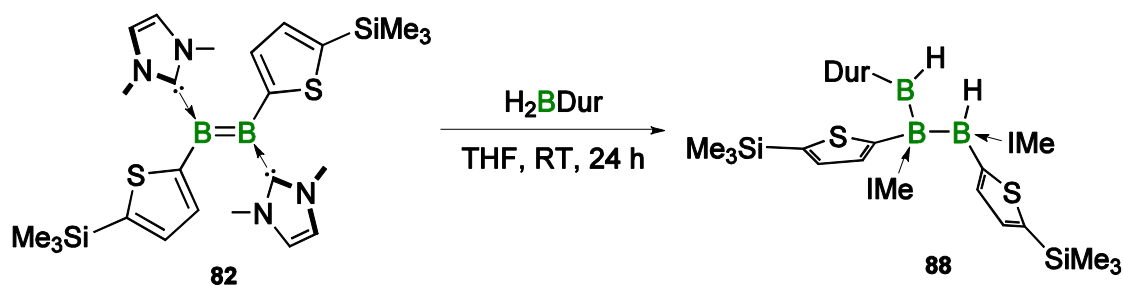
beobachtet werden (Schema 29). Erwartungsgemäß bilden sich neben den Signalen für die Edukte drei neue Borresonanzen bei $\delta = 43.4$, -21.9 und -24.1 ppm. Das Signal bei -21.9 ppm ist zu einem Dublett aufgespalten mit einer Kopplungskonstante von 86.7 Hz. Die Reaktion verläuft bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ sehr langsam und selbst nach 62 h sind die Edukte noch nicht verbraucht. Bei höheren Temperaturen ($> 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) laufen neben der erwünschten Hydroborierung auch Zersetzungsreaktionen ab. Da die Extraktion des Produkts aus der Reaktionsmischung nicht gelingt, konnte Verbindung **87** nicht weiter charakterisiert werden.



Schema 29. Hydroborierung von **82** mit Pinakolboran (HBPin) in THF.

Die Möglichkeit der Hydroborierung an einer B=B-Doppelbindung eröffnet nicht nur den Weg zu Basen-stabilisierten Triboranen, sondern auch Basen-stabilisierte Pentaborane sind mittels zweifacher Hydroborierung an H_2BR -Verbindungen denkbar. Dafür wurde Durylboran (H_2BDur) mit zwei Äquivalenten Diboren **82** in THF umgesetzt (Schema 30). Die Reaktionsmischung zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum drei Signale bei $\delta = 77.1$, -16.6 und -26.1 ppm. Das Dublett der Resonanz bei -26.1 ppm mit einer Kopplungskonstante von 72.8 Hz weist eindeutig auf eine B–H-Kopplung hin. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum finden sich zwei neue Resonanzen bei $\delta = -8.09$ und -9.61 ppm, die sowohl für das Mono- als auch das Bishydroborierungsprodukt charakteristisch sind. Dennoch handelt es sich beim Hydroborierungsprodukt **88** höchstwahrscheinlich um das Produkt der einfachen Hydroborierung einer B–H-Bindung, da auch bei höheren Temperaturen ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$) nur das Durylboran, nicht aber das Diboren vollständig verbraucht wird. Bei Zugabe eines zweiten Äquivalents Durylboran verfärbt sich die Reaktionsmischung von violett nach gelb und **88** kann als strahlend gelber Feststoff (Ausbeute: 36%) isoliert werden. Durch ^1H - ^{11}B -Korrelationspektroskopie konnte eine nicht aufgelöste Resonanz im ^1H -Spektrum ($\delta = 3.14$ ppm, br) einer B–H-Kopplung zugewiesen werden. Die B–H-Kopplung am dreifach-koordinierten Borzentrum kann aufgrund des Quadrupolmoments des Borkerns nicht detektiert werden. Der Versuch geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu gewinnen, war nicht

erfolgreich. Dennoch kann **88** mittels Multikern-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse vollständig charakterisiert werden.



Schema 30. Hydroborierung von **82** mit Durylboran (H_2BDur) in THF.

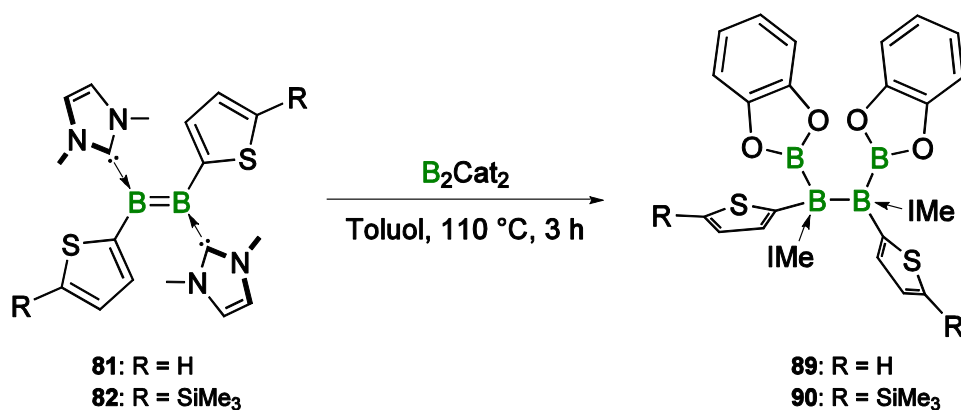
Die zweite Hydroborierung scheint durch den sterischen Anspruch des Durylsubstituenten, als auch des Diborens blockiert zu sein. Mit kleineren Resten ($R = \text{Phenyl, Methyl}$) am Hydroborierungsreagenz (H_2BR) könnte ein Basen-stabilisiertes Pentaboran realisierbar werden.

Im Allgemeinen scheint die Hydroborierung an Diborenen **82** eine generelle Reaktion zu sein. Die Herausforderung besteht darin geeignete Hydroborierungsreagenzien zu finden, die einerseits nicht zu reaktiv sind ($BH_3 \cdot SMe_2$, $BH_3 \cdot THF$) und das stabilisierende Carben des Diborens abstrahieren. Andererseits muss die Reaktivität des Borans hoch genug sein, damit die Reaktion bei Raumtemperatur ablaufen kann. Reaktionen bei erhöhten Temperaturen führen meist zu unerwünschten Nebenreaktionen und Zersetzung.

4.4. Diborierungen an Diborenen

Neben der Hydroborierung hat auch die Diborierung von ungesättigten organischen Substraten ein weites Anwendungsfeld in der organischen Chemie gefunden.^[123] Pionierarbeiten von AKIRA SUZUKI und NORIO MIYAJIMA im Jahr 1993 ebneten den Weg für die katalysierte Diborierung von Alkinen und Alkenen.^[123a]

Dem Analogieprinzip zwischen Alkenen und Diborenen folgend, sind Diborierungen an Diborenen und somit die Bildung von B₄-Ketten denkbar. Wie in Kapitel II.4.2 ausgeführt, zeigen viele Diboran(4)-Verbindungen weder bei Zugabe eines Katalysators noch bei höheren Temperaturen eine Reaktion. Bei der Umsetzung des Diborierungsreagenz Catecholdiboran (B₂Cat₂) mit den Diborenen **81** und **82** wird im Gegensatz dazu bei höheren Temperaturen (> 60 °C) eine Reaktion beobachtet (Schema 31). Neben den Signalen für die Edukte werden im ¹¹B-NMR-Spektrum eindeutig mehrere neue Resonanzen bei $\delta = 43.3, 7.3, -28.6$ und -38.4 ppm detektiert.



Schema 31. Diborierung von **80** und **82** mit Catecholdiboran (B₂Cat₂) in Toluol.

Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen (Toluol, 110 °C, 3h) und Extraktion der Reaktionsmischung mit Hexan wird ein beiger Feststoff erhalten. Dieser zeigt im ¹¹B-NMR-Spektrum als Hauptsignale nur noch die Resonanzen bei $\delta = 43.3$ und -38.4 ppm. Diese Signale entsprechen der Bildung der symmetrischen Diborierungsprodukte **89** und **90** (Schema 31). Trotz mehrerer Versuche konnten keine eindeutigen ¹H-NMR-Spektren der Produkte erhalten werden und die Bildung von nicht-klassischen Produkten kann nicht endgültig ausgeschlossen werden. Für eine erfolgreiche Diborierung Alken-analoger Borverbindungen wird vermutlichlicherweise ein Diboren mit geringerem sterischen Anspruch benötigt.

4.5. [4+2]-Cycloadditionen an Diborenen

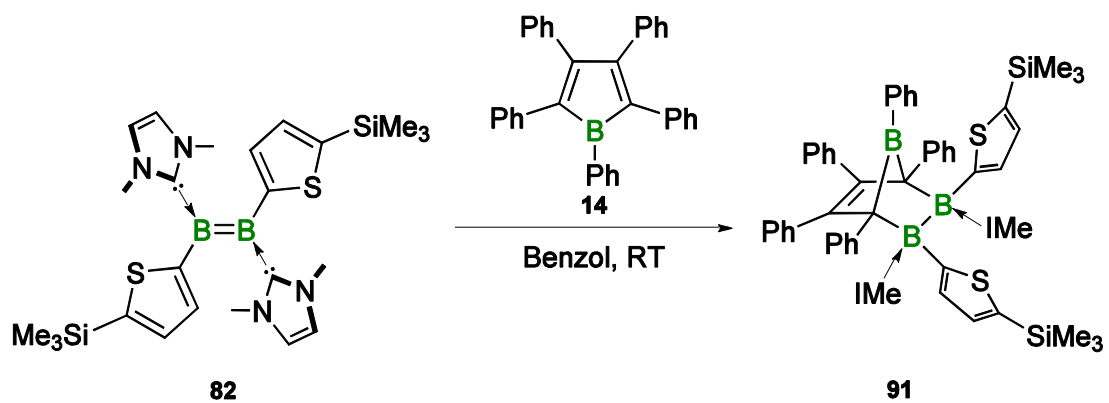
Neben der Hydro- und Diborierung an ungesättigten Verbindungen sind Cycloadditionen im speziellen die Diels-Alder-Reaktion ([4+2]-Cycloaddition) ein fundamentaler Baustein in der modernen organischen Naturstoffsynthese.^[124] Wie bereits einleitend erwähnt, reagiert dabei formal ein 1,3-Butadien mit einem Dienophil unter Ausbildung eines sechsgliedrigen Rings.

Da es sich bei den Diborenen **81** und **82** prinzipiell um elektronenreiche Dienophile handelt, sind Cycloadditionen im Sinne einer inversen Diels-Alder-Reaktion denkbar.

Reaktionen mit dem bekannten Diensystem Cyclopentadien führen in allen Fällen zur Zersetzung der Diborene. Des Weiteren sollten Umsetzungen von Borolen, die extrem elektronenarme Butadiensysteme darstellen, mit den elektronenreichen Diborenen untersucht werden.

Das Chlorborol **20** reagiert in Benzol mit Diboren **82** in Benzol unter Zersetzung. Grund dafür könnte die reaktive B-Cl-Bindung sein, die durch den stark reduzierenden Charakter des Diborens gespalten wird. Gegen diese Annahme spricht, dass die B-Cl-Bindung in **20** bei Reduktion mit Kaliumgraphit erhalten bleibt und sich das Dianion $K_2[20]$ bildet.

Die Umsetzung des Diborens **82** mit den unterschiedlich substituierten Borolen **14**, **45** und **46** in Benzol führt in allen Fällen zu einer intensiven Blaufärbung (Schema 32). Durch ESR-Spektroskopie konnte die Bildung eines radikalischen Produkts ausgeschlossen werden und im ^{11}B -NMR-Spektrum werden mehrere neue Signale detektiert. Die Reaktion mit Pentaphenylborol (**14**) liefert zwei neue Borresonanzen bei $\delta = 21.8$ und -3.4 ppm. Analog der Diels-Alder-Reaktion von **14** mit Diphenylacetylen könnte das Signal bei $\delta = 21.8$ ppm dem Boratom in verbrückender Position zugeordnet werden.^[44a] Die signifikante Verschiebung der Resonanz zu niedrigeren Frequenzen ist dabei das Resultat der Wechselwirkung des Boratoms mit der verbleibenden C=C-Doppelbindung. Das Borsignal bei $\delta = -3.4$ ppm charakterisiert vierfach-koordinierte Boratome, sodass die Bildung des Diels-Alder-Produkts **91** denkbar ist. Ungewöhnlich bleibt die spontane intensive Blaufärbung der Reaktionslösung. Auch in koordinierenden Lösungsmitteln (THF) tritt dieselbe Verfärbung auf und die Resonanzen im ^{11}B -NMR-Spektrum sind vergleichbar. Weitere Untersuchungen der Reaktivität zwischen antiaromatischen Borolen und Diborenen zur eindeutigen Klärung des Reaktionsverlaufs stehen noch aus.



Schema 32. Mögliche [4+2]-Cycloaddition zwischen Pentaphenylborol **14** und Diboren **82**.

III. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmals die Eigenschaften von 1-heteroaromatisch-substituierten, freien Borolen des Typs $R'BC_4Ph_4$ untersucht werden. Der Rest R' wurde unter Verwendung von bekannten Synthesemethoden (Zinn-Bor-Austausch, Salzeliminierung) variiert und die Borolderivate **45** ($R' = \text{Thien-2-yl}$), **46** ($R' = 5\text{-Methylfuran-2-yl}$), **47** ($R' = 5\text{-Trimethylsilylthien-2-yl}$) und **49** ($R' = N\text{-Methylpyrrol-3-yl}$) erfolgreich synthetisiert und vollständig charakterisiert (Multikern-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Röntgenstrukturanalyse am Einkristall) (Abbildung 42).

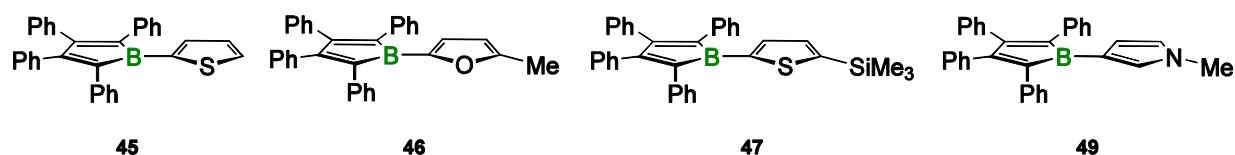


Abbildung 42. 1-heteroaromatisch-substituierte 2,3,4,5-Tetraphenylborole **45**, **46**, **47** und **49**.

Die Molekülstrukturen der vier neuartigen Borole (**45**, **46**, **47** und **49**) unterscheiden sich von allen bisher untersuchten $R'BC_4Ph_4$ -Borolsystemen insofern, dass der Borgebundene, heterocyclische Substituent aufgrund der elektronischen Wechselwirkung (π -Konjugation) mit dem freien p_z -Orbital am Boratom eine annähernd coplanare Anordnung in Bezug auf den fünfgliedrigen Borolring einnimmt. Quantenchemische Rechnungen (NICS-Rechnungen) bestätigen, dass die π -Konjugation zwischen dem elektronenarmen Borol und dem elektronenreichen Heterocyclus zu einem gegenseitigen Austausch zwischen Antiaromatizität und Aromatizität führt (Abbildung 43).

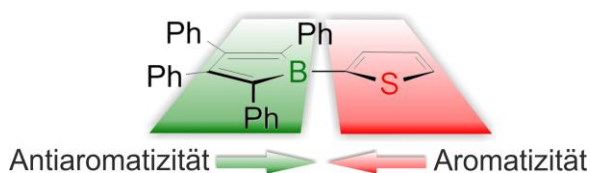


Abbildung 43. Schematische Darstellung der coplanaren Anordnung zwischen Borol- und Thiophenring in **45** und der daraus resultierende Transfer von Antiaromatizität und Aromatizität.

Das *N*-Methylpyrrol-2-yl-substituierte Borolderivat **50** ist in Lösung nicht stabil und lagert sich mittels Wanderung der gesamten Borolyleinheit von der 2- in die 3-Position zu **49** um. Dennoch konnte **50** intermediär erzeugt werden und durch Abfangreaktion

mit 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) - resultierend in Lewis-Säure-Base-Addukt **51** - zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Des Weiteren ist es gelungen, die ersten Bis(borole) mit den heteroaromatischen Brückeneinheiten 2,5-Thienyl (**54**) und 5,5'-Bithiophen (**55**) mittels Zinn-Bor-Austausch-Reaktion darzustellen (Abbildung 44). Die Molekülstruktur von **54** bestätigt dabei nicht nur die erfolgreiche Synthese, sondern auch die coplanare Ausrichtung der drei Ringsysteme zueinander. Anhand von cyclovoltammetrischen Messungen konnte gezeigt werden, dass in diesem π -konjugierten Akzeptor-Donor-Akzeptor-System (**54**) eine ausgeprägte Kommunikation zwischen den beiden Borzentren vorliegt. Dadurch ergeben sich vier irreversible Reduktionsereignisse, die ausgehend von **54**, dem Monoanion $[\mathbf{54}]^-$, dem Dianion $[\mathbf{54}]^{2-}$, dem Trianion $[\mathbf{54}]^{3-}$ und dem Tetraanion $[\mathbf{54}]^{4-}$ zugewiesen werden können.

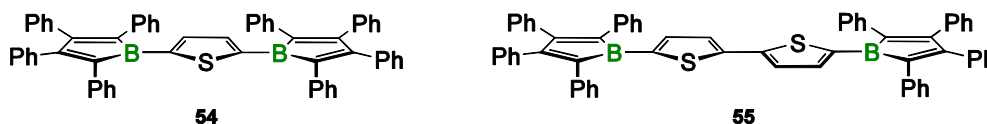


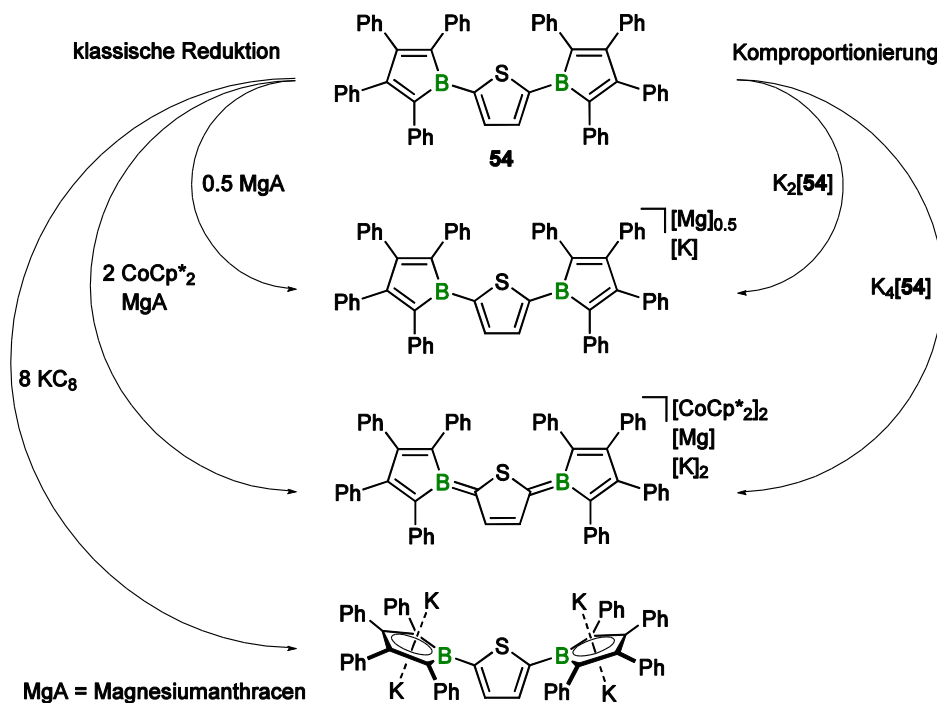
Abbildung 44. Bis(borole) **54** und **55**, welche π -konjugierte Akzeptor-Donor-Akzeptor-Systeme darstellen.

Zudem zeigen UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen an Bisborol **55** im Vergleich mit unterschiedlichen 5,5'-Bis(boryl)-substituierten Bithiophenen, dass die Lewis-Acidität der 2,3,4,5-Tetraphenylborolyl-Funktion die der $B(C_6F_5)_2$ -Gruppe übertrifft.

Das Verhalten von **54** gegenüber Reduktion wurde außerdem nicht nur elektrochemisch, sondern auch mithilfe unterschiedlicher Reduktionsmittel analysiert. Die Reduktion mit einem halben Äquivalent des Zwei-Elektronen-Reduktionsmittels Magnesiumanthracen führte dabei zu dem vollständig delokalisierten Monoanion $Mg_{0.5}[\mathbf{54}]$, welches ESR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Die Reduktion mit einem Äquivalent Magnesiumanthracen bzw. zwei Äquivalenten des Ein-Elektronen-Reduktionsmittels $CoCp^*_2$ lieferte das Dianion $[\mathbf{54}]^{2-}$, das für den Fall von $[CoCp^*_2]_2[\mathbf{54}]$ im Festkörper studiert werden konnte. Die Molekülstruktur belegt, dass es sich bei Dianion $[\mathbf{54}]^{2-}$ nicht um ein diradikalisches, sondern ein diamagnetisches, chinoides System handelt, welches auch als Bipolaron beschrieben werden kann.

Die Darstellung des Dianions $[\mathbf{54}]^{2-}$ konnte auch mittels Komproportionierungsreaktion zwischen dem Tetraanion $K_4[\mathbf{54}]$ und dem neutralen Bis(borol) **54** erfolgreich und in sehr guten Ausbeuten durchgeführt werden. $K_2[\mathbf{54}]$ wurde durch Multikern-NMR-, UV-Vis-Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgendiffraktometrie vollständig

charakterisiert und bestätigt, dass auf der Thiophenbrücke lokalisierte, chinoide Strukturmotiv. Des Weiteren erlaubt die Komproportionierungsreaktion auch die unabhängige Synthese des Monoanions $[54]^-$ und bestätigt die Ergebnisse von $Mg_{0.5}[54]$ (Schema 33).

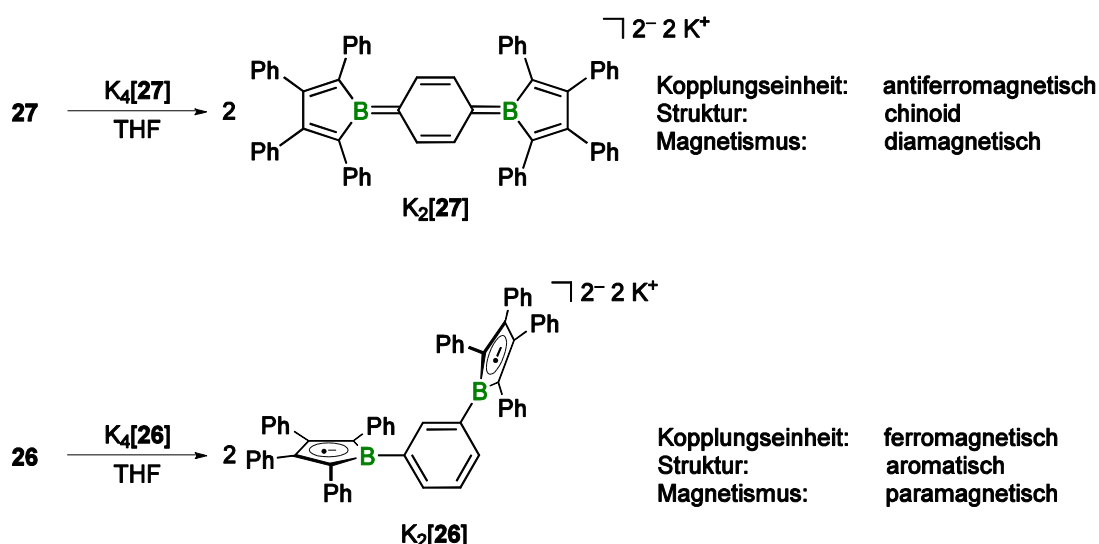


Schema 33. Reduktion von Bis(borol) **54** mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln und durch Komproportionierung.

Zudem konnte die Reduktion der heterocyclisch-substituierten Borole **45**, **46**, **47** und **49** zu den entsprechenden aromatischen Dianionen mit Kaliumgraphit realisiert werden. Die strukturelle Charakterisierung gelang für Dianion $K_2[46]$ und die Molekülstruktur bestätigt die Aufhebung der π -Konjugation zwischen Heteroaromat und Borolring als Folge der beiden zusätzlichen Ladungen im π -System des Borolrings. Zudem zeigt die Festkörperstruktur ein bisher unbekanntes Strukturmotiv, wobei eines der Kaliumatome verzerrt η^5 -artig von zwei Boroleinheiten koordiniert wird.

Die Synthese der Radikalanionen der heteroaromatisch-substituierten Borole **45** und **49** konnte mittels Komproportionierungsreaktion durchgeführt werden. Im Gegensatz zu den bekannten Monoborolradikalen mit Arylsubstituenten (Ph, Mes), zeigt das ESR-Spektrum des *in situ* untersuchten Radikals $K[45]$ nicht nur die Delokalisierung der Ladung im Borolring, sondern auch innerhalb des π -Systems des Thierylsubstituenten.

