

**Aktivierung von ungesättigten organischen Verbindungen
durch nukleophile Diborane**

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
M.Sc. Markus Frick
aus Heidelberg
2019

Aktivierung von ungesättigten organischen Verbindungen durch nukleophile Diborane

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
M.Sc. Markus Frick
aus Heidelberg
2019

Tag der Disputation
25. Oktober 2019

Gutachter: Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel
Priv. Doz. Dr. Joachim Ballmann

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von August 2015 bis Juli 2019 unter der Anleitung von *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel* am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls- Universität Heidelberg durchgeführt. Ein Teil der beschriebenen Ergebnisse wurde von *Daniel Vogler, Blaise Mullenix, Yannic Werling* und *Frederike Menke* im Rahmen des Anorganisch-Chemischen Forschungspraktikums in der Arbeitsgruppe Himmel unter meiner Anleitung erhalten. Wesentliche Teile dieser Arbeit wurden bereits in den im Anhang erwähnten Formen veröffentlicht.

Für meine Familie

„Dieser Weg wird kein leichter sein, dieser Weg wird steinig und schwer“

Songwriter: Philippe Van Eecke / Xavier Naidoo
Songtext von Dieser Weg © Warner Chappell Music, Inc

Kurzzusammenfassung

Borylierungs- und Diborierungsreaktionen sind wichtige Synthesemöglichkeiten in der organischen Chemie. Durch die Bildung von stark polarisierten B—C-Bindungen sind sie elementarer Bestandteil für C—C-Bindungsknüpfungen. Bislang werden fast nur Bor-elektrophile Borane oder Diborane, die in der Regel sp^2 -hybridisierte Boratome enthalten, eingesetzt. Dies erfordert fast immer die Verwendung von Katalysatoren oder Zusatzreagenzien. Werden bitykliche Guanidinate als verbrückende Substituenten eines sp^3 - sp^3 -hybridisierten Diborans(4) verwendet, kann eine außerordentlich hohe Elektronendichte in der B—B-Bindung im Diboran(4) erreicht werden. Durch die daraus resultierende hohe Nucleophilie besitzt das Diboran(4) eine einzigartige Reaktivität.

In der vorliegenden Arbeit gelang erstmals eine metallfreie Hydroborierung von CO_2 durch ein neutrales, nucleophiles Diboran(4). Dabei konnte bei Raumtemperatur und ohne Zusatzreagenzien durch Wahl eines geeigneten Lösungsmittels entweder das einseitig oder das zweiseitig hydroborierte Diboran(4) erhalten werden. Wird die Nucleophilie der Diborane(4) durch elektronenziehende Substituenten verringert, konnte eine langsamere Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroborierung festgestellt werden.

Darüber hinaus konnte erstmals eine Diborierung von Nitrilen realisiert werden. Bei der metallfreien Umsetzung des nucleophilen Diborans(4) mit Nitrilen in Anwesenheit von starken Lewis-Säuren wird als Endprodukt ein protoniertes diboryliertes Imin erhalten. Bei diesem liegt ein positiv und negativ polarisiertes Wasserstoffatom benachbart vor, wodurch dieses als Wasserstofftransfer-Reagenz auf ungesättigte organische Verbindungen, wie Imine oder Olefine, eingesetzt werden kann.

Wird zum elektronenreichen Diboran(4) ein kationisches Boran $[R_2B]^+$ gegeben, bildet sich ein zyklisches kationisches Triboran, dessen Stabilität und Reaktivität je nach Wahl der Substituenten (R) beeinflusst werden kann. Wird ein Substituent ohne freie Elektronenpaare verwendet, konnte eine außerordentliche Stabilität festgestellt werden. Substituenten mit höherem +M-Effekt destabilisieren die zyklischen Triborane.

Die gewonnenen Erkenntnisse gewähren ein tieferes Verständnis der Reaktivität von nucleophilen Diboranen. Die erfolgreiche Funktionalisierung von elektronenarmen Substanzen unter milden Reaktionsbedingungen erweitert das Anwendungsgebiet der nucleophilen Diborane in der organischen Synthese durch neue Synthesestrategien.

Abstract

Borylation and diboration reactions facilitate important synthetic possibilities in organic chemistry. The formation of highly polarized B–C-bonds established them as elementary components of C–C-bond formation. To date, only boron-electrophilic boranes or diboranes, usually containing sp^2 -hybridized boron atoms, have been implemented, which nearly always require the use of catalysts or additional reagents. When bicyclic guanidines are used as bridging substituents of an sp^3 - sp^3 -hybridized diborane(4), an extraordinarily high electron density in the B–B-bond in diborane(4) can be achieved. Due to an enhanced nucleophilicity, the diborane(4) has a unique reactivity.

In the present work, a metal-free hydroboration of CO_2 by a neutral, nucleophilic diborane(4) was achieved for the first time. By choosing a suitable solvent, either the one-sided or the two sided hydroborated diborane(4) can be obtained via reaction at room temperature and without additional reagents. If the nucleophilicity of the diboranes(4) is reduced by electron-withdrawing substituents, a slower reaction rate of hydroboration was found.

In addition, a diboration of nitriles was realized for the first time. The metal-free reaction of the nucleophilic diborane(4) with nitriles in the presence of strong Lewis-acids yield a protonated diborylated imine as the end product. This imine features a pair of neighboring positively and negatively polarized hydrogen atoms, which enables it to act as a hydrogen transfer reagent for unsaturated organic compounds, such as imines or olefins.

When a cationic borane $[R_2B]^+$ is added to the electron-rich diborane(4), a cyclic cationic triborane forms, the stability and reactivity of which can be influenced by the choice of substituents (R). If a substituent without lone pairs is used, an extraordinary stability could be found. Substituents with higher +M-effect destabilize the cyclic triboranes.

These findings provide a deeper understanding of the reactivity of nucleophilic diboranes. The successful functionalization of electron-deficient substances under mild reaction conditions widens the field of application of nucleophilic diboranes in organic synthesis by new strategies.

Inhaltsverzeichnis

1. Kenntnisstand	1
1.1 Einleitung und Motivation	2
1.2 Borane.....	3
1.3 Diborane.....	10
1.4 Hydroborierungsreaktionen	12
1.5 Diborierungsreaktionen	20
1.6 Guanidinstabilisierte Diboran(4) Verbindungen	25
2. Ergebnisse und Diskussion	35
2.1 Hydroborierung.....	36
2.1.1 Hydroborierung von CO ₂	36
2.1.2 Hydroborierung von Aceton	47
2.1.3 Hydroborierung von weiteren Ketonen.....	57
2.1.4 Kinetik, Nukleophilie und mechanistische Studien	61
2.1.5 Weiterführende Experimente an [HB(hpp) ₂ BO ₂ CH] 2	85
2.2 Kationische zyklische Triborane	95
2.2.1 Synthese und Untersuchung der B ₃ -Ringe.....	96
2.2.2 Vergleich der Reaktivität	102
2.3 Diborierungen.....	107
2.3.1 Diborierung von Acetonitril	107
2.3.2 Diborierung des Imins [Im]PF ₆	125
2.3.3 Diborierung von weiteren Nitrilen	129
2.3.4 Diborierung von Isonitrilen	135
2.4 Dehydrierung des synthetisierten diborylierten Imins [Im]PF ₆	138
2.4.1 Autohydrierung des Imins [Im]PF ₆	138
2.4.2 Postulierter Mechanismus der Autohydrierung	152
2.4.3 Hydrierung von Olefinen mit [Im]PF ₆	154

2.4.4 Vergleich der synthetisierten Imine und Amine	159
3. Zusammenfassung	164
4. Experimenteller Teil	170
4.1 Allgemeine Angaben	171
4.2 Analytische Methoden	172
4.3 Quantenchemische Methoden und Programme	175
4.4 Synthesevorschriften	176
4.4.1 Synthese von Diboran(4)	176
4.4.2 Hydroborierungssynthesen	177
4.4.3 Reduzierungsversuche an HB(hpp) ₂ BO ₂ CH	184
4.4.4 Synthese von B ₃ -Ringen	187
4.4.5 Diborierungssynthesen	190
4.4.6 Hydrolysereaktionen an {[Me ₂ N] ₂ B]NCR[HB(hpp)] ₂ }PF ₆	198
4.4.7 Hydrierungen mit [Im]PF ₆	202
5. Literaturverzeichnis	206
6. Anhänge.....	218
A1 Abkürzungsverzeichnis	219
A2 Symbolverzeichnis	220
A3 Verbindungsverzeichnis	221
A4 Kristallstrukturdaten	224
A5 Strukturelle Parameter	228
A6 Spektroskopische Daten	231
7. Liste wissenschaftlicher Beiträge	233
8. Danksagung	234
9. Eidesstattliche Versicherung.....	240

1. Kenntnisstand

Die vorliegende Dissertation trägt den Titel „Aktivierung von ungesättigten organischen Verbindungen durch nukleophile Diborane“ und wurde am Chemischen Institut der Universität Heidelberg erstellt. Das erste Kapitel dient zunächst der Einführung in die Thematik der Dissertation. Nach einer kurzen Einleitung zur Motivation und Zielsetzung der vorliegenden Arbeit folgen in diesem Kapitel ein Überblick über die Hintergründe der Thematik in der aktuellen Forschung. Angefangen mit einem kurzen Einblick in die Grundlagen von Boranen und Diboranen, liegt ein besonderer Fokus auf der Anwendung von Boranen und Diboranen in der organischen Synthese. Am Ende wird die Reaktivität des in der Arbeit verwendeten doppelguanidinatstabilisierten Diborans erläutert.

Inhalt des Kapitels

1.1 Einleitung und Motivation	2
1.2 Borane	3
1.3 Diborane	10
1.4 Hydroborierungsreaktionen	12
1.5 Diborierungsreaktionen	20
1.6 Guanidin-stabilisierte Diboran(4) Verbindungen	25

1.1 Einleitung und Motivation

Bor ist ein wichtiger Bestandteil in der organischen Synthese. So gelang es Suzuki und Miyaura Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kreuzkupplungsreaktionen ausgehend von Bor-Kohlenstoff-Bindungen zu realisieren.^[1] Um diese effektiv zu synthetisieren, sind Hydroborierungs- oder Diborierungsreaktionen notwendig. Als bewährte Ausgangsstoffe für Hydroborierungsreaktionen setzten sich sp^2 -hybridisierte, Bor-elektrophile Borane des Typs $[R_2BH]$ ($R = \text{Alkoxy, Alkyl}$) durch, welche durch Umsetzung mit ungesättigten organischen Substraten wie z.B. Olefinen eine C–H- und C–B-Bindung aufbauen können.^[2-5] Generell ist für diese Hydroborierungsreaktionen die Aktivierung des Borans durch Katalysatoren^[6] oder nukleophile Reagenzien^[7] notwendig. Bei Diborierungsreaktionen wird von Bor-elektrophilen sp^2 - sp^2 -hybridisierten Diboran(4)-Verbindungen des Typs $[R_2B–BR_2]$ ausgegangen, welche mit ungesättigten organischen Substanzen wie z. B. Alkinen zu diborylierten Olefinen umgesetzt werden.^[8-12] Auch hier müssen nukleophile Reagenzien oder Metallkatalysatoren eingesetzt werden, die die B–B-Bindung in den Diboranen aktivieren.^[13] Die daraus gebildeten B–C-Bindungen können anschließend zum Aufbau von Kohlenstoff-Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen benutzt werden.^[14-16] Diborierungsreaktionen umfassen mittlerweile eine große Bandbreite an ungesättigten organischen Molekülen wie Alkine, Olefine, Diene, Allene, Vinylborate, Carbonyle und Imine.^[17] Von Nitrilen wurde bislang nicht berichtet.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Reaktivität von nukleophilen sp^3 - sp^3 -hybridisierten Diboranen, die durch bitykliche Guanidinate stabilisiert werden. Über die dadurch erhöhte Nukleophilie der Diborane wird eine schnelle Hydroborierungsreaktion mit Carbonylen, welche, wie beispielsweise CO_2 , elektrophile Kohlenstoffatome enthalten, erwartet. Dabei sollte auf Einsatz von Katalysatoren verzichtet werden. Um neue Syntheserouten zu eröffnen, sollten die Anwendungsmöglichkeiten des nukleophilen Diborans auf Nitrile erweitert werden. Ein weiterer Schwerpunkt ist die Untersuchung von kationischen, zyklischen Triboranen, welche durch Umsetzung des nukleophilen Diborans mit kationischen Boranen des Typs $[R_2B]^+$ hergestellt werden sollten. Dabei wird der Einfluss der Substituenten (R) auf die Stabilität sowie die thermischen und chemischen Eigenschaften dieser Triborane analysiert. Ein weiterer Gegenstand der Dissertation liegt neben der

1.2 Borane

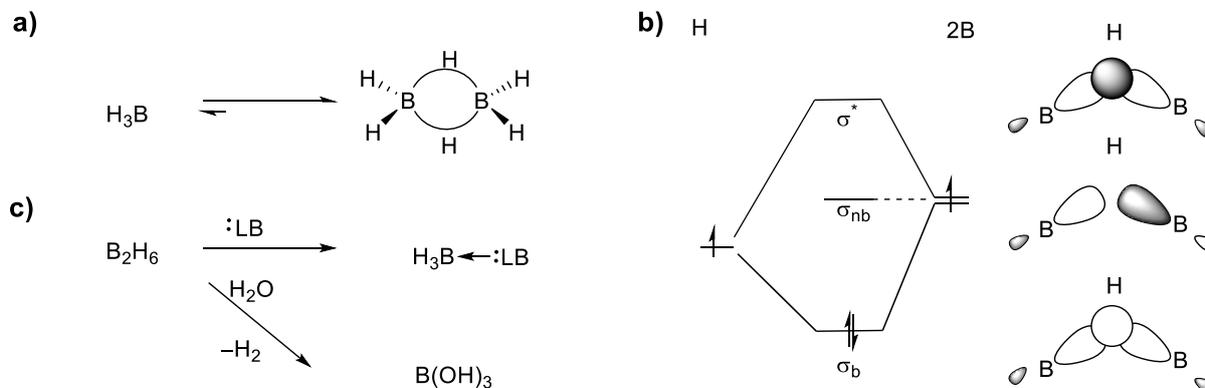
vollständigen Synthese und Charakterisierung der erhaltenen Verbindungen auf mechanistischen Untersuchungen, welche durch theoretische DFT- (Dichtefunktional-Theorie) Rechnungen unterstützt werden.

1.2 Borane

Borane sind Wasserstoffverbindungen des Bors, deren Zusammensetzung und Struktur sich deutlich von Wasserstoffverbindungen anderer Elemente unterscheiden. Aufgrund der niedrigeren Elektronegativität des Bors im Vergleich zu Wasserstoff, besitzen die Wasserstoffatome in diesen Verbindungen hydridischen Charakter, im Gegensatz zum protischen Charakter in C–H-Verbindungen. Bor befindet sich in der 3. Hauptgruppe des Periodensystems. Dadurch besitzt es drei Valenzelektronen mit der Elektronenkonfiguration s^2p^1 . Die daraus resultierenden maximalen drei σ -Bindungen des Boratoms münden in einen Elektronenmangel im Boratom. Um dennoch Edelgaskonfiguration zu erreichen, geht das Bor Mehrzentrenbindungen ein. Die einfachste Borwasserstoffverbindung ist das Boran BH_3 , welches nicht als Monomer vorliegt, sondern, um den Elektronenmangel im Boratom auszugleichen, als Dimer B_2H_6 .^[18] Dennoch war die Struktur des Diborans(6) B_2H_6 trotz intensiver Untersuchung lange Zeit unbekannt und umfasste viele Diskussionen.^[19-20] Die endgültige Strukturaufklärung gelang durch Röntgen- und Elektronenstrukturanalysen.^[21-22] In dem Diboran B_2H_6 stehen insgesamt 12 Valenzelektronen für Bindungen zu Verfügung. Dabei sind die Boratome sp^3 -hybridisiert und gehen jeweils zwei Zwei-Zentren-Zwei-Elektronenbindungen ($2c-2e$) mit den Wasserstoffatomen (B–H) ein. Die verbliebenen vier Elektronen bilden jeweils zwei Drei-Zentren-Zwei-Elektronenbindungen ($3c-2e$) aus (Schema 1-1a). In diesen sind die beiden sp^3 -Orbitale der Boratome mit dem s-Orbital des Wasserstoffatoms über eine Drei-Zentren-Zwei-Elektronenbindung ($3c-2e$) jeweils verknüpft. Das daraus resultierende MO-Schema (Molekülorbital) ist in Schema 1-1b abgebildet und zeigt den Energiegewinn durch die Mehrzentrenbindung.^[23] Durch die Mehrzentrenbindung kann der Elektronenmangel des Bors ausgeglichen werden, wodurch die Verbindung B_2H_6 chemische und thermische Stabilität zeigt. Dennoch reagiert B_2H_6 in Anwesenheit von Lewis-Basen (LB) wie Aminen oder sogar Kohlenstoffmonoxid (CO)^[24] zu Lewis-Säuren-Basen-Addukte der Form H_3B-LB . Durch den hydridischen Charakter der Wasserstoffatome in Boranen resultiert daraus

Kenntnisstand

eine hohe Empfindlichkeit vieler Borane in Anwesenheit von protischen Verbindungen, wie z.B. Wasser. Dabei spaltet sich elementarer Wasserstoff (H_2) unter Bildung von Borsäure (BOH_3) ab (Schema 1-1c).^[18]



Schema 1-1: **a)** Das einfachste Boran BH_3 dimerisiert spontan zu B_2H_6 unter Ausbildung von Drei-Zentren-Zwei-Elektronenbindungen (3c-2e). **b)** Vereinfachtes MO-Schema (Molekülorbital) der BHB-Mehrzentrenbindung (σ_b = bindendes, nb = nichtbindendes σ^* = antibindendes MO). **c)** Mit Lewis-Basen (LB) wird das Dimer gespalten. In Anwesenheit von Wasser wird Borsäure unter Wasserstoffabspaltung gebildet.

Da Bor Mehrzentrenbindungen ausbilden kann, ist der Aufbau von höheren Boranen im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen komplizierter. Die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe folgt der Summenformel C_nH_{2n+2} . Bei Boranen hingegen wurde eine analoge Zusammensetzung (B_nH_{n+2}) nicht beobachtet. Stattdessen findet man hier die Reihen B_nH_{n+6} , B_nH_{n+4} und B_nH_{n+2} .^[25] Für die isoelektronischen Carborane wurde die Zusammensetzung $C_2B_{n-2}H_n$ ^[26] und für die Boranat-Anionen B_nH_{n-2} ^[27] gefunden. In diesen liegen Bor-Bor-Mehrzentrenbindungen vor. Generell wird zwischen geschlossenen und offenen 3c-2e Bor-Bor-Bindungen unterschieden (Abbildung 1-1a). Um eine Vorhersage der geometrischen Ausrichtung der Borane machen zu können, gelang es Williams, Wade und Rudolph einen strukturellen Zusammenhang von Valenzelektronen und Gerüstbindungen in Boranen, Boranat-Anionen und Carboranen zu erkennen und zu erklären.^[25, 28-29] Anhand der Summenformel lässt sich somit die Geometrie des Gerüsts vorhersagen. In einem Boran-Cluster besitzen n Gerüstatome $2n$ Gerüsteelektronen. Das Verhältnis der Gerüsteelektronen zu den Gerüstatomen sagt die Geometrie des Boran-Gerüsts voraus.^[30] Borane werden gemäß ihrer Struktur in *closo* ($n+1$, geschlossen), *nido* ($n+2$, nestartig), *arachno* ($n+3$, spinnenartig) und *hypho* ($n+4$, netzartig) unterschieden. So entsprechen zum Beispiel $2n+2$ Gerüsteelektronen $n+1$ Gerüsteelektronenpaaren mit n -Gerüstatomen die *closo*-Struktur. Dabei wird von der nächsthöheren Geometrie

1.2 Borane

ausgegangen, bei denen eine der Reihe entsprechenden Anzahl der Eckpunkte entfernt wird.^[28-29] So besitzt zum Beispiel B_6H_{10} eine *nido*-Struktur, die der geometrischen Anordnung einer pentagonalen Pyramide entspricht (Abbildung 1-1b).^[25] Diese Regeln zur Vorhersage der Geometrie von Clusterverbindungen werden auch als „Wade-Mingos-Regeln“ bezeichnet.

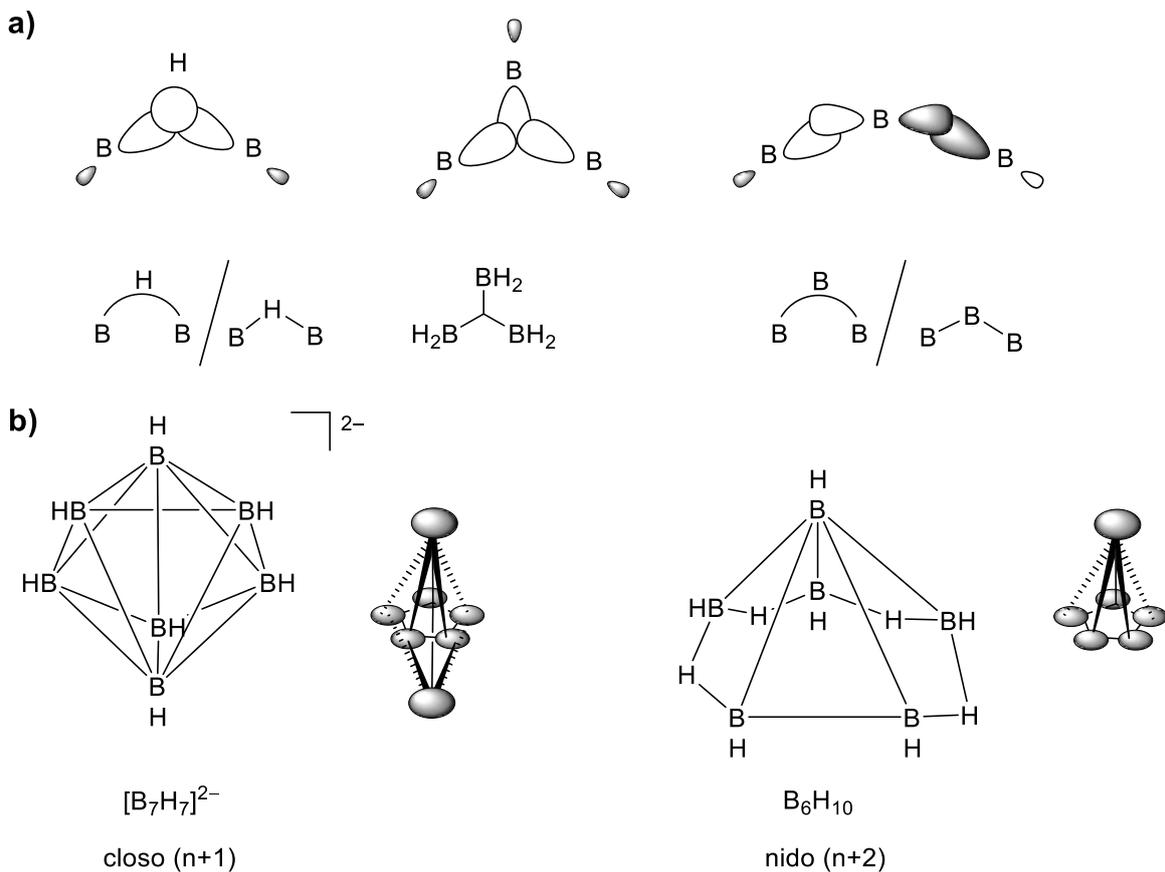


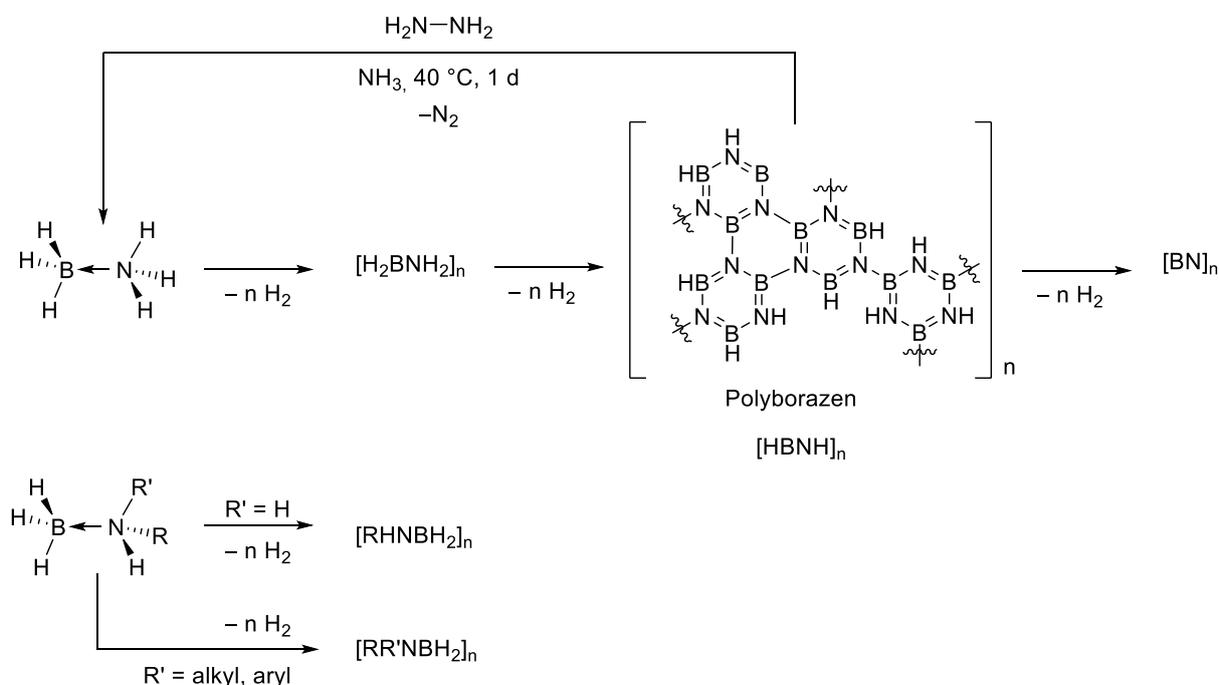
Abbildung 1-1: a) Darstellung der Atomorbital-Wechselwirkungen und Valenzstrichformeln ausgewählter Dreizentren-Zweielektronenbindung (3c-2e). Von links nach rechts: offene B-H-B-3c-2e, geschlossene B-B-B-3c-2e und offene B-B-B-3c-2e-Bindung. b) Ausgewählte Borane mit den Strukturbezeichnungen closo (n+1) ($[B_7H_7]^{2-}$) (pentagonale Bipyramide) und nido- (n+2) (B_6H_{10}) (pentagonale Pyramide).