Durch die Erweiterung des Konzepts der Komproportionierung auf bereits bekannte Bis- und Tris(borolyl)-substituierte Benzolderivate konnte der unterschiedliche Einfluss von ferromagnetischen (**26**, **28**) bzw. antiferromagnetischen (**27**) Kopplungseinheiten untersucht werden. Die Reaktion zwischen **27** und dem dazugehörigen Tetraanion $K_4[27]$ führt, in Analogie zu **54**, zum diamagnetischen Bipolaron $K_2[27]$ mit vollständig chinoidem Strukturmotiv, welches durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall bestätigt werden konnte. Im Gegensatz dazu liefert die ferromagnetische 1,3-Verknüpfung der Borolyleinheiten in **26** und **28** nach Komproportionierung mit den korrespondierenden Tetraanion $K_4[26]$ bzw. Hexaanion $K_6[28]$ borolyl-zentrierte, radikalische Verbindungen. ESR-Messungen für $K_2[26]$ bei 4 Kelvin zeigen ein Halbfeldsignal ($\Delta m_s = 2$) und bestätigen damit die diradikalische Natur des Dianions (Schema 34).



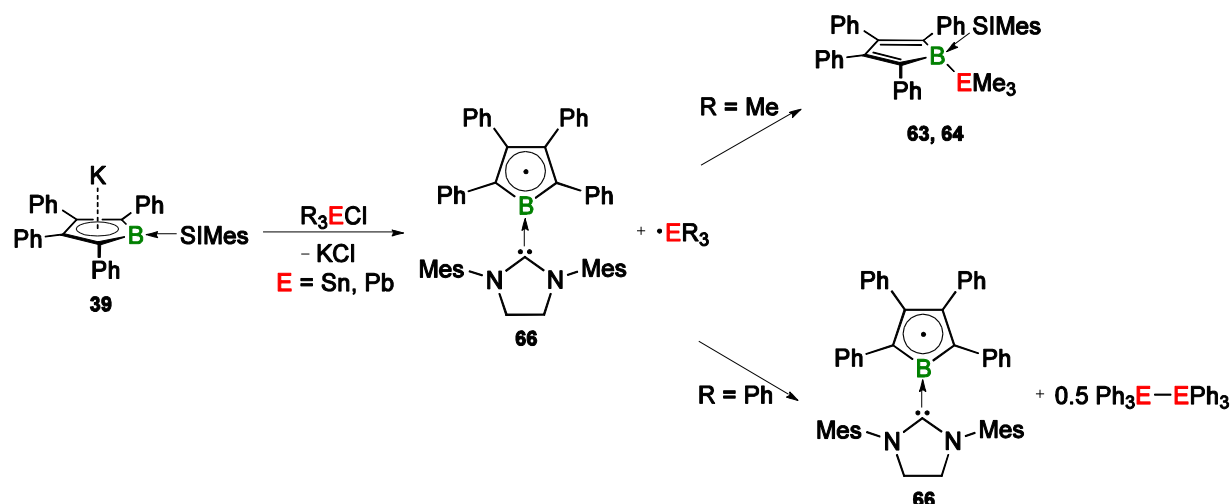
Schema 34. Einfluss der unterschiedlichen Kopplungseinheiten in Phenylen-verbrückten Bis(borolen) nach Komproportionierung.

Ein weiterer Teil der Arbeit beschäftigte sich mit Reaktivitätsstudien zum bereits bekannten π -Boryl-Anion **39**. Die Optimierung der Synthese des Anions mittels veränderter Reduktionsbedingungen oder Variation des N-heterocyclischen Carbens als Donorsubstituent war nicht zielführend. Dennoch konnten einige neue NHC-stabilisierte (NHC = *ItBu*, IMes, IDipp) und ein Caac-stabilisiertes (Caac = cyclisches Alkyl-Amino-Carben) Chlorborol-Addukt isoliert und vollständig charakterisiert werden.

Die Reaktivitätsuntersuchungen an **39** mit verschiedenen Gruppe 14 Elektrophilen (Me_3ECl ; E = Si, Ge, Sn, Pb) führte zur Isolierung der Trimethylstannyl- und Trimethylplumpyl-stabilisierten Addukte **63** und **64**. Beide Addukte konnten in Lösung als auch im Festkörper vollständig charakterisiert werden. Die Molekülstruktur von **64** stellt außerdem die erste dokumentierte B–Pb-Bindung (2.396 Å) dar.

In weiterführenden Studien zur Reaktivität von **39** mit sterisch anspruchsvolleren Gruppe 14 Elektrophilen (Ph_3ECl ; $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) wurde nicht die Bildung der erwarteten Addukte beobachtet. Vielmehr verläuft die Reaktion über eine Oxidation des Anions **39** zum neutralen Radikal **66** unter Salzeliminierung und Rekombination der gebildeten Stannyl- bzw. Plumbylradikale zu den korrespondierenden Hexaphenyldistannan- bzw. -diploban Verbindungen. Das neutrale Radikal **66** konnte ESR-spektroskopisch und durch Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Die strukturellen Parameter von **66** sind vergleichbar mit dem bekannten anionischen Borolradikal $[\text{CoCp}^*_2]_2$ [**29**]. Zudem stellt **66** das zweite, bisher bekannte sowohl in Lösung, als auch im Festkörper charakterisierte neutrale Borradikal dar.

Die Synthese von **66** deutet daraufhin, dass der Reaktionsmechanismus des π -Boryl-Anions für sterisch anspruchsvolle Elektrophile nicht über einen konzertierten, $\text{S}_{\text{N}}2$ -artigen, sondern einen mehrstufigen, radikalischen Mechanismus abläuft (Schema 35).



Schema 35. Reaktivität von π -Boryl-Anion **39** mit Gruppe 14 Elektrophilen über das neutrale Radikal **66**.

Der Einfluss von heteroaromatischen Substituenten wurde außerdem im Hinblick auf die Synthese neuartiger Basen-stabilsierter Diborene untersucht. Durch reduktive Kupplung geeigneter NHC-stabilsierter Dihalogenborane **77** und **78** (NHC = IMe) konnten die beiden Thienyl-substituierten Diborene **81** und **82** in sehr guten Ausbeuten (**81**: 82%; **82**: 89%) dargestellt werden. UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen und quantenchemische Rechnungen belegen, dass das HOMO der Diborene durch die π -Bindung der B=B-Bindung repräsentiert wird.

Im Gegensatz zu den bekannten Aryl-substituierten Diborenen (**73**, **74**) zeigt die Festkörperstruktur von **82** eine coplanare Ausrichtung der Heterocyclen relativ zur B=B-Bindungsebene. Dadurch wird die sterische Abschirmung der reaktiven B=B-

III Zusammenfassung

Doppelbindung vermindert und weitere Reaktivitätsuntersuchungen in Analogie zur Reaktivität von C=C-Doppelbindungen können durchgeführt werden (Abbildung 45).

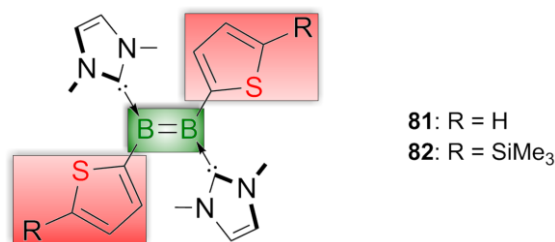
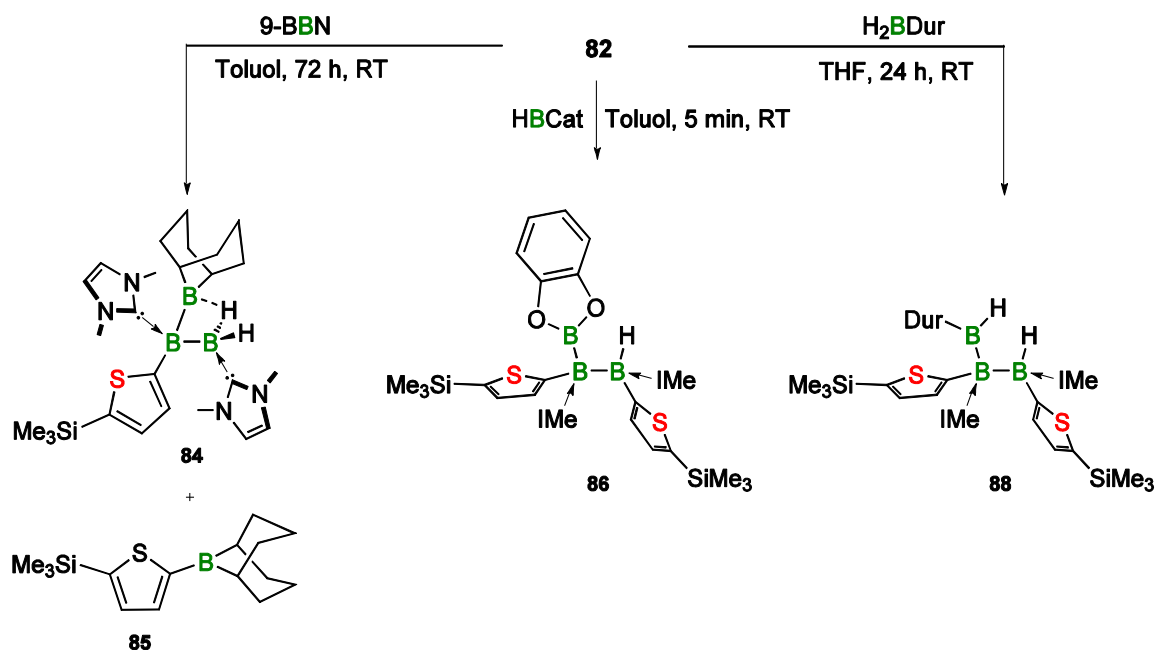


Abbildung 45. Basen-stabilisierte Diborene **81** und **82** mit coplanarer Anordnung zwischen der B=B-Bindung und den Thienylsubstituenten.

Anhand von Diboren **82** wurde die Reaktivität gegenüber unterschiedlicher Hydroborierungsreagenzien untersucht. Die Reaktion mit Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) (9-BBN) führt zum Bruch einer B–C-Bindung und Bildung des nicht-klassischen Produkts **84**. Weitere Hydroborierungen konnten mit den Hydroborierungsreagenzien Catecholboran (HBCat) und Durylboran (H₂BDur) durchgeführt werden (Schema 36).



Schema 36. Umsetzungen des Diborens **82** mit den Hydroborierungsreagenzien 9-BBN, HBCat und H₂BDur.

Im Falle von HBCat bildet sich das klassische Hydroborierungsprodukt **86** indem die B=B-Doppelbindung zugunsten einer B–B-Bindung gespalten wird. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur und bietet damit eine der wenigen Möglichkeiten selektiv und unter milden Bedingungen B–B-Bindungen zu knüpfen und somit Bor-Ketten aufzubauen. Die Molekülstruktur des Triborans **86** zeigt, dass es sich wie bei den

Kohlenstoffanaloge um eine syn-Addition an die B=B-Doppelbindung handelt und der Reaktionsmechanismus damit diastereoselektiv ist. Aus sterischen Gründen reagiert H_2BDur nur mit einem Äquivalent Diboren zum klassischen Hydroborierungsprodukt **88**. Die zweite B-H-Bindung steht auch bei höheren Temperaturen und einem Überschuss an Diboren nicht für die Hydroborierung zur Verfügung.

IV. Summary

In this thesis, the properties of 1-heteroaromatic-substituted, non-annulated boroles with a $R'BC_4Ph_4$ framework have been studied for the first time. The variation of the R' substituent was achieved with established synthetic procedures (tin-boron exchange, salt elimination) and the borole derivatives **45** ($R' = \text{thien-2-yl}$), **46** ($R' = \text{5-methylfuran-2-yl}$), **47** ($R' = \text{5-trimethylsilylthien-2-yl}$) and **49** ($R' = \text{N-methylpyrrol-3-yl}$) were successfully synthesized and characterized (multinuclear NMR spectroscopy, elemental analysis, single-crystal X-ray diffraction) (Figure 1).

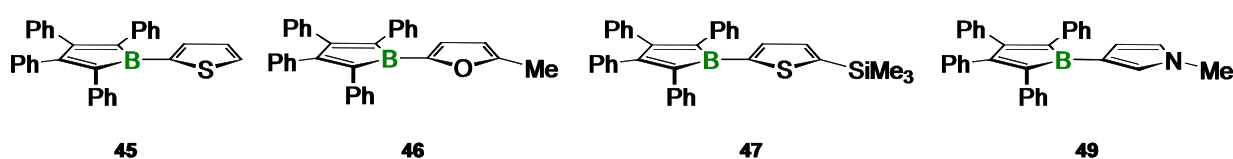


Figure 1. 1-heteroaromatic-substituted 2,3,4,5-tetraphenylboroles **45**, **46**, **47** and **49**.

The molecular structures of the four novel boroles (**45**, **46**, **47** and **49**) differ from known investigated $R'BC_4Ph_4$ -boroles, in that the electronic interaction (π -conjugation) between the boron-bound, heterocyclic substituent and the empty p_z -orbital of the boron atom result in a coplanar arrangement between the two five-membered ring planes. Theoretical investigations verify that the π -conjugation between the electron-poor borole and the electron-rich heterocycle mediates a mutual exchange between antiaromaticity and aromaticity.

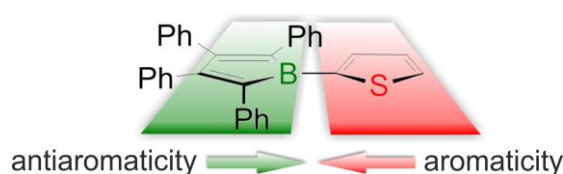


Figure 2. Schematic depiction of the coplanar arrangement between the borole- and thiophene ring in **45** and the resulting exchange of antiaromaticity and aromaticity.

Due to its instability in solution, a migration of the borolyl moiety from 2 to the 3 position occurs in borole derivative **50** with a *N*-methylpyrrol-2-yl substituent, leading to borole **49**. However, the generation of **50** as an intermediate and subsequent trapping with 4-(dimethylamino)-pyridine (DMAP) as its Lewis acid-base adduct **51** was successful.

In addition, the isolation of the first bis(borole)s with the heteroaromatic spacer units 2,5-thienyl (**54**) and 5,5'-bithiophene (**55**) *via* tin-boron exchange reaction was accomplished (Figure 3). The solid-state structure of **54** confirms not only the successful synthesis, but also the coplanar arrangement of the three five-membered rings with respect to each other. The measurement of a cyclic voltammogram for this compound revealed the existence of distinct communication between the two boron atoms in this acceptor-donor-acceptor system (**54**). Thus, the four irreversible reduction events of **54** were assigned to the formation of the monoanion [**54**]⁻, the dianion [**54**]²⁻, the trianion [**54**]³⁻ and the tetraanion [**54**]⁴⁻.

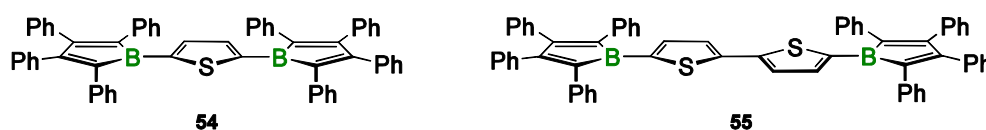
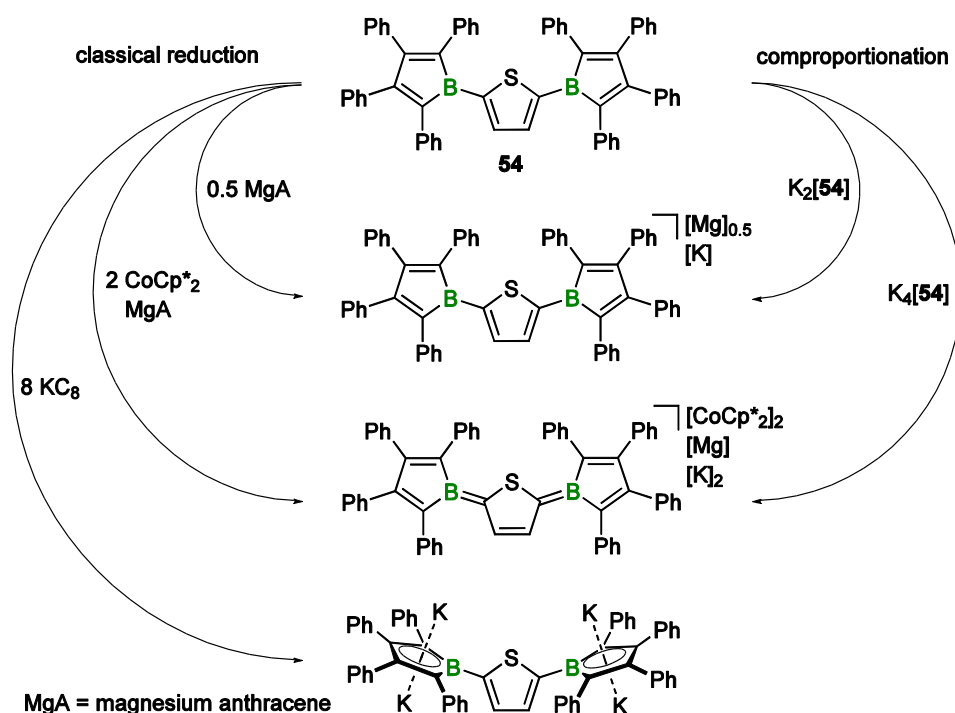


Figure 3. Bis(borole)s **54** and **55**, which represent π -conjugated acceptor-donor-acceptor systems.

Furthermore, the comparison of UV-vis spectroscopic investigations of bis(borole) **55** with different 5,5'-bis(boryl)-substituted bithiophenes indicate that the Lewis acidity of the 2,3,4,5-tetraphenylborolyl function exceed the one of the B(C₆F₅)₂ group.

Moreover, the reduction behavior of **54** was analyzed chemically with a selection of diverse reducing agents. The reduction with half an equivalent of the two-electron reducing agent magnesium anthracene results in the fully delocalized monoanion Mg_{0.5}[**54**], which was characterized by EPR spectroscopy. The dianion [**54**]²⁻ is accessible *via* reduction with one equivalent of magnesium anthracene or two equivalents of the one-electron reducing agent CoCp*₂. In the case of [CoCp*₂]₂[**54**], the molecular structure revealed that the dianion is not a diradical, but rather has a diamagnetic, quinoidal structural motif across the thiophene spacer, which is characteristic of so-called bipolarons.

By means of a comproportionation reaction between the neutral bis(borole) **54** and the tetraanion K₄[**54**], the dianion K₂[**54**] is accessible in excellent yields. K₂[**54**] was analyzed by multinuclear NMR spectroscopy, UV-vis spectroscopy, elemental analysis and X-ray diffraction, confirming the quinoidal structural motif of the thiophene bridge. Additionally, the comproportionation approach allows an independent synthesis of the radical monoanion [**54**]⁻, corroborating the results for Mg_{0.5}[**54**] (Scheme 1).



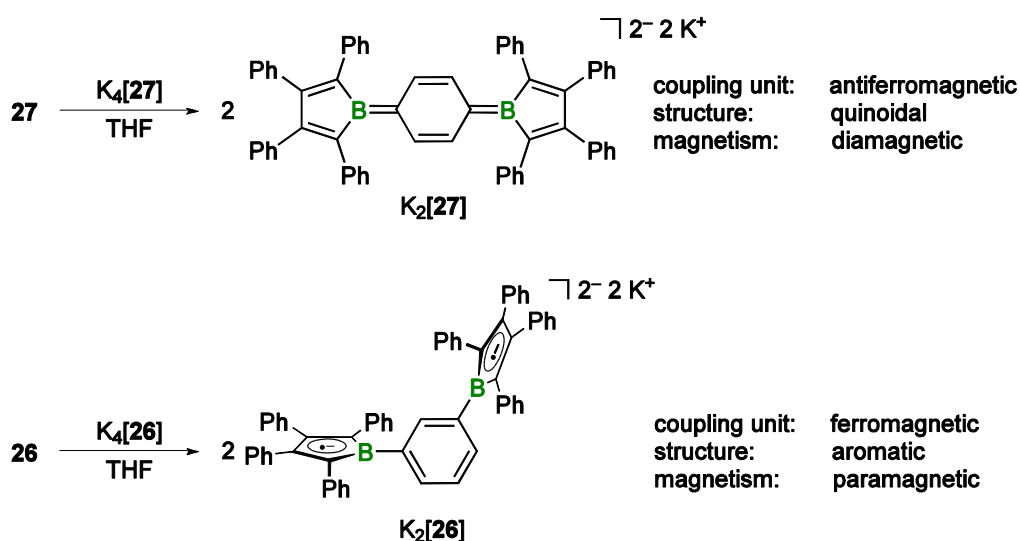
Scheme 1. Reduction of bis(borole) **54** with different reducing agents and *via* comproportionation.

The reduction of the heterocyclic-substituted boroles **45**, **46**, **47** and **49**, resulting in aromatic dianions was realized with the strong reducing agent potassium graphite. The structural characterization of the dianion K₂[**46**] by single-crystal X-ray diffraction reveals the disruption of the π -conjugation between the heterocycle and the borolyl moiety as a result of the two additional charges in the π -system of the borole ring. Furthermore, the molecular structure unveiled an unknown structural motif in which one potassium atom is coordinated in a η^5 -fashion with two borolyl units.

Moreover, the comproportionation approach allows the synthesis of the radical anions of the heteroaromatic-substituted boroles **45** und **49**. In contrast to the known monoradical-borole anions with aryl substituents (Ph, Mes), the EPR spectrum of the in-situ generated radical K[**45**] shows a delocalization of the charge across the π -system of the borole ring and the thiophene substituent.

The expansion of the comproportionation concept allowed the investigation of the influence of different coupling units (ferromagnetic, antiferromagnetic) in known bis- and tris(borolyl)-substituted benzene derivatives (**26**, **27** and **28**). The reaction of **27** with the corresponding tetraanion K₄[**27**] led to the diamagnetic bipolaron K₂[**27**] with a fully quinoidal structural motif confirmed by single-crystal X-ray analysis analogous to K₂[**54**]. The ferromagnetically-coupled 1,3-bis(borole) **26** and 1,3,5-tris(borole) **28** afforded borolyl-centered radical compounds after comproportionation with the tetraanion K₄[**26**] and the hexaanion K₆[**28**], respectively. EPR experiments at 4 Kelvin

for $K_2[26]$ show a signal in the $\Delta m_s = 2$ region and unambiguously confirm the synthesis of a triplet diradical (Scheme 2).



Scheme 2. Influence of different coupling units in phenylene-spaced bis(borole)s after comproportionation.

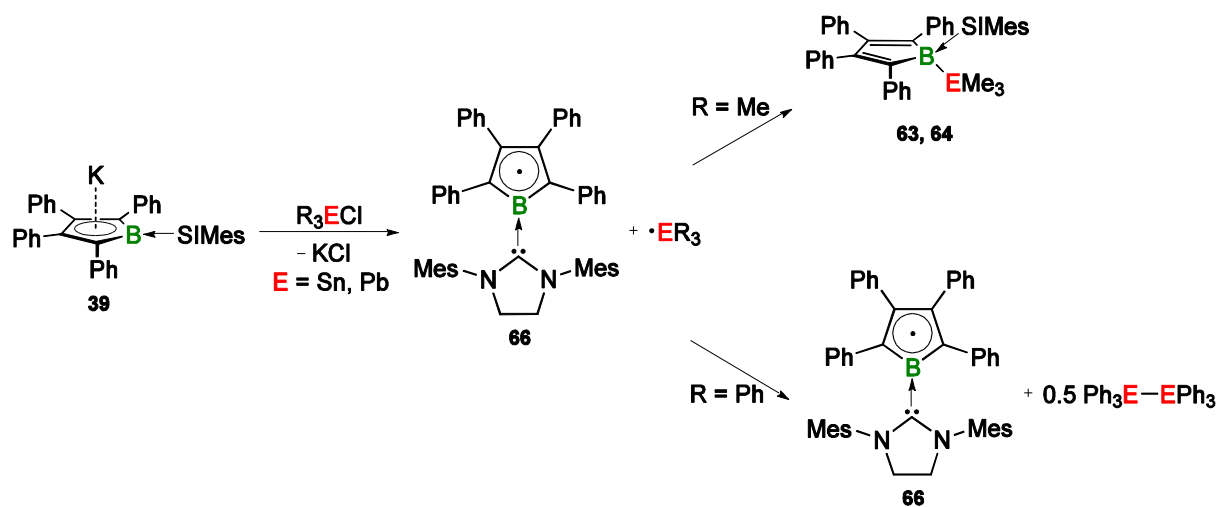
Another part of the thesis dealt with the reactivity of the known π -borole anion **39**. The attempt to optimize the synthesis of **39** by changing the reducing agent or variation of the N-heterocyclic carbene was not successful. However, several novel NHC-stabilized (NHC = *ItBu*, IMes, IDipp) and one Caac-stabilized (Caac = cyclic (amino)(alkyl)carbene) chloroborole adduct have been isolated and fully characterized.