Amingebundene Borane

Wie bereits erwähnt ist die einfachste Borwasserstoffverbindung BH_3 ohne Elektronendonator nicht stabil, sondern dimerisiert zum Diboran(6) B_2H_6 . So können durch Zugabe eines Amins (NR_3) aminstabilisierte Borane (BH_3-NR_3) erhalten werden.^[24] Das einfachste Aminoboran ist das Amminboran H_3N-BH_3 , welches erst 1955 vollständig charakterisiert wurde.^[31-32] In diesem sind die hydridischen Wasserstoffatome (H_B) und die protischen Wasserstoffatome (H_N) in 1,2 Position lokalisiert. Dadurch besitzt das Amminboran eine außergewöhnlich hohe Energiedichte (19.6 wt% H_2) und erweckt großes Interesse im Hinblick auf eine

Kenntnisstand

mögliche Wasserstoffspeicherung.^[33] So können thermisch von $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_3$ schrittweise drei Äquivalente elementaren Wasserstoffs (H_2) unter gleichzeitiger Bildung verschiedener oligomerer und polymerer Bor-Nitrid-Verbindungen freigesetzt werden (Schema 1-2).^[34] Diese Polymere besitzen eine hohe Polydispersität und treten somit als unerwünschte Nebenprodukte auf.^[35-36] Die optimale Reaktionstemperatur für dieser Reaktion liegt bei etwa $100\text{ }^\circ\text{C}$.^[37] Nachteile der thermischen Dehydrierung sind die hohen Temperaturen, die unerwünschten Nebenprodukte sowie die niedrige Selektivität der Reaktion. Diese unerwünschten Nebenprodukte erschweren die Anwendung in Brennstoffzellen, was die thermische Dehydrierung technisch ineffizient macht. Hinzu kommt, dass die Rückreaktion der thermodynamisch stabil gebildeten Oligomere und Polymere^[35-36] bislang noch nicht zufriedenstellend gelöst wurde.

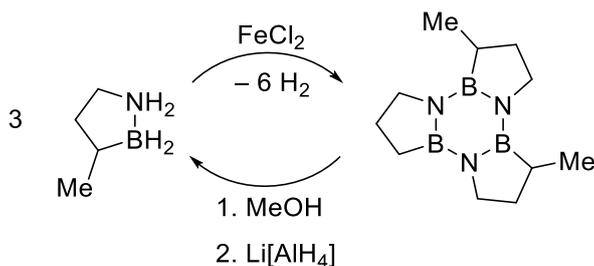


Schema 1-2: Vollständige thermische bzw. katalytische Dehydrierung von $\text{H}_3\text{B}-\text{NHR}'\text{R}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{alkyl}, \text{aryl}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{alkyl}, \text{aryl}$) unter Abspaltung von Wasserstoff (H_2) mit verschiedenen Reaktionsprodukten und Regenerierung des polymeren Polyborazens.

Dennoch wurde erst kürzlich von einer milde Methode zur Regenerierung des Amminborans ausgehend von Polyborazenen berichtet (Schema 1-2).^[38] Die Hydrierung des Polyborazens konnte durch Umsetzung von Hydrazin in flüssigen Ammoniak bei $+40^\circ\text{C}$ für 24 Stunden Reaktionsdauer erreicht werden. Für eine großtechnische, ökonomische Anwendung müsste allerdings der Hydrazinpreis gesenkt werden und die Produktion von Hydrazin ansteigen.

1.2 Borane

Um die Ausbildung von unerwünschten polymeren Bor-Nitrid-Verbindungen einzuschränken, können für die thermische Dehydrierung von $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_3$ Metalle verwendet werden. Dadurch kann eine kontrollierte Wasserstofffreisetzung ermöglicht werden, was die Dispersität der gebildeten Bor-Nitride einschränkt.^[39] Für diese metallvermittelten Dehydrierung sind hohe Temperaturen notwendig, wodurch eine effiziente Anwendung erschwert wird.



Schema 1-3: Ausgewähltes Beispiel einer reversiblen H_2 -Speicherung ausgehend von einer zyklischen N-B-Verbindung.

Durch einen Wechsel von $\text{H}_3\text{B}-\text{NH}_3$ auf primäre oder sekundäre Aminoborane oder auf heterozyklische Systeme, lässt sich die nachteilige Bildung von Polymeren bei der Dehydrierung beheben.^[40-42] Allerdings wird dadurch der verfügbare H_2 -Gewichtsanteil geringer.

Wie bereits erwähnt, ist eines der größten Probleme für eine effiziente Wasserstoffspeicherung in Aminoboranen deren aufwendige Regenerierung. Erst kürzlich entwickelten deshalb Liu *et al.* eine neue Methode zur reversiblen Hydrierung einer trimeren, zyklischen N-B-Verbindung durch Verwendung von MeOH und $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ (Schema 1-3).^[43] Das verwendete, sehr reaktive $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ schränkt die Anwendung dieser beschriebenen Wasserstoffspeicherung allerdings ein.

Kationische Borverbindungen

Kationische Borverbindungen sind aufgrund ihres Elektronenmangels in der Katalyse von ungesättigten organischen Molekülen von großem Interesse und werden umfangreich eingesetzt.^[44-47] Für einfach positiv geladene Borverbindungen werden grundsätzlich drei verschiedene Verbindungstypen unterschieden: Die Borinium-, die Borenium- und die Boronium-Kationen (Schema 1-4a).

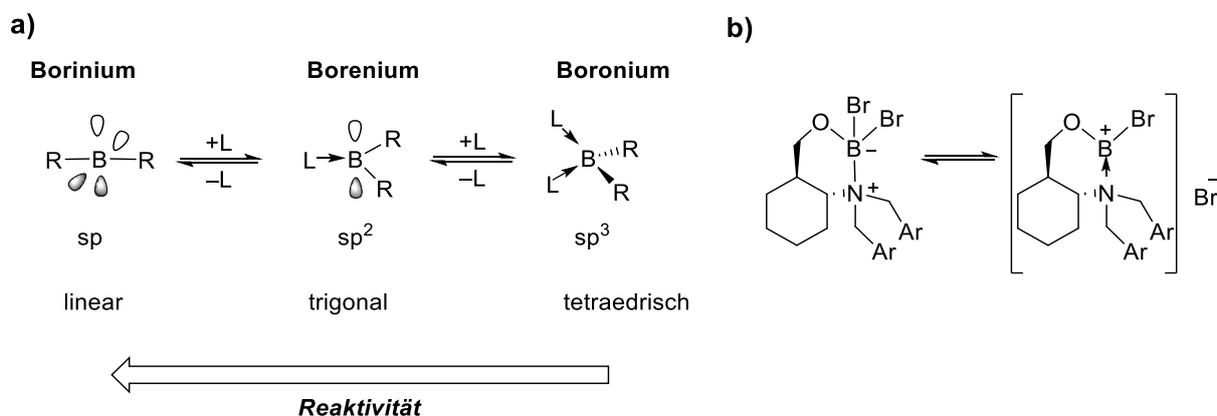
Borinium-Ionen besitzen zwei Substituenten, sind sp -hybridisiert, linear und durch die zwei freien p -Orbitale des Boratoms starke Lewis-Säuren. Häufig sind dabei die Substituenten π -Donoren, wodurch das Borinium-Ion stabilisiert wird.^[48] Zusätzlich

Kenntnisstand

sollten die Substituenten (R) über große sterische Reste verfügen, um das Boratom vor nukleophilen Angriffen zu schützen.^[49] So konnten bereits Borinium-Kationen mit N-Substituenten isoliert werden.^[50]

Bor-Kationen mit drei Substituenten werden Borenium-Ionen genannt. Diese sind sp^2 -hybridisiert, bilden eine trigonal planare Struktur und sind weniger reaktiv als die Borinium-Ionen. Dadurch sind sie leichter zu isolieren und somit besser für synthetische Anwendungen geeignet.

Die Boronium-Ionen hingegen weisen eine sp^3 -Hybridisierung des Boratoms auf und besitzen durch die vierfache Koordination der Borzentriums kein leeres p-Orbital, wodurch ihre Reaktivität vermindert ist. Die Unterscheidung zwischen den Bor-Kationen ist teilweise schwierig, da ein Gleichgewicht zwischen Kationentypen durch Anbindung bzw. Freisetzung von Liganden vorliegt. In Schema 4b ist ein Beispiel eines solchen Gleichgewichts abgebildet. Das dabei *in situ* entstandene Borenium-Ion dient als katalytisch aktive Spezies beispielsweise für eine katalysierte Diels-Alder-Reaktion (Schema 1-4b).^[51]



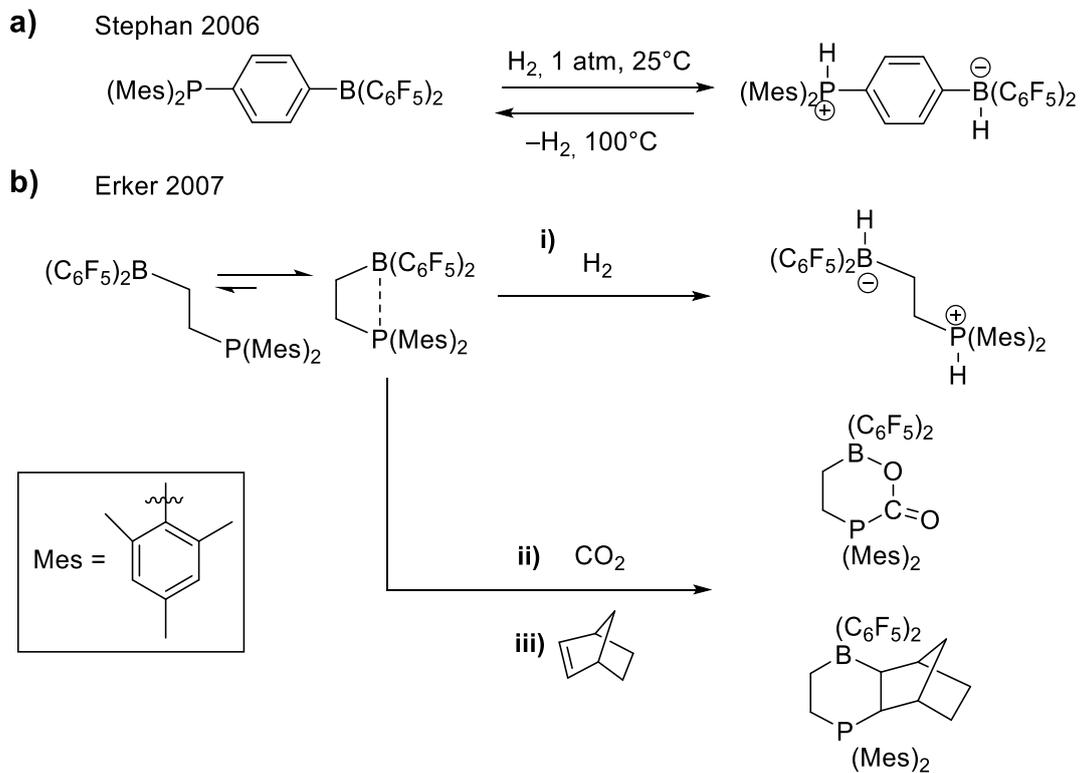
Schema 1-4: **a)** Allgemeiner Überblick einfach positiv geladener Borverbindungen. Die Reaktivität steigt von Boronium-Ionen zu Borinium-Ionen an. **b)** Beispiel eines Gleichgewichts zwischen einem Borenium-Ion und neutraler Borverbindung. Das Borenium-Ion ist für eine mögliche Katalyse die katalytisch aktive Verbindung.

Frustrierte-Lewis-Paare (FLP)

Eine der wichtigsten Reaktionen in der organischen Synthese ist die katalytische Aktivierung von elementarem Wasserstoff (H_2). Dabei ist eine große Bandbreite homogener und heterogener Metallkatalysatoren für Hydrierungsreaktionen in der Industrie und im Labor im Einsatz.^[52-53] Dennoch verschiebt sich der Fokus für die Aktivierung von Wasserstoff auf Hauptgruppenelemente. Dabei werden unter anderem Frustrierte-Lewis-Paare (FLP) verwendet. Gilbert Lewis klassifizierte als erster

1.2 Borane

Verbindungen, die einen Elektronenmangel aufweisen, als Lewis-Säure (Elektronenakzeptor) und Verbindungen, die ungebundene Elektronenpaare enthalten, als Lewis-Base (Elektronendonoren).^[54] Die Kombination beider Moleküle nannte er *Lewis-Säure-Base-Addukte*. Werden sterisch große Reste der Lewis-Säuren oder -Basen verwendet, kann es zu keiner dativen Bindung kommen. In diesem speziellen Fall werden diese Addukte als Frustrierte-Lewis-Paare (FLP) bezeichnet. Aufgrund ihrer Donor- und Akzeptor-Eigenschaften sind FLP vielfältig einsetzbar, wodurch neue Synthesewege ermöglicht werden. So gelang es Stephan *et al.* 2006^[55], eine metallfreie Spaltung von elementarem Wasserstoff mit dem FLP $[(C_6H_2Me_3)_2P(C_6F_4)B(C_6F_5)_2]$ durchzuführen, das bereits bei Raumtemperatur und bei einem Atmosphärendruck (1 atm) H_2 reagiert (Schema 1-5a). Der Wasserstoff (H_2)



Schema 1-5: Ausgewählte Beispiele von Frustrierten Lewis-Basen-Paare (FLP) zur Spaltung von Wasserstoff und zur Aktivierung weiterer Moleküle.

kann bei 100°C reversibel wieder freigesetzt werden. Daraufhin wurden weitere FLP entwickelt, welche ebenso Wasserstoff spalten können, wie beispielsweise das Phosphinoboran $[(C_6H_2Me_3)_2P(C_2H_4)B(C_6F_5)_2]$ (Schema 1-5b).^[56] In diesem liegt ein Gleichgewicht zwischen einem Phosphoboran-haltigen Vier-Ring und der offenkettigen Form vor. DFT-Studien zeigten, dass aufgrund von π -Wechselwirkungen

der Vier-Ring bevorzugt ist. Durch diese geometrische Vororientierung kann diese Phosphinoboran-haltige Verbindung CO_2 und Olefine^[14] unter milden Bedingungen aktivieren. Als Triebkraft wirkt der im Produkt vorliegende, thermodynamisch stabile Sechs-Ring.

Der Anwendungsbereich von FLP ist mittlerweile sehr vielfältig und wird immer häufiger in der organischen Synthese verwendet.^[57]

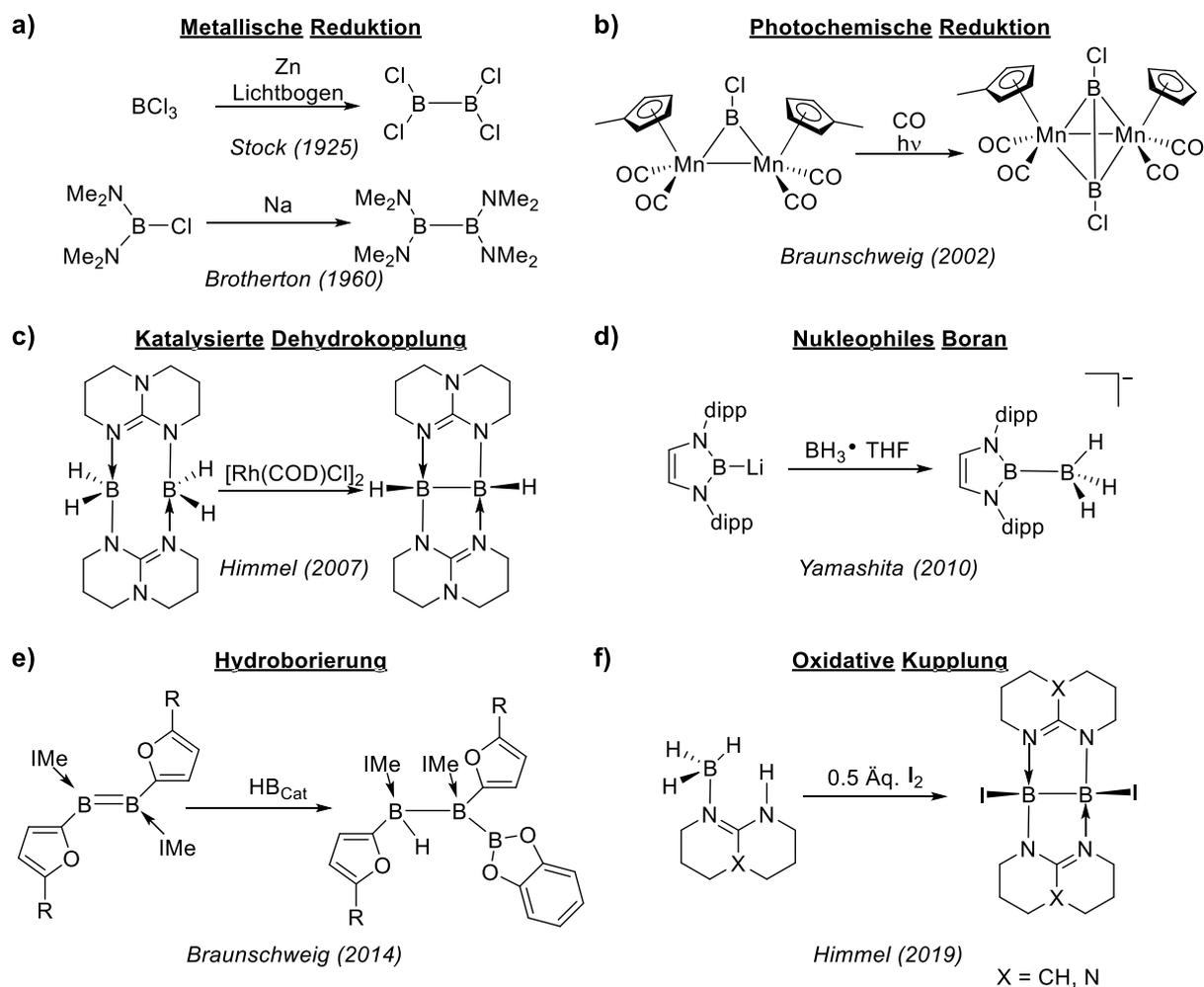
1.3 Diborane

Unter Diboran(4)-Verbindungen versteht man Borverbindungen, welche elektronenpräzise Bor-Bor-Bindungen aufweisen. Das einfachste Diboran(4) B_2H_4 entsteht unter Wasserstoffabspaltung aus dem Diboran(6) B_2H_6 . Dennoch ist das Diboran(4) eine instabile reaktive Verbindung. Interessanterweise gibt es für Bor im Vergleich zum Kohlenstoff nur wenige Beispiele für die Ausbildung stabiler B—B-Bindungsketten. Dies ist umso erstaunlicher, da die Bindungsenthalpie von homonuklearen σ -Bindungen beim Bor mit $D_0 = 293 \text{ kJ mol}^{-1}$ nicht weit von Kohlenstoff mit $D_0 = 345 \text{ kJ mol}^{-1}$ entfernt liegt. Ein möglicher Grund liegt in der Neigung des Bors zur Ausbildung stabilerer Bindungen mit anderen Elementen wie Sauerstoff ($D_0 = 536 \text{ kJ mol}^{-1}$) oder Stickstoff ($D_0 = 446 \text{ kJ mol}^{-1}$), welche einen B—B-Bindungsbruch begünstigen.^[58] Aufgrund dessen erwies sich die Darstellung elektronenpräziser Bor-Bor-Bindungen als Herausforderung. Dennoch konnte Stock bereits 1925 Tetrachlordiboran (B_2Cl_4) durch Reduktion von BCl_3 mit Zink (Zn) im Lichtbogen herstellen.^[59] Diese Methode ist allerdings sehr aufwendig und nicht für einfache Laborsynthesen geeignet.

Die am längsten etablierte Methode der elektronenpräzisen B—B-Bindungsknüpfung entwickelte Brotherton 1960, indem er Halogenborane, wie beispielsweise das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$, mit Natrium (Na) umsetzte (Schema 1-6a).^[60] Dieses daraus erhaltene Tetraaminodiboran $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ dient als wichtiges Ausgangssubstrat für weitere Funktionalisierung der Diborane. So können durch Umsetzung von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ mit Alkoholen Tetraalkoxydiborane $\text{B}_2(\text{OR})_4$ erhalten werden.^[61] Erst viele Jahre später zeigten Braunschweig *et al.* eine photoinduzierte B—B-Bindungsknüpfung ausgehend von zwei Borylmangan-Carbonylkomplexen in einer Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre (Schema 1-6b).^[62] Allerdings gestaltete sich die Ausweitung auf andere Borylmetall-Komplexe als überaus schwierig und erwies sich somit als Einzelbeispiel. Auch

1.3 Diborane

konnten die Metallzentren nicht abgespalten werden.^[58] Eine sehr elegante Synthese von Diboranen(4) entwickelten Himmel *et al.* 2007 durch eine katalytische



Schema 1-6: Bekannte Methoden zum Aufbau elektronenpräziser B–B-Bindungen. **a)** Reduktion von Halogenboranen durch elementare Metalle. **b)** Photochemische Reduktion von Borylmetallen. **c)** Katalysierte Dehydrokupplung ausgehend von einem Diboran(6)-Derivat. **d)** Ausgehend von einem nukleophilen Boran wird mit H_3B -THF ein anionisches Diboran gebildet (dipp = 2,6-diisopropylphenyl). **e)** Hydroborierung von Diborenen zu einer B_3 -Kette (IMe=1,3-Dimethylimidazol-2-yliden). **f)** Oxidative Addition durch Iod ausgehend von BH_3 -Amidin- oder Guanidin-Komplexen.

Dehydrokupplung (Schema 1-6c).^[63] Sie verwendeten dafür ein Diboran(6)-Derivat, an dem zwei Guanidinatliganden gebunden waren. Als Katalysator wurde ein Rhodium(I)-Katalysator eingesetzt, welcher homogene und heterogene Aktivitäten zeigte. Weitere Dehydrokupplungsreaktionen zum Aufbau von B–B-Bindungen realisierten Braunschweig *et al.* kurze Zeit später durch Umsetzung von Pinakolboran (HB_{Pin}) oder Catecholboran (HB_{Cat}) unter Anwesenheit eines Platin(II)-Katalysators.^[64] Weitere B–B-Bindungsknüpfungen konnte Yamashita *et al.* 2010 erreichen, indem sie ein nukleophiles Boran mit H_3B –THF umsetzten (Schema 1-6d).^[65] Durch Verwendung

nukleophiler Borane ist die Synthese von asymmetrischen Diboranen unter relativ milden Bedingungen gelungen, wodurch weitere Synthesemöglichkeiten realisierbar wurden.^[66] Eine Hydroborierung kann mit Borenen (B=B-Doppelbindung) und HB_{Cat} in Analogie zu Hydroborierung an Olefinen erreicht werden (Schema 1-6e). Die resultierende B_3 -Kette weist entsprechend den Erwartungen B–B-Einfachbindungen auf, was die experimentell erhaltenen B–B-Bindungslängen von 1.838(2) und 1.838(4) Å bestätigen.^[67] Eine besonders milde Methode zur B–B-Bindungsknüpfung fanden Himmel *et al.* erst kürzlich. Dabei setzten sie H_3B –Amidinate oder Guanidinate mit elementarem Iod (I_2) um, wodurch unter einer oxidativen Kupplung die entsprechenden Diborane(4) gebildet wurden (Schema 1-6f).^[68] Diese B–B-Bindungsknüpfung steht zunächst im Widerspruch, da formal das Bor oxidiert und das Iod reduziert werden sollte. Das Bor wird jedoch entgegen der Erwartung durch die B–B-Bindungsknüpfung ebenso formal reduziert. Bei dieser Reaktion werden drei Äquivalente elementaren Wasserstoffs (H_2) frei. DFT-Studien bestätigten die Ausbildung der B–I-Bindung als wesentliche Triebkraft der Reaktion. Bei dieser oxidativen Kupplung werden lediglich 0.5 Äquivalente Iod benötigt, die Umsetzung findet bei Raumtemperatur statt und ist bereits nach 15 Minuten abgeschlossen. Somit konnten die B–B-Knüpfungsreaktionen um eine wertvolle milde Synthesetechnik erweitert werden.

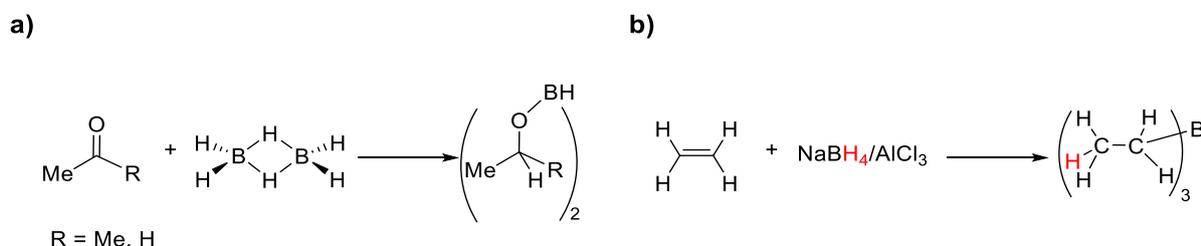
1.4 Hydroborierungsreaktionen

Hydroborierungsreaktionen sind wichtige Synthesemöglichkeiten, um organische Moleküle zu funktionalisieren und zu reduzieren. Dabei wird ein Hydrid und eine Borylgruppe auf eine CX- ($\text{X} = \text{N}, \text{C}, \text{O}, \text{S}$) Mehrfachbindung übertragen. Durch das daraus resultierende negativ polarisierte Kohlenstoffatom (bei Hydroborierungsreaktionen an Olefinen oder Alkinen) werden zahlreich neue Anwendungsmöglichkeiten geschaffen. So können ausgehend von borgebundenen Kohlenstoffatomen C–C- oder C–X-Bindungen geknüpft werden.^[14]

Durch Umsetzung von Aceton und Acetaldehyd mit dem Diboran(6) B_2H_6 begründeten H. C. Brown und H. I. Schlesinger 1939 den Einstieg von Boranen in die organische Synthese.^[69] Das eingesetzte Diboran ist aber relativ empfindlich, was eine Anwendung für die Synthese erschwert. 1956 verwendete Brown NaBH_4 als Hydroborierungsreagenz mit Olefinen^[70] und setzte dadurch einen Meilenstein in der

1.4 Hydroborierungsreaktionen

Reduktion von ungesättigten organischen Verbindungen^[3] (Schema 1-7). NaBH₄ ist reaktiv und feuchtigkeitsempfindlich. Darauf folgten zahlreiche Hydroborierungsreaktionen,^[3, 71-76] die mittlerweile mit zahlreich verschiedenen ungesättigten organischen Substanzen durchgeführt wurden. Ebenso wurden die

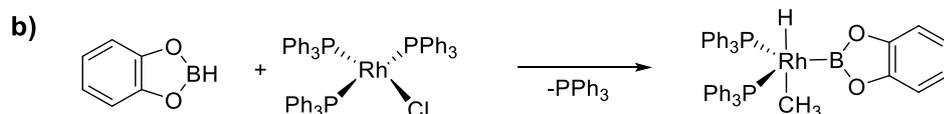
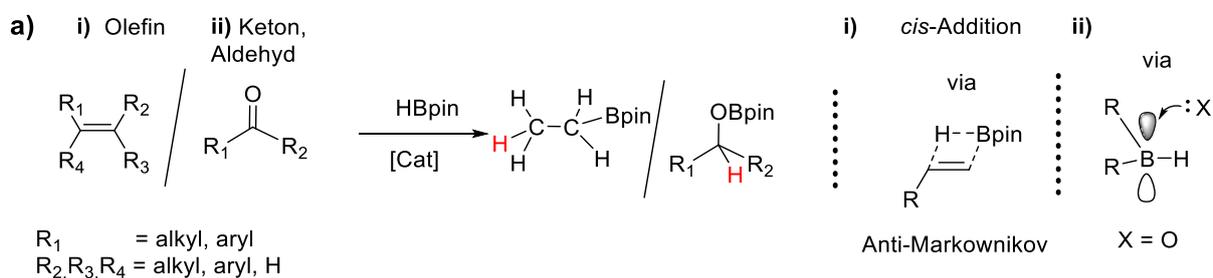


Schema 1-7: Hydroborierungsreaktionen nach H. C. Brown. a) Umsetzung von B₂H₆ mit Ketonen oder Aldehyden. b) Umsetzung von NaBH₄ mit Olefinen zu borgebundenen Alkanen.

dabei verwendeten Borane variiert. Durch Einsatz von Katalysatoren kann die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert und/oder die Selektivität erhöht werden. Als weitere Hydroborierungsreagenzien eignen sich Aminborane (H₃B–NHR₂), welche die Selektivität und Ausbeuten ohne Verwendung von Katalysatoren erhöhen.^[77-78] Im Vergleich zu NaBH₄ sind Aminborane weniger reaktiv bzw. weniger empfindlich und somit für Reduzierungen besser geeignet. Dennoch können wegen der protischen (H_N) und hydridischen (H_B) Wasserstoffatome der Aminborane unkontrollierte Hydrierungen und Polymerisierungsreaktionen als Nebenreaktion nicht ausgeschlossen werden.^[79] Um kontrollierte und selektive Hydroborierungen zu erreichen, wurden verbrückende Bor-elektrophile Dialkylborane^[75] wie 9-Borabicyclo(3.3.1)nonan (HB_{9BBN})^[73-74] oder Dialkoxyborane wie Catecholboran (HB_{Cat})^[80] verwendet. Diese sind zwar relativ stabil, aber dadurch auch weniger reaktiv, wodurch Katalysatoren für eine Hydroborierungsreaktion benötigt werden. Werden an asymmetrischen Olefinen Hydroborierungsreaktionen mit elektrophilen Boranen durchgeführt, dominiert die Bildung des Anti-Markownikow-Produkts (Schema 1-8a(ii)). Die Regioselektivität ist dabei von drei wichtigen Faktoren abhängig: 1.) Die Addition der B–H-Bindung an die C=C-Doppelbindung erfolgt über *cis*-Addition. 2.) Die Borylgruppe [R₂B] bevorzugt die Koordination an das am wenigsten sterisch gehinderten Kohlenstoffatom, folglich bindet das Hydrid an dem Kohlenstoffatom mit dem größeren sterischen Rest. 3.) Durch die negative Partialladung im Hydrid wird das Kohlenstoffatom mit der stärksten positiven Partialladung bevorzugt.^[81-83] Dennoch konnten Leitner und

Kenntnisstand

Fürstner *et al.* eine *trans*-Hydroborierung mit Rutheniumkatalysatoren an Alkinen zu *Z*-Olefinen erreichen.^[84-85]



Schema 1-8: a) Allgemeine Schema der Hydroborierung an i) Olefine und ii) Ketone oder Aldehyde durch Bor-elektrophile Borane. *b)* Synthetisierte Rh-Boran-Komplex welcher als Zwischenprodukt bei der katalytischen Hydroborierung auftritt.

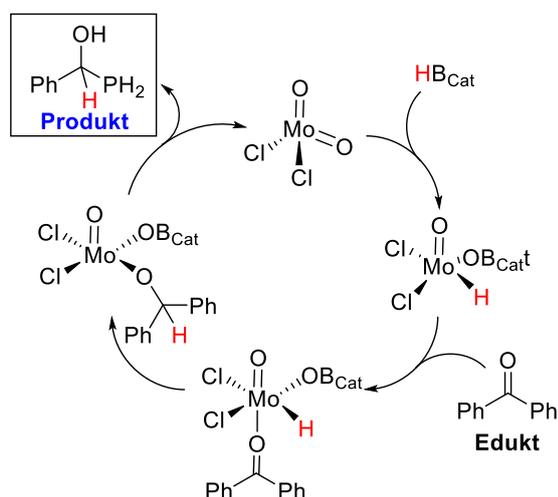
Werden Ketone oder Imine eingesetzt, bieten die elektrophilen Borane durch das leere p_z -Orbital eine Angriffsfläche für freie Elektronenpaare wie Sauerstoff und Stickstoff, wobei die starken B–O- Bindungen ($D_0 = 536 \text{ kJ mol}^{-1}$) und B–N-Bindungen ($D_0 = 446 \text{ kJ mol}^{-1}$) als zusätzliche Triebkraft dienen (Schema 1-8a(ii)). Wie bereits erwähnt, sind für die Hydroborierungsreaktionen ausgehend von Dialkyl- oder Dialkoxyborane Katalysatoren notwendig. Ein Bor-Metallhydrid-Komplex wiesen Kono und Ito *et al.* 1975 durch oxidative Addition von Catecholboran (HB_{Cat}) an den Wilkinson-Katalysator ($\text{Rh}(\text{Cl})\text{PPh}_3$) nach (Schema 1-8b).^[86]

Mittlerweile gibt es zahlreiche Publikationen für die katalysierte Hydroborierung mittels Übergangsmetallen von Titan (Ti)^[87] über Ruthenium (Ru)^[88] bis hin zu Gold (Au)^[89]. Auch von Hauptgruppenmetallen wie Magnesium (Mg)^[33] und Zinn (Sn)^[90] wurde berichtet. Der Mechanismus ist bei vielen Übergangsmetallkatalysatoren sehr ähnlich.^[91-92] In Schema 1-9a ist der Mechanismus eines tetraedrisch angeordneten Mo(VI, d^0)-Katalysators für die Hydroborierung von Benzophenon mit Catecholboran (HB_{Cat}) abgebildet.^[93] Zunächst findet eine [2+2]-Addition des Catecholborans an der $[\text{Mo}]=\text{O}$ -Doppelbindung zu $[\text{Mo}](\text{H})\text{OB}_{\text{Cat}}$ statt. Anschließend koordiniert das Benzophenon an das Metallzentrum, wodurch im nächsten Schritt das Hydrid in die C=O-Bindung insertiert. Im letzten Schritt migriert das B_{Cat} an die Sauerstoffgruppe des nun gebildeten Alkoholats und der Katalysator wird wieder frei. Das erwartete Produkt $\text{Ph}_2\text{CHOB}_{\text{Cat}}$ wird erhalten und der Katalysezyklus beginnt von Neuem.^[76]

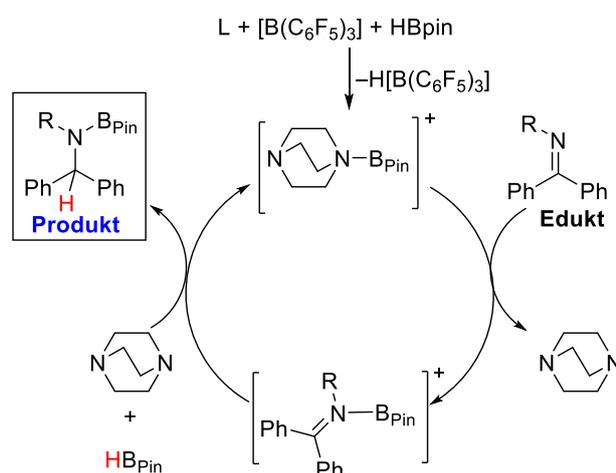
1.4 Hydroborierungsreaktionen

Neue Studien postulieren für diese Reaktionen einen alternativen, ionischen Mechanismus. Dabei wird nach Koordination des Ketons und Hydrids an das Metallzentrum zunächst ein Ionenpaar der Form $[\text{Ph}_2\text{C}-\text{OB}_{\text{Cat}}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ gebildet, um im nächsten Schritt das Hydrid vom Metall auf das Ionenpaar zu übertragen.^[94]

a) Übergangsmetall-katalysiert



b) Borenium-katalysiert

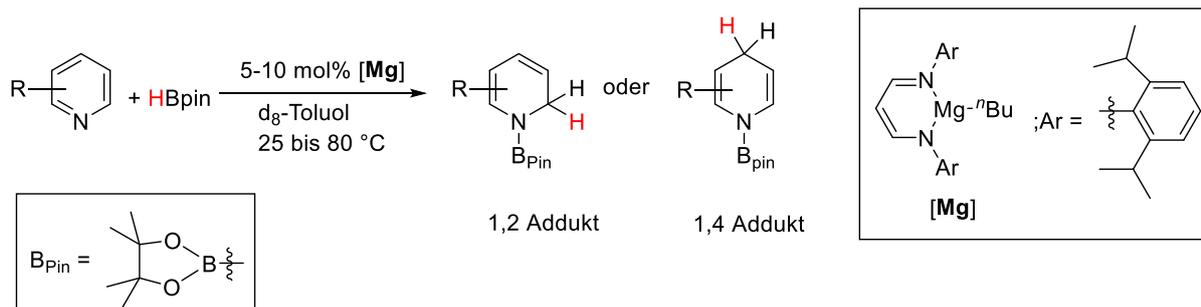


Schema 1-9: Ausgewählte Katalysezyklen einer a) Molybdän (MO) Übergangsmetall-katalysierten Hydroborierung von Ketonen und b) Borenium-katalysierten Hydroborierung von Iminen.

Interessanterweise gelang es auch Cruden^[95] *et al.* neben Metallkatalysatoren eine metallfreie, Borenium-katalysierte Hydroborierung an Iminen durchzuführen (Schema 1-9b). Der Katalysator wird durch Reaktion von Pinakolboran (HB_{Pin}) mit einer 5 mol %-Mischung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit DABCO (1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan) erzeugt. Das daraus resultierende Borenium-Kation $[(\text{DABCO})\text{B}_{\text{Pin}}]^+$ geht im ersten Schritt einen Basenaustausch mit dem eingesetzten Imin zu dem $[\text{R}_2\text{C}=\text{N}(\text{R})-\text{B}_{\text{Pin}}]^+$ -Komplex ein. An die nun polarisierte C=N-Bindung wird durch ein weiteres HB_{Pin} -Molekül ein Hydrid auf das Kohlenstoffatom des Imins übertragen und das Produkt kann abgespalten werden.

Erst kürzlich konnten sogar Aromaten durch Hydroborierungsreaktionen hydriert werden. So gelang es Hill^[96] *et al.* Pyridine mit einem Magnesiumkatalysator^[97] zu einem 1,2-Dihydropyridin-Derivat zu reduzieren (Schema 1-10). Diese vergleichsweise milde Methode stößt auf eine große Resonanz, da 1,2-Dihydropyridine in Arzneimitteln^[98-99] benötigt werden und Reduzierungen zu 1,2-Dihydropyridinen nur durch Einsatz von MgH_2 oder Alkalimetallen durchgeführt wurden, was viele Nebenreaktionen verursachte und harsche Bedingungen erforderte.

Kenntnisstand



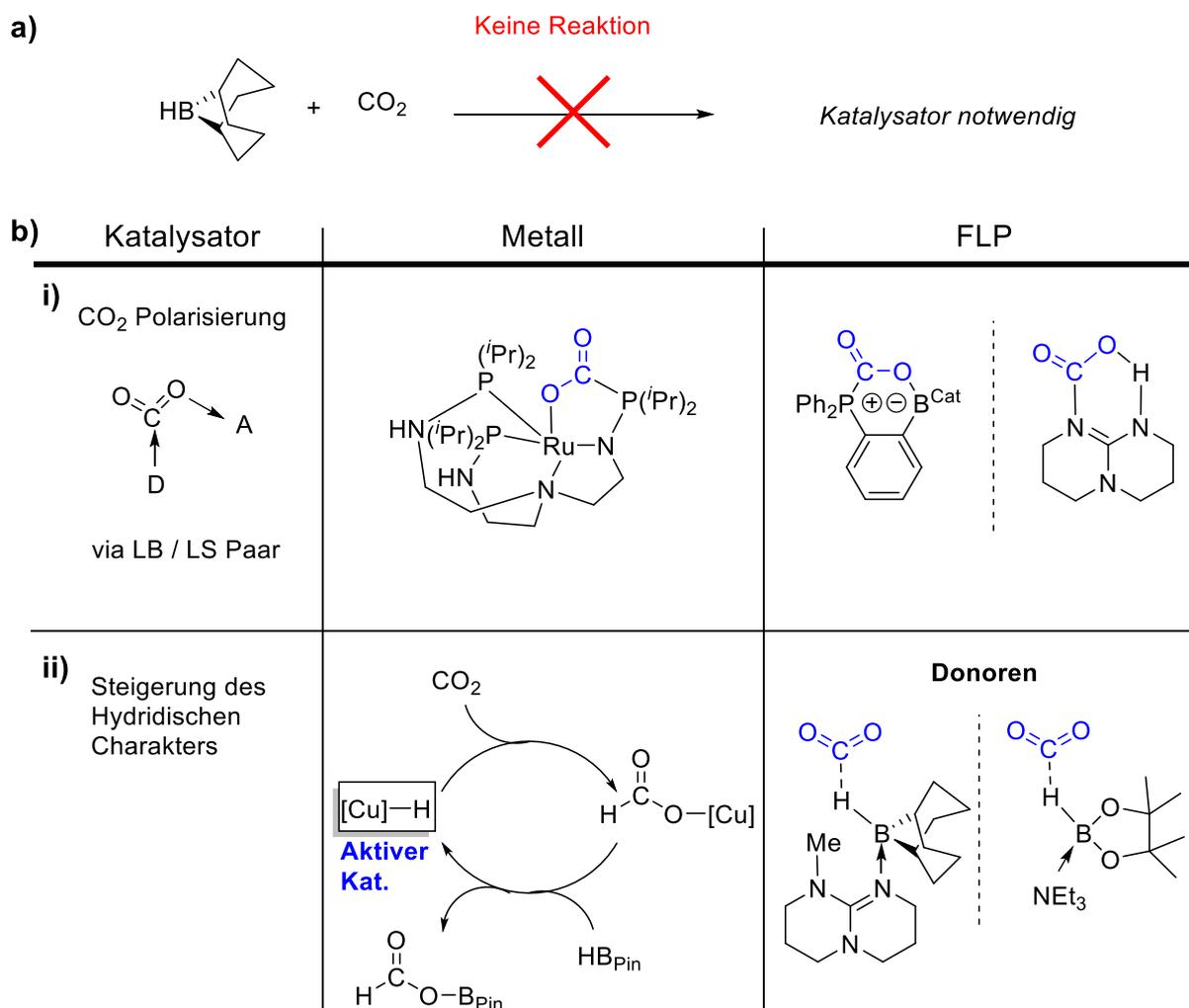
Schema 1-10: Reduzierung von Pyridinen zu Dihydropyridinen, durch Magnesium-katalysierte Hydroborierung.

Hydroborierungsreaktionen an CO₂

Erneuerbare Rohstoffe sind das wichtigste Thema einer nachhaltigen Gesellschaft. Dabei würde sich Kohlenstoffdioxid (CO₂) als leicht zugängliche Kohlenstoffquelle sehr gut eignen.^[100] CO₂ ist nicht giftig, im Überfluss vorhanden und, da es als Abfallprodukt vieler großtechnischer Anwendungen entsteht, auch ökonomisch günstig.^[101] Im CO₂ besitzt das Kohlenstoffatom die höchste Oxidationsstufe (+IV) und wirkt aufgrund seines Elektronenmangels als Lewis-Säure. Dies zeigt sich durch Reaktion von CO₂ in Anwesenheit von anionischen Basen wie Hydroxid (OH⁻) zu Carbonaten oder Amiden (NH₂⁻) zu Carbamaten.^[102] Um CO₂ in Kohlenwasserstoffe zu verwandeln sind Reduktionsmittel notwendig. Aufgrund der hohen thermodynamischen und kinetischen Stabilität des CO₂, steht die ökonomische Reduzierung vor großen Herausforderungen. Für die direkte Hydrierung von Wasserstoff mit CO₂ sind hohe Drücke und Katalysatoren notwendig.^[103] Um CO₂ ökonomisch günstiger zu reduzieren, sind alternative Hydrierungsreaktionen unabdingbar. Als mögliche Hydrierungsquellen können Borane oder Silane wirken.^[104] Dennoch wird durch Umsetzung von CO₂ mit Bor-elektrophilen Boranen der Form [HBR₂] keine Reaktion beobachtet (Schema 1-11a).^[105-106] Um trotzdem eine Reduktion zu erreichen, sind Katalysatoren notwendig.^[3] Dabei werden häufig Metalle verwendet, welche auf unterschiedlichen Wegen die Reaktion aktivieren können. Eine Aktivierungsmöglichkeit ist die Fixierung von CO₂ durch eine Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung. Die Lewis-Säure koordiniert dabei an eines der beiden Sauerstoffatome, die Lewis-Base hingegen an das Kohlenstoffatom. Dadurch wird das CO₂ polarisiert und geometrisch für eine Hydrierung vororientiert. Dies konnten Stephan^[107] *et al.* 2012 mit einem Rutheniumkatalysator verwirklichen (Schema 1-11b(i)). Bei dieser Reaktion wird zunächst das CO₂ an den Ru-Komplex

1.4 Hydroborierungsreaktionen

gebunden, indem die im Katalysator enthaltene Phosphingruppe an das Kohlenstoffatom koordiniert und das Metallzentrum an das Sauerstoffatom bindet. Daraufhin kann das eingesetzte Boran (HB_{Pin}) ein Hydrid auf das CO_2 übertragen unter gleichzeitiger Bildung von $[\text{Ru}]-\text{O}_2\text{CH}$. Ein weiterer möglicher Reaktionspfad läuft über eine *in situ* gebildete Metallhydrid-Spezies ab. Diese überträgt das Hydrid schnell auf das CO_2 unter gleichzeitiger Bildung einer Metall-Formiat-Verbindung. In Schema 1-11b(ii) ist ein Beispiel eines Kupferkatalysators, bei dem dieser Reaktionspfad angenommen wird, abgebildet.^[105]



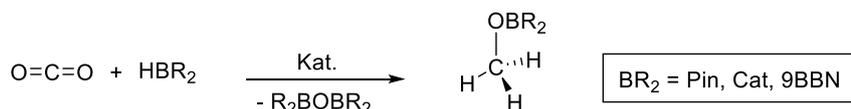
Schema 1-11: Hydroborierungsreaktion an CO_2 . a) Werden elektrophile Borane verwendet, wird keine Reaktion beobachtet. b) Als Katalysatoren sind Metalle, FLP (Frustrierte Lewis-Paare) oder Donoren abgebildet. i) Der Katalysator fixiert durch Lewis-Basen und Lewis-Säuren CO_2 , auf das dadurch das Hydrid schneller übertragen werden kann. ii) Durch Bildung von Metallhydrid-Komplexen oder durch Koordination von Lewis-Basen (Donoren) an das Boratom wird der hydridische Charakter des borgebundenen Wasserstoffs erhöht. Dadurch kann die Hydridübertragung schneller ablaufen.

Als Produkte der metallkatalysierten Hydroborierung von CO_2 mit $[\text{HBR}_2]$ ($\text{R} = 9\text{BBN}$, Cat, Pin) können je nach Reaktionsbedingungen Formiate (HCO_2), Diolate (H_2CO_2),

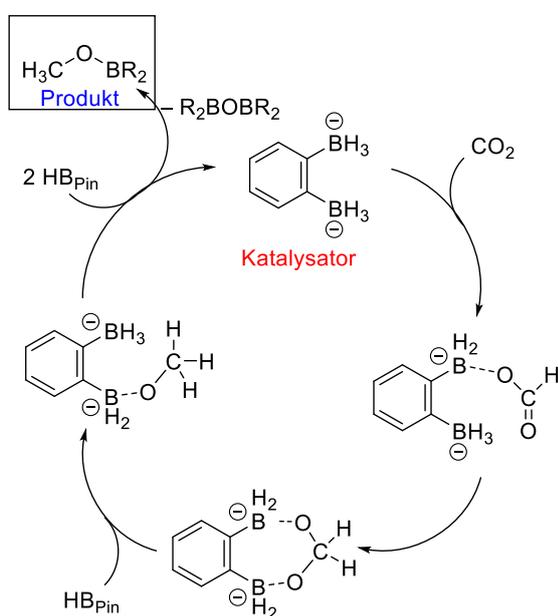
Kenntnisstand

Methylate (H_3CO) und sogar Methan (CH_4) erhalten werden (Schema 1-12a).^[108] Als Metallkatalysatoren eignen sich eine große Bandbreite von Übergangs- bzw. Hauptgruppenmetallen.^[107, 109-111] Metallkatalysatoren sind relativ teuer, aufwendig herzustellen oder giftig. So wurde auf nichtmetallhaltige Katalysatoren ausgewichen.