The trimethylstannyl- and the trimethylplumbyl-substituted adducts **63** and **64** were obtained from reactivity studies of **39** with various group 14 electrophiles. Both adducts were characterized in solution as well as in solid state. The Pb–B bond (2.396 Å) in the solid-state structure of **64** represents the first reported example of a lead-boron bond.

In subsequent investigations of the reactivity of **39** with sterically more bulky group 14 electrophiles (Ph_3ECl ; E = Sn, Pb) the formation of the expected adducts was not observed. In fact, the reactions proceed by oxidation of the anion **39** to the neutral radical **66** and simultaneous salt elimination. The resulting stannyl and plumbyl radicals recombine to the corresponding hexaphenyldistannane and -diplumbane compounds. The neutral radical was analyzed by means of EPR spectroscopy and X-ray diffraction. The structural parameters of **66** resemble those of the known anionic borole radical $[\text{CoCp}^*_2]_2[29]$. Moreover, **66** is only the second fully characterized neutral boron radical in solution as well as in the solid state.

IV Summary

The isolation of **66** suggests that the reaction mechanism of the π -boryl anion **39** for sterically demanding electrophiles more likely occurs *via* a multiple-stage, radical mechanism, rather than a concerted, S_N2 -like mechanism.



Scheme 3. Reactivity pattern of the π -boryl anion **39** with group 14 electrophiles *via* the neutral radical **66**.

The effect of heteroaromatic substituents was also explored with respect to the synthesis of novel base-stabilized diborenes. After reductive coupling of appropriate NHC-stabilized dihalogen-boranes **77** and **78** (NHC = IMe) the thienyl-substituted diborenes **81** and **82** were isolated in excellent yields (**81**: 82%; **82**: 89%). UV-vis spectroscopy and DFT calculations independently substantiate that the HOMO of the diborenes is represented by the π -bond of the B=B double bond (Figure 4).

In contrast with the common aryl-substituted diborenes (**73**, **74**), the solid-state structure of **82** exhibits a coplanar alignment of the heterocyclic substituents with respect to the B=B bond plane. Thus, the steric shielding of the reactive B=B double bond is significantly reduced and enables further reactivity studies in analogy to the well-known reactivity of C=C double bonds.

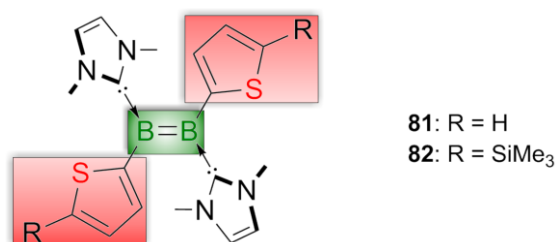
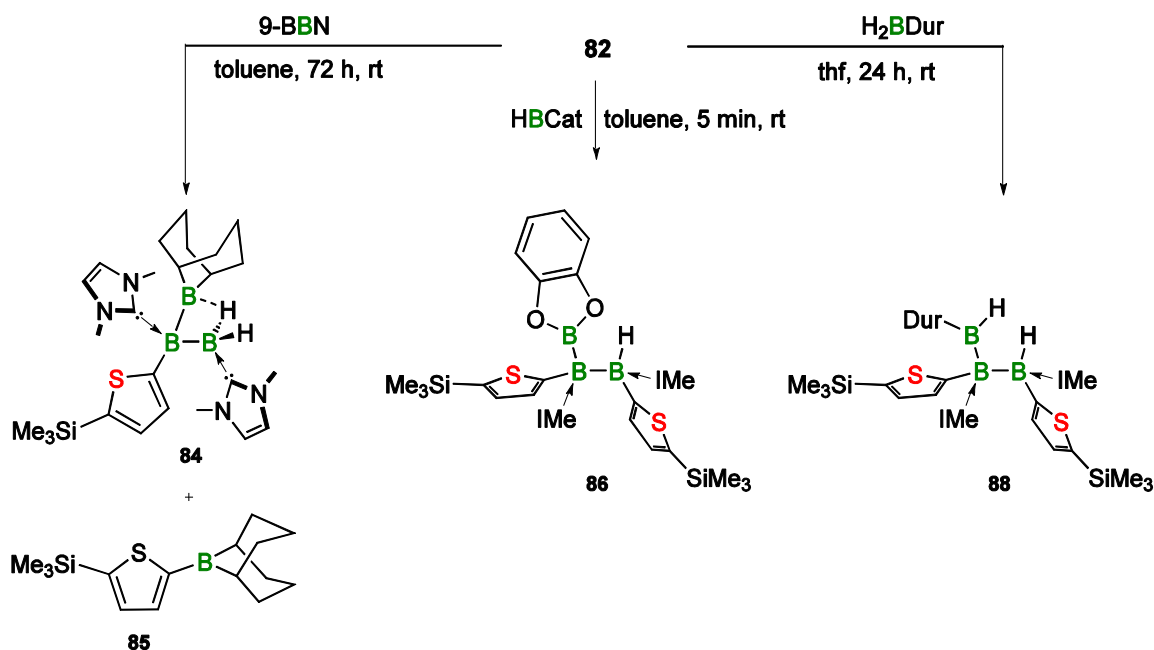


Figure 4. Base-stabilized diborenes **81** and **82** showing coplanarity of the B=B bond and the thienyl-substituents.

IV Summary

The reactivity of diborene **82** towards various hydroboration reagents was also investigated. The reaction with bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonane) (9-BBN) afforded the cleavage of one B–C bond and the formation of the non-classical product **84**. Conventional hydroboration reactions were conducted with the hydroboration reagents catecholborane (HBCat) and durylborane (H₂BDur) (Scheme 4).



Scheme 4. Conversion of diborene **82** with the hydroboration reagents 9-BBN, HBCat and H₂BDur.

The classical hydroboration product **86** is formed by reaction of **82** with HBCat. Thereby the B=B double bond is cleaved in favor of a new B–B single bond. The reaction proceeds at room temperature and provides one of the few possibilities to construct classical B–B single bonds or chains selectively and under mild conditions. The molecular structure of triborane **86** shows that the hydroboration of the B=B double bonds occurs similarly to conventional hydroborations as a syn-addition and in a diastereoselective manner.

Due to steric reasons the reaction of H₂BDur with one equivalent of **82** leads to the hydroboration product **88**. The hydroboration of a second B=B bond using the remaining B–H bond was hampered even at higher temperatures and with a large excess of diborene.

V. Experimenteller Teil

1. Allgemeines

1.1. Arbeitsmethoden

Alle Experimente wurden mit den üblichen Standard Schlenk- und Kanülentechniken unter einer trockenen Argonatmosphäre (Argon 5.0) oder in einer Glove-Box der Firma MBraun durchgeführt. Reaktionen im NMR-Maßstab wurden in J. YOUNG-NMR-Rohren durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden von geeigneten Trocknungsmitteln unter Argonatmosphäre destilliert: Pentan, Hexan, Tetrahydrofuran und Diethylether (Na/K-Legierung), Benzol (Kalium), Toluol (Natrium), CH₂Cl₂ (Phosphorpentoxid), Chloroform (Calciumhydrid). Deuterierte Lösungsmittel (D₆-Benzol, D₈-Tetrahydrofuran, D₂-Dichlormethan und D₃-Chloroform) wurden durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und anschließend über Molekularsieb (4 Å) gelagert.

1.2. Analysemethoden

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgte auf einem Bruker Avance 400 Spektrometer (¹H: 400.1 MHz, ¹³C: 128.4 MHz, ¹¹B: 100.6 MHz) oder einem Bruker Avance 500 Spektrometer (¹H: 500.1 MHz, ¹³C: 125.8 MHz, ¹¹B: 160.5 MHz, ²⁹Si: 99.4 MHz) Die Angaben der chemischen Verschiebung δ in ppm bezieht sich auf SiMe₄ (¹H, ¹³C, ²⁹Si), [BF₃·OEt₂] (¹¹B), SnMe₄ (¹¹⁹Sn) und PbMe₄ (²⁰⁷Pb). Die Elementaranalysen (C, H, N) aller Proben wurden an einem *Vario MICRO Cube* Gerät der Firma *Elementar* Analysensysteme GmbH unter Zugabe von Vanadiumpentoxid durchgeführt.

UV-Vis-Absorptionsspektren wurden an einem *JASCO V-660* Spektrometer gemessen. Die Messzelle wurde durch eine Lichtleitereinheit erweitert, um Messungen unter Argonatmosphäre in einer Glovebox durchführen zu können. Die Schichtdicke der Quarzküvette betrug 10 mm.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden unter Argonatmosphäre in eine Glovebox der Firma *Innovative Technology* mit einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentiostat durchgeführt. Für die Messungen wurden eine Platin-Arbeits Elektrode, eine Platindraht-Gegenelektrode und ein Silberdraht als Referenzelektrode verwendet. Als Leitsalz diente standardmäßig eine 0.1 M Lösung aus [nBu₄N][PF₆] oder [nBu₄N][BAR^F₄].

Die ESR-spektroskopische Charakterisierung von K[54] erfolgte in Zusammenarbeit mit HANNES KRAUS aus der Arbeitsgruppe von VLADIMIR DYAKONOV. Die Messungen wurden an einem modifizierten X-Band-Spektrometer (*Bruker ER200D*), dessen

Mikrowellenkavität (*Bruker ER41040R*) mit einem heliumgekühlten Kryostat (*Oxford ESR900*) für die 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. Alle weiteren ESR-Spektren wurden in Kooperation mit IVO KRUMMENACHER an einem X-Band-Spektrometer (*Bruker ELEXSYS E580 CW/FT*) bei Raumtemperatur aufgenommen. Die experimentellen Spektren wurden mit Hilfe des Programmpakets Matlab 8.0 und Easyspin 4.5.0 simuliert.

1.3. Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift dargestellt:

15, **16**,^[33] **20**,^[35c] **39**,^[43a] **41**, **42**, **48**,^[57] **44**, **52**,^[25a] 5,5'-Bis(trimethylsilyl)-2,2'-bithiophen,^[125] IMe,^[126] SIMes,^[127] KC₈,^[128] HAl[CH(SiMe₃)₂]₂^[129]

Mitarbeiter des Arbeitskreises BRAUNSCHWEIG stellten folgende Chemikalien zur Verfügung:

IMes, IDipp, ItBu, Caac, BBr₃, [Ti{N(*t*Bu)Ph}₃], [LMgMgL] (L = [((2,6-*i*Pr₂C₆H₃)NCMe)₂CH]⁻ = nacnac⁻), Mg(THF)₃[C₁₄H₁₀], Fe{ η^5 -C₅H₄B(NMe₂)₂}₂, H₂BDur, B₂OMe₄, B₂(*t*Bu)₂(OMe)₂, B₂(*t*Bu)₂Cl₂, B₂Mes₂Cl₂, Pt(PEt₃)₂.

Trimethylchlorsilan wurde über Molekularsieb (4 Å) getrocknet und durch Vakuum-Transfer gereinigt.

BCl₃ wurde immer frisch einkondensiert oder als Maßlösung (2.0 M) in Hexan oder Toluol verwendet.

Alle anderen Chemikalien wurden käuflich erworben und in erhaltener Qualität/Reinheit eingesetzt.

2. Synthese und Charakterisierung

2.1. Synthese neutraler Boran- und Borolverbindungen

Synthese von 1-(Thien-2-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol (**45**).

In einem 100 mL N₂-Kolben wurde eine Lösung von Stannol (**16**) (3.06 g, 6.06 mmol) in 30 mL CH₂Cl₂ auf -40°C abgekühlt. Dichlor(thien-2-yl)boran (1.00 g, 6.07 mmol, 0.60 mL) wurde mit einer Spritze langsam zugetropft und die Reaktionslösung auf RT erwärmt. Dabei veränderte sich die Farbe der Lösung von blassgelb nach rot/violett. Alle flüchtigen Bestandteile der Reaktion wurden im HV bei RT entfernt. Me₂SnCl₂ wurde durch Sublimation an der UHV-Pumpe (10⁻⁶ mbar) entfernt. 1-(Thien-2-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol (**45**) wurde als violetter Feststoff isoliert (1.90 g, 4.22 mmol, 70%).

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 6.85 (m, 4H, C₆H₅), 7.00–7.10 (m, 6H, C₆H₅), 7.11 (m, 1H, *H*-Thienyl), 7.17–7.27 (m, 10H, C₆H₅), 7.44 (m, 1H, *H*-Thienyl), 7.90 (m, 1H, *H*-Thienyl); **¹³C{¹H} NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 126.13, 127.37, 127.43, 128.01 (CH), 129.12 (CH-Thienyl), 129.72, 130.19 (CH), 141.37, 145.43 (CH-Thienyl), 136.91, 140.91, 162.25 (C_q); **¹¹B NMR** (160.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 58.2 (br). **Elementaranalyse** ber. (%) für C₃₂H₂₃BS: C 85.33; H 5.15; S 7.12. gef.: C 84.40; H 5.48; S 7.11.

Synthese von 2-Dichlor(5-trimethylsilylthien-2-yl)boran (**43**).

BCl₃ (6.63 g, 56.6 mmol, 5.00 mL) wurde in ein Schlenkrohr einkondensiert, auf -50 °C abgekühlt und mit 2,5-Bis(trimethylsilyl)-thiophen (**44**) (2.30 g, 10.1 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter ständigem Rühren innerhalb von 1 h auf RT erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV bei RT entfernt und der Rückstand destilliert (1.4 mbar, 65 °C). 2-Dichlor(5-trimethylsilylthien-2-yl)boran (**43**) wurde als farblose luft- und hydrolyseempfindliche Flüssigkeit isoliert (2.08 g, 8.78 mmol, 87%).

¹H NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 0.13 (sin, 9H, Si(CH₃)₃), 7.00 (d, ³J_{H-H} = 3.54 Hz, 1H, *CH*-Thienyl), 7.83 (d, ³J_{H-H} = 3.54 Hz, 1H, *CH*-Thienyl); **¹³C{¹H} NMR** (125.8 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = -0.59 (Si(CH₃)₃), 136.18, 143.91 (CH-Thienyl), 158.64 (C_q); **²⁹Si NMR** (99.4 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = -5.62; **¹¹B NMR** (160.5 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 47.8.

Synthese von 1-(5-Trimethylsilylthien-2-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol (**47**).

In einem 100 mL N₂-Kolben wurde eine Lösung von Stannol (**16**) (554 mg, 1.10 mmol) in 15 mL CH₂Cl₂ auf -40°C abgekühlt. 2-Dichlor(5-trimethylsilylthien-2-yl)boran (**43**) (260 mg, 1.10 mmol) wurde in 5 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit einer Transferkanüle langsam zur Reaktionslösung getropft und die Reaktionslösung auf RT aufgetaut. Dabei veränderte sich die Farbe der Lösung von blassgelb nach rot/violett. Alle flüchtigen Bestandteile der Reaktion wurden im HV bei RT entfernt. Me₂SnCl₂ wurde innerhalb von 5 h durch Sublimation an der UHV-Pumpe (10⁻⁶ mbar) entfernt. 1-(5-Trimethylsilylthien-2-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol (**47**) wurde aus Toluol/Hexan (5:1) umkristallisiert und als violetter Feststoff isoliert (440 mg, 0.84 mmol, 77%).

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 0.24 (sin, 9H, Si(CH₃)₃), 6.83–6.86 (m, 4H, C₆H₅), 6.99–7.08 (m, 6H, C₆H₅), 7.14–7.16 (m, 4H, C₆H₅), 7.18–7.26 (m, 7H, C₆H₅ & CH-Thienyl), 7.42 (d, ³J_{H-H} = 3.55 Hz, 1H, CH-Thienyl); **¹³C{¹H} NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = -0.32 (Si(CH₃)₃), 126.04, 127.27, 127.38, 127.89, 129.72, 130.18 (CH), 135.49, 145.62 (CH-Thienyl), 136.99, 140.85 (C_q), 140.96 (C_q-Thienyl), 146.59 (C_q), 159.23 (C_q-Thienyl), 162.03 (C_q); **²⁹Si NMR** (99.4 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = -5.61; **¹¹B NMR** (160.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 58.6 (br). **Elementaranalyse** ber. (%) für C₃₅H₃₁BSSi: C 80.44; H 5.98; S 6.14. gef.: C 80.06; H 5.94; S 5.71.

Synthese von 1-(5-Methylfuran-2-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol (**46**).

In einem 100 mL N₂-Kolben wurde eine Lösung von Stannol (**16**) (1.00 g, 1.98 mmol) in 15 mL CH₂Cl₂ auf -60°C abgekühlt. Dichlor-5-methylfuran-2-ylboran (**42**) (322 mg, 1.98 mmol) wurde in 5 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit einer Transferkanüle langsam zur Lösung getropft. Die Reaktionslösung wurde für 16 h gerührt und währenddessen langsam auf RT erwärmt. Dabei veränderte sich die Farbe der Lösung von blassgelb nach rot/violett. Alle flüchtigen Bestandteile der Reaktion wurden im HV bei RT entfernt. Me₂SnCl₂ wurde innerhalb von 5 h durch Sublimation an der UHV-Pumpe (10⁻⁶ mbar) entfernt. 1-(5-Methylfuran-2-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol (**46**) wurde aus Toluol bei -30 °C umkristallisiert und als violetter Feststoff isoliert (348 mg, 0.78 mmol, 39%).

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 2.66 (sin, 3H, CH₃), 6.11 (dd, ³J = 3.5 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 1H, CH-Furanyl), 6.80–6.82 (m, 4H, C₆H₅), 6.91 (dd, ³J = 3.5 Hz, ⁵J = 0.6 Hz, 1H, CH-Furanyl), 7.06–7.08 (m, 6H, C₆H₅), 7.15–7.13 (m, 6H, C₆H₅), 7.18–7.21 (m, 4H, C₆H₅); **¹³C{¹H} NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 14.41 (CH₃), 110.21 (CH-Furanyl), 125.71, 127.14, 127.39, 127.59, 129.87, 130.11 (CH), 138.30 (CH-Furanyl), 137.23 (C_q), 140.64

(br, C_q), 140.89, 161.85, 164.71 (C_q); $^{11}\text{B NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 52.3$ (br).
Elementaranalyse ber. (%) für $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{BO}$: C 88.40; H 5.62. gef.: C 88.31; H 5.60.

Synthese von 1-(*N*-Methylpyrrol-3-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol (**49**).

Zu einer Lösung von Dichlor-*N*-methylpyrrol-3-ylboran (**48**) (200 mg, 1.23 mmol) in 3 mL Benzol wurde eine Suspension von 1,4-Dilithiotetraphenylbutadien (**15**) (500 g, 1.23 mmol) in 10 mL Benzol bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt, verfärbte sich von gelb/braun nach dunkelrot und wurde für weitere 12 h bei RT gerührt. Lithiumchlorid wurde abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im HV bei RT entfernt. 1-(*N*-Methylpyrrol-3-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol (**49**) wurde aus Toluol umkristallisiert und als rote Kristalle isoliert (246 mg, 0.55 mmol, 45%).

$^1\text{H NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.50$ (sin, 3H, CH_3), 6.03 (dd, $^3J = 2.6$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 1H, *CH*-Pyrrolyl), 6.49 (dd, $^3J = 2.6$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1H, *CH*-Pyrrolyl), 6.83–6.85 (m, 4H, C_6H_5), 6.71 (m, 1H, *CH*-Pyrrolyl), 6.99–7.04 (m, 6H, C_6H_5), 7.13 – 7.17 (m, 6H, C_6H_5), 7.20–7.24 (m, 4H, C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 36.54$ (CH_3), 118.55 (*CH*-Pyrrolyl), 123.87 (*CH*-Pyrrolyl), 125.51, 126.83, 127.31, 127.72, 129.80, 129.97 (*CH*), 137.54 (C_q), 139.10 (C_q -Pyrrolyl), 141.57, 142.22, 160.11 (C_q); $^{11}\text{B NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 57.5$ (br). **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{BN}$: C 88.59; H 5.86; N 3.13. gef.: C 88.39; H 5.91; N 3.30.

Synthese von 5,5'-Bis(dichlorboryl)-2,2'-bithiophen (**53**).

In einem Schlenkrohr wurde BCl_3 (4.80 g, 3.62 mL, 40.9 mmol) einkondensiert und eine Lösung von 5,5'-Bis(trimethylsilyl)-2,2'-bithiophen (1.92 g, 6.18 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) bei -20 °C zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt und für weitere 2 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV bei RT entfernt und das Rohprodukt in Toluol bei -30 °C umkristallisiert. 5,5'-Bis(dichlorboryl)-2,2'-bithiophen (**53**) wurde als gelber Feststoff isoliert (1.81 g, 5.52 mmol, 89%).

$^1\text{H NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 6.78$ (m, $^3J_{\text{H-H}} = 3.90$ Hz, 2H, *CH*-Bithienyl), 7.43 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.90$ Hz, 2H, *CH*-Bithienyl); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 128.2$ (*CH*-Bithienyl), 144.1 (*CH*-Bithienyl), 149.8 (C_q -Bithienyl); $^{11}\text{B NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 47.7$. **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_8\text{H}_4\text{B}_2\text{Cl}_4\text{S}_2$: C 29.32; H 1.23; S 19.57. gef.: C 29.81; H 1.24; S 19.39.

Synthese von 2,5-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)-thiophen (**54**).

In einem 100 mL Schlenkkolben wurde eine Lösung von Stannol (**16**) (2.38 g, 4.72 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) gelöst und bei -70 °C eine Lösung von 2,5-Bis(dibromboryl)thiophen (**52**) (1.00 g, 2.36 mmol) in CH₂Cl₂ langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt und für weitere 3 h gerührt. Dabei veränderte sich die Farbe der Lösung von gelb nach grün. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV bei RT entfernt. Me₂SnCl₂ wurde innerhalb von 5 h durch Sublimation an der UHV (10⁻⁶ mbar) entfernt. Das Rohprodukt wurde in Toluol/Hexan (5:1) umkristallisiert und 2,5-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)thiophen (**54**) (1.18 g, 1.44 mmol, 61%) als grüner Feststoff isoliert.

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 6.76 – 6.78 (m, 8H, C₆H₅), 6.94 – 6.96 (m, 8H, C₆H₅), 7.04 – 7.07 (m, 4H, C₆H₅), 6.97 – 7.00 (m, 8H, C₆H₅), 7.10 – 7.12 (m, 12H, C₆H₅), 7.17 (sin, 2H, CH-Thienyl); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 126.20, 127.41, 127.53, 128.02, 129.65, 129.83 (CH), 143.31 (CH-Thienyl), 136.67, 139.89, 140.31, 153.59, 163.09 (C_q); ¹¹B NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 60.0. **Elementaranalyse** ber. (%) für C₆₀H₄₂B₂S: C 88.24; H 5.18; S 3.93. gef.: C 87.82; H 5.21; S 3.33.

Synthese von 5,5'-Bis-(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)-2,2'-bithiophen (**55**).

In einem 50 mL N₂-Kolben wurde eine Lösung von Stannol (**16**) (514 mg, 1.02 mmol) in 5 mL CH₂Cl₂ auf -50 °C abgekühlt. 5,5'-Bis(dichlorboryl)-2,2'-bithiophen (**53**) (200 mg, 0.61 mmol) wurde in 5 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit einer Transferkanüle langsam zur Lösung getropft. Die Reaktionslösung wurde für 3 h gerührt und währenddessen langsam auf RT erwärmt. Dabei veränderte sich die Farbe der Lösung von blassgelb nach orange/braun. Alle flüchtigen Bestandteile der Reaktion wurden im HV bei RT entfernt. Me₂SnCl₂ wurde innerhalb von 5 h durch Sublimation an der UHV-Pumpe (10⁻⁶ mbar) entfernt. 5,5'-Bis-(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)-2,2'-bithiophen (**55**) wurde aus Toluol/Hexan (5:1) bei -30 °C umkristallisiert und als violetter Feststoff isoliert (415 mg, 4.61 mmol, 75%).

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 6.82–6.84 (m, 8H, C₆H₅), 6.99–7.06 (m, 14H, C₆H₅), 7.12–7.14 (m, 8H, C₆H₅ & CH-Bithienyl), 7.21–7.26 (m, 14H, C₆H₅ & CH-Bithienyl); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 126.23, 127.41, 127.48, 128.01 (CH), 128.03 (CH-Bithienyl), 129.68, 130.05 (CH), 146.26 (CH-Bithienyl), 136.80, 140.60, 150.93, 162.14 (C_q); ¹¹B NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 56.5 (br). **Elementaranalyse** ber. (%) für C₆₄H₄₄B₂S₂: C 85.52; H 4.93; S 7.14. gef.: C 84.59; H 4.84; S 6.76.

2.2. Synthese von Lewis-Addukten von Borolen

Synthese von 1-(*N*-Methylpyrrol-2-yl)(DMAP)-2,3,4,5-tetraphenylborol (**51**).

2-Lithio-*N*-methylpyrrol (10.8 mg, 124 μmol) und 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol (**20**) (50.0 mg, 124 μmol) wurden bei RT in 2 mL Benzol gelöst. Nach 5 min wurde eine Lösung von 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) (15.2 mg, 124 μmol) in 2 mL Benzol langsam zur Reaktionslösung zugetropft. Die Lösung verfärbte sich sofort von dunkelrot nach gelb. Nach 10 min wurde Lithiumchlorid abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im HV bei RT entfernt. Der Rückstand wurde aus Toluol umkristalliert und 1-(*N*-Methylpyrrol-2-yl)(DMAP)-2,3,4,5-tetraphenylborol (**51**) als blassgelber Feststoff isoliert (42 mg, 73.9 μmol , 60%).