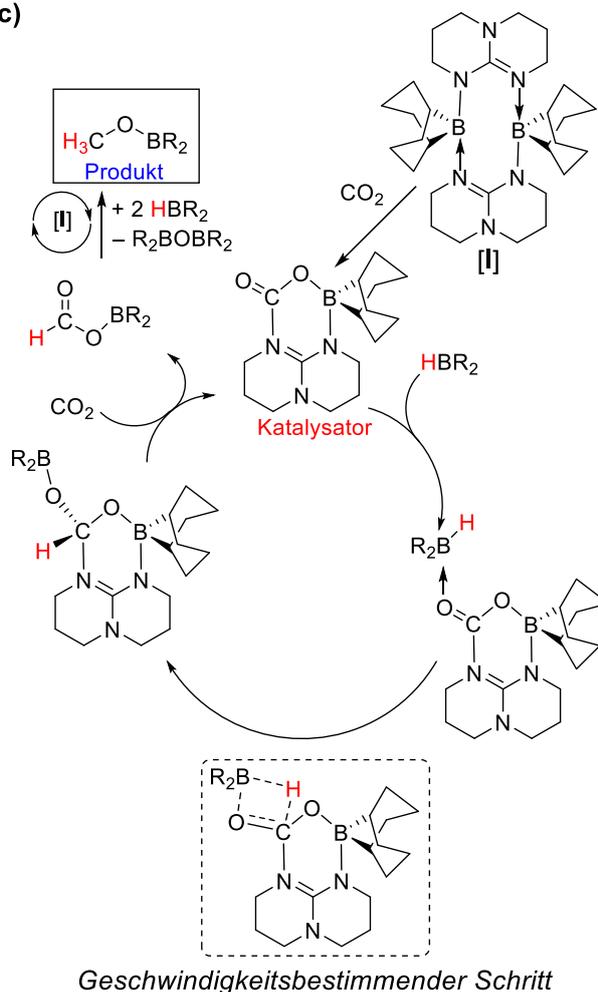
a)



b)



c)



Schema 1-12: a) Allgemeines Schema der katalysierten Hydrierung von CO_2 zu einem borgebundenen Methoxygruppe. Als Hydridquelle werden elektrophile Borane HBR_2 verwendet. b) Postulierter Mechanismus bei Verwendung eines anionischen bidentaten Diborans als Katalysators. c) Postulierter Mechanismus der Katalyse durch ein FLP.

Wie bereits erwähnt, wird eine CO_2 -Fixierung durch Donoren (Lewis-Basen) und Akzeptoren (Lewis-Säuren) begünstigt. Dazu eignen sich Frustrierte-Lewis-Säure-Basen-Paare (FLP) besonders gut, wie Grimme, Erker und Stephan^[112] bereits 2009 zeigten. Diese können durch die Push-Pull-Wirkung das CO_2 fixieren und somit

1.4 Hydroborierungsreaktionen

polarisieren und bringen das CO₂ in eine optimale geometrische Vororientierung für eine folgende Hydroborierung. Ein Beispiel einer CO₂-Fixierung durch ein FLP ist in Schema 1-11b(i) abgebildet.^[61] Auch ist der ausschließliche Einsatz von Lewis-Basen als Katalysator möglich. Dabei koordiniert die Lewis-Base an das Boratom, wodurch der hydridische Charakter des borgebundenen Wasserstoffatoms steigt und die Hydroborierung im Folgeschritt begünstigt wird (Schema 1-11b(ii)).^[7, 106, 113]

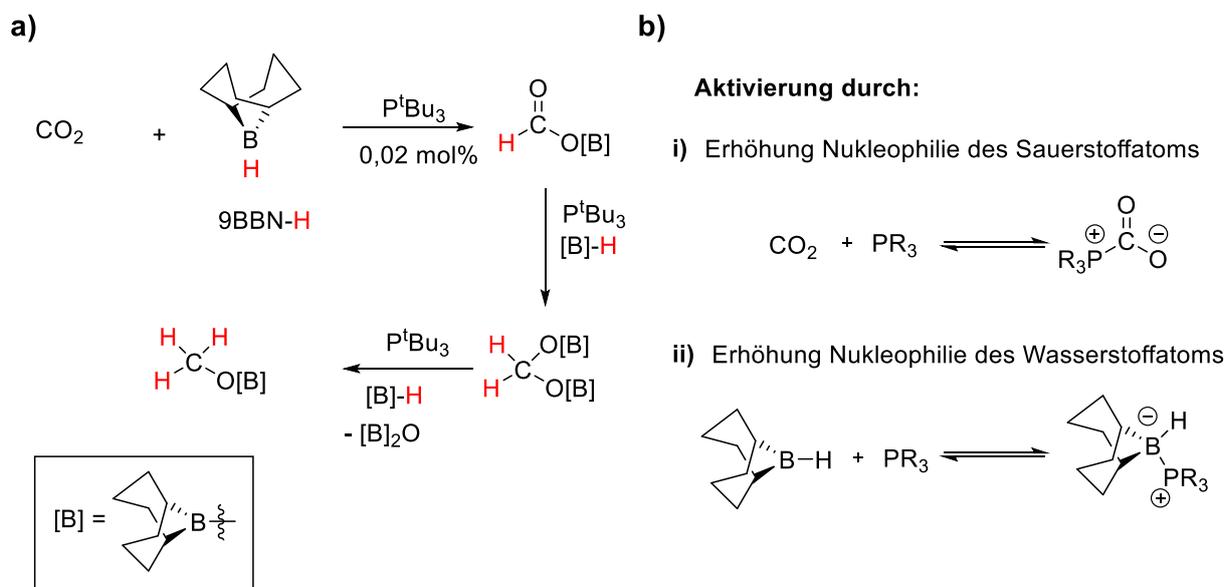
Unter Verwendung von anionischen bidentaten Borhydriden konnten Wegner^[114] *et. al.* das CO₂ erfolgreich unter milden Bedingungen reduzieren. Werden Silane als Hydrierungsreagenz verwendet, wird B(C₆F₅)₃ als Aktivator benötigt.^[115] In Schema 1-12b ist der Mechanismus für die Hydrierung von CO₂ mit HB_{Pin} mit dem bidentaten Borhydrid Li₂[1,2-C₆H₄(BH₃)₂] als Katalysator zu Methoxyborat (MeOB_{Pin}) abgebildet. Zunächst koordiniert das CO₂ über die Sauerstoffatome verbrückend an die beiden Boratome unter gleichzeitiger Hydridübertragung zum Kohlenstoffatom. Dieser Reaktionsschritt ist zugleich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die weitere Hydridübertragung auf das Kohlenstoffatom läuft aufgrund der geometrischen Ausrichtung schneller ab. Anschließend findet eine weitere Hydridübertragung zum Methoxyboran (MeOB_{Pin}) statt und es folgt die Regenerierung des Katalysators.

Der postulierte Mechanismus für die Verwendung eines FLPs als Katalysator für die Hydroborierung von CO₂ ist in Schema 1-12c abgebildet.^[106] In diesem wird zunächst das CO₂ fixiert und somit polarisiert. Anschließend findet die Hydridübertragung mit dem verwendeten Boran (HBR₂) statt, welches den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Nach erfolgter Hydrierung wird das Formiat mit CO₂ ausgetauscht und der Zyklus beginnt erneut.

Stephan *et al.* berichteten kürzlich von einer Hydroborierung von CO₂ durch Verwendung von geringen Mengen Phosphinen (PR₃) mit dem Boran HB_{9BBN}. Als Hydrierungsprodukte werden jedoch, je nach Eigenschaft des eingesetzten Phosphins, unterschiedliche Verhältnisse der gebildeten Formiate, Diolate oder Methylate erhalten (Schema 1-13a). Das Phosphin hat dabei folgende Aktivierungsmöglichkeiten: Zum einen kann das Phosphin an das Kohlenstoffatom des CO₂ binden und dadurch die Elektronendichte am Sauerstoffatom erhöhen (Schema 1-13b(i)). Das nun elektronenreichere Sauerstoffatom in CO₂ kann im Folgeschritt an das elektrophile Boratom angreifen.^[104] Zum anderen wäre die Bildung eines Boran-Phosphin-Komplexes durch Koordination des Phosphins an das Boratom

denkbar. Dieser erhöht die Elektronendichte am Hydrid, wodurch die Hydridübertragung auf das CO₂ erleichtert wird (Schema 1-13b(ii)).^[7, 106]

Eine weitere Variante CO₂ zu reduzieren, ist die Verwendung von anionischen Boranen. So kann CO₂ ohne Katalysator mit NaBH₄ direkt zu den Formiaten Na[HB(O₂CH)₃] umgesetzt werden.^[116]



Schema 1-13: a) Reduzierung von CO₂ durch Einsatz der Phosphinbase P^tBu₃. b) Die beiden möglichen Aktivierungsschritte: Das Phosphin kann die Elektronendichte entweder im i) CO₂ oder ii) Boran erhöhen.

Um die Hydrierung von CO₂ zu Methanol oder sogar Methan durch elektrophile Borane zu erreichen, sind zahlreiche Möglichkeiten beschrieben worden. Dennoch sind Katalysatoren notwendig, um die eingesetzten sp²-hybridisierten Bor-elektrophilen Borane zu aktivieren. Für anionische Borane sind zwar Hydrierungen von CO₂ ohne Katalysatoren möglich, dennoch sind diese häufig reaktiv und wenig selektiv. Somit ist ein Bestandteil aktueller Forschung, eine selektive Reduzierung von CO₂ ohne Einsatz von Katalysatoren zu erreichen.

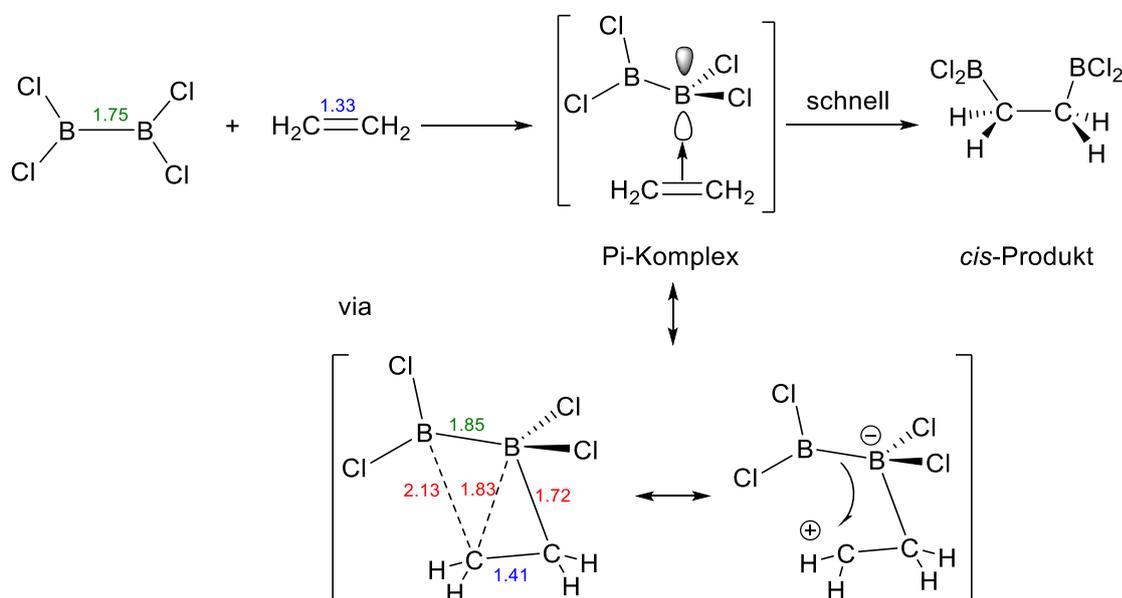
1.5 Diborierungsreaktionen

Bei Umsetzungen von Boranen mit ungesättigten organischen (C=X)-Verbindungen werden ein Hydrid und eine Borylgruppe auf die C=X-Bindung übertragen. Werden hingegen Diborane eingesetzt können zwei Borylgruppen auf ungesättigten organischen Substanzen übertragen werden. Diese Reaktionen werden Diborierungs-

1.5 Diborierungsreaktionen

oder Diborylierungsreaktionen genannt. Diborierungsreaktionen sind wichtige Synthesetechniken, um ungesättigte organische Moleküle zu funktionalisieren, welche die Vorstufe möglicher C—C-Bindungsknüpfungen^[1] bilden können.

Als eine der ersten berichteten Schlesinger *et al.* bereits 1954 von Diborierungsreaktionen an Olefinen.^[117] Sie verwendeten dabei das sp^2 - sp^2 -hybridisierte Tetrachlordiboran (B_2Cl_4) und setzen es mit Ethylen (C_2H_4) um. Unter Verwendung von asymmetrischen Olefinen wird stets das 1,2 *cis*-Produkt erhalten, sodass ein konzertierter Mechanismus angenommen wurde.^[118] Theoretische MNDO-Studien für die Diborierung von B_2H_4 mit Ethylen^[119] und Acetylen^[120] zeigten, dass der Übergangszustand über nur ein Boratom verläuft und



Schema 1-14: Diborierungsreaktion von B_2Cl_4 mit Ethylen. Die berechnete Bindungslängen sind in Ångstrom [\AA] angegeben und farblich markiert. Die Partialladung des Übergangszustandes ist hervorgehoben.

nicht über einen konzertierten [2+2]-Mechanismus. In dem Übergangszustand liegt eine π -Boryl-Wechselwirkung der C=C-Doppelbindung mit dem leeren p_z -Orbital des Boratoms vor, wodurch das Diboran und das Ethylen so polarisiert werden, dass die zweite Addition des Boratoms schneller abläuft. Dieser postulierte Mechanismus wurde später durch DFT-Studien mit verschiedenen Diboranen des Typs B_2X_4 ($X = \text{Cl}, \text{F}, \text{OH}$) bestätigt.^[13] In Schema 1-14 wird der postulierte Übergangszustand (ÜZ) für B_2Cl_4 mit Ethylen dargestellt. In diesem ist nicht nur die B—B-Bindung aufgeweitet von 1.75 Å^[121] in B_2Cl_4 auf 1.85 Å im ÜZ, sondern auch die C=C-Bindung weist nur noch wenig Doppelbindungscharakter mit einer Bindungslänge von 1.41 Å im ÜZ (vergleiche mit 1.33 Å^[122] in C_2H_4) auf. Der Dreizentren-Übergangszustand ist mit

einem BCC-Winkel von 70° allerdings nicht symmetrisch, da in diesem eine kürzere (1.72 Å) und eine längere (1.83 Å) B–C-Bindungslänge vorliegt. Außerdem befindet sich der B–C-Bindungsabstand des äußeren Kohlenstoffatoms zum äußeren Boratom mit 2.13 Å im Bereich der Van der Waals-Wechselwirkung. Durch diese geometrische und elektronische Präorientierung verläuft nun der zweite Additionsschritt des Boratoms schneller ab.

Obwohl Diborierungsreaktionen ausgehend von Halogendiboranen (B_2X_4)^[123-124] sogar unkatalysiert ablaufen, finden diese kaum Verwendung. Der Grund sind die instabilen Produkte, die häufig schon bei Raumtemperatur zerfallen.^[125] Darüber hinaus sind die Reaktionen wenig selektiv. Durch die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen B–Cl-Bindungen wird eine Synthese zusätzlich erschwert.

So wanderte der Fokus von Diborierungsreaktionen auf Tetraalkoxydiborane $B_2(OR)_4$. Diese können ausgehend von B_2Cl_4 ^[126] oder $B_2(NMe_2)_4$ ^[61] durch Umsetzung mit Alkoholen synthetisiert werden.^[127] Aufgrund der freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms wird durch die π -Wechselwirkung mit dem leeren p_z -Orbital die Reaktivität der Diborane herabgesetzt. So zeigen diese keine Reaktion durch direkte Umsetzung mit Alkinen oder Olefinen. Daher sind Katalysatoren erforderlich. Suzuki und Miyaura *et al.*^[128] zeigten eine Platin(0)katalysierte Diborierung von Alkinen mit B_2Pin_2 sowie Marder und Baker *et al.*^[129] eine Rh(I)-katalysierte Diborierung von Olefinen. Es folgten weitere Studien und zahlreiche Untersuchungen zu Diborierungsreaktionen.^[130-132]

Für Tetraalkoxydiborane $B_2(OR)_4$ mit bidentaten Alkoxygruppen, wie beispielsweise das Bis(catechol)atdiboran B_2Cat_2 ^[133], wurde eine planare Struktur festgestellt, in welche ein OBBO Diederwinkel von 0° gemessen wurde.^[134-136] Durch die dadurch

Aktivierung durch

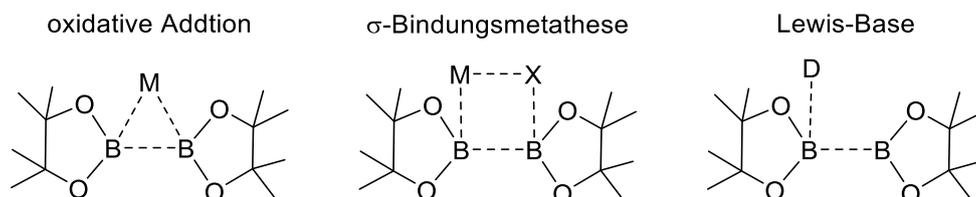


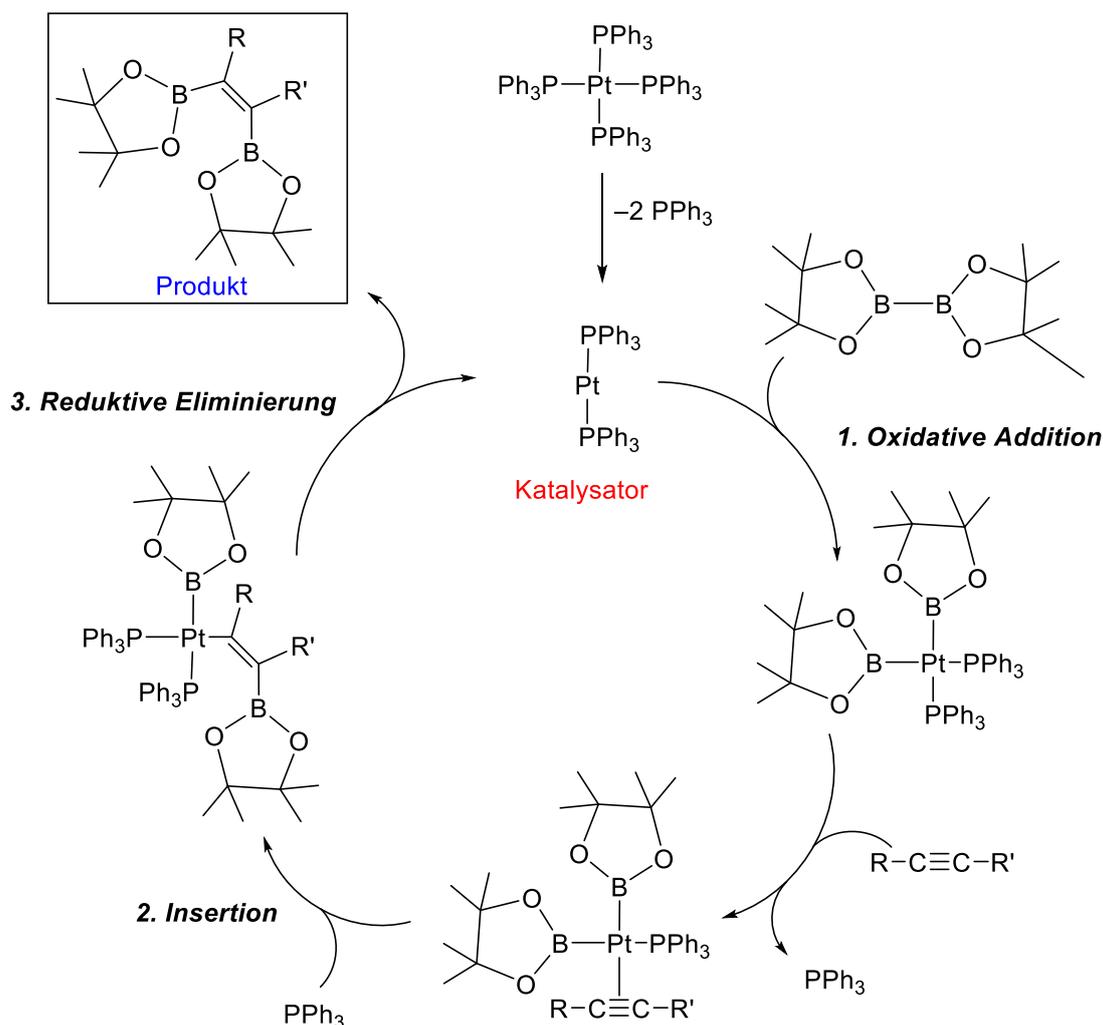
Abbildung 1-2: Aktivierungsmöglichkeiten des Bis(pinacol)diboran B_2Pin_2 durch oxidative Addition, σ -Bindungsmetathese und durch Bildung eines Lewis-Basen-Addukts.

wenig sterisch abgeschirmten p_z -Orbitale kann die B–B-Bindung leicht von Katalysatoren polarisiert und aktiviert werden. Somit sind für die Aktivierung der

1.5 Diborierungsreaktionen

sp^2 - sp^2 -hybridisierten elektrophilen Diborane drei verschiedene Reaktionspfade mit Metallkatalysatoren oder anderen Zusatzreagenzien möglich (siehe Abbildung 1-2). Erstens kann das Metall(0) (M) an die B–B-Bindung koordinieren, woraufhin eine oxidative Addition zu M(II) erfolgt.^[137] Zweitens kann eine Transmetallierung über eine σ -Metatase stattfinden. Diese wird für die Reaktion von CuCl mit B_2Pin_2 angenommen.^[10] Drittens kann durch Anwesenheit einer Lewis-Base die Elektronendichte eines Boratoms erhöht werden, wodurch die B–B-Bindung länger und somit die Diborierung erleichtert wird.^[138-139]

In Schema 1-15 ist der postulierte Mechanismus einer Platin(0)-katalysierten Diborierungsreaktion gezeigt.^[140] Als erster Schritt findet eine oxidative Addition der B–B-Bindung an das Metall statt. Anschließend erfolgt ein Basenaustausch eines Phosphinliganden mit dem Alkin, welches daraufhin in die Pt–B-Bindung migriert. Im letzten Schritt tritt eine reduktive Eliminierung ein und das diborylierte Olefin wird als Produkt erhalten.

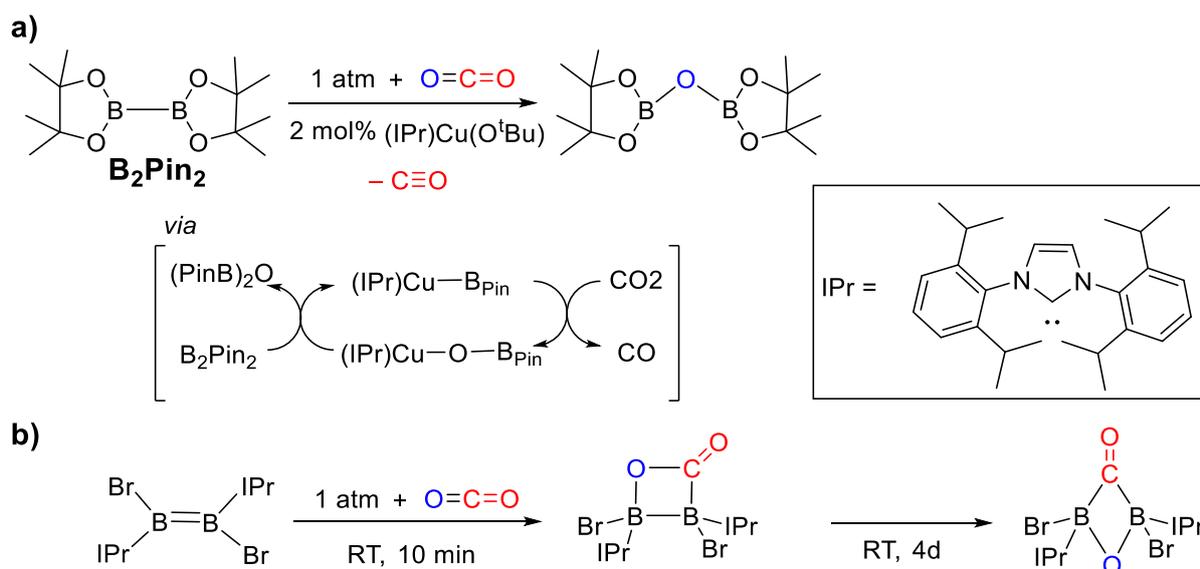


Schema 1-15: Postulierter Mechanismus der Pt(0) katalysierten Diborierung von Alkinen.