$^1\text{H NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 3.02 (sin, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.83 (sin, 3H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 5.75 (dd, 3J = 3.4 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H, CH -Pyrrolyl), 6.04 (dd, 3J = 3.4 Hz, 4J = 2.4 Hz, 1H, CH -Pyrrolyl), 6.37–6.39 (m, 2H, NC_5H_4 -4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.69–6.71 (m, 4H, C_6H_5), 6.76–6.77 (m, 1H, CH -Pyrrolyl), 6.87–7.04 (m, 16H, C_6H_5), 8.14 – 8.17 (m, 2H, NC_5H_4 -4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 35.23 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 39.62 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 106.25 (NC_5H_4 -4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 106.98, 113.98, 123.35 (CH -Pyrrolyl), 124.56, 125.58, 127.47, 127.63, 129.23, 130.47 (CH), 145.40 (NC_5H_4 -4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 141.13 (C_q), 143.76 (C_q , NC_5H_4 -4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 150.66, 155.85 (C_q); **$^{11}\text{B NMR}$** (160.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.08. **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{BN}_3$: C 84.35; H 6.37; N 7.38. gef.: C 83.66; H 6.41; N 6.79.

Synthese von 5,5'-Bis-(2,3,4,5-tetraphenylboroly)-2,2'-bithiophen·(DMAP)₂ (**56**).

Zu einer Lösung von 5,5'-Bis-(2,3,4,5-tetraphenylboroly)-2,2'-bithiophen (**55**) (20.0 mg, 22.3 μmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) wurde 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) (5.44 mg, 44.6 μmol) bei RT hinzugefügt. Die Reaktionslösung verfärbte sich sofort von tieforange nach gelb. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV bei RT entfernt und das Rohprodukt in CH_2Cl_2 /Hexan (5:1) umkristallisiert. **56** (22.4 mg, 19.6 μmol , 88%) wurde als gelber kristalliner Feststoff isoliert.

$^1\text{H NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): δ = 3.10 (sin, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.55–6.58 (m, 4H, NC_5H_4 -4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.66 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 3.45 Hz, 2H, CH -Bithienyl), 6.73–6.76 (m, 8H, C_6H_5), 6.87–7.04 (m, 34H, C_6H_5 & CH -Bithienyl), 8.24–8.27 (m, 4H, NC_5H_4 -4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): δ = 39.77 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 106.99 (NC_5H_4 -4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 123.31 (CH -Bithienyl), 124.43, 125.52, 127.38, 127.43, 129.36, 130.68 (CH), 131.92 (CH -Bithienyl), 145.12 (NC_5H_4 -4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 139.18, 140.85, 143.51, 150.04,

155.95 (C_q); $^{11}\text{B NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 0.29$. **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{78}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{N}_4\text{S}_2 \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: C 73.18; H 5.22; N 4.27, S 4.88. gef.: C 73.33; H 5.29; N 4.23; S 4.81.

Synthese von (IMes)**20**

20 (400 mg, 0.99 mmol) und IMes (302 mg, 0.99 mmol) wurden bei RT in Benzol (20 mL) gelöst. Nach 20 min Rühren bei RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV bei RT entfernt. Das braune Rohprodukt wurde mit Hexan (20 mL) gewaschen und mit Diethylether (100 mL) extrahiert. Die Diethyletherlösung wurde im HV bei RT getrocknet und (IMes)**20** als gelber Feststoff (351 mg, 0.50 mmol, 51%) erhalten. Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden durch Diffusion von Hexan in eine konzentrierte Lösung von (IMes)**20** in CH_2Cl_2 erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 1.78$ (sin, 12H, *o*- CH_3 -Mesityl), 2.42 (sin, 6H, *p*- CH_3 -Mesityl), 6.56–6.60 (m, 4H, *CH*-Mesityl), 6.89–6.95 (m, 14H, C_6H_5), 6.96 (sin, 2H, *CH*-Imidazolin), 7.11–7.14 (m, 6H, C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 18.66, 21.23$ (CH_3), 124.77, 124.87, 125.30, 126.97, 127.22, 129.31, 130.50, 130.57 (*CH*), 134.68, 136.12, 139.82, 140.96, 142.50, 151.10 (C_q). $^{11}\text{B NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = -3.04$. **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{49}\text{H}_{44}\text{BClN}_2$: C 83.22; H 6.27; N 3.96. gef.: C 82.81; H 6.11; N 3.24.

Synthese von (Caac)**20**

20 (200 mg, 0.50 mmol) und N-(2,6-Diisopropylphenyl)-2,2,4,4-tetramethylpyrrolidin-5-yliden (Caac) (141 mg, 0.50 mmol) wurden bei RT in Benzol (10 mL) gelöst. Nach 20 min Rühren wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV bei RT entfernt. Das braune Rohprodukt wurde mit Hexan (10 mL) gewaschen und mit Diethylether (50 mL) extrahiert. Die Diethyletherlösung wurde im HV bei RT getrocknet und (Caac)**20** als gelber Feststoff (161 mg, 0.23 mmol, 46%) erhalten. Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden durch Diffusion von Hexan in eine konzentrierte Lösung von (Caac)**20** in CH_2Cl_2 erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 0.64$ (d, $^3J = 6.45$ Hz, 6H, CH_3 -Dipp), 1.04 (d, $^3J = 6.50$ Hz, 6H, CH_3 -Dipp), 1.25 (sin, 6H, CH_3), 1.89, (sin, 6H, CH_3), 2.28 (sin, 2H, CH_2), 2.38–2.46 (m, 2H, *CH*-iPr), 6.63–6.65 (m, 4H, C_6H_5), 6.84–6.89 (m, 6H, C_6H_5), 6.99–7.08 (m, 6H, C_6H_5 & *CH*-Dipp), 7.10–7.15 (m, 6H, C_6H_5), 7.29–7.32 (m, 1H, *CH*-Dipp); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 23.83, 26.84, 29.87, 30.22$ (CH_3), 51.13 (CH_2), 29.51,

124.90, 125.00, 125.28, 126.92, 127.12, 129.11, 130.40, 130.83 (CH), 55.32, 80.53, 134.43, 140.13, 144.37, 146.00, 152.25 (C_q). ^{11}B NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = -1.91$. **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{BClN}$: C 83.77; H 7.47; N 2.04. gef.: C 84.26; H 7.49; N 2.08.

Synthese von (IDipp)**20**

20 (400 mg, 0.99 mmol) und IDipp (388 mg, 0.99 mmol) wurden bei RT in Benzol (20 mL) gelöst. Nach 20 min Rühren wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV bei RT entfernt. Das braune Rohprodukt wurde mit Hexan (20 mL) gewaschen und mit Diethylether (100 mL) extrahiert. Die Diethyletherlösung wurde im HV bei RT getrocknet und (IDipp)**20** als gelber Feststoff (336 mg, 0.39 mmol, 39%) erhalten. Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden durch Diffusion von Hexan in eine konzentrierte Lösung von (IDipp)**20** in CH_2Cl_2 erhalten.

^1H NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 0.81$ (d, $^3J = 6.7$ Hz, 12H, CH_3), 1.00 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 12H, CH_3), 2.80 (sept, 4H, $\text{CH-}i\text{Pr}$), 6.35 – 6.37 (m, 4H, CH-Dipp), 6.71 – 6.76 (m, 4H, C_6H_5), 6.76 – 6.81 (m, 4H, C_6H_5), 6.82 – 6.93 (m, 8H, C_6H_5), 7.17 (sin, 2H, CH-NHC), 7.23 – 7.24 (m, 4H, CH-Dipp), 7.42 – 7.46 (m, 2H, CH-Dipp); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 21.96$, 26.72 (CH_3), 29.60 (CH-Dipp), 124.31, 126.69, 127.22, 130.42, 130.45, 130.75 (CH), 136.95, 140.15, 143.14, 145.46, 146.12, 150.31 (C_q) ^{11}B NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = -2.90$. **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{55}\text{H}_{56}\text{BClN}_2$: C 83.48; H 7.13; N 3.54. gef.: C 83.87; H 7.23; N 3.42.

2.3. Reduktionen zu Mono-, Di- oder Tetraanionen von Borolen

Synthese von $\text{K}_2(\mathbf{26})$.

Zu einer Lösung von **26** (20.0 mg, 24.7 μmol) in THF (2 mL) wurde bei RT eine, *in situ* durch Reduktion von **26** (20.0 mg, 24.7 μmol) mit einem Überschuss an KC_8 (33.3 mg, 0.25 mmol) erzeugte, Lösung von $\text{K}_4[\mathbf{26}]$ in THF (2 mL) getropft. $\text{K}_2[\mathbf{26}]$ ist als Feststoff nicht stabil, aber ESR Messungen zeigen ein Vier-Linien-Signal bei $g_{\text{iso}} = 2.003$ (^{11}B , $I = 3/2$, $A(^{11}\text{B}) = 3.88$ G; ^{10}B , $I = 3$, $A(^{10}\text{B}) = 1.21$ G).

Synthese von K₂(**27**).

Zu einer Lösung von **27** (20.0 mg, 24.7 μmol) in THF (2 mL) wurde bei RT eine, *in situ* durch Reduktion von **27** (20.0 mg, 24.7 μmol) mit einem Überschuss an KC₈ (33.3 mg, 0.25 mmol) erzeugte, Lösung von K₄[**27**] in THF (2 mL) getropft. Die Farbe der Reaktionslösung verfärbt sich sofort intensiv grün. Das Lösungsmittel wurde in einer Glovebox bei RT langsam verdampft und K₂[**27**] (18 mg, 20.3 μmol , 41%) wurde als grüner kristalliner Feststoff erhalten. Die Kristallstruktur zeigt acht koordinierende THF-Moleküle, während der Feststoff laut ¹H-NMR zwei THF-Moleküle enthält.

¹H NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.69 (sin, 8H, THF), 3.54 (sin, 8H, THF), 6.30 – 7.07 (m, 44H, C₆H₅, C₆H₄); ¹¹B NMR (100.6 MHz, d₈-THF, 297 K): δ = 35.4.

Synthese von K₄(**27**).

Zu einer Lösung von **27** (20.0 mg, 24.7 μmol) in THF (2 mL) wurde bei RT ein Überschuss an KC₈ (33.3 mg, 0.25 mmol) hinzugefügt. K₄[**27**] ist als Feststoff nicht stabil.

Synthese von K₃(**28**).

Zu einer Lösung von **28** (20.0 mg, 17.0 μmol) in THF (2 mL) wurde bei RT eine, *in situ* durch Reduktion von **28** (20.0 mg, 17.0 μmol) mit einem Überschuss an KC₈ (22.9 mg, 0.17 mmol) erzeugte, Lösung von K₆[**28**] in THF (2 mL) getropft. K₃[**28**] ist als Feststoff nicht stabil, aber ESR-Messungen zeigen ein Vier-Linien-Signal bei $g_{\text{iso}} = 2.003$ (¹¹B, $I = 3/2$, $A(^{11}\text{B}) = 3.70$ G; ¹⁰B, $I = 3$, $A(^{10}\text{B}) = 1.02$ G). Halbfeldsignal ($\Delta m_s = 2$) bei 4K in THF.

Synthese von K(**45**).

Zu einer Lösung von **45** (20.0 mg, 44.4 μmol) in THF (2 mL) wurde bei RT eine, *in situ* durch Reduktion von **45** (20.0 mg, 44.4 μmol) mit einem Überschuss an KC₈ (60.0 mg, 0.44 mmol) erzeugte, Lösung von K₂[**45**] in THF (2 mL) getropft. K[**45**] ist als Feststoff nicht stabil, aber ESR-Messungen zeigen ein Signal bei $g_{\text{iso}} = 2.003$ (¹¹B, $I = 3/2$, $A(^{11}\text{B}) = 4.17$ G; ¹⁰B, $I = 3$, $A(^{10}\text{B}) = 1.39$ G; ¹H, $I = 1/2$, $A(^1\text{H}) = 2.12, 0.78, 1.68$ G).

Synthese von K₂(**45**).

45 (30 mg, 66.6 μmol) wurde mit Kaliumgraphit (36 mg, 266 μmol) in einem J. YOUNG-NMR-Rohr vorgelegt und mit THF (0.5 mL) versetzt. Die Lösung verfärbte sich intensiv rot. Nach 1 h wurde das überschüssige Kaliumgraphit abfiltriert und das Filtrat mit Hexan (0.1 mL) überschichtet. Nach 12 h bei RT bilden sich rote Kristalle an der Grenzfläche zwischen THF- und Hexanschicht. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit der Verbindung im HV, konnte keine Ausbeute und Elementaranalyse erhalten werden.

¹H NMR (500.1 MHz, d₈-THF, 297 K): δ = 6.30 – 6.36 (m, 2H, C₆H₅), 6.54 – 6.64 (m, 6H, C₆H₅), 6.65 – 6.67 (m, 1H, *H*-Thienyl), 6.73–6.78 (m, 9H, C₆H₅, *H*-Thienyl), 6.78 – 6.83 (m, 4H, C₆H₅), 6.89 – 6.92 (m, 1H, *H*-Thienyl); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, d₈-THF, 297 K): δ = 117.27, 120.14 (CH), 122.34 (C-Thienyl), 123.81, 126.54, 126.72 (C-Thienyl), 126.76 (CH), 127.03 (C-Thienyl), 130.67, 132.31 (CH), 146.26, 150.82 (C_q); ¹¹B NMR (160.5 MHz, d₈-THF, 297 K): δ = 23.2.

Synthese von K₂(**46**).

46 (30 mg, 66.8 μmol) wurde mit Kaliumgraphit (36 mg, 266 μmol) in einem J. YOUNG-NMR-Rohr vorgelegt und mit THF (0.5 mL) versetzt. Die Lösung verfärbte sich intensiv rot. Nach 1 h wurde das überschüssige Kaliumgraphit abfiltriert und das Filtrat mit Hexan (0.1 mL) überschichtet. Nach 12 h bei RT bilden sich rote Kristalle an der Grenzfläche zwischen THF- und Hexanschicht. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit der Verbindung im HV, konnte keine Ausbeute und Elementaranalyse erhalten werden.

¹H NMR (500.1 MHz, d₈-THF, 297 K): δ = 2.16 (sin, 3H, CH₃), 5.68 – 5.70 (m, 1H, *H*-Furanyl), 5.89 – 5.93 (m, 1H, *H*-Furanyl), 6.25 – 6.31 (m, 2H, C₆H₅), 6.54 – 6.64 (m, 6H, C₆H₅), 6.73–6.87 (m, 12H, C₆H₅); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, d₈-THF, 297 K): δ = 14.07 (CH₃), 105.91, 111.90 (C-Furanyl), 116.71, 120.20, 126.43, 126.78, 130.01, 132.41 (CH), 146.59, 148.30, 150.99 (C_q); ¹¹B NMR (160.5 MHz, d₈-THF, 297 K): δ = 22.2.

Synthese von K₂(**47**).

47 (30 mg, 57.5 μmol) wurde mit Kaliumgraphit (31 mg, 230 μmol) in einem J. YOUNG-NMR-Rohr vorgelegt und mit THF (0.5 mL) versetzt. Die Lösung verfärbte sich intensiv rot. Nach 1 h wurde das überschüssige Kaliumgraphit abfiltriert und das Filtrat mit Hexan (0.1 mL) überschichtet. Nach 12 h bei RT bilden sich rote Kristalle an der

Grenzfläche zwischen THF- und Hexanschicht. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit der Verbindung im HV, konnte keine Ausbeute und Elementaranalyse erhalten werden.

^1H NMR (500.1 MHz, d_8 -THF, 297 K): δ = 0.18 (sin, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6.32 – 6.38 (m, 2H, C_6H_5), 6.54 – 6.59 (m, 2H, C_6H_5), 6.60 – 6.66 (m, 4H, C_6H_5), 6.71–6.78 (m, 9H, C_6H_5 , *H*-Thienyl), 6.79 – 6.85 (m, 4H, C_6H_5), 6.92 – 6.95 (m, 1H, *H*-Thienyl); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (125.8 MHz, d_8 -THF, 297 K): δ = 0.59 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 117.34, 119.95, 126.35, 126.54 (CH), 128.49 (*C*-Thienyl), 130.72, 132.16, (CH), 134.56 (*C*-Thienyl), 146.06, 150.75 (C_q); **^{29}Si NMR** (99.4 MHz, d_8 -THF, 297 K): δ = -10.5; **^{11}B NMR** (160.5 MHz, d_8 -THF, 297 K): δ = 22.9.

Synthese von **K(49)**.

Zu einer Lösung von **49** (20.0 mg, 44.7 μmol) in THF (2 mL) wurde bei RT eine, *in situ* durch Reduktion von **49** (20.0 mg, 44.7 μmol) mit einem Überschuss an KC_8 (60.4 mg, 0.45 mmol) erzeugte, Lösung von $\text{K}_2[\mathbf{49}]$ in THF (2 mL) getropft. **K[49]** ist als Feststoff nicht stabil, aber ESR-Messungen zeigen ein Vier-Linien-Signal bei $g_{\text{iso}} = 2.003$ (^{11}B , $I = 3/2$, $A(^{11}\text{B}) = 3.29$ G; ^{10}B , $I = 3$, $A(^{10}\text{B}) = 1.06$ G).

Synthese von **K₂(49)**.

49 (30 mg, 67.1 μmol) wurde mit Kaliumgraphit (36 mg, 266 μmol) in einem J. YOUNG-NMR-Rohr vorgelegt und mit THF (0.5 mL) versetzt. Die Lösung verfärbte sich intensiv rot. Nach 1 h wurde das überschüssige Kaliumgraphit abfiltriert und das Filtrat mit Hexan (0.1 mL) überschichtet. Nach 12 h bei RT bilden sich rote Kristalle an der Grenzfläche zwischen THF- und Hexanschicht. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit der Verbindung im HV, konnte keine Ausbeute und Elementaranalyse erhalten werden.

^1H NMR (500.1 MHz, d_8 -THF, 297 K): δ = 3.45 (sin, 3H, CH_3), 5.90 – 5.94 (m, 1H, *H*-Pyrrolyl), 6.19 – 6.22 (m, 1H, *H*-Pyrrolyl), 6.22 – 6.27 (m, 3H, C_6H_5 , *H*-Pyrrolyl), 6.49 – 6.54 (m, 2H, C_6H_5), 6.55–6.61 (m, 4H, C_6H_5), 6.69–6.77 (m, 8H, C_6H_5), 6.83–6.88 (m, 4H, C_6H_5); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (125.8 MHz, d_8 -THF, 297 K): δ = 35.17 (CH_3), 116.05, 116.20 (*C*-Pyrrolyl), 119.47 (CH), 124.53 (*C*-Pyrrolyl), 126.26, 126.59, 130.58, 132.29 (CH), 146.68, 152.10 (C_q); **^{11}B NMR** (160.5 MHz, d_8 -THF, 297 K): δ = 25.4.

Synthese von Mg_{0.5}[54].

Zu einer Lösung von **54** (20.0 mg, 24.5 μmol) in THF (2 mL) wurde bei RT eine Lösung von Magnesiumanthracen·3 THF (2.56 mg, 12.2 μmol) in THF (2 mL) getropft. Die Reaktionslösung veränderte innerhalb von 5 min die Farbe von gelb nach grün. UV-Vis und ESR Messungen bestätigten die Entstehung des Monoradikals Mg_{0.5}[54] ($g_{\text{iso}} = 2.003$; ^{11}B , $I = 3/2$, $A(^{11}\text{B}) = 2.48$ G; ^{10}B , $I = 3$, $A(^{10}\text{B}) = 1.60$ G). Aufgrund der Empfindlichkeit im Festkörper konnte keine weitere Charakterisierung durchgeführt werden.

Synthese von K[54].

Zu einer Lösung von **54** (20.0 mg, 24.5 μmol) in THF (2 mL) wurde bei RT eine, *in situ* durch Komproportionierung von **54** und K₄[54] erzeugte, Lösung von K₂[54] (20.0 mg, 12.2 μmol) in THF (2 mL) getropft. K[54] ist als Feststoff nicht stabil, aber ESR Messungen zeigen das identische Sieben-Linien-Signal wie für Mg_{0.5}[54].

Synthese von [CoCp*₂]₂[54].

54 (20.0 mg, 24.5 μmol) und Decamethylcobaltocen (16.0 mg, 49.0 μmol) wurden in Benzol (2 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 12 h bei RT stehen gelassen. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und die erhaltenen schwarzen Kristalle mit Benzol gewaschen (2 x 2 mL). Die Kristalle von [CoCp*₂]₂[54] (11.1 mg, 31%) sind geeignet für die Röntgendiffraktometrie.

Elementaranalyse ber. (%) für C₁₀₀H₁₀₂B₂Co₂S: C 81.40; H 6.97; S 2.17. gef.: C 80.57; H 7.17; S 1.67.

Synthese von K₂[54].

54 (50.0 mg, 61.2 μmol) wurde in THF (2 mL) gelöst. Die gelbe Lösung wurde zu einer *in situ* generierten Lösung von K₄[54] in THF zugetropft. Die Farbe der Reaktionslösung verfärbt sich sofort intensiv grün. Das Lösungsmittel wurde in einer Glovebox bei RT langsam verdampft und K₂[54] (107 mg, 110.6 μmol, 90%) wurde als grüner Feststoff erhalten. Der Feststoff enthält laut NMR ein Molekül THF.

¹H NMR (500.1 MHz, d₈-THF, 297 K): $\delta = 6.54 - 6.60$ (m, 8H, C₆H₅), $6.62 - 6.73$ (m, 12H, C₆H₅, 2H, CH-Thienyl), $6.70 - 6.85$ (m, 4H, C₆H₅), $6.88 - 6.93$ (m, 8H, C₆H₅), $6.96 - 7.02$

(m, 8H, *Ph*); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, d_8 -THF, 297 K): $\delta = 122.90, 123.31, 126.68, 127.45, 131.58, 131.74$ (CH), 134.96 (CH-Thienyl), 142.76, 145.35, 149.39 (C_q); ^{11}B NMR (160.5 MHz, d_8 -THF, 297 K): $\delta = 29.5$. **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{64}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{K}_2\text{OS}$: C 79.49; H 5.21; S 3.32. gef.: C 79.45; H 5.33; S 2.83.

Synthese von K_4 [**54**].

54 (20.0 mg, 24.5 μmol) und Kaliumgraphit (26.4 mg, 195 μmol) wurden in THF (2 mL) bei RT in einer Glovebox suspendiert. Die Reaktionsmischung verfärbt sich unmittelbar dunkelrot. Nach 10 min bei RT wird das überschüssige KC_8 abfiltriert. K_4 [**54**] kann als kristalliner roter Feststoff erhalten werden, indem langsam Hexan in eine gesättigte THF-Lösung von K_4 [**54**] eindiffundiert wird. Aufgrund der Instabilität unter vermindertem Druck konnte keine Ausbeute bestimmt werden.

^1H NMR (500.1 MHz, d_8 -THF, 297 K): $\delta = 6.14 - 6.22$ (m, 4H, C_6H_5), 6.54 – 6.65 (m, 12H, C_6H_5 , CH-Thienyl), 6.76 – 6.86 (m, 18H, C_6H_5), 6.88 – 6.96 (m, 8H, C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, d_8 -THF, 297 K): $\delta = 115.66, 120.14, 126.55, 126.81, 129.66, 132.33$ (C_6H_5), 129.36 (CH-Thienyl), 124.47, 146.90, 150.68, 155.19 (C_q); ^{11}B NMR (160.5 MHz, d_8 -THF, 297 K): $\delta = 26.1$.

Synthese von K_4 (**55**)

55 (25 mg, 23.7 μmol) wurde mit Kaliumgraphit (30 mg, 222 μmol) in einem J. YOUNG-NMR-Rohr vorgelegt und mit THF (0.5 mL) versetzt. Die Lösung verfärbte sich intensiv rot. Nach 1 h wurde das überschüssige Kaliumgraphit abfiltriert und das Filtrat mit Hexan (0.1 mL) überschichtet. Nach 12 h bei RT bilden sich rote Kristalle an der Grenzfläche zwischen THF- und Hexanschicht. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit der Verbindung im HV, konnte keine Ausbeute und Elementaranalyse erhalten werden.

^1H NMR (500.1 MHz, d_8 -THF, 297 K): $\delta = 6.31 - 6.34$ (m, 4H, C_6H_5), 6.43 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.35$ Hz, 2H, 3,3'-*H*-Bithienyl), 6.55 – 6.58 (m, 4H, C_6H_5), 6.59 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.35$ Hz, 2H, 4,4'-*H*-Bithienyl), 6.62 – 6.65 (m, 8H, C_6H_5), 6.72 – 6.77 (m, 16H, C_6H_5), 6.86–6.88 (m, 8H, C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, d_8 -THF, 297 K): $\delta = 117.26, 120.07$ (CH), 121.63 (3,3'-CH-Bithienyl), 124.07, 126.56, 126.69 (CH), 127.89 (4,4'-CH-Bithienyl), 130.81, 132.36 (CH), 138.32, 146.36, 150.85, (C_q); ^{11}B NMR (160.5 MHz, d_8 -THF, 297 K): $\delta = 23.1$.