Kenntnisstand

Durch formalen Austausch von Platin(0) in $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ mit Palladium(0) wird keine Reaktion beobachtet. Ausführliche DFT-Studien suggerierten die oxidative Addition als Hindernis, da die Energiebarriere der Rückreaktion für $\text{Pd}(0)$ bei $0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ liegt. Der Grund dafür liegt aber in der deutlich höheren Promotionsenergie für den Übergang von d^{10} zu s^1d^9 in Pd im Vergleich zu Pt .^[141] Unter Einsatz eines $\text{Pd}(\text{dba})_2$ - ($\text{dba} = \text{Dibenzylidenaceton}$) Katalysators konnte eine Palladium(0)-katalysierte Diborierung an Allenen dennoch durchgeführt werden. In dieser Reaktion wurde eine Oxidative Addition von $\text{Pd}(0)$ mit B_2Pin_2 gezeigt.^[9]

Durch Umsetzung von Kohlenstoffdioxid (CO_2) mit dem elektronenarmen $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ -Diboran B_2pin_2 konnte in Anwesenheit eines Kupfer(I)-Katalysators Kohlenstoffmonoxid (CO) freigesetzt werden (Schema 1-16a).^[142] Dabei bildet sich zunächst ein Cu-B_{Pin} -Komplex, welcher als aktive Spezies mit CO_2 unter gleichzeitiger



Schema 1-16: Diborierungsreaktionen von CO_2 . **a)** Verwendung eines elektrophilen Diborans, wobei ein Cu -Katalysator notwendig ist. **b)** In Anwesenheit eines nukleophilen Diborans reagiert CO_2 spontan. Das borlyierte Carbonyl zersetzt sich in Lösung unter Ausbildung einer B-O-B -Bindung.

Bildung von CO und eines Kupfer-Oxid-Komplexes ($\text{Cu-O-B}_{\text{Pin}}$) reagiert. Anschließend reagiert $\text{Cu-O-B}_{\text{Pin}}$ mit B_2pin_2 wieder zum Ausgangskatalysator und $\text{PinBOB}_{\text{Pin}}$. Von einer spontanen Diborierung von CO_2 durch elektronenreiche Diborene berichteten erst kürzlich Braunschweig *et al.* (Schema 1-16b). Die Diborene sind durch den elektronenschiebenden Liganden IPr (1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene) stabilisiert. Mit CO_2 bilden diese Borene ein COBB -viergliedrigen-Ring. Dieser Vier-Ring ist allerdings nicht stabil, da unter Ausbildung einer BOB -Bindung ein Sauerstoffatom in die B-B -Bindung migriert.

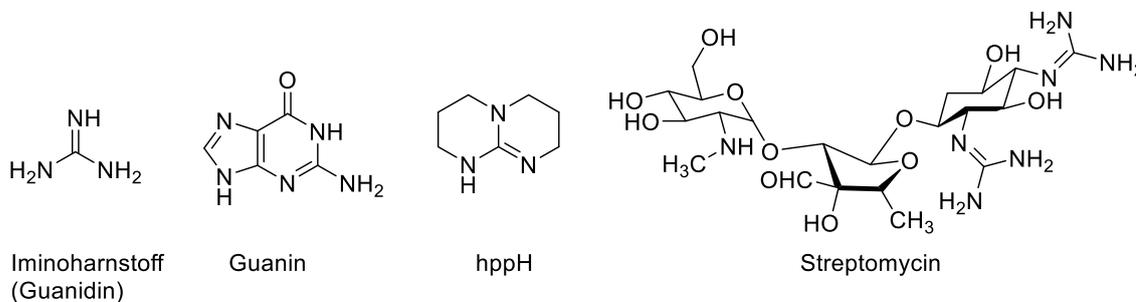
1.6 Guanidinstabilisierte Diboran(4) Verbindungen

Diborierungsreaktionen umfassen mittlerweile eine große Bandbreite an ungesättigten organischen Molekülen wie Alkine, Olefine, Diene, Allene, Vinylborate, Carbonyle und Imine.^[17] Von Nitrilen wurde bislang nicht berichtet.

1.6 Guanidinstabilisierte Diboran(4) Verbindungen

Guanidine sind starke organische Basen mit guten Eigenschaften als Elektronendonoren. Sie sind zahlreich in der Natur vorhanden, beispielsweise in Nukleinsäure (Guanin) oder in Aminosäuren (Arginin). Dabei finden sie eine große Anwendung in biologischen Prozessen.^[143] Auch wird ihnen eine antibakterielle^[144] bzw. anti-virale^[145] Wirkung nachgesagt. Es wurden sogar Guanidine in der Krebstherapie^[146] sowie in Medikamenten wie beispielsweise dem Antibiotikum Streptomycin eingesetzt (Abbildung 1-3a).^[147-148] Guanidin ist ein Iminoharnstoff-Derivat, welches erstmals 1861 von Strecker als Abbauprodukt von Guanin isoliert wurde.^[149] Durch die drei benachbarten Stickstoffatome können Guanidine nicht nur als Base, sondern auch als Elektronendonoren dienen, wodurch Guanidine eine vielfältige Reaktivität besitzen.^[150-151]

a)



b)

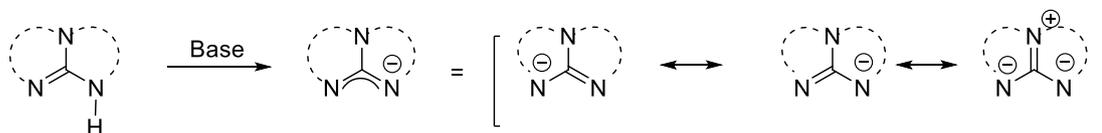


Abbildung 1-3: a) Ausgewählte Guanidine in azyklischer, in zyklischer; und in bicyclischer Form und mit dem in Antibiotika verwendeten Streptomycin. b) Mesomeriestabilisierung in bicyclischen guanidinat-Anionen. Obwohl in der NCN-Bindung die Doppelbindung delokalisiert vorliegt, wird in dieser Arbeit der Übersicht halber die Bindung N=C-N, für die schematische Darstellung verwendet.

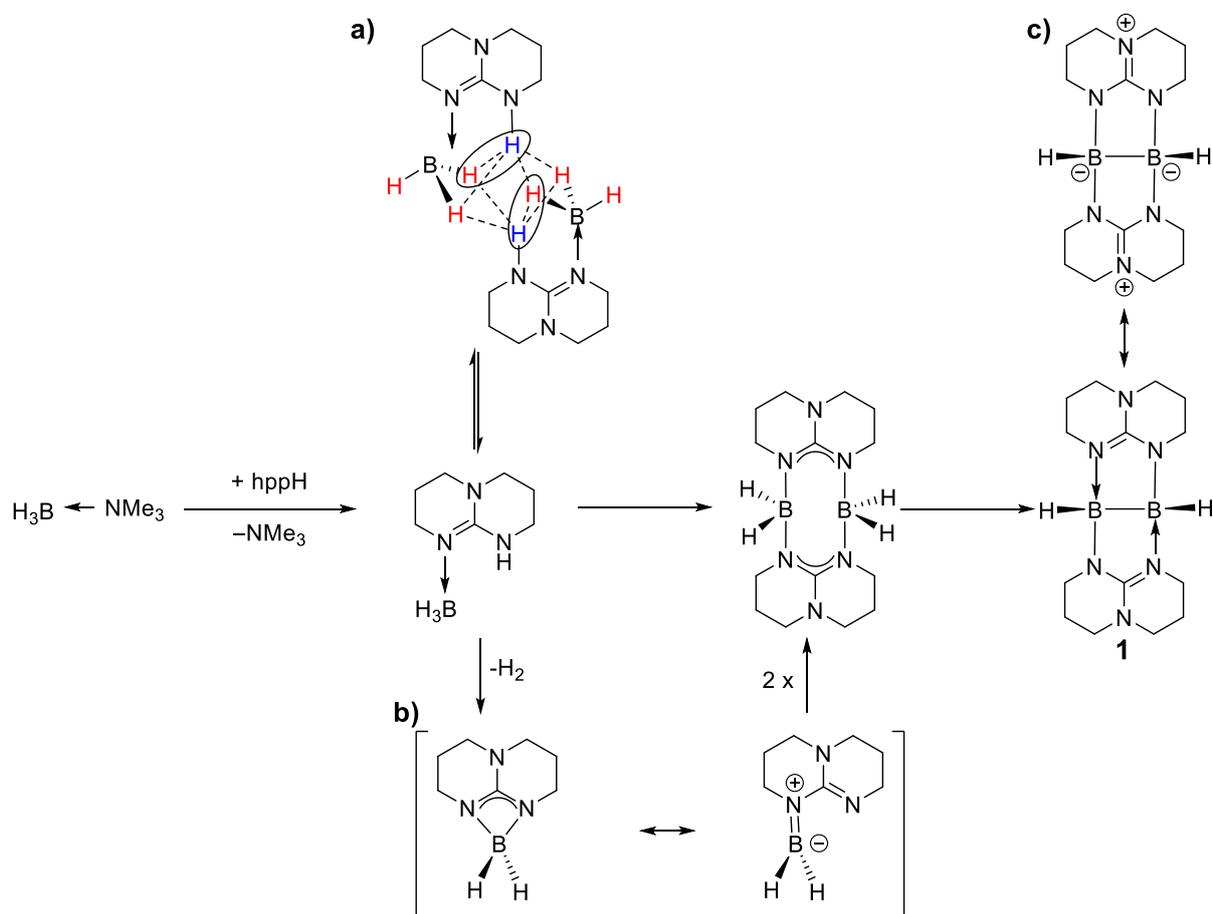
Im Gegensatz zu den freibeweglichen Guanidinen ist in bicyclischen Guanidinen die Rotation um die C-N-Bindung nicht möglich. Ein typisches bicyclisches Guanidin ist das hppH (1, 3, 4, 6, 7, 8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin, auch als tbd^[152]

bekannt (1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene), Abbildung 1-3a). In der Natur kommen bityklische Guanidine in biologischen Systemen vor und finden Einsatz in katalytischen Reaktionen.^[153] Ein Grund für die relativ hohe Basizität der Guanidine (z.B. für Guanidin (CH_5N_3) $\text{pK}_{\text{B}^{\text{H}_2\text{O}}} \approx 0.5$ ^[154]) ist die Mesomeriestabilisierung des Guanidinium-Kations. Zusätzlich können bityklische Guanidine durch die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome sowohl in neutraler als auch in anionischer Form als bidentater Ligand dienen. Dabei sind die Anionen, analog zu den Kationen, ebenso mesomeriestabilisiert (Abbildung 1-3b). Aus dem anionischen Charakter leitet sich eine hohe Affinität zu elektrophilen Substraten ab. In der vorliegenden Arbeit wird übersichtshalber grundsätzlich nur eine Grenzstruktur der Form $\text{N}=\text{C}-\text{N}$ für die Guanidinate verwendet, trotz der vorhandenen Mesomerie.

Himmel *et al.* synthetisierten 2007 ein Diboran(4) der Form $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ **1**, welches durch zwei bityklische guanidinatliganden (hpp) stabilisiert wird (Schema 1-17).^[63] Um dieses Diboran(4) **1** zu synthetisieren werden als Ausgangsstoffe hppH und $\text{H}_3\text{B}-\text{NMe}_3$ eingesetzt. Im ersten Reaktionsschritt findet zwischen beiden Molekülen zunächst einen Basenaustausch zu $\text{H}_3\text{B}-\text{hppH}$ statt. Dieser liegt als Dimer im Feststoff vor und bietet dadurch eine Vororientierung einer möglichen Wasserstoffabspaltung an (Schema 1-17a).^[155] Tatsächlich wird thermisch eine Dimerisierung unter Wasserstoffabspaltung zu dem Diboran(6) $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ erreicht.^[156] Dabei durchläuft es einen Dien-artigen Übergangszustand, welcher durch eine [4+4]-Cycloaddition zu dem Diboran(6) dimerisiert (Schema 1-17b). Wird zu dem Diboran(6) $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ ein Metallkatalysator hinzugegeben, findet eine Dehydrokupplung unter Ausbildung einer elektronenpräzisen B–B-Bindung zu dem Diboran(4) $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ statt.^[157-158] Experimentelle Studien zeigten, dass Präkatalysatoren der Gruppe 9 mit niedriger Oxidationsstufen am geeignetsten sind. Die höchsten Ausbeuten erzielte dabei der Rhodium(I)-Katalysator $[\text{Rh}(\text{Cl})\text{COD}]_2$.^[159] Kinetische und theoretische Untersuchungen und zusätzliche Vergiftungsexperimente der Dehydrokupplung zeigten sowohl eine heterogene als auch homogene katalytische Aktivität des Katalysators.^[159] Die verbliebenen borgebundenen Wasserstoffatome in $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ legen eine weitere Wasserstoffabspaltung nahe. Dennoch zeigten quantenchemische Untersuchungen eine endotherme Reaktionsenthalpie für eine weitere Dehydrokupplung zu dem Diboran $[\text{B}(\text{hpp})]_2$.^[160] Das erhaltene doppeltbasenstabilisierte Diboran(4) **1** besitzt aufgrund des elektronenreichen hpp-Grundgerüsts eine hohe Elektronendichte in der HBBH-

1.6 Guanidinstabilisierte Diboran(4) Verbindungen

Gruppe. Das HOMO ist in der B–B-Bindung lokalisiert, wodurch das Diboran eine außergewöhnlich hohe Nukleophilie besitzt.^[161] Dies wird durch Darstellung des Diborans in einer mesomeren Grenzformel deutlich, wobei die negative Partialladung an den Boratomen lokalisiert ist (Schema 1-17c).



Schema 1-17: Synthese des Diborans(4) ausgehend von dem Aminoboran $\text{H}_3\text{B}-\text{NMe}_3$. a) Räumliche Vororientierung des hppH-stabilisierten Borans durch intra- und intermolekulare H–H-Wechselwirkungen. Die dadurch ermöglichte H_2 Abspaltung ist eingekreist. Die protischen Wasserstoffatome sind blau, die hydridischen rot markiert. b) Postuliertes Dien-artiges Intermediat mit anschließender [4+4]-Cycloaddition zu dem Diboran(6) $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$. c) Mesomere Grenzstruktur mit negativen Formalladung am Boratom.

Tatsächlich reagiert das Diboran **1** bereits unter milden Bedingungen mit elektrophilen Substraten wie Lewis-Säuren. So konnten durch Zugabe von verschiedenen Metallsalzen Koordinationen an die elektronenreiche B–B-Bindung erreicht werden.^[159, 162] Diese erstrecken sich über einen großen Bereich von frühen d-Block Übergangsmetallen wie Chrom, als auch mit späten d-Block Übergangsmetallen wie Kupfer oder Zink. Interessanterweise sind die Bindungsverhältnisse von frühen Übergangsmetallen im Vergleich zu späten Übergangsmetallen in den Metall-Diboran(4)-Komplexen durchaus unterschiedlich (Abbildung 1-4a).^[159, 163] Für die

Kenntnisstand

frühen Übergangsmetalle stehen leere d-Orbitale geeigneter Symmetrie für eine Wechselwirkung der B—H zentrierten Orbitalen zur Verfügung. Der B—B-Bindungsanteil ist dagegen gering. Im Unterschied dazu liegt bei späten Übergangsmetallen (vollere d-Schale) der Hauptbindungsanteil in einer B—B-bindungszentrierten Wechselwirkung. Dies spiegelt sich auch in einem geringeren Bindungsanteil der B—H-Bindung wider. Experimentelle Untersuchungen an den Metall-Diboran-Komplexen der frühen Übergangsmetalle wie dem Chrom(0)-Diboran $\{\text{Cr}(\text{CO})_4[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}$ mit der d^5 -Orbitalkonfiguration, dem Rhodium(I)-Diboran $\{\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}$ mit der d^8 -Orbitalkonfiguration und dem Zink(II)-Diboran-Komplex $\{\text{ZnCl}_2[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}$ mit der d^{10} -Orbitalkonfiguration bestätigen die postulierten Bindungsverhältnisse. So verlängern sich die B—B-Bindungsabstände im Vergleich zum Diboran **1** (1.772 Å) durch Koordination von frühen Übergangsmetallen wie Chrom (1.739 Å) kaum, ganz im Gegensatz zu späten Übergangsmetallen wie Rhodium (1.812 Å) oder Zink (1.842 Å, Abbildung 1-4b). Durch Wechselwirkung der

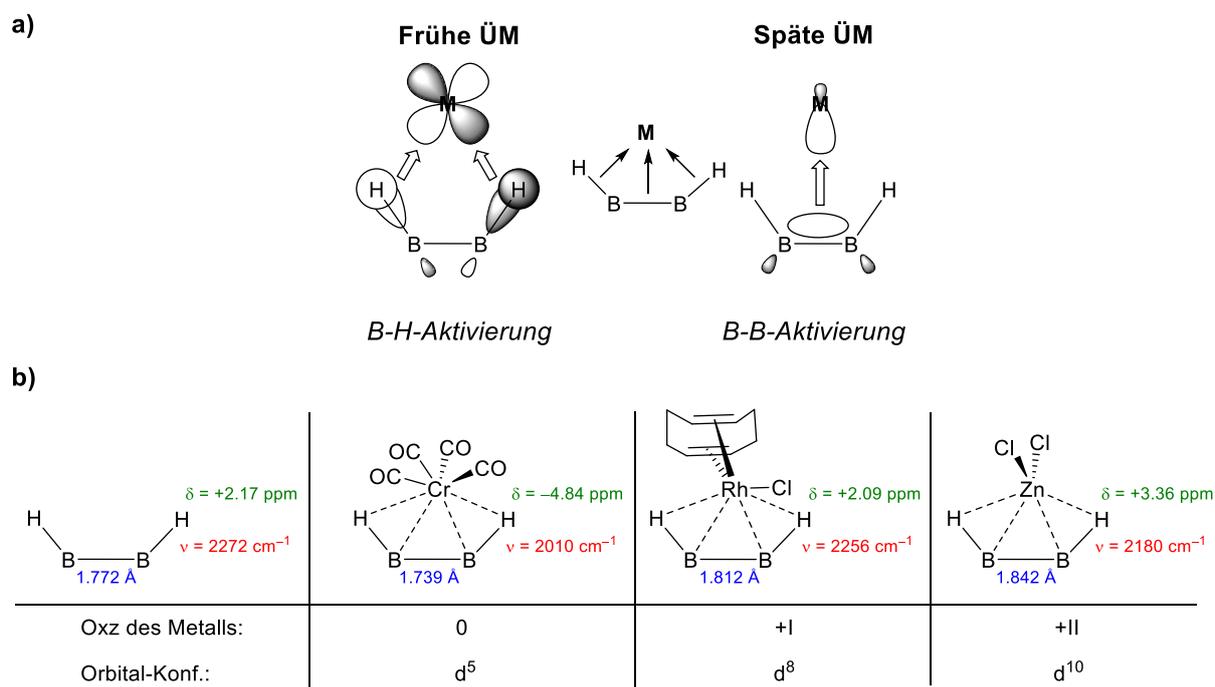


Abbildung 1-4: a) Darstellung der Orbitale der Diboran-Metallwechselwirkung. Mit frühen Übergangsmetallen (ÜM) dominiert der der B—H-Bindungsanteil (links) und mit späten Übergangsmetallen (rechts) überwiegt der B—B-Bindungsanteil. b) Verschiedene ausgewählte literaturbekannte Metall-Diboran-Komplexe der Form $\{\text{Cr}(\text{CO})_4[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}$, $\{\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}$ und $\{\text{ZnCl}_2[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}$ sind dargestellt mit den experimentell erhaltenen B—B-Bindungsabständen, den B—H-Streckschwingungen (KBr) und $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen (400 MHz, CD_2Cl_2).

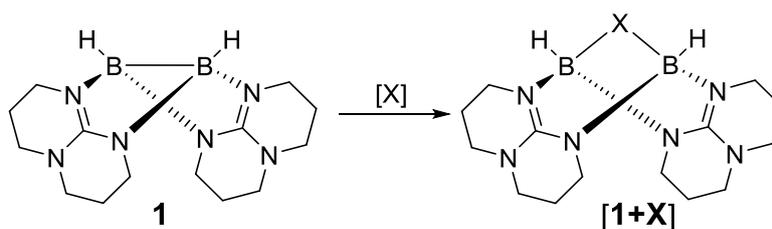
B—B-Bindung mit den späten Übergangsmetallen wird die B—B-Bindung geschwächt, wodurch der B—B-Bindungsabstand sich verlängert. Indizien dafür ergeben die

1.6 Guanidinstabilisierte Diboran(4) Verbindungen

experimentell gemessenen B–H-Streckschwingungen, welche aus den IR-Spektren (KBr) erhalten wurden (Abbildung 1-4b). Im Vergleich zum Edukt **1** ($\tilde{\nu} = 2272 \text{ cm}^{-1}$) ist eine deutliche Rotverschiebung zu kleineren Wellenzahlen bei Chrom ($\tilde{\nu} = 2010 \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen, hingegen sind die Differenzen der Wellenzahlen für Rhodium ($\tilde{\nu} = 2256 \text{ cm}^{-1}$) und Zink ($\tilde{\nu} = 2180 \text{ cm}^{-1}$) kleiner als $\Delta\tilde{\nu} < 100 \text{ cm}^{-1}$. Eine kleinere Wellenzahl bedeutet eine kleinere Kraftkonstante und somit eine schwächere Bindung. Dadurch lässt sich folgende Aussage feststellen: Je größer die Rotverschiebung, desto stärker ist die Wechselwirkung der B–H-Bindung mit dem Metall. Dies lässt Rückschlüsse auf einen geringen B–H-Bindungsanteil mit Rhodium und Zink zu. Zusätzlich geben die chemischen Verschiebungen der borgebundenen Wasserstoffatome (H_B) im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR Aufschluss über eine mögliche Metall-Hydrid-Wechselwirkung. In dem Chrom(0)-Diboran-Komplex ($\delta = -4.84 \text{ ppm}$) ist eine starke Hochfeldverschiebung von H_B im Vergleich zum Diboran **1** ($\delta = +2.17 \text{ ppm}$) zu erkennen. Dies könnte auf eine Verschiebung der Elektronendichte vom Metallatom zum hydridischen Wasserstoffatom (H_B) hindeuten. Im Gegensatz zum Chrom ändert sich die chemische Verschiebung des Rhodium(I)-Diboran-Komplexes kaum ($\delta = +2.09 \text{ ppm}$). Im Zink-Diboran-Komplex ist sogar eine Tieffeldverschiebung ($\delta = +3.36 \text{ ppm}$) zu erkennen. Die Abweichung des Zink(II)-Diboran-Komplex lässt sich durch elektrostatische Wechselwirkung begründen, da das Zink durch daran gebundene Halogenatome eine Formalladung von +2 besitzt. Durch die elektrostatische Wechselwirkung des Zink(II) mit dem Wasserstoffatom wird die Abschirmungskonstante im Wasserstoffatom verringert. Daraus resultiert eine leichte Tieffeldverschiebung. Die erhalten experimentellen Ergebnisse verstärken die Annahme einer B–H-Bindungsaktivierung durch frühe Übergangsmetalle und eine B–B-Bindungsaktivierung durch späte Übergangsmetalle.

Zusätzlich reagiert das Diboran auch in Anwesenheit von Protonen zu einem $[\text{B}_2\text{H}_5]^+$ Analogon, dem protonierten Diboran $\{\text{H}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}^+$ [**1+H**]^[157]. Diese Verbindung [**1+H**]⁺ kann auch durch Oxidation der B–B-Bindung mit I_2 erreicht werden und zeigt eine außerordentliche chemische und thermische Stabilität. Des Weiteren konnte die B–B-Bindung durch weitere Heteroatome wie Schwefel^[164] oder Selen^[165] aktiviert werden. In Schema 1-18 sind die diffraktometrisch bestimmten B–B-Abstände der Verbindungen $\{\text{X}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}$ ($\text{X} = \text{H}^+, \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) gezeigt. Dabei ist ein Zusammenhang der Größe der Heteroatome mit dem B–B-Abstand zu erkennen. Steigt die Größe des Heteroatoms, so verlängert sich auch der B–B-Abstand.

Kenntnisstand



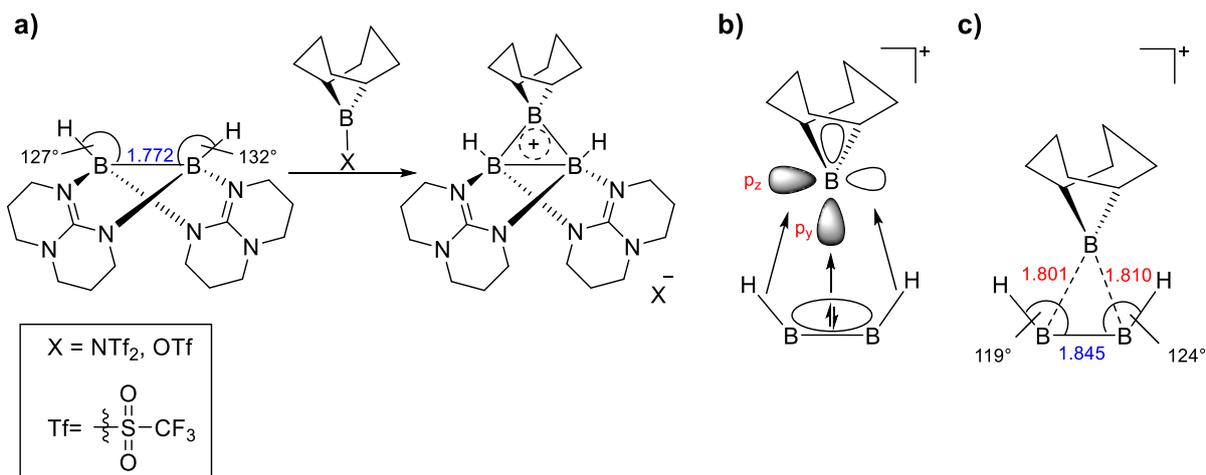
X	[X]	B-B [Å]	Ladung
H	HCl	2.229	+1
O	H ₂ O*	2.305	-
S	1/8 S ₈	2.580	-
Se	Se**	2.651	-

* ausgehend von [H₂B(hpp)]₂
 ** graues Selen

Schema 1-18: Darstellung verschiedene Oxidationen der B–B-Bindung von [HB(hpp)]₂ **1** zu {X[HB(hpp)]₂} mit Angabe der B–B-Abstände.