2.4. Produkte der Reaktivitätsstudien an π -Boryl-Anion **39**

Synthese von **63**

Me₃SnCl (2.1 mg, 10.5 μ mol) wurde zu einer Lösung von **39** (7.5 mg, 10.5 μ mol) in Diethylether (0.5 mL) in einer Glovebox hinzugefügt. Die tiefviolette Farbe entfärbt sich nach 5 min bei RT. KCl wurde mit einer Filterpipette abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im HV bei RT entfernt. Nach Umkristallisation aus Diethylether/Hexan wurde **63** als gelbe Kristalle isoliert. (5.2 mg, 6.2 μ mol, 59%)

¹H NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = -0.10 (sin, 9H, CH₃), 2.01 (sin, 6H, *o*-CH₃), 2.04 (sin, 3H, *p*-CH₃), 2.07 (sin, 3H, *p*-CH₃), 2.16 (sin, 6H, *o*-CH₃), 3.02 (sin, 4H, CH₂-NHC), 6.58 (m, 2H, CH-Mesityl), 6.76 (m, 2H, CH-Mesityl), 6.82 – 7.00 (m, 10H, C₆H₅), 7.01 – 7.10 (m, 7H, C₆H₅), 7.13 – 7.15 (m, 3H, C₆H₅); **¹³C{¹H} NMR** (125.8 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = -4.08 (Sn(CH₃)₃), 19.51 (*o*-CH₃), 20.60 (*o*-CH₃), 20.71 (*p*-CH₃), 50.56 (CH₂), 51.43 (CH₂), 124.26, 124.80, 126.95 (C₆H₅), 130.07, 130.95 (CH-Mesityl), 132.41 (C₆H₅), 135.33, 136.51, 136.56, 138.20, 139.03, 141.58, 144.38, 147.50 (C_q) **¹¹B NMR** (160.5 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = -12.8 (d, ¹J_{B-Sn} = 385 Hz); **¹¹⁹Sn NMR** (186.5 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = -40.0 (q, ¹J_{B-Sn} = 382 Hz). **Elementaranalyse** ber. (%) für C₅₂H₅₅BN₂Sn: C 74.57; H 6.62; N 3.34. gef.: C 74.40; H 6.91; N 3.28.

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = -0.66 (sin, 9H, CH₃), 2.02 (sin, 6H, *o*-CH₃), 2.20 – 2.25 (m, 9H, *p*-CH₃, *o*-CH₃), 2.29 (sin, 3H, *p*-CH₃), 3.98 – 4.05 (m, 4H, CH₂-NHC), 6.50 – 6.57 (m, 4H, C₆H₅), 6.68 – 6.73 (m, 2H, CH-Mesityl), 6.81 – 6.89 (m, 10H, C₆H₅), 6.92 – 6.99 (m, 8H, CH-Mesityl C₆H₅); **¹³C{¹H} NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = -4.76 (Sn(CH₃)₃), 19.53 (*o*-CH₃), 20.58 (*o*-CH₃), 20.89 (*p*-CH₃), 20.91 (*p*-CH₃), 51.38, 52.29 (CH₂), 124.05, 124.44, 126.79, 126.86 (C₆H₅), 130.02, 130.98 (CH-Mesityl), 131.47, 132.18 (C₆H₅), 135.46, 136.39, 136.86, 136.87, 138.41, 139.29, 141.93, 144.10, 146.93 (C_q); **¹¹B NMR** (160.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = -13.0 (d, ¹J_{B-Sn} = 380 Hz); **¹¹⁹Sn NMR** (186.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = -39.9 (q, ¹J_{B-Sn} = 381 Hz).

Synthese von **64**

Me₃PbCl (3.00 mg, 10.5 μ mol) wurde zu einer Lösung von **39** (7.5 mg, 10.5 μ mol) in Diethylether (0.5 mL) in einer Glovebox hinzugefügt. Die tiefviolette Farbe entfärbt sich nach 10 min bei RT. Nach 12 h bei RT wurde KCl mit einer Filterpipette abfiltriert und

alle flüchtigen Bestandteile im HV bei RT entfernt. Nach Umkristallisation aus Diethylether/Hexan wurde **64** als gelber kristalliner Feststoff isoliert. (4.3 mg, 4.6 μmol , 44%)

^1H NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 0.44 (sin, 9H, CH_3), 1.12 (t, 6H, CH_3 , Et_2O), 2.01 (sin, 6H, *o*- CH_3), 2.04 (sin, 3H, *p*- CH_3), 2.08 (sin, 3H, *p*- CH_3), 2.11 (sin, 6H, *o*- CH_3), 3.01 (sin, 4H, $\text{CH}_2\text{-NHC}$), 3.26 (q, 4H, CH_2 , Et_2O), 6.58 (sin, 2H, *CH*-Mesityl), 6.76 (sin, 2H, *CH*-Mesityl), 6.83 – 6.99 (m, 10H, C_6H_5), 7.00 – 7.10 (m, 7H, C_6H_5), 7.13 – 7.15 (m, 3H, C_6H_5); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 2.96 ($\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$), 19.53 (*o*- CH_3), 20.48 (*o*- CH_3), 20.74 (*p*- CH_3), 20.76 (*p*- CH_3), 50.46 (CH_2), 51.61 (CH_2), 124.51, 125.00, 127.12 (C_6H_5), 130.17, 130.93 (*CH*-Mesityl), 132.42 (C_6H_5), 135.19, 136.30, 136.59, 138.41, 139.11, 141.22, 144.04, 148.00 (C_q) **^{11}B NMR** (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = -7.30; **^{207}Pb NMR** (104.6 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 58.2 (q, $^1J_{\text{B-Pb}}$ = 455 Hz).

Synthese von **66**

Ph_3SnCl (10.1 mg, 26.2 μmol) wurden zu einer Lösung aus **39** (18.6 mg, 26.2 μmol) in Diethylether (0.5 mL) in einer Glovebox hinzugefügt. Die Lösung wurde für 12 h bei RT stehen gelassen und anschließend vom KCl mit einer Filterpipette abfiltriert. Das tiefviolette Filtrat wurde mit Hexan (0.5 mL) versetzt und das Lösungsmittel langsam bei RT verdampft. Die erhaltenen roten Kristalle wurden mit Toluol (2 x 1 mL) gewaschen. **66** wurden als analysenreine rote Kristalle isoliert (8.6 mg, 12.8 μmol , 49%). ESR-Messungen zeigen ein Vier-Linien-Signal bei $g_{\text{iso}} = 2.003$ (^{11}B , $I = 3/2$, $A(^{11}\text{B}) = 3.02$ G; ^{10}B , $I = 3$, $A(^{10}\text{B}) = 1.02$ G).

Elementaranalyse ber. (%) für $\text{C}_{49}\text{H}_{46}\text{BN}_2$: C 87.36; H 6.88; N 4.16. gef.: C 87.34; H 7.05; N 4.14.

2.5. Synthese von NHC-substituierten Dihalogenboranen als Diborenvorstufen

Synthese von **77**

41 (5.00 g, 30.0 mmol) wurde in Toluol (40 mL) gelöst und auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Eine vorgekühlte Lösung ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) IMe (2.95 g, 30.0 mmol) in Toluol (40 mL) wurde langsam mit einer Transferkanüle zugetropft und das Reaktionsgemisch langsam auf RT erwärmt. Die Reaktionlösung wird für weitere 20 min bei RT gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im HV bei RT entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Hexan (30 mL) gewaschen und **77** als farbloser Feststoff isoliert (6.78 g, 25.9 mmol, 85%).

$^1\text{H NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): δ 3.67 (sin, 6H, $\text{CH}_3\text{-IMe}$), 6.89 (sin, 2H, CH-IMe), 7.07 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.8\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} = 3.4\text{ Hz}$, 1H, CH-Thienyl), 7.22 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 3.3\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} = 0.9\text{ Hz}$, 1H, CH-Thienyl), 7.43 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 4.8\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 0.9\text{ Hz}$, 1H, CH-Thienyl); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 38.35$ (CH_3), 123.25, 128.14, 128.56, 131.85 (CH); $^{11}\text{B NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = -1.68$. **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{S}$: C 41.42; H 4.25; N 10.73; S 12.29. gef.: C 42.08; H 4.32; N 10.75; S 12.16.

Synthese von **78**

43 (1.00 g, 4.22 mmol) wurde in Toluol (30 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Eine vorgekühlte Lösung ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) IMe (410 mg, 4.22 mmol) in Toluol (30 mL) wurde langsam mit einer Transferkanüle zugetropft und das Reaktionsgemisch langsam auf RT erwärmt. Die Reaktionlösung wird für weitere 20 min bei RT gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im HV bei RT entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Hexan (30 mL) gewaschen und **78** als farbloser Feststoff isoliert (1.30 g, 2.39 mmol, 92%).

$^1\text{H NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 0.30$ (sin, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.68 (sin, 6H, $\text{CH}_3\text{-IMe}$), 6.90 (sin, 2H, CH-IMe), 7.22 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.2\text{ Hz}$, 1H, CH-Thienyl), 7.25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.2\text{ Hz}$, 1H, CH-Thienyl); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 0.15$, 38.46 (CH_3), 123.23, 133.04, 135.27 (CH), 143.57 (C_q); $^{29}\text{Si NMR}$ (99 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = -7.33$; $^{11}\text{B NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = -1.67$. **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{SSi}$: C 43.26; H 5.75; N 8.41; S 9.62. gef.: C 43.59; H 5.74; N 8.71; S 9.65.

Synthese von **79**

Eine Lösung von SIMes (1.86 g, 6.06 mmol) in Toluol (30 mL) wurde zu einer Lösung von **41** (1.00 g, 6.06 mmol) in Toluol (30 mL) zugetropft. Die Suspension wurde für 15 min gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im HV bei RT entfernt. Der farblose Feststoff wurde mit Hexan (2 x 30 mL) gewaschen und in CH₂Cl₂ umkristallisiert. **79** wurde als farbloser kristalliner Feststoff isoliert (2.74 g, 5.81 mmol, 96%)

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 2.27 (sin, 6H, *p*-CH₃-Mesityl), 2.28 (sin, 12H, *o*-CH₃-Mesityl), 3.95 (sin, 4H, CH₂-SIMes), 6.41 (dd, ³J_{H-H} = 3.4 Hz, ⁴J_{H-H} = 0.9 Hz, 1H, CH-Thienyl), 6.59 (dd, ³J_{H-H} = 4.8 Hz, ³J_{H-H} = 3.4 Hz, 1H, CH-Thienyl), 6.83 (s, 4H, CH-Mesityl), 7.06 (dd, ³J_{H-H} = 4.8 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.0 Hz, 1H, CH-Thienyl); **¹³C{¹H} NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 18.50, 21.08, (CH₃), 51.67, 126.87, 127.39, 129.51, 131.86 (CH), 134.87, 135.98, 139.12 (C_q); **¹¹B NMR** (160.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = -2.17. **Elementaranalyse** ber. (%) für C₂₅H₂₉BCl₂N₂S: C 63.71; H 6.20; N 5.94; S 6.80. gef.: C 64.31; H 6.29; N 5.89; S 7.26.

Synthese von **80**

Eine Lösung von SIMes (1.29 g, 4.22 mmol) in Toluol (30 mL) wurde zu einer Lösung von **43** (1.00 g, 4.22 mmol) in Toluol (30 mL) zugetropft. Die Suspension wurde für 15 min gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im HV bei RT entfernt. Der farblose Feststoff wurde mit Hexan (2 x 30 mL) gewaschen und in CH₂Cl₂ umkristallisiert. **80** wurde als farbloser kristalliner Feststoff isoliert (2.13 g, 3.92 mmol, 93%)

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 0.22 (sin, 9H, Si(CH₃)₃), 2.26 (sin, 6H, *p*-CH₃-Mesityl), 2.30 (sin, 12H, *o*-CH₃-Mesityl), 3.95 (sin, 4H, CH₂-SIMes), 6.54 (d, ³J_{H-H} = 3.3 Hz, 1H, CH-Thienyl), 6.72 (d, ³J_{H-H} = 3.3 Hz, 1H, CH-Thienyl), 6.80 – 6.81 (m, 4H, CH-Mesityl); **¹³C{¹H} NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 0.15, 18.60, 21.12 (CH₃), 51.64, 129.52, 133.18, 134.08 (CH), 134.82, 135.94, 138.99, 141.37, (C_q); **²⁹Si NMR** (99.4 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = -8.02; **¹¹B NMR** (160.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = -2.19. **Elementaranalyse** ber. (%) für C₂₈H₃₇BCl₂N₂SSi: C 61.88; H 6.86; N 5.15; S 5.90. gef.: C 62.42; H 6.80; N 5.23; S 6.15.

2.6. Synthese von Diborenen

Synthese von **81**

77 (2.88 g, 6.11 mmol) und Kaliumgraphit (KC₈) (8.24 g, 61.1 mmol) wurden in einem Schlenkkolben eingewogen und mit Benzol (40 mL) suspendiert. Die Reaktionsmischung verfärbte sich sofort intensiv violett und wurde für 75 min bei RT gerührt. Durch Filtration über Celite wurde der Überschuss KC₈ abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im HV bei RT entfernt. **81** wurde als violetter Feststoff isoliert (955 mg, 2.50 mmol, 82%).

¹H NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 3.37 (sin, 12H, CH₃-IMe), 6.04 (sin, 4H, CH-IMe), 6.43 (dd, ³J_{H-H} = 3.2 Hz, ³J_{H-H} = 1.7 Hz, 2H, CH-Thienyl), 7.11 (sin, 2H, CH-Thienyl), 7.12 (d, ³J_{H-H} = 0.8 Hz, 2H, CH-Thienyl); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 36.21, (CH₃), 119.31, 121.64, 124.71, 127.77 (CH); ¹¹B NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 21.3. **Elementaranalyse** ber. (%) für C₁₈H₂₂B₂N₄S₂: C 56.87; H 5.38; N 14.74; S 16.87. gef.: C 57.01; H 5.96; N 14.22; S 16.63.

Synthese von **82**

78 (1.50 g, 4.49 mmol) und Kaliumgraphit (KC₈) (6.06 g, 44.9 mmol) wurden in einem Schlenkkolben eingewogen und mit Benzol (40 mL) suspendiert. Die Reaktionsmischung verfärbte sich sofort intensiv violett und wurde für 75 min bei RT gerührt. Durch Filtration über Celite wurde der Überschuss KC₈ abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im HV bei RT entfernt. **82** wurde als violetter Feststoff isoliert (1.05 mg, 1.99 mmol, 89%).

¹H NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 0.39 (sin, 18H, Si(CH₃)₃), 3.37 (sin, 12H, CH₃-IMe), 6.06 (sin, 4H, CH-IMe), 6.44 (d, ³J_{H-H} = 3.3 Hz, 2H, CH-Thienyl), 7.35 (d, ³J_{H-H} = 3.3 Hz, 2H, CH-Thienyl); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 0.71, 36.04 (CH₃), 119.33, 126.07, 135.61 (CH), 133.34 (C_q); ²⁹Si NMR (99 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = -10.1; ¹¹B NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 22.4. **Elementaranalyse** ber. (%) für C₂₄H₃₈B₂N₄S₂Si₂: C 54.96; H 7.30; N 10.68; S 12.23. gef.: C 54.81; H 7.27; N 11.25; S 11.36.

2.7. Reaktivität von heteroaromatisch-substituierten Diborenen

Synthese von **84**

Zu einer Lösung von Diboren **82** (100 mg, 191 μmol) in Toluol (10 mL) wurde eine Lösung von 9-BBN (46.6 mg, 191 μmol) in Toluol (10 mL) getropft. Nach Rühren für 72 h bei RT verfärbte sich die Lösung braun. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV bei RT, wurde das Produkt mit Hexan (2 x 20 mL) gewaschen. **84** wurde als gelber Feststoff isoliert (55 mg, 94.7 μmol , 49%).

$^1\text{H NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 0.33 (sin, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.76 - 2.73 (m, 14H, $\text{CH}_2/\text{CH-9BBN}$), 3.19 (sin, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ime}$), 3.42 (sin, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ime}$) 5.55 (sin, 2H, CH-Ime), 5.86 (sin, 2H, CH-Ime), 6.54 (sin, 1H, CH-Thienyl), 7.12 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.2$ Hz, 1H, CH-Thienyl); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 0.00 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 34.90, 37.07 (CH_3), 24.93, 25.96, 32.75, 35.27, 35.50, 36.20 (CH_2), 23.81, 117.39, 118.25, 125.47, 132.96 (CH), 131.42 (C_q); $^{29}\text{Si NMR}$ (99 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = -10.2; $^{11}\text{B NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = -30.7 (br), -22.0, 5.75 (br). **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{B}_3\text{N}_4\text{SSi}$: C 61.00; H 8.81; N 11.38; S 6.51. gef.: C 60.93; H 8.65; N 11.05; S 7.87.

Synthese von **86**

Zu einer Lösung von Diboren **82** (100 mg, 191 μmol) in Toluol (5 mL) wurde eine Lösung von Catecholboran (22.9 mg, 191 μmol) in Toluol (5 mL) getropft. Die Reaktionslösung verfärbte sich sofort gelb und wurde für 20 min gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV bei RT, wurde das Produkt mit Hexan (4 x 10 mL) extrahiert. **86** wurde als gelber Feststoff isoliert (73 mg, 113 μmol , 59%).

$^1\text{H NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 0.37 (sin, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.38 (sin, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.76 (sin, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ime}$), 3.33 (sin, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ime}$), 3.60 (br q, Kopplung nicht aufgelöst, 1H, BH), 5.74 (sin, 2H, CH-Ime), 5.76 (sin, 2H, CH-Ime), 6.80 (m, 2H, CH-Catechol), 7.06 (m, 2H, CH-Catechol), 7.38 (m, 2H, CH-Thienyl), 7.40 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.1$ Hz, 1H, CH-Thienyl), 7.59 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.1$ Hz, 1H, CH-Thienyl); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 0.65, 0.86 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 35.28, 37.87 ($\text{CH}_3\text{-Ime}$), 111.60 (CH-Catechol), 119.55, 120.65 (CH-Ime), 121.27 (CH-Catechol), 129.85, 131.65, 135.07, 135.26 (CH-thienyl) 138.61, 150.23, (C_q); $^{29}\text{Si NMR}$ (99 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = -9.32, -9.50; $^{11}\text{B NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = -24.9, -22.6 (d, $^1J_{\text{B-H}} = 78.1$ Hz), 43.3 (br). **Elementaranalyse** ber. (%) für $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{B}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{Si}_2$: C 55.91; H 6.73; N 8.69; S 9.95. gef.: C 56.40; H 6.95; N 8.53; S 10.06.

Synthese von **88**

Zu einer Lösung von Diboren **82** (180 mg, 342 μmol) in Tetrahydrofuran (10 mL) wurde eine Suspension von DurBH₂ (50.0 mg, 342 μmol) in Tetrahydrofuran (10 mL) getropft. Nach Rühren für 24 h bei RT verfärbte sich die Lösung gelb. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV bei RT, wurde das Produkt mit Hexan (2 x 20 mL) extrahiert. **88** wurde als leuchtend gelber Feststoff isoliert (35 mg, 94.7 μmol , 36%).

¹H NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 0.25 (sin, 9H, Si(CH₃)₃), 0.32 (sin, 9H, Si(CH₃)₃), 1.86 (sin, 3H, CH₃-Duryl), 2.09 (sin, 3H, CH₃-Duryl), 2.29 (sin, 3H, CH₃-Duryl), 2.67 (sin, 3H, CH₃-Duryl), 3.03 (sin, 3H, CH₃-IMe), 3.14 (br q, Kopplung nicht aufgelöst, 1H, BH), 3.31 (sin, 9H, CH₃-IMe), 5.73 (sin, 1H, CH-IMe), 5.78 (sin, 2H, CH-IMe), 5.98 (sin, 1H, CH-IMe), 6.33 (d, ³J_{H-H} = 3.1 Hz, 1H, CH-Thienyl), 6.83 (sin, 1H, CH-Duryl), 7.13 (d, ³J_{H-H} = 3.3 Hz, 1H, CH-Thienyl), 7.24 (d, ³J_{H-H} = 3.3 Hz, 1H, CH-Thienyl), 7.27 (d, ³J_{H-H} = 3.2 Hz, 1H, CH-Thienyl); **¹³C{¹H} NMR** (125.8 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 0.39, 0.64 (Si CH₃)₃, 18.69, 19.83, 20.30, 21.66, 35.50, 35.77 (CH₃), 118.52, 118.87, 119.22, 128.40, 130.00, 134.57, 134.84, 135.00 (CH), 131.23, 131.72, 132.04, 132.20, 137.40, 145.77 (C_q); **²⁹Si NMR** (99 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = -8.09, -9.61; **¹¹B NMR** (160.5 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = -26.1 (d, ¹J_{B-H} = 72.8 Hz), -16.6, 77.1 (br). **Elementaranalyse** ber. (%) für C₃₄H₅₃B₃N₄S₂Si₂: C 60.90; H 7.97; N 8.36; S 9.56. gef.: C 61.75; H 8.21; N 8.24; S 9.52.

VI. Quantenchemische Rechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen wurden in Kooperation mit PROF. DR. J. OSCAR C. JIMENEZ-HALLA, PROF. BERND ENGELS, CHRISTOF WALTER, ZARAH FALK, DR. ASHWINI K. PHUKAN und DR. IVO KRUMMENACHER durchgeführt.

Die Gasphasen-DFT Rechnungen an **45**, **46**, **47**, **49**, **54** und **55** wurden mit dem Gaussian03 Programmpaket durchgeführt.^[130] Die Optimierung der Geometrie wurde mit dem Hybrid-Dichte-Funktional PBE0^[131] in Kombination mit einem Double- ζ Basissatz, der einen zusätzlichen Satz von Polarisierungsfunktionen für alle Atome (außer den Wasserstoffen) und diffuse Funktionen beinhaltet (6-31+G(d,p)) durchgeführt. Für die berechneten UV-Vis-Spektren wurde das bekannte Hybrid-Dichte-Funktional B3LYP^[132] mit identischem Basissatz verwendet.

Die Berechnungen der NICS-Werte (Nucleus-Independent Chemical Shift) wurden mit dem Hybrid-Dichte-Funktional PBE0/6-31+G(d,p) und der GIAO-Methode^[133] (Gauge-Including Atomic Orbital) durchgeführt. Dafür wurden „Dummy“-Atome in die Position des Ringes mit der geringsten Dichte (ring critical point)^[134] platziert, um den magnetischen Abschirmungstensor zu berechnen und die Aromatizität zu messen. Diese Werte werden nach der Nomenklatur von P. v. R. SCHLEYER als NICS(0) angegeben.^[29] Je negativer die NICS-Werte sind, desto aromatischer ist die Verbindung. Zusätzlich wurden die NICS-Werte mit einem Abstand von 1.0 Å über dem Ring (NICS(1)), sowie der NICS(1)_{zz}-Tensor berechnet, um bessere Werte für die π -Aromatizität zu erhalten.^[135]

Mit Hilfe der Methodik von G. FRENKING wurden an vereinfachten Modellsystemen EDA-Rechnungen (energy decomposition analysis) durchgeführt.^[136] Dabei wurde das Amsterdam-Dichte-Funktional Programmpaket benutzt.^[137]

54 and **54'** wurden auf B3LYP-D3/cc-pVDZ^[132c, 138] Level optimiert, während für [**54**]²⁻ und [**54'**]²⁻ das UB3LYP-D3/cc-pVDZ Funktional verwendet wurde. Für das Modellsystem [**54'**]²⁻ wurde eine angemessene Konvergenz der Basis erreicht. Berechnungen des Singulett-Triplett Energieabstandes oder der angeregten Zustände verlangten des öfteren MR-CI Methoden, die zu rechenintensiv für das System sind.^[139] Deswegen wurden die adiabatischen Singulett-Triplett-Abstände mit UB3LYP-D3/cc-pVDZ Geometrien, gefolgt von „single point“-Rechnungen mit größeren Basissätzen (aug-cc-pVDZ und cc-pVDZ) berechnet.^[138a, 140] Diese Rechnungen wurden mit dem TURBOMOLE V6.3-Programmpaket durchgeführt.^[141] Die Genauigkeit der Methode wurde gegen CASPT2-Berechnungen^[71] für [**54'**]²⁻ beurteilt. Dafür wurde das

MOLCAS7.4-Programm^[142] verwendet. Die „relaxed scans“ wurden auf UB3LYP/6-311++G** Level^[143] durchgeführt, während UBLYP/6-31G für das MO-Schema benutzt wurde. Diese Rechnungen wurden mit dem Gaussian09 Programmpaket durchgeführt.^[130] Die angeregten Zustände des Modellsystems wurden mit SCS-ADC(2)/cc-pVDZ,^[144] implementiert in TURBOMOLE V6.3 und CAM-B3LYP/6-31G**^[145] mithilfe des PCM Modells aus Gaussian09. Für **54** und **[54]²⁻** war nur letztere Methode möglich, aufgrund der Größe der Systeme.