Aufgrund der erfolgreichen Umsetzung von Elektrophilen mit dem Diboran **1** sollte dieses mit kationischen Boranen des Typs [R₂B]⁺ zu einem Lewis-Säure-Base-Komplex reagieren können. Tatsächlich konnte ein zyklisches kationisches Triboran (B₃-Ring) des Typs {[B₉BBN][HB(hpp)]₂}⁺ durch Umsatz von dem Diboran **1** mit X[B₉BBN]^[166] (X=OTf, NTf₂) synthetisiert werden (Schema 1-19a).^[164] In dem Triboran liegt eine Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung (3c-2e) vor. Die erhaltene Kristallstruktur weist eine annähernde C_{2v}-Symmetrie auf, dennoch zeigen die B–B-Bindungsabstände des B₃-Rings Unterschiede. In einem hypothetischen nicht gebundenen Borinium-Kation [B₉BBN]⁺ ist das Boratom sp-hybridisiert und besitzt zwei leere p-Orbitale (p_z und p_y), die jeweils senkrecht zueinander stehen. Das elektronenreiche HOMO der B–B-Bindung in **1** geht eine 3c-2e-Bindung mit dem p_y-Orbital ein. Aufgrund der fehlenden freien Elektronenpaare in dem B₉BBN-Rückgrat ist das freie p_z-Orbital noch unbesetzt und es liegt ein Elektronenmangel vor (Schema 1-19b). Um diesen auszugleichen, interagiert die [B₉BBN]⁺-Gruppe zusätzlich mit den beiden B–H-Bindungen, was in dem kleineren B–B–H Winkel von 122°^[164] im Vergleich zum Diboran **1** mit einem Winkel von 130°^[157] deutlich wird. Der elektronenziehende Charakter der [B₉BBN]-Gruppe wird durch die kürzeren B₉BBN–B_{hpp}-Bindungslängen (1.80 / 1.81 Å) im Vergleich zu der B_{hpp}–B_{hpp} (1.84 Å) deutlich (Schema 1-19c). Die längere B_{hpp}–B_{hpp}-Bindung ist daraus resultierend schwächer im Vergleich zum Edukt **1** (1.77 Å)^[63].

1.6 Guanidininstabilisierte Diboran(4) Verbindungen



Schema 1-19: **a)** Schematische Darstellung der Umsetzung von Diboran **1** mit dem Boran X[B₉BBN] zu einem kationischen zyklischen Triboran (B₃-Ring). In diesem liegt eine 3c-2e-Bindung vor. **b)** Darstellung der Wechselwirkung der Orbitale. **c)** Ausgewählte diffraktometrisch bestimmte Bindungswinkel [in °] und Abstände [in Å]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der hpp-Liganden in **b** und **c** verzichtet.

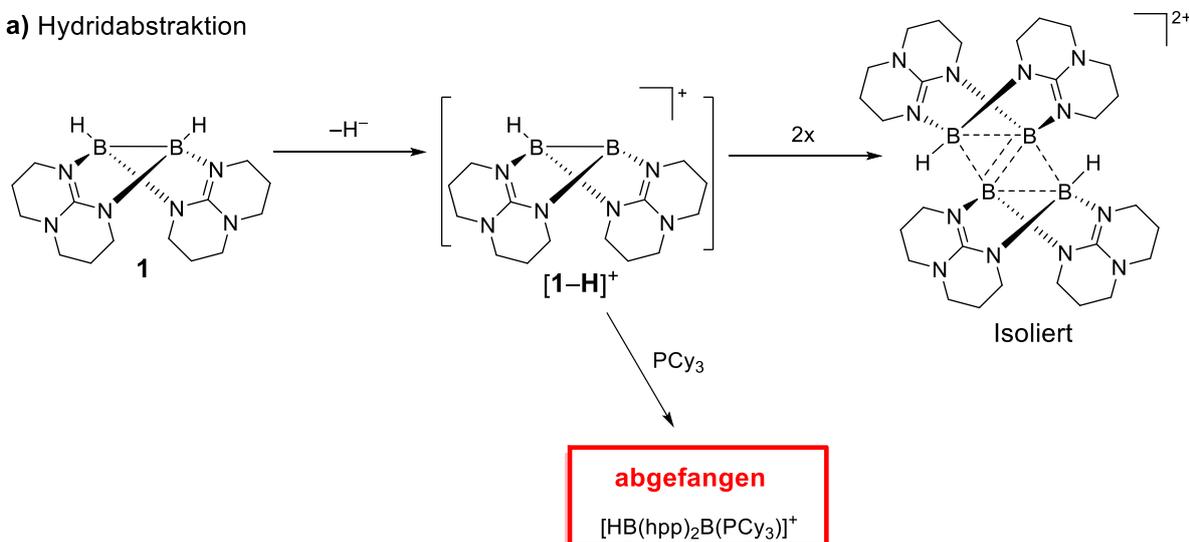
Wird das Diboran **1** mit dem Hydridabstraktionsmittel B(C₆F₅)₃ umgesetzt, wird ein Dikation der Form {H₂[B(hpp)]₄}²⁺ erhalten (Schema 1-20a).^[167] In diesem liegt eine planare, rhomboedrische B₄-Einheit vor, die als zwei 3c-2e-Bindungen zweier B₃-Ringe beschrieben werden kann. Das bei dieser Reaktion erwartete, gebildete Monokation der Form [HB(hpp)₂B]⁺ konnte mithilfe des Phosphins PCy₃ isoliert werden.^[168] Das Monokation kann direkt zu {H₂[B(hpp)]₄}²⁺ dimerisieren. Neue Studien postulieren einen weiteren Mechanismus. Dabei insertiert das Monokation [1-H]⁺ in die B-H-Bindung eines weiteren Diborans **1**, um im Folgeschritt das zweite Hydrid zu abstrahieren und das Dikation {H₂[B(hpp)]₄}²⁺ zu bilden.^[169]

Einelektronenoxidationen an dem Diboran **1** können mit Oxidationsmittel wie dem Ferrocen(III)iumsals [Fc]PF₆ durchgeführt werden.^[170] Dabei wird als Endprodukt ein lineares Dimer der Form {H₂[HB₂(hpp)₂]}²⁺ erhalten, das einer B₄-Kette ähnelt (Schema 1-20b). Bei dieser Einelektronenoxidation wird zunächst ein Elektron aus dem HOMO entfernt, wodurch die B-B-Bindung geschwächt wird. DFT-Rechnungen ergeben für diesen Übergangszustand eine um ca. 500 kJ mol⁻¹ höhere Gibbs-Energie als das Edukt. Anschließend migriert das Wasserstoffatom in die B-B-Bindung zur 3c-2e-Bindung, welche lediglich um 25 kJ mol⁻¹ höher liegt und somit schnell ablaufen sollte. Dieses Bor-zentrierte Monoradikalkation konnte durch TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy) abgefangen und somit nachgewiesen werden. In Abwesenheit von TEMPO dimerisieren zwei Borylradikale unter Ausbildung einer B-B-Bindung zu {H₂[HB₂(hpp)₂]}²⁺, das durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde. Allerdings konnte diese Verbindung nicht isoliert werden, da eine exergonische

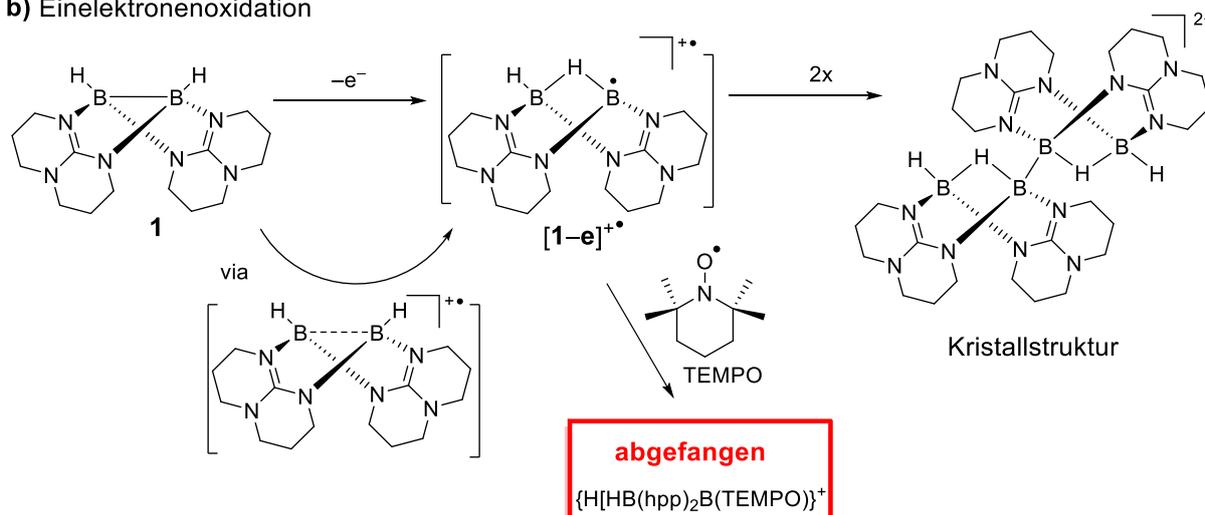
Kenntnisstand

Dissoziationsenergie von $\Delta G = -114 \text{ kJ mol}^{-1}$ zu dem protonierten Diboran $\{\text{H}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}$ **[1+H]** und dem Bor-zentrierten Kation $[\text{HB}(\text{hpp})\text{B}^+]$ vorliegt.

a) Hydridabstraktion



b) Einelektronenoxidation

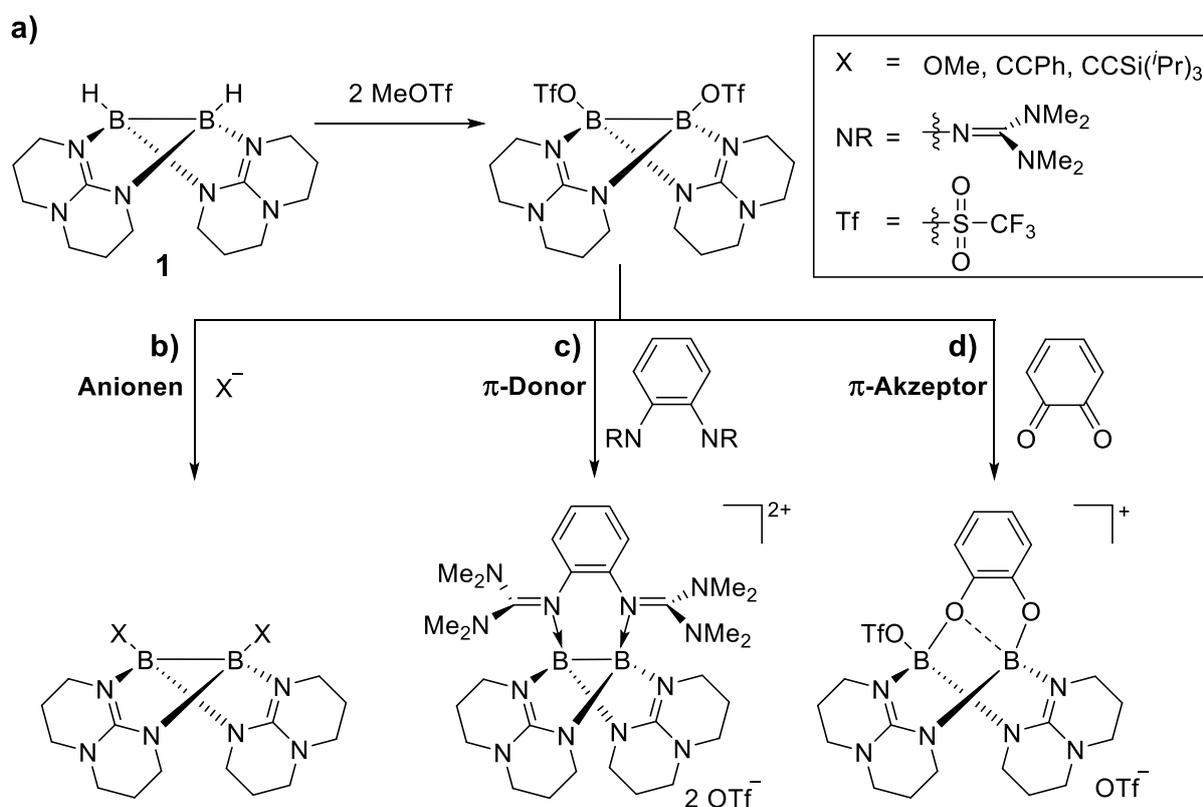


Schema 1-20: a) Hydridabstraktion von **1**. Zunächst wird das Monokation $[\mathbf{1-H}]^+$ gebildet, welches durch PCy_3 abgefangen werden kann. Das Monokation dimerisiert anschließend zu dem Dikation $\{\text{H}_2[\text{B}(\text{hpp})]_4\}^{2+}$. b) Untersuchte Einelektronenoxidation der elektronenreichen B—B-Bindung von **1**. Durch Entfernen eines Elektrons migriert das Wasserstoffatom in die B—B-Bindung zur 3c-2e-Bindung. Dieses Monoradikalkation konnte durch TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy) abgefangen werden. In Abwesenheit von TEMPO dimerisiert das Monoradikalkation zu $\{\text{H}_2[\text{HB}_2(\text{hpp})_2]_2\}^{2+}$, das durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde.

Auch eine Funktionalisierung der B—H-Bindung des Diborans **1** konnte realisiert werden. Dies ist durch Umsetzung des Diborans **1** mit zwei Äquivalenten Methyltriflat (MeOTf) zu erreichen (Schema 1-21a). Dabei spaltet sich Methan ab und das zweiseitig triflatstabilisierte Diboran $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$ wird gebildet.^[170] Dieses erwies sich mit dem aus **1** mit ClB_{Cat} erhaltenen $[\text{ClB}(\text{hpp})]_2$ als wichtiges Ausgangsmolekül für weiteren Funktionalisierungen.^[171] Durch Basenaustausch der Liganden von $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$ mit anionischen Substituenten (Schema 1-21b) können neutrale

1.6 Guanidinstabilisierte Diboran(4) Verbindungen

Verbindungen der Form $[XB(hpp)]_2$ ($X = OMe, CPh, CCSi(iPr)_3$) erhalten werden. Wird $[(OTf)B(hpp)]_2$ mit π -Donoren umgesetzt wie beispielsweise bidentaten, stickstoffhaltigen Liganden, kann ein zweifach positiv geladenes Diboran realisiert werden (Schema 1-21c). Interessanterweise konnte durch den Einsatz von π -Akzeptoren wie den 1,2 Chinonen eine Elektronenübertragung vom Diboran $[(OTf)B(hpp)]_2$ zum Phenylring erreicht werden. DFT-Rechnungen legen nahe, dass zunächst ein Basenaustausch zu einem Chinon-Diboran Zwischenprodukt stattfindet. Von diesem ausgehend folgt die Elektronenübertragung auf das Chinon. So konnten erfolgreich Chinone zu Catecholen mit einem Diboran(4) reduziert werden (Schema 1-21d).^[172]



Schema 1-21: **a)** Synthese von $[(OTf)B(hpp)]_2$ ausgehend von $[HB(hpp)]_2$ **1** und Folgereaktion durch Umsetzung von $[(OTf)B(hpp)]_2$ mit: **b)** Anionischen Substrate zum neutralen Diboran $[XB(hpp)]_2$ **c)** Einer π -Donor Lewis-Base zu einem Dikation durch Verdrängung der Triflatgruppen. **d)** Einem π -Akzeptor wie 1,2 Chinon zu einem Catechol-Derivat.

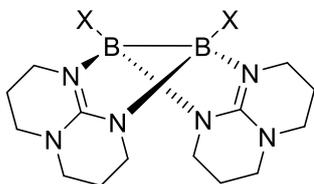
In Tabelle 1-1 sind verschiedene, symmetrisch substituierte Diboran(4)-Verbindungen der Form $[XB(hpp)]_2$ gezeigt, deren HOMO-Energien quantenchemisch berechnet wurden. Die daraus berechneten HOMO-Energien aller untersuchten Derivate liegen grundsätzlich höher als in anderen sp^3 - sp^3 -hybridisierten Diboranen (mit ≈ -5.4 eV)^[173] Eine Ausnahme bildet das durch die elektronenziehenden Triflatgruppen stark

Kenntnisstand

herabgesetzte HOMO in [(OTf)B(hpp)]₂ (-6.1 eV). Die HOMO-Energie von [(Me₂N)B(hpp)]₂ (≈ -3.5 eV) ist sogar vergleichbar mit den HOMO-Energien elektronenreicher Diborene (≈ -3.2 eV), welche eine B—B-Doppelbindung enthalten.^[174] Zusätzlich wird die hohe HOMO-Energie der hpp-stabilisierten Diborane [XB(hpp)]₂ durch Vergleich mit dem sp³-sp³-hybridisierten Diboran B₂Cl₂(NMe₂)₂ (-6.4 eV) verdeutlicht. Diese hohe HOMO-Energien zeigen den starken elektronenschiebenden Effekt der hpp-Gerüstliganden auf die B—B-Bindung, welche diese außergewöhnlich hohe Nucleophilie der Diborane [XB(hpp)]₂ erzeugen. Grundsätzlich gilt folgender Zusammenhang zu beobachten: Je stärker der elektronenziehende Effekt der Substituenten ist desto niedriger sind die zugehörigen HOMO-Energien.

Tabelle 1-1: Tabellarische Zusammenstellung berechneter HOMO-Energien von ausgewählten Diboran(4) Molekülen.

X	HOMO [eV]
NMe ₂ *	-3.49
<i>n</i> -Bu**	-4.64
OMe	-4.24
H	-4.78
CCPh	-4.61
CCSi(<i>i</i> Pr) ₃	-4.83
Cl	-5.12
OTf	-6.14
B ₂ Cl ₄ (NMe ₃)	-6.44



2. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse und theoretischen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit vorgestellt. Ausgehend von dem nukleophilen Diboran $[HB(hpp)]_2$ wird die Reaktivität und die Aktivierung von kleinen ungesättigten organischen Molekülen im Hinblick auf mögliche Hydroborierungs- und Diborierungsreaktionen untersucht. Anschließend wird die Synthese und Untersuchung der Eigenschaften von boreniumhaltigen Diborankomplexen vorangetrieben. Zuletzt werden Hydrierungsreaktionen, ausgehend von dem hier neuartigen synthetisierten diborylierten Imin als Hydridquelle, vorgestellt.

Inhalt des Kapitels

2.1 Hydroborierung.....	36
2.1.1 Hydroborierung von CO_2	36
2.1.2 Hydroborierung von Aceton.....	47
2.1.3 Hydroborierung von weiteren Ketonen	57
2.1.4 Kinetik, Nukleophilie und mechanistische Studien	61
2.1.5 Weiterführende Experimente an $[HB(hpp)_2BO_2CH]_2$	85
2.2 Kationische zyklische Triborane	95
2.2.1 Synthese und Untersuchung der B_3 -Ringe.....	96
2.2.2 Vergleich der Reaktivität.....	102
2.3 Diborierungen	107
2.3.1 Diborierung von Acetonitril	107
2.3.2 Diborierung des Imins $[Im]PF_6$	125
2.3.3 Diborierung von weiteren Nitrilen	129
2.3.4 Diborierung von Isonitrilen.....	135
2.4 Dehydrierung des diborylierten Imins $[Im]PF_6$.....	138
2.4.1 Autohydrierung des Imins $[Im]PF_6$	138
2.4.2 Postulierter Mechanismus der Autohydrierung.....	152
2.4.3 Hydrierung von Olefinen mit $[Im]PF_6$	154
2.4.4 Vergleich der synthetisierten Imine und Amine	159

2.1 Hydroborierung

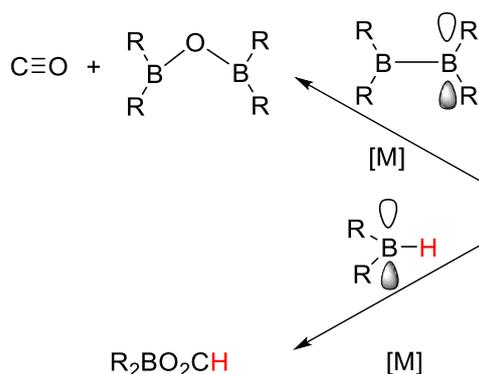
2.1.1 Hydroborierung von CO₂

In der Literatur beschränken sich Hydroborierungsreaktionen an CO₂ auf Bor-elektrophile Borane.^[3] Unter Verwendung von Bor-elektrophilen Diboranen kann CO₂ zu CO reduziert werden (Schema 2-1a).^[142, 175] Bei beiden Reaktionen sind jeweils Metallkatalysatoren oder nukleophile Reagenzien notwendig. Die eingesetzten Nukleophile können einerseits an das positiv polarisierte Kohlenstoffatom im CO₂ koordinieren, wodurch ein nukleophiler Angriff des Sauerstoffatoms auf das leere p_z-Orbital des elektrophilen Borans begünstigt wird.^[104] Andererseits könnte das Nukleophile Reagenz an das Boran koordinieren, dadurch den nukleophilen Charakter des borgebundene Wasserstoffatoms erhöhen und somit die Hydridübertragung auf CO₂ begünstigen (vgl. Schema 1-13, Seite 20).^[7]

Umgekehrt könnte eine Bor-nukleophiles Diboran direkt an dem positiv polarisierten Kohlenstoffatom im CO₂ angreifen und somit die Hydroborierung initiieren. Dadurch könnte auf Metallkatalysatoren oder nukleophile Reagenzien verzichtet und CO₂ unter milden Bedingungen hydroboriert werden (Schema 2-1b). Dies wird im Folgenden untersucht.

a) Literatur:

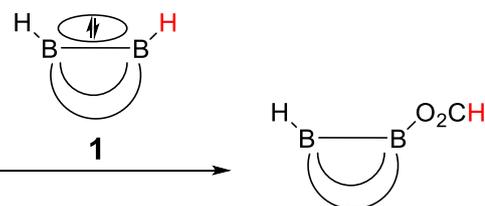
Elektrophile (Di)Borane



Katalysatoren notwendig

b) Diese Arbeit:

Nukleophiles Diboran



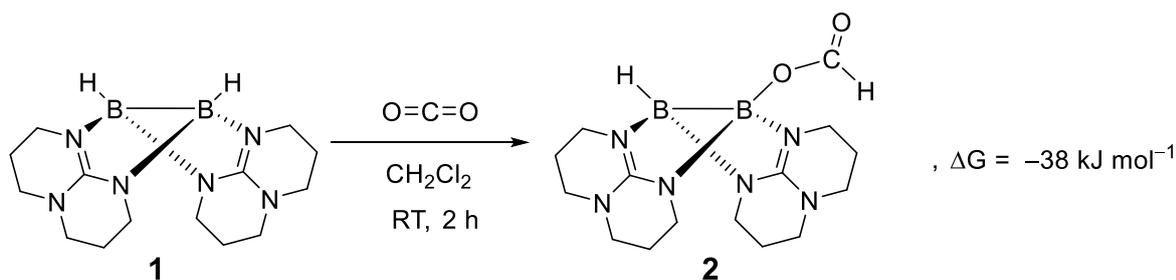
Keine Katalysatoren

Schema 2-1: Allgemeine Darstellung der Hydroborierung bzw. Reaktion von CO₂ durch a) Bor-elektrophile sp²-hybridisierte Borane bzw. sp²-sp²-hybridisierte Diborane. Bei diesen sind nukleophile Reagenzien oder Katalysatoren notwendig, um eine erfolgreiche Reaktion durchzuführen. Zum besseren Verständnis des Elektronenmangels ist das leere p_z-Orbital dargestellt. b) Hydroborierung von CO₂ durch ein nukleophiles sp³-sp³-hybridisiertes Diboran, wodurch keine zusätzlichen Reagenzien benötigt werden sollten. Darstellung des vollbesetzten HOMO hebt den Elektronenreichtum der B—B-Bindung hervor.

2.1 Hydroborierung

2.1.1.1 Einseitige Hydroborierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$

Um einen thermodynamischen Überblick über die Hydroborierung von CO_2 an dem elektronenreichen Diboran(4) $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ **1** zu erhalten, wurden zunächst theoretische DFT-Studien (B3LYP/def2-TZVP) durchgeführt welche eine exergonische Reaktionsenthalpie für eine einseitige Hydroborierung mit $\Delta G = -38 \text{ kJ mol}^{-1}$ vorhersagen (Schema 2-2).



Schema 2-2: Durchgeführte und berechnete (B3LYP/def2-TZVP) Hydroborierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ **1** mit CO_2 zu dem Formiat $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]$ **2**.

Davon ausgehend wurde das Diboran **1** in Dichlormethan gelöst, eine CO_2 Umgebungsatmosphäre (1 atm) geschaffen und das Gemisch für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand mehrfach mit Benzol

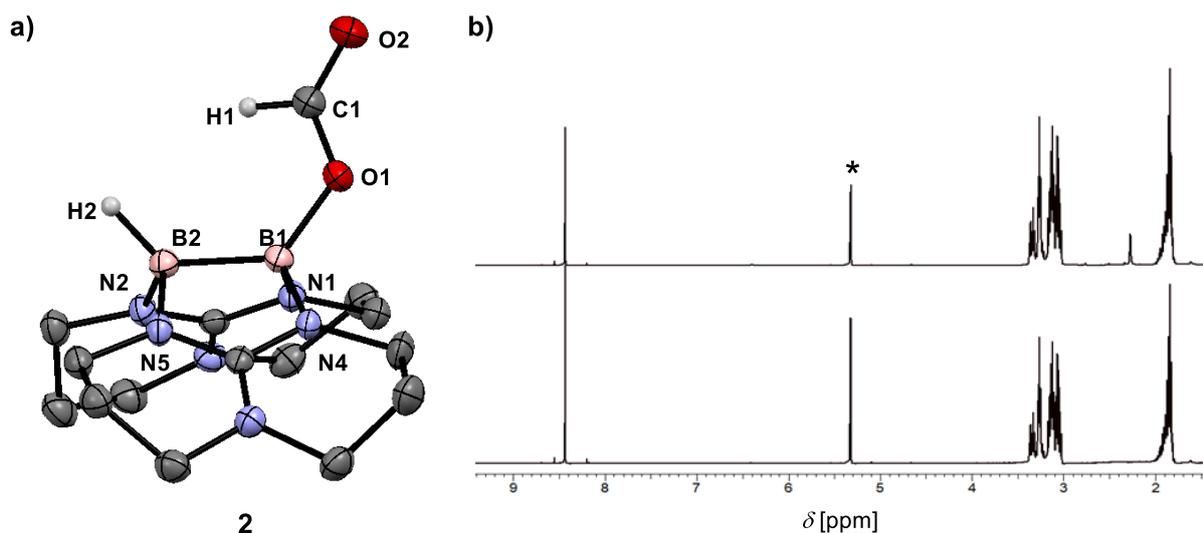


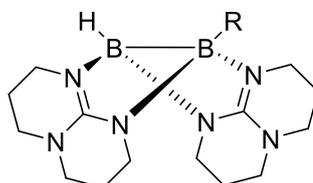
Abbildung 2-1: a) Molekülstruktur von $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]$ **2**. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Kohlenstoffgebundene hpp-Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$) B1–B2 1.739(2), B1–O1 1.522(2), O1–C1 1.295(2), O2–C1 1.208(2), B1–N1 1.551(2), B1–N4 1.542(2), B2–N2 1.565(2), B2–N5 1.568(2), B2–B1–O1 127.65(13), B1–B2–H2 130.4(9), O1–C1–O2 125.5(7). b) ^1H -NMR- (unten) und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) von **2**. Mit Stern (*) ist das Lösungsmittel CD_2Cl_2 gekennzeichnet.

Ergebnisse und Diskussion

und *n*-Pentan gewaschen. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer 1:1 Fluorbenzol-*n*-Hexan-Lösung bei -20 °C erhalten. Das farblose elementaranalysenreine Produkt wurde mit einer Ausbeute von 70 % isoliert.

In der gemessenen Molekülstruktur des einfach hydroborierten Diborans $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]$ **2** wird ein B–B-Bindungsabstand von $1.739(2)\text{ Å}$ von **2** erhalten, welcher etwas kürzer als im Edukt **1** mit $1.772(3)\text{ Å}$ ausfällt (Abbildung 2-1a, Tabelle 2-1). Eine erfolgreiche Reduzierung des CO_2 -Kohlenstoffatoms zu einer sp^2 -Hybridisierung in der Formiatgruppe (HCO_2) wird aus dem O1–C1–O2 -Winkel von $125.5(7)\text{ °}$ ersichtlich. Des Weiteren wird im aufgenommenen IR-Spektrum (KBr) eine neue Schwingungsbande bei 1693 cm^{-1} beobachtet, welche der C=O-Streckschwingung der neugebildeten Formiatgruppe in **2** zugeordnet wird (Tabelle 2-1, Spektrum in Abbildung 2-6b, Seite 44). Interessanterweise fand keine signifikante Änderung der B–H-Streckschwingung von **1** $\tilde{\nu} = 2273/2242\text{ cm}^{-1}$ zu dem hydroborierten Diboran **2** $\tilde{\nu} = 2275\text{ cm}^{-1}$ statt, was auf einen geringen elektronischen Einfluss der elektronenziehenden Formiatgruppe auf das verbliebene borgebundene

Tabelle 2-1: Vergleich von dem synthetisierten asymmetrischen Diboran **2** mit dem Edukt **1**. Ausgewählte Daten von NMR-Spektren $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2), ^{11}B -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2), der erhaltenen Kristallstruktur und IR (KBr) (Literatur für * = [63]).



R	NMR		Struktur B-B [Å]	IR ν (BH) [cm^{-1}]
	$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ [ppm]	^{11}B [ppm]		
H (1) *	+2.17	-2.46 (B_H)	1.772(3)	2272/2242
HCO_2 (2)	+2.27	-5.21 (B_H) +6.66 (B_R)	1.739(2)	2275

Wasserstoffatom (H_B) in **2** hindeutet (Tabelle 2-1, Spektrum in Abbildung 2-6b, Seite 44). Dennoch lässt sich dieser schwache elektronenziehende Effekt im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum in d_2 -Dichlormethan beobachten. Dabei wird das Signal für H_B bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = +2.27\text{ ppm}$ in **2** gemessen, was eine Tieffeldverschiebung zum Edukt **1** ($\delta = +2.17\text{ ppm}$) bedeutet (Tabelle 2-1). Das beobachtete Singulett bei $+8.43\text{ ppm}$ kann dem Wasserstoffatom der gebildeten

2.1 Hydroborierung

Formiatgruppe zugeordnet werden (Abbildung 2-1b). Die beiden Boratome der Verbindung **2** geben zwei sehr intensive, breite Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = +6.66$ (B_O) und -5.21 ppm (B_H), die durch Vergleiche mit den berechneten (BP86/def2-SV(P)) chemischen Verschiebungen den B_H und B_O Boratomen zugeordnet werden können (bei $\delta = +3.8$ (B_O) und ppm -5.3 (B_H)). Zusätzlich geht aus

a)

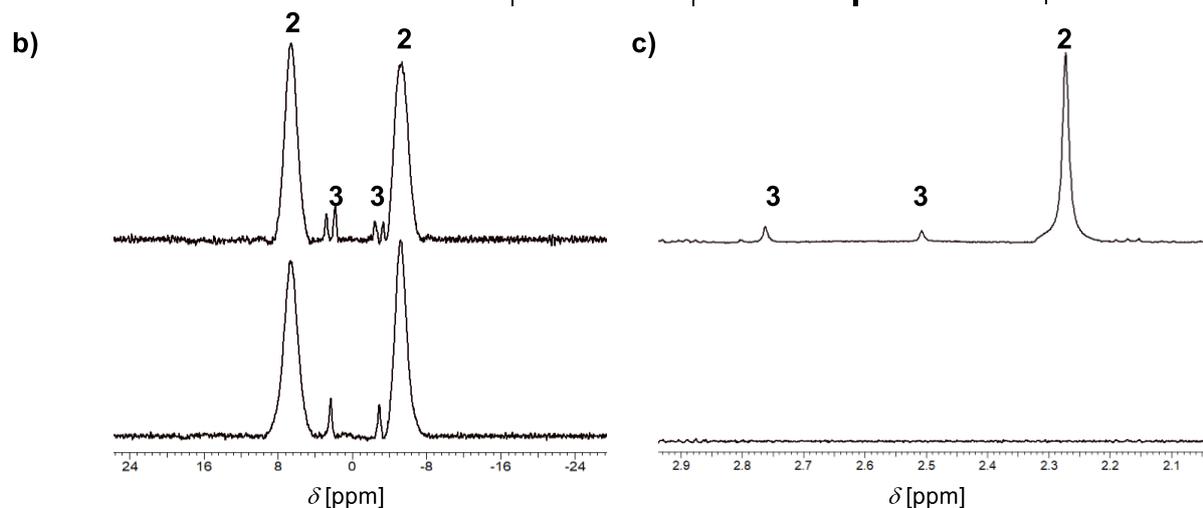
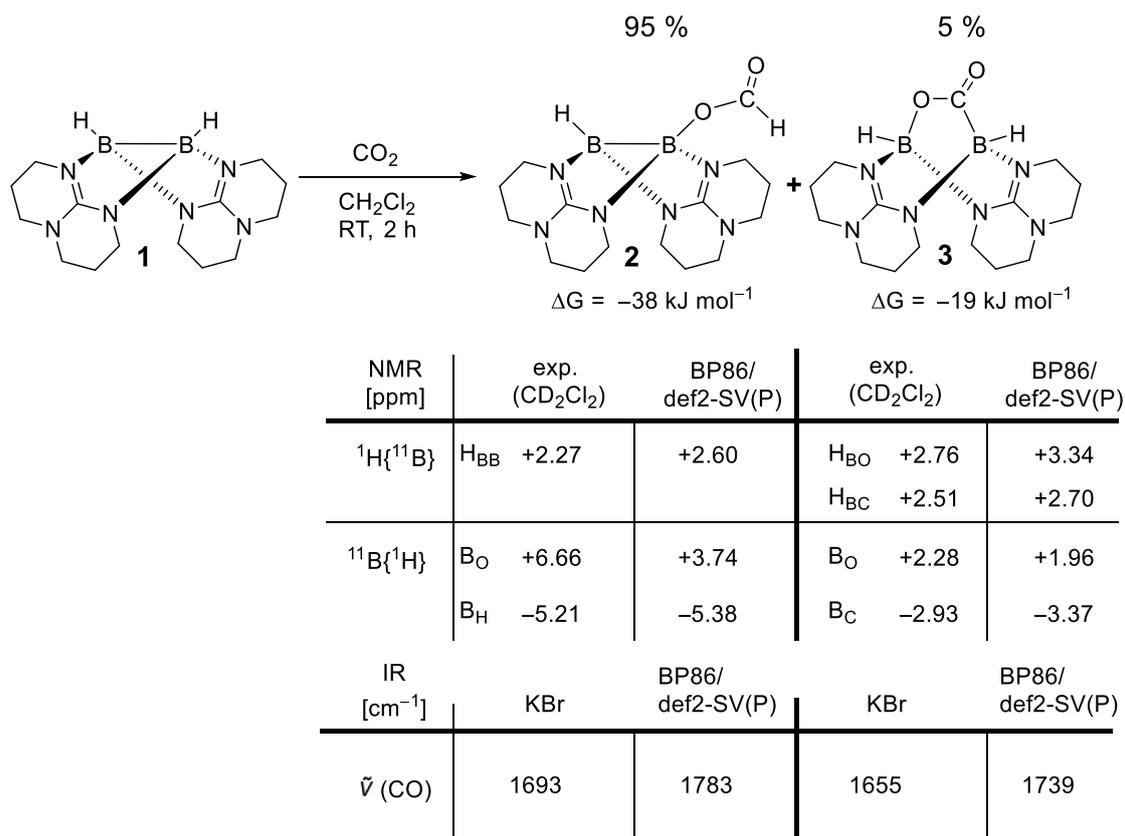


Abbildung 2-2: a) Reaktionsschema und berechnete (B3LYP/def2-TZVP) Freien Enthalpien (ΔG) der Umsetzung von **1** mit CO_2 in CH_2Cl_2 . Tabellarisch sind ausgewählte berechnete (BP86/def2-SV(P)) und experimentell erhaltenen NMR-Verschiebungen und IR-Schwingungsbanden für **2** und **3** angegeben. Das aus dieser Umsetzung gemessene b) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und ^{11}B -NMR-Spektrum (oben) (128 MHz, CD_2Cl_2) und c) ^1H - (unten) und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (oben) (400 MHz, CD_2Cl_2) (Vergrößerung in den Bereich von $\delta = +2.1$ bis $+2.9$ ppm).

Ergebnisse und Diskussion

dem ^{11}B -NMR-Spektrum noch ein weiteres Produkt mit einem Anteil von 5 % aus der Umsetzung von CO_2 mit **1** hervor. Im ^{11}B -NMR-Spektrum werden, neben den Signalen für **2**, zwei weitere Signale mit geringer Intensität bei $\delta = +2.28$ (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 119$ Hz) und -2.93 ppm (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 112$ Hz) beobachtet (Abbildung 2-2a/b). Beide Signale spalten sich im ^{11}B -NMR-Spektrum zu einem Dublett auf, was jeweils auf eine B–H-Bindung hindeutet. Da elementaranalytische und massenspektrometrische Experimente keine Unterschiede zu dem Hauptprodukt **2** aufweisen, handelt es sich bei beiden Produktmolekülen um Isomere. Es wird daher eine Diborierungsreaktion zu $[\text{HB}(\text{O}_2\text{C})(\text{hpp})_2\text{BH}]$ **3** angenommen (Abbildung 2-2a), welche in der Literatur schon häufig beschrieben wurden.^[11, 176-177] Bei dieser Reaktion wird die B–B-Bindung unter gleichzeitiger Addition an die C=O-Doppelbindung gespalten. Diese Vermutung erhärtet sich durch Vergleiche der berechneten (BP86/def2-SV(P)) chemischen Verschiebungen für das Diborierungsprodukt **3** ($\delta = +1.96$ (B_O) und -3.37 ppm (B_C)) mit den experimentell erhaltenen, welche übereinstimmen (Abbildung 2-2a/b). Die borgebundenen Wasserstoffatome sind im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = +2.51$ (H_{BC}) und $+2.76$ ppm (H_{BO}) zu erkennen (in einem Integralverhältnis von 1:1), welche durch Vergleiche mit den berechneten chemischen Verschiebungen den H_B-Atomen von **3** zugeordnet werden können (Abbildung 2-2a/c). Im aufgenommenen IR-Spektrum (KBr) ist neben den Signalen des Hauptproduktes **2** auch eine schwache Schwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 1655$ cm^{-1} zu erkennen, die der C=O-Schwingungsbande der Carboxylatgruppe (OC=O) in **3** entspricht (Abbildung 2-2a, Spektrum in Abbildung 2-6b, Seite 44).

Zwischen den Isomeren **2** und **3** wäre ein temperaturabhängiges Gleichgewicht denkbar, motiviert durch den geringen thermodynamischen Unterschied von $\Delta G = +19$ kJ mol^{-1} (Abbildung 2-3a). Um eine Isomerisierung von **2** zu **3** zu untersuchen, wurde in einem NMR-Rohr **2** in d_1 -Chloroform gelöst, auf 60°C erhitzt und bei dieser Temperatur der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt. In Abbildung 2-3b ist keine Änderung der ^1H -NMR-Spektren bei höherer Temperatur zu beobachten. Die Intensität des Signals bei $\delta = +8.43$ ppm (H_{CO₂}) sollte bei einer Isomerisierung von **2** zu **3** abnehmen. Dies wurde nicht beobachtet, sodass von keiner Isomerisierung ausgegangen werden kann. Die berechnete Freie Enthalpie für die Dissoziation von **2** zu **1** und CO_2 beträgt $\Delta G = +38$ kJ mol^{-1} und liegt damit nicht weit von einem möglichen Gleichgewicht (von $\Delta G = 0$ kJ mol^{-1}) entfernt, wodurch eine reversible Reaktion durchaus möglich wäre. Dennoch wurde auch nach mehreren

2.1 Hydroborierung

Tagen Erhitzen auf 110°C in Toluol keine Veränderung der NMR-Spektren (^{11}B , ^1H) beobachtet. Da thermisch aus **2** kein CO_2 freigesetzt werden kann und durch Erhitzen keine Zersetzung beobachtet wurde, weist dies auf eine außerordentliche Stabilität der erhaltenen Verbindung **2** hin.

Wie bereits erwähnt, ergeben DFT-Rechnungen ((B3LYP/def2-TZVP) eine geringere exergonische Freie Enthalpie für die Umsetzung von **1** mit CO_2 zu dem Diborierungsprodukt **3** ($\Delta G = -19 \text{ kJ mol}^{-1}$) im Vergleich zu dem Hydroborierungsprodukt **2** ($\Delta G = -38 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die berechnete Thermodynamik kann ein möglicher Grund für das gefundene Produktverhältnis von 95:5 (**2** zu **3**) sein. Die erhaltenen Produkte **2** und **3** sind luft- und feuchtigkeitsstabil und zeigen keine thermischen Zersetzungserscheinungen.

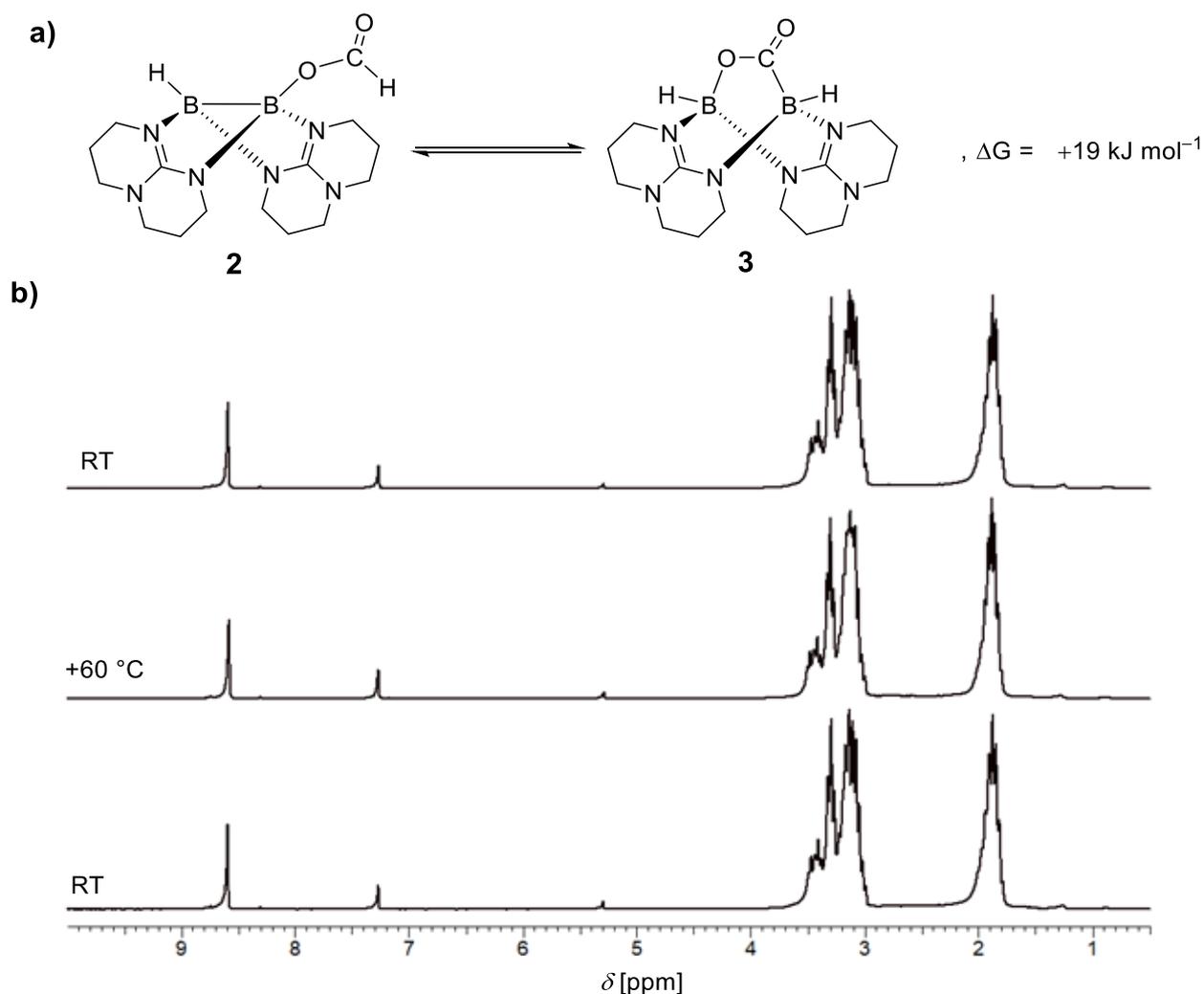


Abbildung 2-3: a) Schematische Darstellung und berechnete (B3LYP/TZVP) Isomerisierungsenthalpie von **2** zu **3**. b) ^1H -NMR-Spektren (200 MHz, CDCl_3) von **2** bei verschiedenen Temperaturen. Von unten: Bei Raumtemperatur, bei 60 °C und dann wieder bei Raumtemperatur. Es wurde keine Isomerisierung beobachtet.

2.1.1.2 Zweiseitige Hydroborierung von [HB(hpp)]₂

NBO-Populationsanalysen der Ladungsdichte (B3LYP/def2-TZVP) zeigen für das hydridische, borgebundene Wasserstoffatom (H_B) in **2** einen ähnlichen hydridischen Charakter im Vergleich zu **1** (Abbildung 2-4). Durch Umsetzung von **2** mit CO₂ sollte somit eine weitere Hydroborierung erreicht werden können.

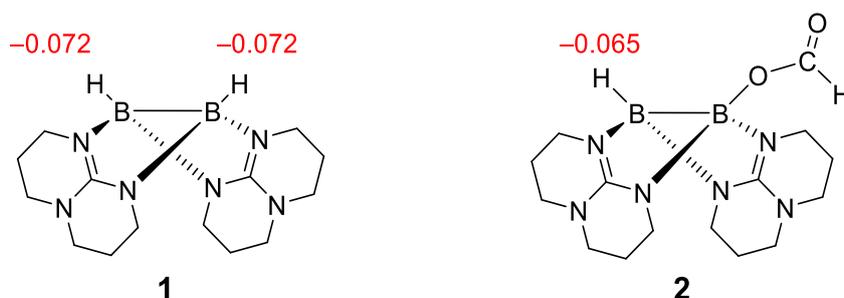


Abbildung 2-4: NBO-Populationsanalyse der Ladungsdichten von H_B (in [C]) für **1** und **2** (B3LYP/def2-TZVP).

Um eine weitere Hydroborierung von **2** mit CO₂ zu begünstigen, wird ein Lösungsmittel mit einer erhöhten Löslichkeit von CO₂ im Vergleich zu Dichlormethan benötigt. Dazu eignet sich Acetonitril, welches eine hohe Löslichkeit von CO₂ aufweist.^[178] Das Diboran **1** wurde in Acetonitril gelöst und eine CO₂ Atmosphäre (1 atm) im Reaktionskolben geschaffen. NMR-spektroskopische Proben, welche direkt aus der Reaktionslösung entnommen wurden, zeigten schon nach 30 Minuten eine vollständige Umsetzung zum einseitigen Hydroborierungsprodukt **2**. Nach einem Tag Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mehrfach mit Benzol, Diethylether und *n*-Hexan gewaschen. Das farblose Produkt wurde elementaranalysenrein mit einer Ausbeute von 40% isoliert. Zur Röntgenstrukturaufklärung geeignete Kristalle wurden aus einer 1:1-Mischung Fluorbenzol-*n*-Hexan bei -20 °C erhalten.

In der gemessenen Kristallstruktur von **4** wurde eine B–B-Bindungslänge von 1.729(4) Å erhalten (Abbildung 2-5b) welche kürzer als die vom einseitigen Hydroborierungsprodukt **2** (1.739(2) Å) und vom Diboran **1** (1.772(3) Å) ist. Ebenso verkürzt ist die B–O-Bindungslänge von 1.511(3) Å in **4** (zwei Formiatgruppen) im Vergleich zu 1.522(2) Å in **2** (eine Formiatgruppe). Im ¹¹B-NMR-Spektrum ist nur noch ein Singulett zu sehen bei δ = +2.76 ppm (Abbildung 2-5c) und im ¹H{¹¹B}-NMR wird kein borgebundenes Wasserstoffatom (H_B) beobachtet. Die Abwesenheit von B–H-Bindungen wird durch das IR-Spektrum (KBr) unterstützt, da keine

2.1 Hydroborierung

Schwingungsbanden in dem typischen Bereich für B–H-Schwingungen ($\tilde{\nu} = 1800$ bis 2700 cm^{-1}) zu erkennen sind (Abbildung 2-6b). Diese Beobachtungen bestätigen eine erfolgreiche Wasserstoffabspaltung von **2**.