Die quantenchemischen Rechnungen für das Radikal K**[45]** wurden mithilfe des ORCA 3.0 Programmpakets durchgeführt.^[146] Für die Geometrieoptimierung und die ESR-Parameter (und Schwingungsfrequenzen) wurde das PBE0 Funktional^[131] mit dem def2-TZVP-Basissatz für B, C und S und dem def2-SVP-Basissatz für die Wasserstoffatome genutzt.^[147] Eine Korrektur der Dispersion (D3) wurde für alle Atome durchgeführt.^[138b, 138c] Des Weiteren wurde die RIJCOSX Annäherung in Kombination mit den korrespondierenden Hilfsbasissätzen ausgeführt.^[148] Die optimierte Struktur ist ein lokales Minimum, was durch Frequenzberechnungen bestätigt wurde.

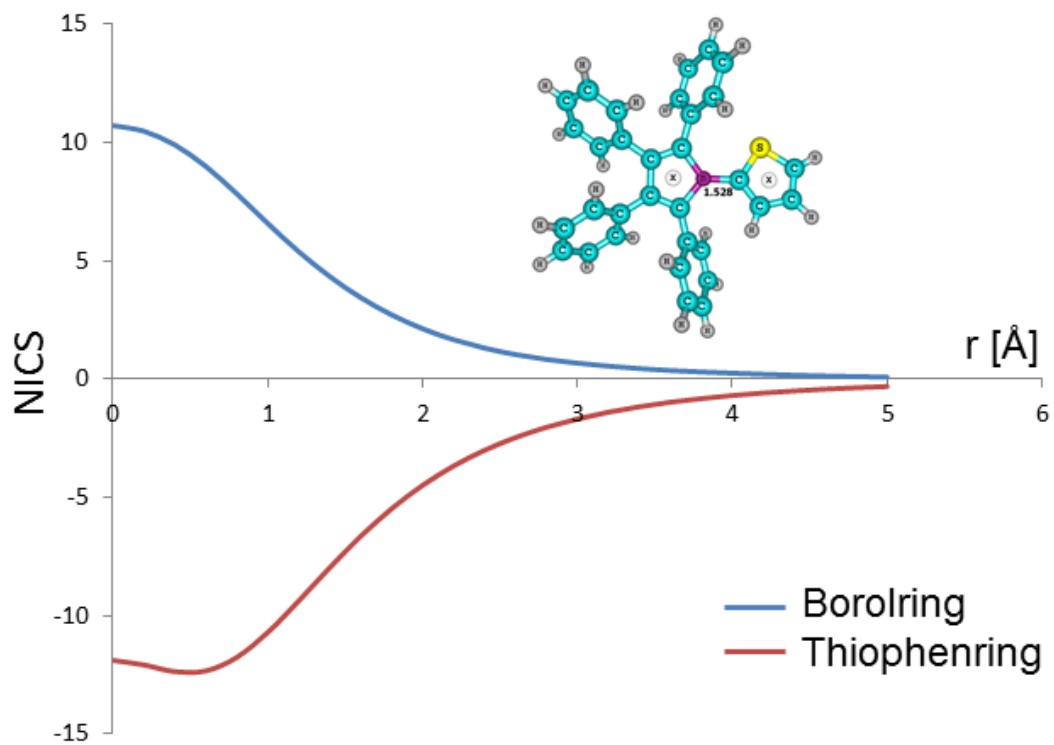


Abbildung 46. Auftragung der NICS-Werte von 45 gegen den senkrechten Abstand zum Ringzentrum (scan-NICS Technik).

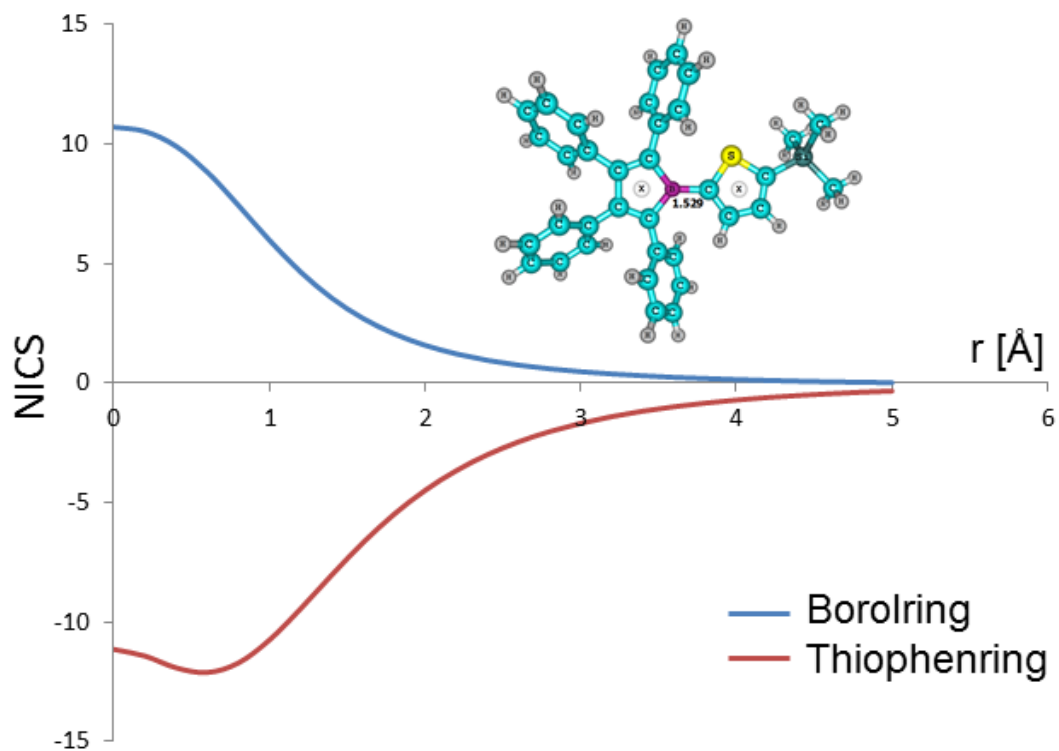


Abbildung 47. Auftragung der NICS-Werte von 47 gegen den senkrechten Abstand zum Ringzentrum (scan-NICS Technik).

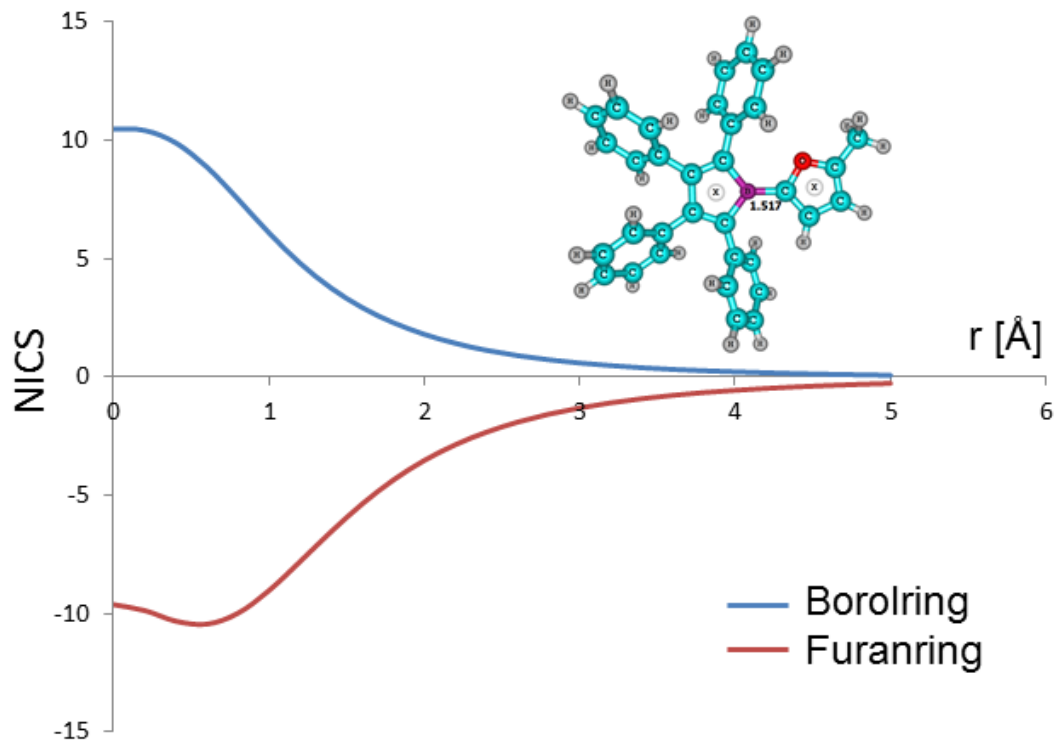


Abbildung 48. Auftragung der NICS-Werte von **46** gegen den senkrechten Abstand zum Ringzentrum (scan-NICS Technik).

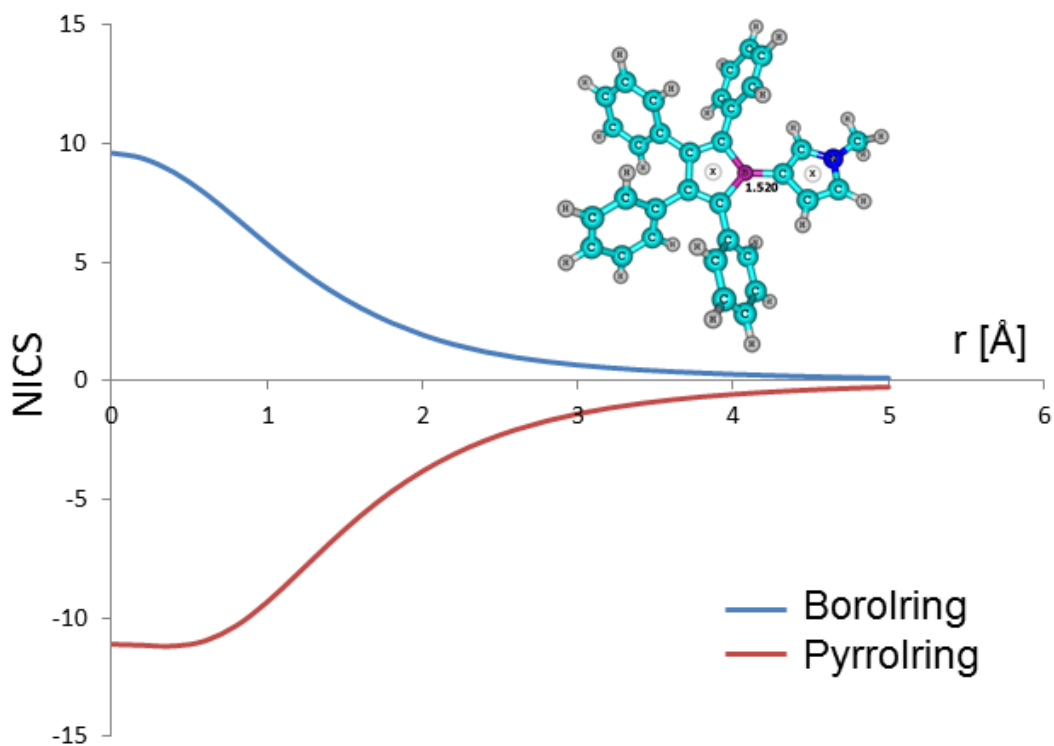


Abbildung 49. Auftragung der NICS-Werte von **49** gegen den senkrechten Abstand zum Ringzentrum (scan-NICS Technik).

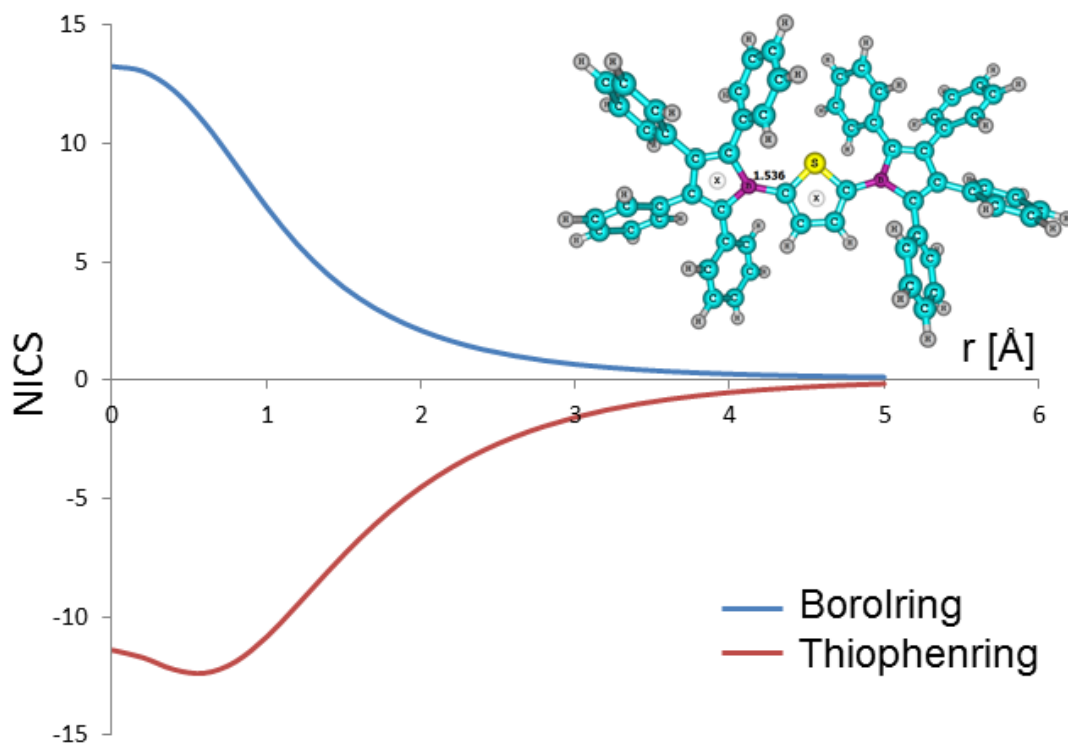


Abbildung 50. Auftragung der NICS-Werte von **54** gegen den senkrechten Abstand zum Ringzentrum (scan-NICS Technik).

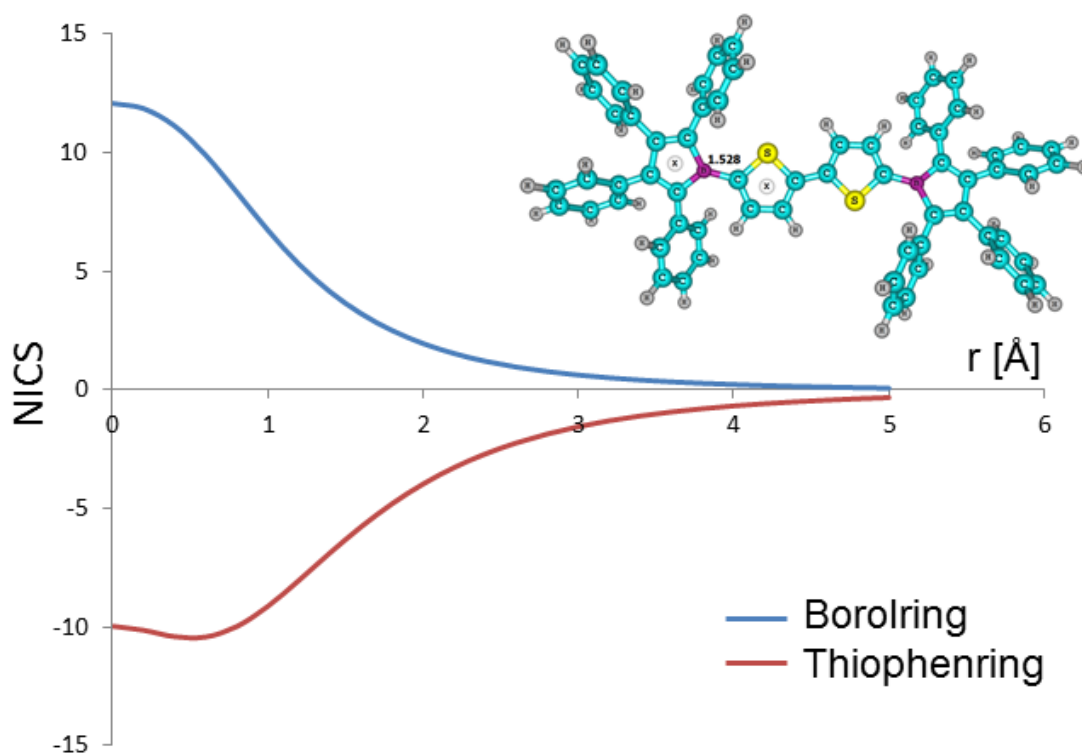


Abbildung 51. Auftragung der NICS-Werte von **55** gegen den senkrechten Abstand zum Ringzentrum (scan-NICS Technik).

VI Quantenchemische Rechnungen

Tabelle 11. EDA Ergebnisse für die vereinfachten Modellverbindungen (Phenylrest = Wasserstoff) berechnet auf BP86/TZ2P Level.^[a] Energien in kcal mol⁻¹. ^[b] Die Prozentwerte in Klammern repräsentieren den Beitrag zu allen attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.^[c] Die Prozentwerte in Klammern stellen den Beitrag zu den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} dar. ^[d] Länge der konjugierten B-C-Bindung in Å.

	45'	47'	46'	49'	14'
Symmetrie	C _s	C _s	C _s	C _s	C _{2v}
ΔE_{int}	-281.98	-273.55	-291.25	-306.28	-291.29
ΔE_{Pauli}	216.14	210.44	221.10	228.19	222.10
$\Delta E_{\text{elstat}}^{\text{[b]}}$	-275.73 (55.3%)	-260.46 (53.8%)	-288.58 (56.3%)	-300.30 (56.2%)	-293.04 (57.1%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{\text{[b]}}$	-222.38 (44.7%)	-223.53 (46.2%)	-223.77 (43.7%)	-234.17 (43.8%)	-220.36 (42.9%)
$\Delta E_{\sigma}^{\text{[c]}}$	-176.36 (79.3%)	-177.85 (79.6%)	-172.96 (77.3%)	-186.23 (79.5%)	-180.37 (81.8%)
$\Delta E_{\pi}^{\text{[c]}}$	-46.02 (20.7%)	-45.68 (20.4%)	-50.81 (22.7%)	-47.93 (20.5%)	-39.98 (18.2%)
ΔE_{prep}	33.54	34.19	32.03	34.78	32.59
$\Delta E (= -D_e)$	-248.44	-239.36	-259.22	-271.50	-258.70
r(B - C) ^[d]	1.519	1.523	1.512	1.515	1.541

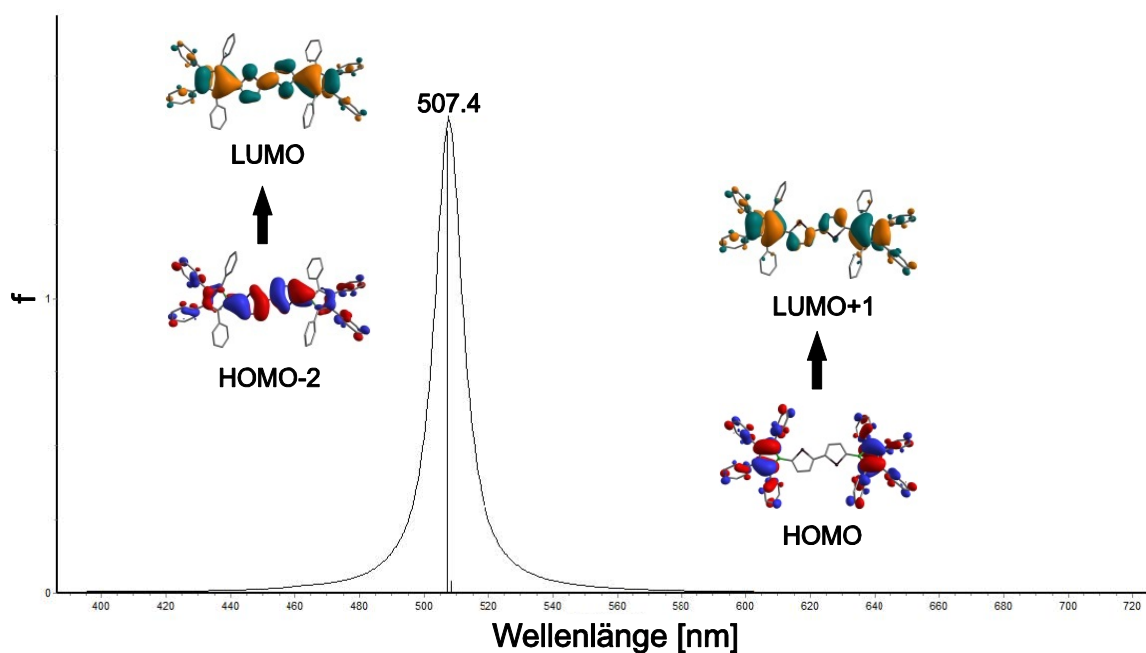


Abbildung 52. Zuordnung der UV-Vis-Übergänge zu den korrespondierenden Molekülorbitalen in **55** berechnet auf B3LYP/6-31+G(d,p) Level.

Die Geometrieoptimierung an den Diborenen **80** und **82** und die Berechnungen der angeregten Zustände wurden auf B3LYP/cc-pVDZ Level durchgeführt.^[132b, 132c] Dafür wurde das Gaussian09 Programmpaket verwendet.^[149] Beide berechneten Strukturen sind Minima auf der Potentialenergieoberfläche. Die berechneten Geometrien stimmen bis auf kleinere Abweichungen in der Abwinkelung der heterocyclischen Substituenten zur B=B-Ebene gut mit den experimentellen überein. TD-DFT (Time Dependent Density Functional Theory) Rechnungen wurden durchgeführt, um den Ursprung der experimentell gefundenen Absorptionen zu untersuchen.

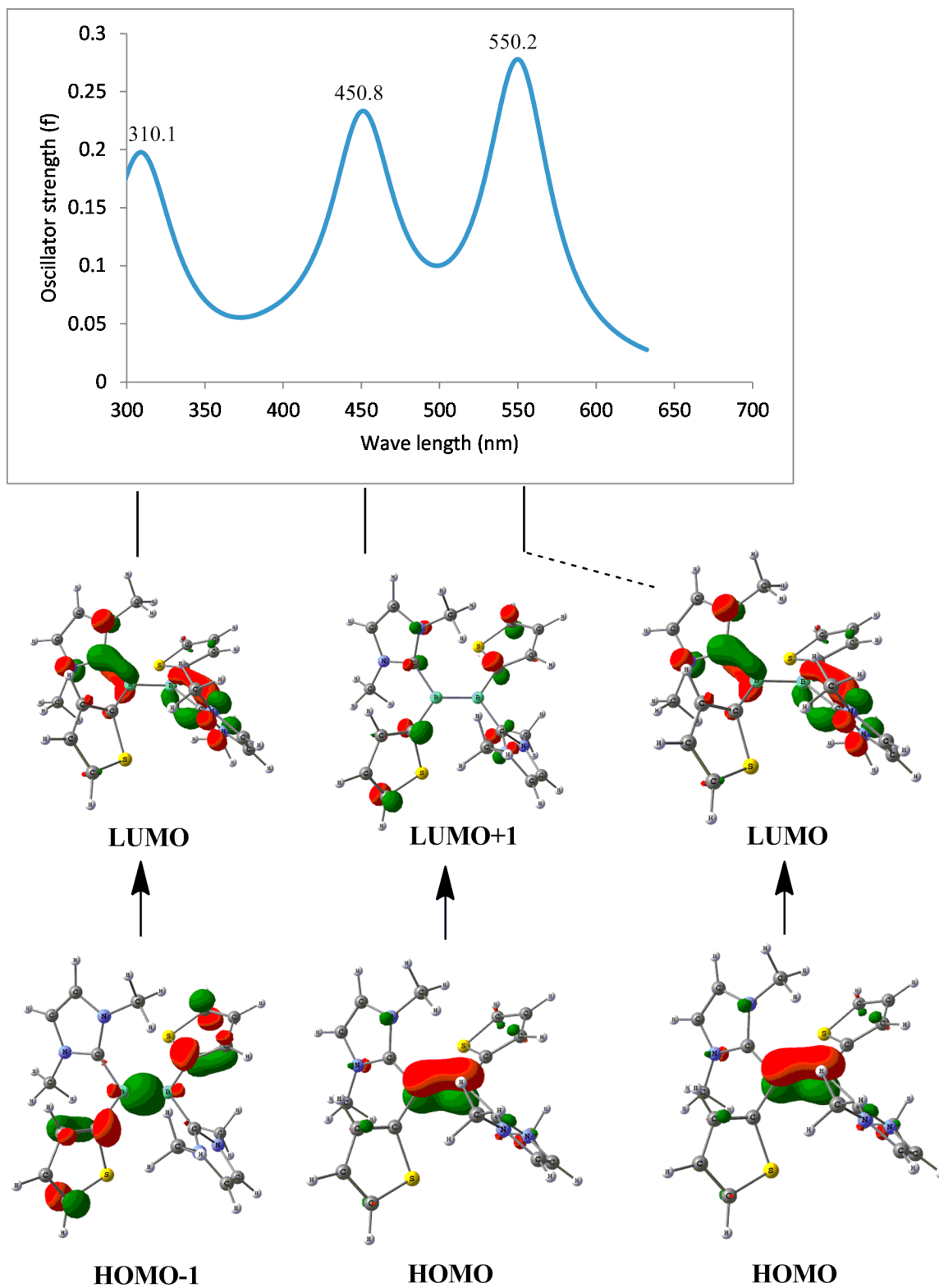


Abbildung 53. Berechnete elektronische Übergänge von **80** mit den beteiligten Molekülorbitalen.

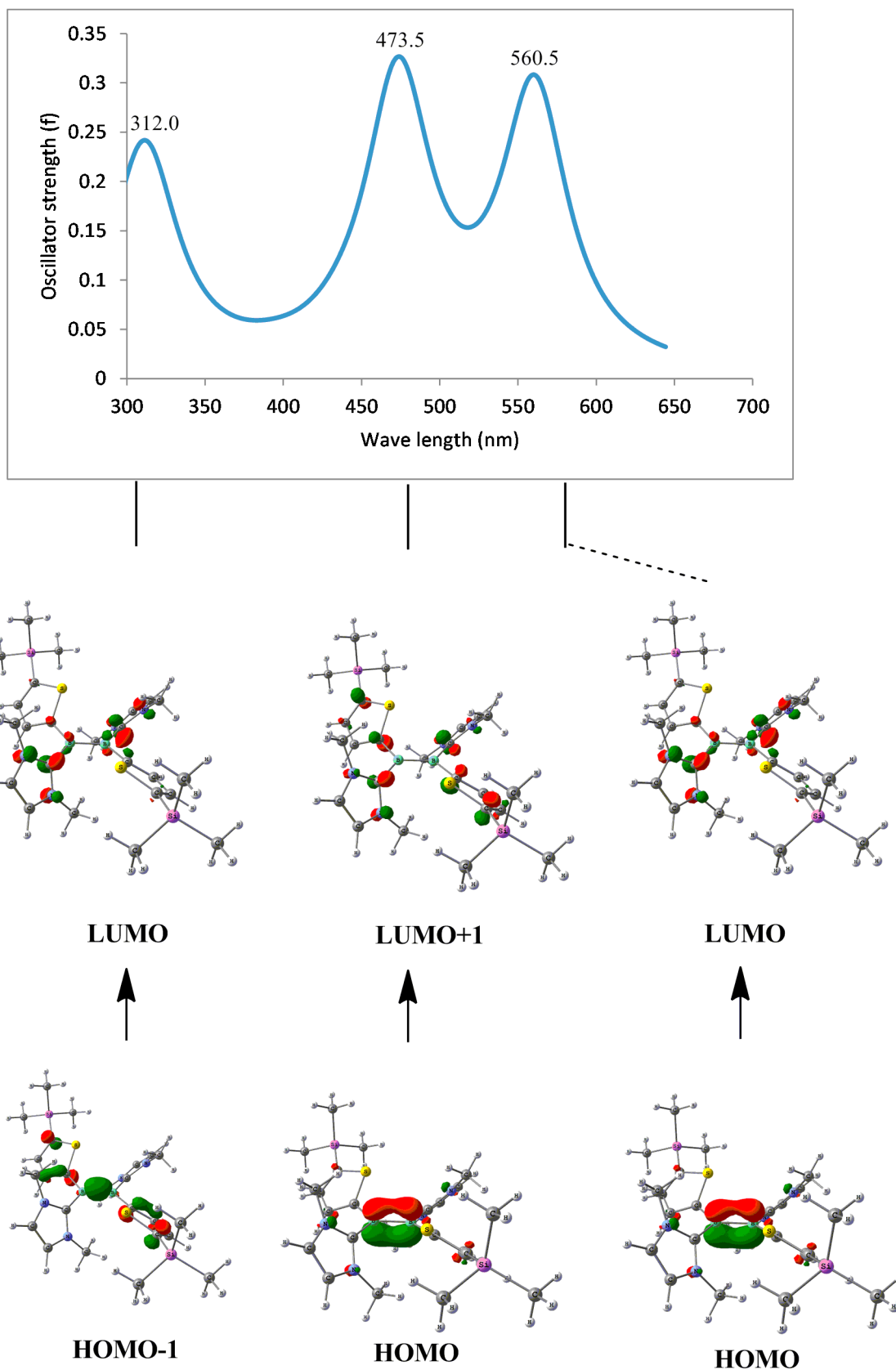


Abbildung 54. Berechnete elektronische Übergänge von **82** mit den beteiligten Molekülorbitalen.

VI Quantenchemische Rechnungen

Angeregte Zustände für **54'** und **54**

Für die Modellverbindung **54'** wurden die angeregten Zustände mit SCS-ADC(2)/cc-pVDZ und SCS-ADC(2)/aug-cc-pVDZ als auch mit CAM-B3LYP/6-31g** berechnet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 12 zusammengefasst und eine Liste der wichtigsten Konfigurationen befindet sich in Tabelle 13.

Tabelle 12. Berechnete Anregungsenergien für die ersten fünf angeregten Zustände von **54'** mit SCS-ADC(2) und CAM-B3LYP.

SCS-ADC(2)/aug-cc-pVDZ					
Zustand	E [eV]	λ [nm]	Oszillatorstärke	Anregung	Koeffizient [%]
S1	2.91	426	0.006	1	67
				2	27
S2	2.92	425	0.000	3	67
				4	28
S3	3.89	319	0.021	5	88
S4	3.99	311	0.805	6	95
S5	4.77	260	0.000	7	
SCS-ADC(2)/cc-pVDZ					
S1	2.99	415	0.006	1	67
				2	29
S2	2.99	415	0.000	3	67
				4	29
S3	3.97	312	0.024	5	89
S4	4.09	303	0.819	6	96
S5	4.85	256	0.000	7	
CAM-B3LYP/6-31g**					
S1	2.46	503	0.003	1	74
				2	26
S2	2.47	503	0.000	3	73
				4	26
S3	3.94	314	0.768	5	97
S4	4.07	305	0.021	6	94
S5	4.07	278	0.000	7	

VI Quantenchemische Rechnungen

Tabelle 13. Wichtigste Konfigurationen für die Beschreibung der angeregten Zustände von **54'**.

Nummer	E [eV]
1	$\pi_{6b} \rightarrow \pi_7$
2	$\pi_{6a} \rightarrow \pi_8$
3	$\pi_{6a} \rightarrow \pi_7$
4	$\pi_{6b} \rightarrow \pi_8$
5	$\pi_4 \rightarrow \pi_7$
6	$\pi_5 \rightarrow \pi_7$
7	$\sigma \rightarrow \pi_7$
8	$\pi \rightarrow \pi^*$

Das Funktional CAM-B3LYP erbrachte für die Modellverbindung **54'** die besten Ergebnisse im Vergleich mit den experimentellen Daten. Aufgrund dessen wurden die angeregten Zustände von **54** auch mit diesem Funktional berechnet (Tabelle 14). Ein polarisierbares Kontinuummodell (IEFPCM) wurde verwendet, da das experimentelle Spektrum in Dichlormethan vermessen wurde.

Tabelle 14. Berechnete Anregungsenergien für die ersten fünf angeregten Zustände von **54** mit CAM-B3LYP.

CAM-B3LYP/6-31g**					
Zustand	E [eV]	λ [nm]	Oszillatorstärke	Anregung	Koeffizient [%]
S1	2.02	615	0.005	1	69
				2	22
S2	2.02	613	0.001	3	68
				4	23
S3	3.29	377	1.252	8	
S4	3.32	373	0.002	8	
S5	3.34	371	0.001	7	
CAM-B3LYP/6-31g** (Dichlormethan)					
S1	2.00	620	0.007	1	74
				2	26
S2	2.01	617	0.001	3	73
				4	26
S3	3.24	383	1.452	8	97
S4	3.32	373	0.004	8	94
S5	3.25	370	0.002	7	

Singulett-Triplett-Abstand (S-T) von $[54']^{2-}$ und $[54]^{2-}$

Tabelle 15. Vertikaler Abstand von $[54']^{2-}$ berechnet mit CASPT2.

Aktiver Raum	[2,2]	[10,10]	[10,10]	[10,10]	[12,12]
Basissatz	cc-pVDZ	cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ	cc-pVDZ	cc-pVDZ
Vertikaler Abstand [eV]	0.65	0.62	0.59	0.61	0.56

Tabelle 16. Vertikaler und adiabatischer Abstand von $[54']^{2-}$ berechnet mit UB3LYP.

Geometrie	cc-pVDZ	cc-pVDZ	cc-pVDZ	cc-pVDZ
Geometrie für (S-T)	cc-pVDZ	cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ	cc-pVDZ
Adiabatischer Abstand [eV]	0.27	0.27	0.26	0.27
Vertikaler Abstand [eV]	0.43	0.42	0.41	0.42

Tabelle 17. Adiabatischer Singulett-Triplett-Abstand in $[54]^{2-}$ UB3LYP/basis/UB3LYP/cc-pVDZ.

Basis	E [eV]	E [kcal/mol]
cc-pVDZ	0.14	3.18
aug-cc-pVDZ	0.09	2.14
cc-pVDZ	0.11	2.63

Tabelle 18. Vertikaler Singulett-Triplett-Abstand in $[54]^{2-}$ UB3LYP/basis/UB3LYP/cc-pVDZ.

Basis	E [eV]	E [kcal/mol]
cc-pVDZ	0.27	6.21
aug-cc-pVDZ	0.27	6.20
cc-pVDZ	0.26	6.04

Tabelle 19. Rotationsbarriere zur Coplanarität in $[54]^{2-}$ UB3LYP/basis/UB3LYP/cc-pVDZ.

Basis	E [eV]	E [kcal/mol]
cc-pVDZ	0.022	0.50
aug-cc-pVDZ	0.021	0.48
cc-pVDZ	0.024	0.56

VI Quantenchemische Rechnungen

Angeregte Zustände für $[54']^{2-}$ und $[54]^{2-}$

Tabelle 20. Berechnete Anregungsenergien für die ersten fünf angeregten Zustände von $[54']^{2-}$ mit SCS-ADC(2) und CAM-B3LYP.

SCS-ADC(2)/aug-cc-pVDZ					
Zustand	E [eV]	λ [nm]	Oszillatorstärke	Anregung	Koeffizient [%]
S1	0.86	1437	0.002	7	
S2	0.88	1417	0.000	7	
S3	1.09	1141	0.001	7	
S4	1.19	1041	0.000	7	
S5	1.25	993	0.001	7	
S6	1.51	822	0.000	7	
S7	1.54	803	0.001	7	
S8	1.71	725	0.000	7	
S9	1.86	666	1.410	7	93
S10	2.01	616	0.000	7	
S11	2.05	606	0.004	7	
SCS-ADC(2)/cc-pVDZ					
S1	2.09	593	1.4100	1	95
S2	2.83	438	0.000	2	77
				3	20
S3	3.72	334	0.018	4	94
S4	3.73	333	0.030	5	94
S5	4.20	295	0.037	3	71
				2	22
CAM-B3LYP/6-31g**					
S1	2.07	600	1.116	1	99
S2	3.27	379	0.007	2	91
S3	3.33	372	0.007	4	94
S4	3.34	371	0.018	5	90
S5	4.21	295	0.000	6	97
S6	4.35	285	0.027	3	94

VI Quantenchemische Rechnungen

Tabelle 21. Wichtigste Konfigurationen für die Beschreibung der angeregten Zustände von $[54]^{2-}$.

Nummer	E [eV]
1	$\pi_7 \rightarrow \pi_8$
2	$\pi_7 \rightarrow \pi_9$
3	$\pi_5 \rightarrow \pi_8$
4	$\pi_{6b} \rightarrow \pi_8$
5	$\pi_{6a} \rightarrow \pi_8$
6	$\pi_5 \rightarrow \sigma^*$
7	Rydberg-artig
8	$\pi \rightarrow \pi^*$

Tabelle 22. Berechnete Anregungsenergien für die ersten fünf angeregten Zustände von $[54]^{2-}$ mit CAM-B3LYP.

CAM-B3LYP/6-31g**					
Zustand	E [eV]	λ [nm]	Oszillatorstärke	Anregung	Koeffizient [%]
S1	1.20	1030	1.169	1	98
S2	2.40	517	0.013	4	95
S3	2.41	515	0.018	5	94
S4	2.60	476	0.000	8	
S5	2.66	466	0.078	8	
CAM-B3LYP/6-31g** (THF)					
S1	1.09	1142	1.305	1	98
S2	2.35	529	0.021	4	96
S3	2.36	526	0.045	5	96
S4	2.61	474	0.003	8	
S5	2.99	415	0.090	8	

VII.Kristallstrukturanalyse

Alle Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Bruker X8 APEX II Diffraktometer mit Mehrschichtspiegelmonochromator unter Verwendung der MoK α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst, nach der Methode *full-matrix least squares on F²* unter Verwendung des Programmpakets Shelx^[150] verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden idealisierten geometrischen Positionen zugewiesen und sie wurden in die Berechnung der Strukturparameter einbezogen. Die veröffentlichten Verbindungen wurden beim *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt.

VII Kristallstrukturanalyse

Tabelle 23. Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **45**, **46** und **47**.

Verbindung	45	46	47
CCDC-Nummer	904739	904740	904741
Empirische Formel	C ₃₂ H ₂₃ BS	C ₃₅ H ₃₁ BSSi	C ₃₉ H ₃₁ BO
Formelgewicht [g·mol ⁻¹]	450.37	522.56	526.45
Temperatur [K]	100(2)	103(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	19.0446(15)	23.004(16)	5.8245(8)
<i>b</i> [Å]	13.1350(10)	12.385(9)	11.9115(19)
<i>c</i> [Å]	19.9003(16)	22.553(16)	20.946(3)
α [°]	90.00	90.00	86.191(5)
β [°]	106.515(3)	115.261(11)	83.922(6)
γ [°]	90.00	90.00	83.466(5)
Volumen [Å ³]	4772.7(6)	5811(7)	1433.5(4)
<i>Z</i>	8	8	2
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.254	1.195	1.220
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.154	0.175	0.071
<i>F</i> (000)	1888	2208	556
Beugungsbereich	1.12 bis 28.37°	0.98 bis 26.06°	1.72 bis 26.39°
Gemessene Reflexe	162063	186331	5784
Unabhängige Reflexe	11635	11443	5784
Min./Max. Transmission	0.6276/0.7457	0.6289/0.7453	0.5533/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen	11635 / 603 / 0	11443 / 691 / 0	5784 / 371 / 0
GOF (Goodness of fit) von <i>F</i> ²	1.019	1.041	1.176
R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0489, wR ² = 0.1183	R ₁ = 0.0399, wR ² = 0.0884	R ₁ = 0.0593, wR ² = 0.1382
R- Werte (komplete Daten)	R ₁ = 0.0731, wR ² = 0.1327	R ₁ = 0.0677, wR ² = 0.1034	R ₁ = 0.0758, wR ² = 0.1450
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.089 / -1.083	0.430 / -0.327	0.241 / -0.221

VII Kristallstrukturanalyse

Tabelle 24. Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **49**, **51** und **54**.

Verbindung	49	51	54
CCDC-Nummer	904742	904743	937544
Empirische Formel	C ₃₂ H ₂₃ BS	C ₄₆ H ₄₂ BN ₃	C ₁₂₇ H ₉₂ B ₄ S ₂
Formelgewicht [g·mol ⁻¹]	450.37	647.64	1725.37
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	19.0446(15)	12.177(6)	9.469(4)
<i>b</i> [Å]	13.1350(10)	22.427(12)	14.158(7)
<i>c</i> [Å]	19.9003(16)	13.406(7)	18.841(7)
α [°]	90.00	90.00	104.99(3)
β [°]	106.515(3)	93.599(18)	93.24(3)
γ [°]	90.00	90.00	95.14(4)
Volumen [Å ³]	4772.7(6)	3654(3)	2421.7(17)
Z	8	4	1
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.254	1.177	1.183
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.154	0.068	0.108
<i>F</i> (000)	1888	1376	906
Beugungsbereich	1.12 bis 28.37°	1.77 bis 26.39°	1.50 to 26.07°
Gemessene Reflexe	162063	82341	9471
Unabhängige Reflexe	11635	7457	9471
Min./Max. Transmission	0.6276/0.7457	0.6868/0.7454	0.605869/0.745317
Daten/Parameter/Einschränkungen	11635 / 603 / 0	7457 / 485 / 72	9471 / 617 / 57
GOF (Goodness of fit) von <i>F</i> ²	1.019	1.015	0.849
R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0489, wR ² = 0.1183	R ₁ = 0.0462, wR ² = 0.0952	R ₁ = 0.0393, wR ² = 0.1007
R- Werte (komplete Daten)	R ₁ = 0.0731, wR ² = 0.1327	R ₁ = 0.0899, wR ² = 0.1112	R ₁ = 0.0479, wR ² = 0.1117
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.089 / -1.083	0.246 / -0.209	0.389 / -0.306

VII Kristallstrukturanalyse

Tabelle 25. Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **56**, [CoCp*₂]**54** und K₂[**54**].

Verbindung	56	[CoCp* ₂] 54	K ₂ [54]
CCDC-Nummer	904744	937545	943854
Empirische Formel	C ₇₈ H ₆₄ B ₂ Cl ₄ N ₄ S ₂ · 2 (CH ₂ Cl ₂)	C ₁₂₇ H ₁₂₉ B ₂ Co ₂ S	C ₁₈₀ H ₂₀₄ B ₄ K ₄ O ₁₅ S ₂
Formelgewicht [g·mol ⁻¹]	1312.92	1826.84	2871.19
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	446(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	12.8065(5)	17.0690(9)	9.98(2)
<i>b</i> [Å]	16.3767(7)	17.3733(11)	33.08(7)
<i>c</i> [Å]	15.7886(7)	18.5177(10)	23.73(5)
α [°]	90.00	91.905(3)	90.00
β [°]	90.731(2)	111.528(3)	100.32(4)
γ [°]	90.00	99.291(3)	90.00
Volumen [Å ³]	3311.0(2)	5015.6(5)	7709(29)
Z	2	2	2
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.317	1.210	1.237
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.292	0.403	0.207
<i>F</i> (000)	1372	1942	3064
Beugungsbereich	1.79 bis 26.82°	1.19 to 26.17°	1.07 to 26.84°
Gemessene Reflexe	122338	141135	85223
Unabhängige Reflexe	7044	19776	16439
Min./Max. Transmission	0.6726/0.7454	0.6276/0.7453	0.5971/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen	7044 / 417 / 0	19776 / 1152 / 36	16439 / 1051 / 1233
GOF (Goodness of fit) von <i>F</i> ²	1.047	1.037	1.144
R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0465, wR ² = 0.1212	R ₁ = 0.0477, wR ² = 0.1104	R ₁ = 0.1372, wR ² = 0.3668
R- Werte (komplette Daten)	R ₁ = 0.0732, wR ² = 0.1350	R ₁ = 0.0809, wR ² = 0.1301	R ₁ = 0.2889, wR ² = 0.4405
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.585 / -0.742	0.769 / -0.526	2.745 / -0.744

VII Kristallstrukturanalyse

Tabelle 26. Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen K₂[26], K₂[27] und K₄[27].

Verbindung	K ₂ [46]	K ₂ [27]	K ₄ [27]
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₈₂ H ₈₂ B ₂ K ₄ O ₆	C ₉₈ H ₁₁₆ B ₂ K ₂ O ₉	C ₁₀₂ H ₁₂₄ B ₂ K ₄ O ₁₀
Formelgewicht [g·mol ⁻¹]	1341.50	1537.73	1688.03
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	11.3408(5)	13.226(11)	23.95(3)
<i>b</i> [Å]	16.6492(9)	13.397(11)	13.41(2)
<i>c</i> [Å]	18.4871(9)	14.320(12)	28.92(4)
α [°]	90.00	72.64(2)	90.00
β [°]	97.157(2)	64.06(2)	100.52(3)
γ [°]	90.00	70.64(3)	90.00
Volumen [Å ³]	3463.4(3)	2117(3)	9135(22)
Z	2	1	4
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.286	1.206	1.227
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.312	0.170	0.253
<i>F</i> (000)	1416	824	3608
Beugungsbereich	1.11 to 26.82°	1.61 bis 26.83°	1.22 bis 26.37°
Gemessene Reflexe	91484	35400	110194
Unabhängige Reflexe	14547	9054	18675
Min./Max. Transmission	0.6647/0.7454	0.6052/0.7454	0.6091/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen	14547 / 847 / 1	9054 / 583 / 345	18675 / 1168 / 1035
GOF (Goodness of fit) von <i>F</i> ²	1.025	1.028	1.056
R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0416, wR ² = 0.0718	R ₁ = 0.0601, wR ² = 0.1439	R ₁ = 0.0948, wR ² = 0.2607
R- Werte (komplette Daten)	R ₁ = 0.0640, wR ² = 0.0770	R ₁ = 0.1035, wR ² = 0.1647	R ₁ = 0.1868, wR ² = 0.3345
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.336 / -0.301	1.002 / -0.999	0.991 / -0.960

VII Kristallstrukturanalyse

Tabelle 27. Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen (IMes)**20**, (IDipp)**20** und (Caac)**20**.

Verbindung	(IMes) 20	(IDipp) 20	(Caac) 20
CCDC-Nummer	908229	-	908230
Empirische Formel	C ₄₉ H ₄₄ BClN ₂	C ₅₅ H ₅₆ BClN ₂	C ₄₈ H ₅₁ BClN
Formelgewicht [g·mol ⁻¹]	707.12	791.28	688.16
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	273(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	11.9493(6)	8.8458(8)	9.712(9)
<i>b</i> [Å]	14.6325(9)	12.7879(12)	18.521(16)
<i>c</i> [Å]	22.0119(13)	22.553(2)	21.201(18)
α [°]	90.00	94.715(3)	90.00
β [°]	91.340(3)	99.463(3)	96.53(3)
γ [°]	90.00	108.037(3)	90.00
Volumen [Å ³]	3847.7(4)	2368.5(4)	3789(6)
Z	4	2	4
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.221	1.110	1.206
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.137	0.117	0.136
<i>F</i> (000)	1496	844	1472
Beugungsbereich	1.67 bis 26.82°	1.69 bis 26.82°	1.46 bis 26.15°
Gemessene Reflexe	32733	42268	72344
Unabhängige Reflexe	8218	10037	7504
Min./Max. Transmission	0.6242/0.7454	0.6239/0.7454	0.6633/0.7453
Daten/Parameter/Einschränkungen	8218 / 484 / 0	10037 / 561 / 24	7504 / 468 / 0
GOF (Goodness of fit) von <i>F</i> ²	1.009	1.045	0.874
R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0426, wR ² = 0.0886	R ₁ = 0.0444, wR ² = 0.1039	R ₁ = 0.0346, wR ² = 0.0990
R- Werte (komplette Daten)	R ₁ = 0.0694, wR ² = 0.0993	R ₁ = 0.0655, wR ² = 0.1106	R ₁ = 0.0410, wR ² = 0.1066
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.280 / -0.342	0.357 / -0.339	0.310 / -0.225

VII Kristallstrukturanalyse

Tabelle 28. Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **63**, **64** und **65**.

Verbindung	63	64	65
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	$C_{53}H_{57}BCl_2N_2Sn$	$C_{112}H_{130}B_2N_4O_3Pb_2$	$C_{54}H_{59}BClN_2Pb$
Formelgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	922.41	2016.20	989.48
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK_{α} 0.71073	MoK_{β} 0.71073	MoK_{α} 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Monoclinic	Triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	10.2604(6)	16.585(4)	10.2616(8)
<i>b</i> [Å]	10.2660(6)	12.175(3)	10.2754(8)
<i>c</i> [Å]	24.2714(15)	48.265(15)	23.0747(18)
α [°]	101.012(3)	90.00	88.470(4)
β [°]	95.212(3)	95.713(12)	77.585(4)
γ [°]	107.821(3)	90.00	71.039(4)
Volumen [Å ³]	2358.4(2)	9697(5)	2244.8(3)
Z	2	4	2
Berechnete Dichte [$mg \cdot m^{-3}$]	1.299	1.381	1.464
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.692	3.521	3.856
<i>F</i> (000)	956	4112	1002
Beugungsbereich	0.87 to 26.10°	1.70 to 26.37°	1.81 bis 26.84°
Gemessene Reflexe	73488	121993	79002
Unabhängige Reflexe	9318	9849	9494
Min./Max. Transmission	0.6509/0.7453	0.4211/0.5626	0.5148/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen	9318 / 544 / 0	9849 / 611 / 415	9494 / 527 / 0
GOF (Goodness of fit) von <i>F</i> ²	1.100	1.251	1.106
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0502,$ $wR^2 = 0.1340$	$R_1 = 0.0469,$ $wR^2 = 0.0995$	$R_1 = 0.0278,$ $wR^2 = 0.0660$
R- Werte (komplete Daten)	$R_1 = 0.0588,$ $wR^2 = 0.1389$	$R_1 = 0.0512,$ $wR^2 = 0.1007$	$R_1 = 0.0357,$ $wR^2 = 0.0699$
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	2.204 / -1.157	1.109 / -2.504	1.681 / -0.806

VII Kristallstrukturanalyse

Tabelle 29. Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **66**, **78** und **82**.

Verbindung	66	78	82
CCDC-Nummer	-	963967	-
Empirische Formel	$C_{49}H_{46}BN_2$	$C_{12}H_{19}BCl_2N_2SSi$	
Formelgewicht [g·mol ⁻¹]	673.69	333.15	
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	
Strahlung, λ (Å)	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	
Kristallsystem	Monoclinic	Triclinic	
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P-1$	
Zellparameter			
a [Å]	13.2621(8)	6.425(13)	
b [Å]	14.0439(8)	6.464(14)	
c [Å]	20.7291(13)	21.32(4)	
α [°]	90.00	93.25(6)	
β [°]	105.556(3)	97.40(5)	
γ [°]	90.00	106.46(9)	
Volumen [Å ³]	3719.4(4)	838(3)	
Z	4	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.203	1.321	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.069	0.571	
$F(000)$	1436	348	
Beugungsbereich	1.65 bis 26.42°	0.97 bis 26.37°	
Gemessene Reflexe	7553	15757	
Unabhängige Reflexe	7553	3400	
Min./Max. Transmission	0.628751/0.745375	0.6769/0.7454	
Daten/Parameter/Einschränkung n	7553 / 475 / 0	3400 / 177 / 0	
GOF (Goodness of fit) von F^2	0.897	1.009	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0487,$ $wR^2 = 0.1082$	$R_1 = 0.0298,$ $wR^2 = 0.0672$	
R- Werte (komplette Daten)	$R_1 = 0.0830,$ $wR^2 = 0.1210$	$R_1 = 0.0389,$ $wR^2 = 0.0721$	
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.268 / -0.180	0.409 / -0.258	

VII Kristallstrukturanalyse

Tabelle 30. Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **84** und **86**.

Verbindung	84	86
CCDC-Nummer	-	963970
Empirische Formel	$C_{25}H_{43}B_3N_4SSi$	$C_{36}H_{49}B_3N_4O_2S_2Si_2$
Formelgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	491.21	722.52
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK_{α} 0.71073	MoK_{α} 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Zellparameter		
a [Å]	12.667(5)	8.7302(5)
b [Å]	14.559(7)	17.6749(10)
c [Å]	15.099(6)	26.6729(13)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	94.373(10)	95.431(2)
γ [°]	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	2777(2)	4097.3(4)
Z	4	4
Berechnete Dichte [$mg \cdot m^{-3}$]	1.175	1.171
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.181	0.224
$F(000)$	1060	1536
Beugungsbereich	1.95 bis 26.81°	1.92 bis 26.81°
Gemessene Reflexe	41976	44425
Unabhängige Reflexe	5870	8723
Min./Max. Transmission	0.6526/0.7454	0.6668/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen	5870 / 322 / 0	8723 / 478 / 24
GOF (Goodness of fit) von F^2	1.062	1.013
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0371,$ $wR^2 = 0.0941$	$R_1 = 0.0501,$ $wR^2 = 0.1081$
R- Werte (komplete Daten)	$R_1 = 0.0488,$ $wR^2 = 0.1025$	$R_1 = 0.0983,$ $wR^2 = 0.1261$
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.393 / -0.251	0.453 / -0.479

VIII. Literaturverzeichnis

- [1] E. Hückel, *Z. Phys.* **1930**, *60*, 423–456.
- [2] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 1990-9678550-9678559-9678558. doi:9678510.9671351/goldbook.
- [3] a) E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204–286; b) E. Hückel, *Angew. Phys. Chem.* **1937**, *43*, 751; c) E. Hückel, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen* **1938**, Verlag Chemie, Berlin.
- [4] a) C. H. Stam, H. MacGillavry, *Acta Cryst.* **1963**, *16*, 62–68; b) C. Sterling, *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 1224–1228; c) M. Henary, M. Mojzych, *Topics in Heterocyclic Chemistry* **2008**, *14*, 221–238; d) C. Loffredo, P. A. R. Pires, M. Imran, O. A. E. Seoud, *Dyes and Pigments* **2013**, *96*, 16–24.
- [5] K. Geramita, J. McBee, Y. Shen, N. Radu, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3261–3269.
- [6] L. Duan, J. Qiao, Y. Sun, Y. Qiu, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1137–1144.
- [7] Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4245–4272.
- [8] a) D. Fichou, *Handbook of Oligo- and Polythiophenes* **1999**, Wiley-VCH, Weinheim; b) F. Zhang, D. Wu, Y. Xu, X. Feng, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17590–17600; c) A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020–2067.
- [9] J. Sakai, T. Taima, K. Saito, *Organic Electronics* **2008**, *9*, 582–590.
- [10] a) K. Schulze, C. Uhrich, R. Schüppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle, *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2872–2875; b) C. Uhrich, R. Schüppel, A. Petrich, M. Pfeiffer, K. Leo, E. Brier, P. Kilickiran, P. Bäuerle, *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 2991–2999; c) K. Schulze, M. Riede, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle, K. Leo, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 074511; d) R. Schüppel, K. Schmidt, C. Uhrich, K. Schulze, D. Wynands, J. Brédas, E. Brier, E. Reinold, H. B. Bu, P. Bäuerle, B. Männig, M. Pfeiffer, K. Leo, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 085311.
- [11] Z. Li, G. He, X. Wan, Y. Liu, J. Zhou, G. Long, Y. Zuo, M. Zhang, Y. Chen, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 74–77.
- [12] D. Entwistle, T. B. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4574–4585.
- [13] a) S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11372–11375; b) C. R. Wade, A. E. J. Broomsgrrove, S. Aldridge, F. P. Gabbaï, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3958–3984.
- [14] a) W. Kaim, A. Schulz, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1863–1868; b) W. Kaim, A. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 615–616; c) W. Kaim, S. Zališ, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3039–3042.
- [15] A. Lichtblau, W. Kaim, A. Schulz, T. Stahl, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1992**, *2*, 1497–1501.
- [16] A. Rajca, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 871–893.
- [17] a) S. Utamapanya, A. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9242–9251; b) D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 88–94.
- [18] A. Rajca, S. Rajca, S. R. Desai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1957–1958.

- [19] Z. Yuan, N. J. Taylor, R. Ramachandran, T. B. Marder, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, *10*, 305–316.
- [20] T. Noda, Y. Shirota, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9714–9715.
- [21] A. Sundararaman, K. Venkatasubbaiah, M. Victor, L. N. Zakjarov, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16554–16565.
- [22] a) A. Sundararaman, M. Victor, R. Varughese, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13748–13749; b) H. Li, A. Sundararaman, K. Venkatasubbaiah, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5792–5793.
- [23] a) G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, W. Oschmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 42–43; b) G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253–259; c) G. E. Herberich, U. Büschges, B. Hessner, H. Lütke, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 13–25; d) G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, D. P. J. Köffer, M. Negele, R. Saive, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 153–166; e) G. E. Herberich, I. Hausmann, B. Hessner, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 362.
- [24] a) A. Hübner, Z.-W. Qu, U. Englert, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4596–4609; b) L. Kaufmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2008**, *27*, 6215–6221.
- [25] a) L. Weber, V. Werner, I. Domke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2006**, 3777–3784; b) L. Weber, J. Kahlert, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1729–1734; c) L. Weber, V. Werner, M. A. Fox, T. B. Marder, S. Schwedler, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2009**, 1339–1351.
- [26] a) R. Breslow, *Chem. Eng. News* **1965**, *June 28*, 90–99; b) R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 393–398.
- [27] R. Chauvin, C. Lepetit, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2013**, *15*, 3855–3860.
- [28] M. K. Cyrański, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3773–3811.
- [29] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [30] M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J. M. Hoffman, C. Perchonock, E. Wasserman, R. S. Hutton, V. J. Kuck, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3017–3018.
- [31] V. Gogonea, P. v. R. Schleyer, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1945–1948.
- [32] M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, A. R. Katritzky, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1333–1338.
- [33] J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379–385.
- [34] J. J. Eisch, K. N. Hota, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4575–4577.
- [35] a) C.-W. So, D. Watanabe, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2008**, *27*, 3496–3501; b) H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951–1954; c) H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Comm.* **2008**, 4487–4489; d) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, A. Damme, K. Ferkinghoff, K. Kraft, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2011**, *30*, 3210–3216.
- [36] 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.
- [37] H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperllich, J. Wahler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2997–2980.

- [38] C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2955–2958.
- [39] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 77–83.
- [40] T. Araki, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 5484–5487.
- [41] a) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, J. Wahler, K. Radacki, T. Kupfer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12229–12233; b) H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10903–10914.
- [42] a) H. Braunschweig, F. Breher, C.-W. Chiu, D. Gamon, D. Nied, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8975–8978; b) H. Braunschweig, A. Damme, D. Gamon, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorganic chemistry* **2011**, *50*, 4250–4252; c) H. Braunschweig, A. Damme, D. Gamon, H. Kelch, I. Krummenacher, T. Kupfer, K. Radacki, *Chemistry* **2012**, *18*, 8430–8436; d) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, D. Gamon, M. Kaupp, I. Krummenacher, T. Kupfer, R. Müller, K. Radacki, *Chemistry* **2012**, *18*, 11732–11746.
- [43] a) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044; b) K. Ansorg, H. Braunschweig, C.-W. Chiu, B. Engels, D. Gamon, M. Hugel, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2833–3836; c) 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.
- [44] a) J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4436–4437; b) C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2010**, *29*, 5132–5139.
- [45] a) C. Fan, L. G. Mercier, W. E. Piers, H. M. Tuononen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9604–9606; b) A. Y. Houghton, V. A. Karttunen, C. Fan, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 941–947; c) H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, T. Kupfer, J. Wahler, *Organometallics* **2013**, *32*, 6800–6803.
- [46] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724–1735.
- [47] R. Sustmann, *Tetrahedron* **1971**, *29*, 2721–2724.
- [48] J. J. Eisch, J. E. Galle, B. Shafii, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, 2342–2349.
- [49] a) A. J. Ashe III, W. Klein, R. Rousseau, *Organometallics* **1993**, *12*, 3225–3231; b) K. Komatsu, T. Nishinaga, *Synlett* **2005**, *2*, 187–202; c) A. Caruso, M. A. Siegler, J. D. Tovar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *25*, 4213–4217.
- [50] J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books: Mill Valley, CA, 2010.
- [51] a) G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126; b) A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 37–41; c) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76.
- [52] a) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881; b) V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 6001–6003.
- [53] a) G. E. Herberich, M. Hostalek, R. Laven, R. Boese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 317–318; b) G. E. Herberich, T. Wagner, H.-W. Marx, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 67–74.
- [54] a) I. Butler, *Organomet. Chem.* **2004**, *31*, 393–444; b) Y. Yamaguchi, W. Ding, C. T. Sanderson, M. L. Borden, J. Morgan, C. Kutal, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 515–524.

- [55] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4247–4249.
- [56] J. Wahler, Doktorarbeit, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, **2013**.
- [57] B. Wrackmeyer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1075–1088.
- [58] a) O. Carmona, R. Greenhouse, R. Landeros, J. M. Muchowski, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5336–5339; b) J. R. Carson, N. M. Davis, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 839–843.
- [59] M. Charton, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1981**, *13*, 119–251.
- [60] J. W. Bats, B. Urschel, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *E62*, 0748.
- [61] H. Braunschweig, I. Kruppenacher, J. Wahler, *Adv. Organomet. Chem.* **2013**, *61*, 1–53
- [62] F. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1987**, S1–S19.
- [63] a) A. V. Szeghalmi, M. Erdmann, V. Engel, M. Schmitt, S. Amthor, V. Kriegisch, G. Nöll, R. Stahl, C. Lambert, D. Leusser, D. Stalke, M. Zabel, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7834–7845; b) C. Lambert, A. Heckmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 326–392.
- [64] a) M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247–422; b) D. E. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*; c) K. D. Demadis, D. C. Hartshorn, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2655–2685.
- [65] A. Berndt, H. Klusik, K. Schlüter, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *222*, C25–C27.
- [66] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [67] a) L. W. Shacklette, J. F. Wolf, S. Gould, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 3955–3961; b) M. Kozaki, Y. Yonezawa, K. Okada, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4535–4538; c) T. Nishinaga, A. Wakamiya, D. Yamazaki, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3163–3174.
- [68] a) T. M. Pappenfus, J. D. Raff, J. Hukkanen, J. R. Burney, J. Casado, S. M. Drew, L. L. Miller, K. R. Mann, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6015–6024; b) F. Murakami, S. Sasaki, M. Yoshifuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2574–2576; c) J. Casado, T. M. Pappenfus, K. R. Mann, E. Orti, P. M. Viruela, B. Milián, V. Hernández, J. T. L. Navarreye, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 529.
- [69] a) M. Garcia, L. Fomina, S. Fomine, *Synth. Met.* **2010**, *160*, 2515–2519; b) J. Casado, R. P. Ortiz, J. T. L. Navarete, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5672–5686; c) Z. B. Henson, K. Müllen, G. C. Bazan, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 699–704.
- [70] a) A. R. Bishop, D. K. Campell, K. Fesser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *77*, 253–264; b) J.-L. Brédas, R. R. Chance, R. Silbey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *77*, 319; c) P. Bäuerle, U. Segelbacher, A. Maier, M. Mehring, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10217–10223; d) Y. Shimoi, S. Abe, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 14781; e) A. J. W. Tol, *Chem. Phys.* **1996**, *208*, 73–79; f) A. J. W. Tol, *Synth. Met.* **1995**, *74*, 95–98; g) Y. Furukawa, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15644–15653; h) A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su, *Mod. Phys.* **1988**, *60*, 781; i) J. van Haare, E. E. Havinga, J. L. J. v. Doogen, R. A. J. Janssen, J. Cornil, J.-L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1509–1522; j) C. Lambert, G. Nöll, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8434; k) Y. Gao, C.-G. Liu, Y.-S. Jiang, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5380–5384; l) J.-L. Brédas, V. M. Geskin, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 498; m) S. Zheng, S. Barlow, C. Risko, T. L. Kinnibrugh, V. N. Khurstalev, S. C. Jones, M. Y. Antipin, N. M. Tucker, T. V. Timofeeva, V. Coropceanu, J.-L. Brédas, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1812–1827; n) S. Fratiliu, F. C. Grozema, Y. Koizumi, S. Seki, A. Saeki, S. Tagawa, S. P. Dudek, L. D.

- A. Siebbeles, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5984–5993; o) T. J. Savenije, A. Sperlich, H. Kraus, O. Poluektov, M. Heeney, V. Dyakonov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 16579.
- [71] a) B. O. Roos, P. R. Taylor, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157; b) B. O. Roos, *J. Quantum Chem.* **1980**, *S14*, 175.
- [72] M. Kleinschmidt, J. Tatchen, C. M. Marian, *J. Comp. Chem.* **2002**, *23*, 824–833.
- [73] E. M. Schubert, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 62.
- [74] a) M. J. Harvey, T. P. Hanusa, M. Pink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1128–1130; b) W. J. Evans, T. J. Boyle, J. W. Ziller, *Organometallics* **1992**, *11*, 3903–3907; c) P. Jutzi, W. Leffers, B. Hampel, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 563–564.
- [75] L. G. Reuter, A. G. Bonn, A. C. Stückl, B. He, P. B. Pati, S. S. Zade, O. S. Wenger, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7345–7352.
- [76] D. Gamon, Doktorarbeit, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, **2012**.
- [77] T. Kupfer, Doktorarbeit, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, **2007**.
- [78] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [79] a) P. Neuhaus, D. Grote, W. Sander, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2993–3000; b) P. Neuhaus, W. Sander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7277–7280; c) A. Rajca, A. Olankitwanit, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4750–4753.
- [80] a) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115; b) H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5650–5653; c) J. Monot, A. Solovyev, H. Bonin-Dubarle, E. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9166–9169; d) E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pichougina, H. Willner, N. Ignatiev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12085–12088; e) R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613; f) D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7590–7592.
- [81] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, S. Östreicher, K. Radacki, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2313–2320.
- [82] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044–19047.
- [83] a) H. Fußstetter, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3172–3182; b) W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, R. Schwerthöfer, W. Storch, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 49–60; c) B. Wrackmeyer, E. Kupče, J. Kümmerlen, *Magn. Reson. Chem.* **1992**, *30*, 403–407.
- [84] a) L. Weber, E. Dobbert, H.-G. Stämmler, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 491–497; b) G. E. Herberich, T. S. B. Baul, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 43–48; c) T. Habereeder, H. Nöth, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 525–538.
- [85] H. Amii, L. Vranicar, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1344–1345.
- [86] a) G. Singh, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 133–143; b) S. Berger, W. Bock, G. Frenking, V. Jonas, F. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3820–3829.
- [87] T. Müller, C. Bauch, M. Ostermeier, M. Bolte, N. Auner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2158–2168.
- [88] H. K. Sharma, R. J. Villazana, F. Cervantes-Lee, L. Parkanyi, K. H. Pannell, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1994**, *87*, 257–266.

- [89] T. N. Mitchell, G. Walter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1977**, 1842–1847.
- [90] A. Sebald, *Organometallics* **1990**, *9*, 2096–2100.
- [91] a) J. E. Leffler, G. B. Watts, T. Tanigaki, E. Dolan, D. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6825–6830; b) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903–904; c) H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, C21–C23; d) M. Olmstead, M. Marilyn, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4235–4236; e) W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235–2236; f) W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368–375.
- [92] 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.
- [93] T. Matsumoto, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2009**, *28*, 4252–4253.
- [94] J. Lalevée, N. Blanchard, M.-A. Tehfe, A.-C. Chany, J.-P. Fouassier, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12920–12924.
- [95] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourisou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880–1881.
- [96] Y. Aramaki, H. Omiya, M. Yamashita, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, K. Nozaki, *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 19989–19992.
- [97] L. M. Tolbert, J. Bedlek, M. Terapane, J. Kowalik, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2291–2292.
- [98] a) A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 386–392; b) P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2939–2951; c) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3503; d) P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789–809; e) E. Rivard, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10047–10064; f) T. Sasamori, N. Tokitoh, *Dalton Trans.* **2008**, 1395–1408; g) D. Scheschkewitz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2476–2485; h) Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Comm.* **2009**, 5201–5213.
- [99] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 870–871.
- [100] W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368–375.
- [101] a) C. Pluta, K.-R. Pörschke, C. Krüger, K. Hildenbrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 388–390; b) W. Uhl, A. Vester, W. Kaim, J. Poppe, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 9–13; c) X. He, R. A. Barlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 717–719.
- [102] a) A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1082–1083; b) A. Moezzi, M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715–2717.
- [103] a) H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1931–1937; b) P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 443–447.
- [104] a) J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3402–3409; b) K. Krogh-Jepersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2589–2594; c) L. B. Knight Jr., K. Kerr, P. K. Miller, C. A. Arrington, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16842–16848.
- [105] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [106] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *52*, 3574–3583.
- [107] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934.
- [108] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, A. Vargas, K. Radacki, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422; b) H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D.

- Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025–1028.
- [109] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nature Chem.* **2012**, *4*, 563–567.
- [110] P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704–4707.
- [111] S. J. Bonyhady, S. P. Green, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2973–2977.
- [112] A. Mendiratta, C. C. Cummins, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7319–7321.
- [113] P. Bissinger, Doktorarbeit, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, **2013**.
- [114] D. P. Curran, A. Boussonnière, S. J. Geib, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *51*, 1602–1605.
- [115] a) W. W. Porter III, T. P. Vaid, A. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16559–16566; b) H. S. Farwaha, G. Bucher, J. A. Murphy, *Organic & biomolecular chemistry* **2013**, *11*, 8073–8081; c) J. Broggi, T. Terme, P. Vanelle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 384–413; d) S. Zhou, H. Farwaha, J. A. Murphy, *Chimia* **2012**, *66*, 418–424.
- [116] a) H. C. Brown, *Nobel Lecture* **1979**, 1–24; b) H. C. Brown, B. C. S. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5694–5695; c) H. C. Brown, B. C. S. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *22*, 1136–1137.
- [117] a) H. C. Brown, W. A. Benjamin, *Hydroboration* **1962**, New York, 290; b) H. C. Brown, B. Singaram, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 287–293.
- [118] C. Elschenbroich, *Organometallchemie* **2005**, 5. Auflage, Teubner Verlag.
- [119] J. K. Olson, A. I. Boldyrev, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10060–10067.
- [120] H. Braunschweig, R. Bertermann, A. Damme, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2439–2441.
- [121] a) R. Wilczynski, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*; b) D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 878–879; c) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191; d) A.-M. Carroll, T. P. O'Sullivan, P. J. Guiry, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 609–631; e) K. Takeuchi, M. Ikoshi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 930–931.
- [122] a) K. H. Hermannsdörfer, E. Matejčikova, H. Nöth, *Chem. Ber. Recl.* **1970**, *103*, 516–527; b) H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 482–483.
- [123] a) T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019; b) T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73; c) L.-B. Han, M. Tanaka, *Chem. Commun.* **1999**, 395–402; d) T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 392–402.
- [124] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Mantagnon, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1668–1698.
- [125] J. K. Herrema, J. Wildeman, R. E. Gill, R. H. Wieringa, P. F. v. Hutten, G. Hadziioannou, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8102–8116.
- [126] T. Schaub, U. Radius, *Inorg. Synth.* **2010**, *35*, 78–91.
- [127] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.
- [128] D. Savaia, E. Tagliavini, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5344–5348.
- [129] W. Uhl, L. Cuypers, R. Graupner, J. Molter, A. Vester, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 607–614.

- [130] 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. 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, N. J. Milliam, M. Klene, J. E. Knox, 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian09, Revision B.01* **2010**, Gaussian, Inc., Wallingford.
- [131] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982–9985.
- [132] a) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1200–1211; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* **1988**, *37*, 785–789; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; d) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [133] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260.
- [134] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* **1990**, 2nd ed., Clarendon, Oxford.
- [135] P. v. R. Schleyer, M. Manoharan, H. J. Jiao, F. Stahl, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3643–3646.
- [136] D. Cappel, S. Tüllmann, A. Krapp, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3617–3620.
- [137] E. J. Baerends, T. Ziegler, J. Autschbach, D. Bashford, A. Bérces, F. M. Bickelhaupt, C. Bo, P. M. Boerrigter, L. Cavallo, D. P. Chong, L. Deng, R. M. Dickson, D. E. Ellis, M. v. Faassen, L. Fan, T. H. Fischer, C. F. Guerra, A. Ghysels, A. Giammona, S. J. A. v. Gisbergen, A. W. Götz, J. A. Groeneveld, O. V. Gritsenko, M. Grüning, S. Gusarov, F. E. Harris, P. v. d. Hoek, C. R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, J. W. Kaminski, G. v. Kessel, F. Kootstra, A. Kovalenko, M. V. Krykunov, E. v. Lenthe, D. A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, J. Neugebauer, V. P. Nicu, L. Noodleman, V. P. Osinga, S. Patchkovskii, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C. Pye, W. Ravenek, J. I. Rodríguez, P. Ros, P. R. T. Schipper, G. Schreckenbach, J. S. Seldenthuis, M. Seth, J. G. Snijders, M. Solà, D. S. M. Swart, G. t. Velde, P. Vernooijs, L. Verslui, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T. A. Wesolowski, E. M. v. Wezenbeek, G. Wiesenekker, S. K. Wolff, T. K. Woo, A. L. Yakovlev, **ADF2010**, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [138] a) T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023; b) S. Grimme, J. Anthony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; c) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456.
- [139] a) M. Peric, B. Engels, S. D. Peyerimhoff, *J. of Mol. Spectr.* **1991**, *150*, 70–85; b) B. Engels, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 1380–1386.
- [140] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.
- [141] *TURBOMOLE V6.3 2011 a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH* **1989–2007**, TURBOMOLE GmbH since 2007; available from www.turbomole.com.
- [142] G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, L. Seijo, *Computational Material Science* **2003**, *28*, 222–239.

- [143] a) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261; b) J. D. Dill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2921; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- [144] a) J. Schirmer, *Phys. Rev. A* **1981**, *26*, 2395; b) A. B. Trofimov, J. Schirmer, *J. Phys. B* **1995**, *28*, 2299; c) C. Hättig, *Adv. Quant. Chem.* **2005**, *50*, 37–60; d) A. Hellweg, S. Grün, C. Hättig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1159–1169.
- [145] T. Yanai, D. Tew, N. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
- [146] a) F. Neese, *Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73; b) F. Neese, *An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package, Version 3.0, Max-Planck-Institut, Mühlheim an der Ruhr, Germany* **2013**.
- [147] a) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119; b) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297; c) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057; d) D. A. Pantazis, X. Y. Chen, C. R. Landis, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 908.
- [148] a) S. Kossmann, F. Neese, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *481*, 240; b) F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98.
- [149] R. B. F. *e. a.* G. Gaussian 09, Inc., Wallingford CT; full reference see Supporting Information, **2009**.
- [150] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *A64*, 112–122; b) C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 1281–1284.