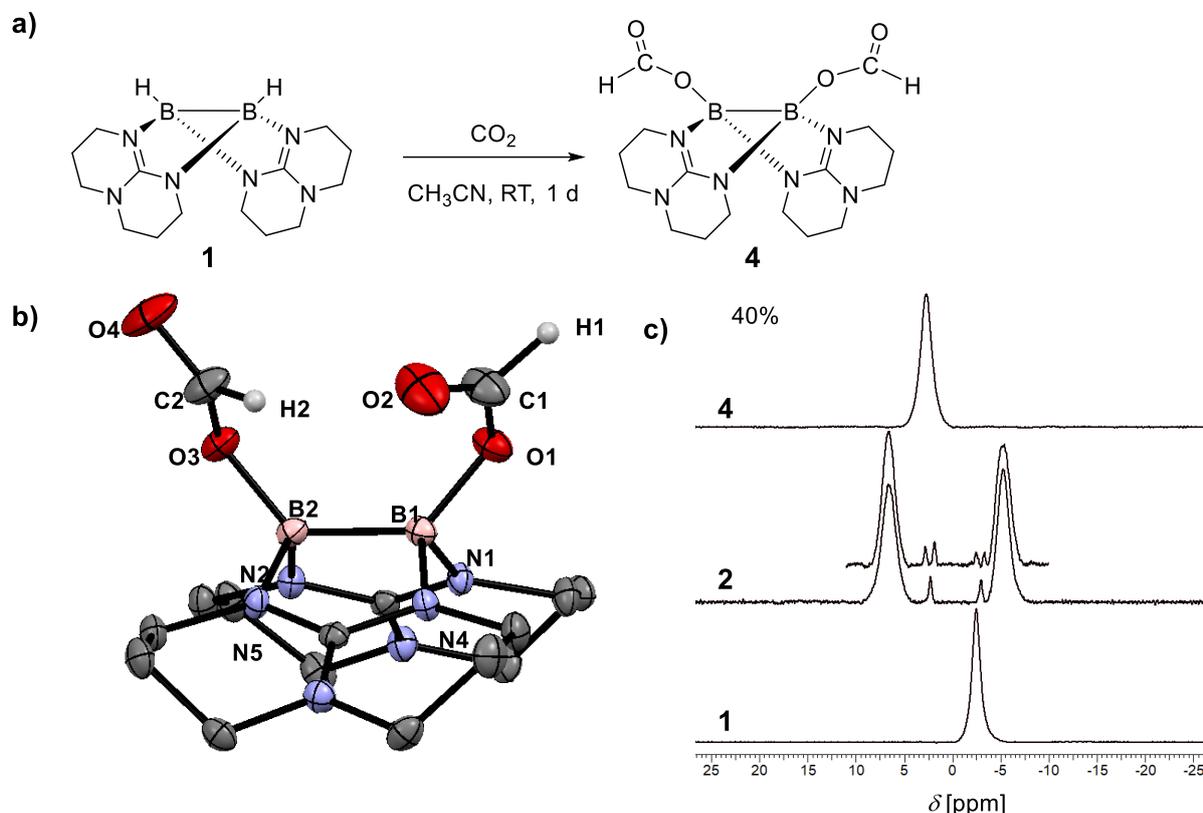


Abbildung 2-5: **a)** Reaktionsschema der zweifachen Hydroborierung des Diborans $[\text{HB}(\text{hpp})_2]_2$ **1** mit CO_2 in Acetonitril. **b)** Erhaltene Kristallstruktur von $[\text{HCO}_2\text{B}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]$ **4**. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Kohlenstoffgebundene hpp-Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) B1–B2 1.729(4) B1–O1 1.511(3), B2–O3 1.512(3), O1–C1 1.295(3), O2–C1 1.207(4), O3–C2 1.297(3), O4–C2 1.210(3), B1–N1 1.542(3), B1–N4 1.560(3), B2–N2 1.547(3), B2–N5 1.562(3), B1–B2–O3 129.0(2), B2–B1–O1 130.5(2), O1–C1–O2 127.5(5), O3–C2–O4 124.4(8). **c)** $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (128 MHz, CD_2Cl_2) von $[\text{HB}(\text{hpp})_2]_2$ **1**, dem einseitigen hydrobrierten Diboran $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]$ **2** (mit **3** und ^{11}B -NMR) und dem zweiseitigen hydrobrierten Diboran $[\text{HCO}_2\text{B}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]$ **4**.

Der elektronische Einfluss auf die Formiatgruppe durch die weitere Hydroborierung (von **2** zu **4**) ist sehr gering. Dies zeigen zum einen die minimale Verschiebung der C=O-Streckschwingung der Formiatgruppe (von $\tilde{\nu} = 1693$ in **2** zu $\tilde{\nu} = 1686 \text{ cm}^{-1}$ in **4**), zum anderen die leichte Hochfeldverschiebung der Formiatgruppe im ^1H -NMR-Spektrum (von $\delta = +8.43$ in **2** zu $+8.20$ ppm in **4**) und ^{13}C -NMR-Spektrum (von $\delta = +168.2$ in **2** zu $+165.4$ ppm in **4**; Abbildung 2-6a).

Das synthetisierte Diboran **4** ist luft-, temperatur- und feuchtigkeitsstabil. Durch die Wahl des Lösungsmittels lässt sich die Hydroborierungsreaktion von **1** in Anwesenheit von CO_2 zum einseitigen hydrobrierten Diboran **2** (in Dichlormethan) oder zum zweiseitigen **4** (in Acetonitril) steuern. Für diese Hydroborierungsreaktionen werden

Ergebnisse und Diskussion

keine Zusatzreagenzien oder Katalysatoren benötigt. Die Reaktion findet unter milden Bedingungen statt.

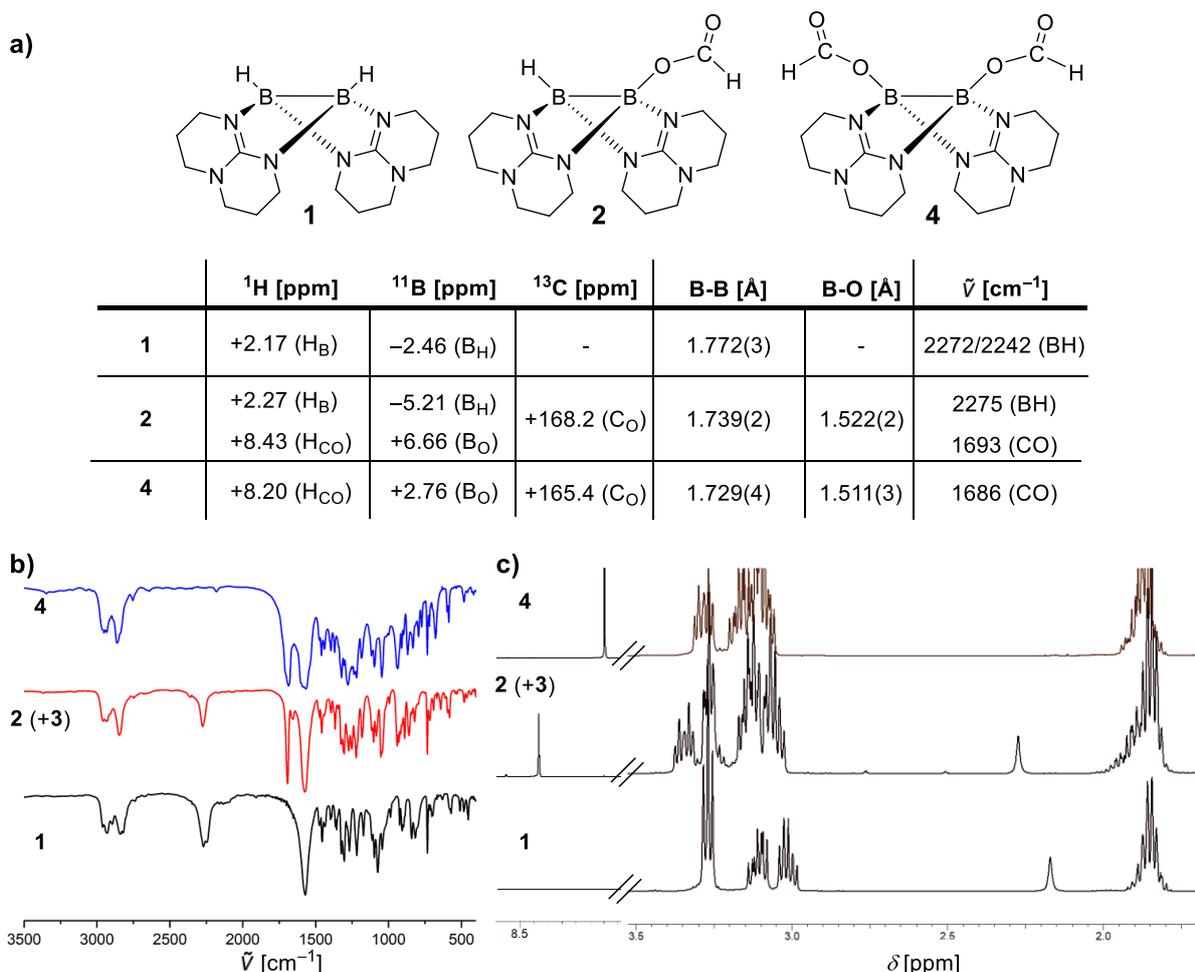


Abbildung 2-6: a) Vergleich ausgewählter NMR-Verschiebungen, Bindungslängen und IR-Banden von **1**, **2 (+3)** und **4**. b) IR-Spektren (KBr) **1** (schwarz), **2 (+3)**, rot) und **4** (blau). c) $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren (400 MHz, CD_2Cl_2) von **1**, **2 (+3)** und **4**.

2.1.1.3 Hydroborierungen mit Diboran(6)

Die Hydroborierungsreaktion von CO_2 mit $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ **1** wurde auch in Toluol durchgeführt. Dazu wurde aus der Reaktionslösung zu verschiedenen Zeitpunkten Proben entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Nach einem Tag Rühren bei Raumtemperatur konnten im ^{11}B -NMR-Spektrum drei neue Signale beobachtet werden. Die Signale bei ca. $\delta = -5$ und $+6$ ppm können dem erwarteten einseitigen Hydroborierungsprodukt $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]$ **2** zugeordnet werden. Das dritte Signal ist bei einer Verschiebung von $\delta = +1.10$ ppm (d, br, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) \approx 110$ Hz) zu erkennen. Dabei könnte es sich um eine andere HCO_2 -Diboran-Spezies handeln, da im ^1H -NMR-Spektrum neben dem Signal für die HCO_2 -Gruppe von **2** (bei $\delta = +8.43$ ppm) zwei weitere HCO_2 -Signale von $\delta = +8.55$ und $+8.30$ ppm beobachtet wurden. Zur

2.1 Hydroborierung

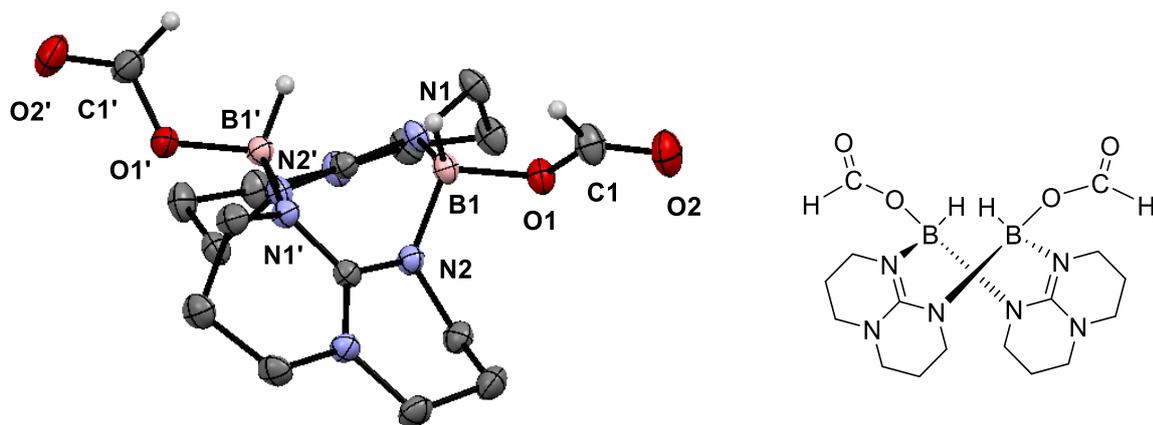
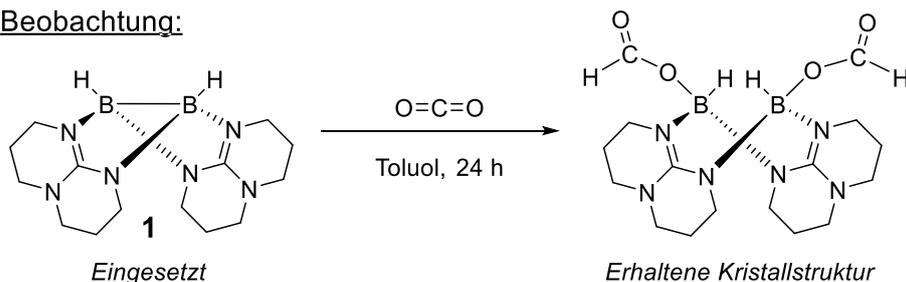
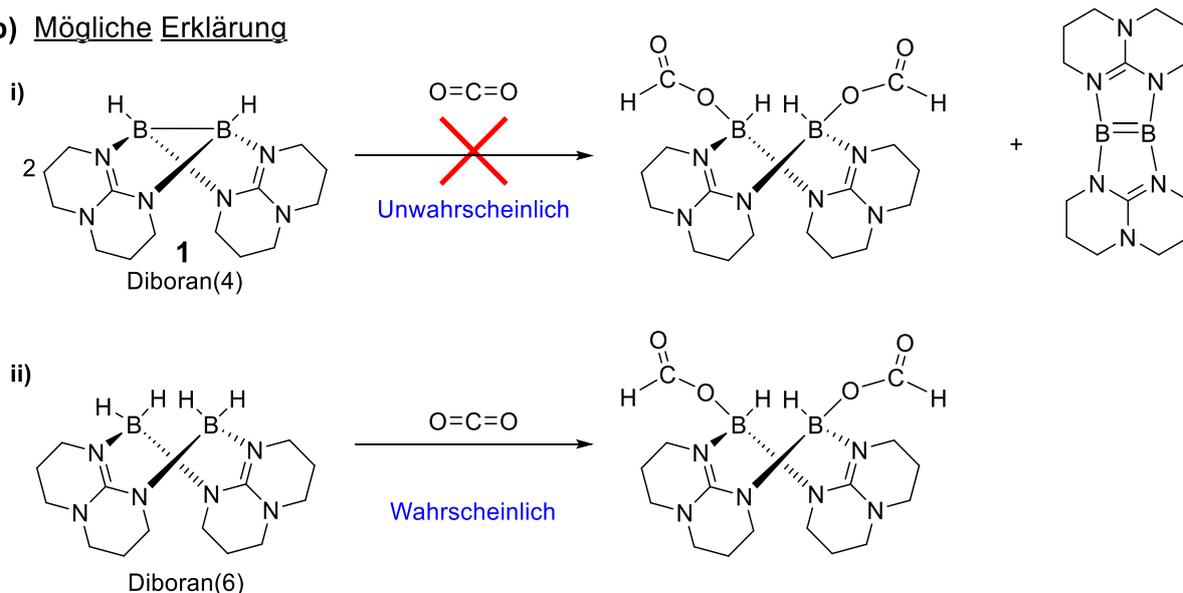


Abbildung 2-7: Kristallstruktur und Schematische Darstellung von $[(\text{HCO}_2)\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BH}(\text{O}_2\text{CH})]$. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Kohlenstoffgebundene hpp-Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Struktur weist eine C_2 -Symmetrie auf. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) $\text{B1}'\dots\text{B1}$ 2.918(6), $\text{B1}-\text{O1}$ 1.501(7), $\text{O1}-\text{C1}$ 1.303(2), $\text{O2}-\text{C1}$ 1.206(5), $\text{B1}-\text{N1}$ 1.570(4), $\text{B1}-\text{N4}$ 1.5451). $\text{O1}-\text{C1}-\text{O2}$ 123.81(9).

a) Beobachtung:



b) Mögliche Erklärung



Schema 2-3: a) Durchgeführte Hydroborierung am Diboran **1** mit CO_2 in Toluol. Als Kristallstruktur wurde ein Diboran(6)-Derivat des Typs $[(\text{HCO}_2)\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BH}(\text{O}_2\text{CH})]$ erhalten. b) Mögliche Reaktionswege für die Bildung von $[(\text{HCO}_2)\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BH}(\text{O}_2\text{CH})]$. i) Reaktion ausgehend von zwei Diboran **1** Molekülen, welche miteinander reagieren müssten bei gleichzeitiger Hydrid- und Elektronenübertragung. Dieser Reaktionsweg ist sehr unwahrscheinlich. ii) Ausgehend vom Diboran(6), welches als Verunreinigung in Diboran(4) **1** vorhanden ist. Dieser Reaktionsweg ist anzunehmen.

Ergebnisse und Diskussion

Röntgenstrukturaufklärung geeignete Kristalle wurden aus einer Toluol-Lösung bei -20°C erhalten. Abbildung 2-7 zeigt die erhaltene Molekülstruktur. Dabei handelt es sich nicht um die erwartete Verbindung **2**, die hauptsächlich durch Reaktion von **1** mit CO_2 in Toluol entsteht, sondern um ein Diboran(6)-Derivat der Form $[(\text{HCO}_2)\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BH}(\text{O}_2\text{CH})]$. Eine Hydroborierungsreaktion zu diesem Molekül aus **1** mit CO_2 ist nicht sehr wahrscheinlich, da für das beobachtete Substitutionsmuster formal zwei Diboran **1** Moleküle miteinander durch Austausch von Hydriden und Elektronen reagieren müssten (siehe Schema 2-3). Daher ist es sinnvoller eine Hydroborierung ausgehend von einem Diboran(6) $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ -Molekül anzunehmen. Das Diboran(6) ist eine Vorstufe der Synthese für das Diboran(4) **1**, wodurch das Diboran(4) **1** durch Diboran(6) verunreinigt sein könnte.

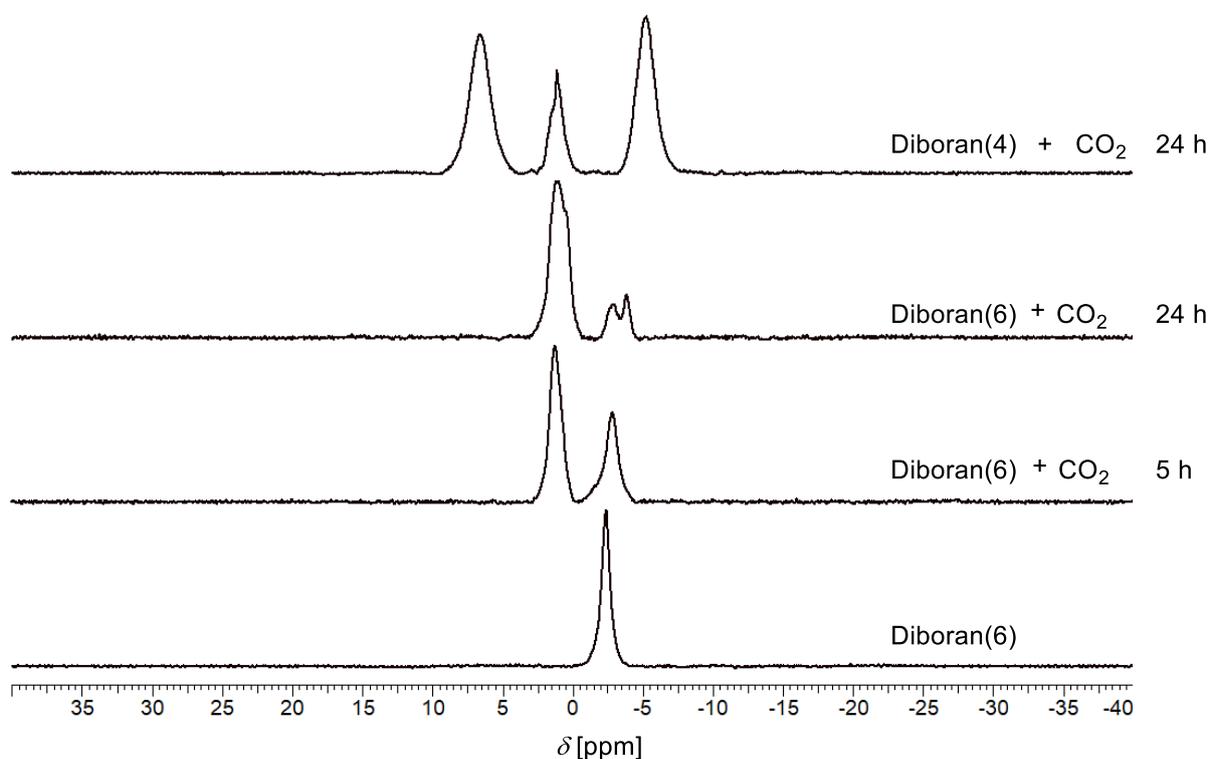


Abbildung 2-8: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, C_7D_8)-Spektren. Von unten: Diboran(6) $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ (Edukt), $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2 + \text{CO}_2$ nach 5 h Reaktionszeit, $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2 + \text{CO}_2$ nach 24 h Reaktionszeit. Ganz oben als Vergleich: $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ **1** + CO_2 in Toluol, woraus die Kristallstruktur $[(\text{HCO}_2)\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BH}(\text{O}_2\text{CH})]$ erhalten wurde.

Um zu überprüfen ob das Diboran(6) $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ auch Hydroborierungsreaktionen mit CO_2 eingehen kann, wurde $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ in Toluol gelöst und eine CO_2 Atmosphäre (1 atm) erzeugt. Während der Reaktion wurden Proben für NMR-spektroskopische Untersuchungen aus der Lösung entnommen. Nach fünf Stunden Reaktionszeit wird ein neues Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = +1.30$ ppm (d, br, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 100$ Hz)

2.1 Hydroborierung

beobachtet. Des Weiteren ist das Edukt signal für $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ leicht verschoben von $\delta = -2.37$ (t, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 100$ Hz) auf -2.78 ppm (t, br, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 97$ Hz). Diese leichte Verschiebung könnte auf eine schwachen Wechselwirkung des Diborans(6) mit CO_2 hindeuten. Nach einem Tag Reaktionsdauer ist das Edukt weitestgehend umgesetzt und es werden zwei weitere Signale bei $\delta = +0.46$ (d, br, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) \approx 117$ Hz) und -3.83 ppm (br) beobachtet. Bei der Verschiebung von $\delta = +1.30$ ppm handelt es sich offenbar um das gleiche Signal, welches bei der Synthese von Diboran **1** und CO_2 in Toluol erhalten wurde (Abbildung 2-8).

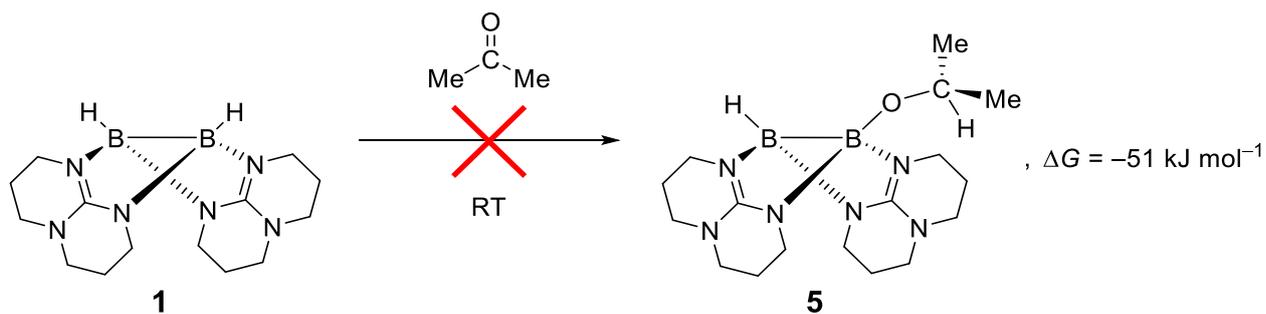
Es konnte gezeigt werden, dass Hydroborierungen mit CO_2 ohne Einsatz von Zusatzmolekülen nicht nur am Diboran(4) $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ **1** funktionieren, sondern auch am Diboran(6) $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$. Aufgrund der höheren Anzahl an hydridischen borgebundenen Wasserstoffatomen kann es zu mehreren Hydroborierungsprodukten kommen. Dennoch ist durch Vergleiche der NMR-Verschiebungen mit der Reaktion von **1** mit CO_2 in Toluol anzunehmen, dass die dabei auskristallisierte Verbindung $[(\text{HCO}_2)\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BH}(\text{O}_2\text{CH})]$ aus dem Diboran(6) gebildet wird. Die Ursache ist vermutlich eine Verunreinigung des Diborans(4) mit dem Diboran(6).

2.1.2 Hydroborierung von Aceton

Bislang wurden in dieser Arbeit Hydroborierungen nur an sehr elektronenarmen Carbonylen wie CO_2 durchgeführt. Um den elektronischen Einfluss der Carbonylgruppe auf die Thermodynamik und Kinetik der beschriebenen Hydroborierungsreaktionen zu überprüfen, wurden elektronenreichere Carbonyle als CO_2 verwendet, wie z.B. Ketone. Ein sehr einfaches und günstig erwerbliches Keton ist das Aceton. Es besitzt neben der Carbonylgruppe zwei Methylgruppen, welche aufgrund von Hyperkonjugation Elektronendichte zur Carbonylgruppe verschiebt. Dadurch ist das C=O-Kohlenstoffatom im Aceton wesentlich elektronenreicher als in CO_2 .

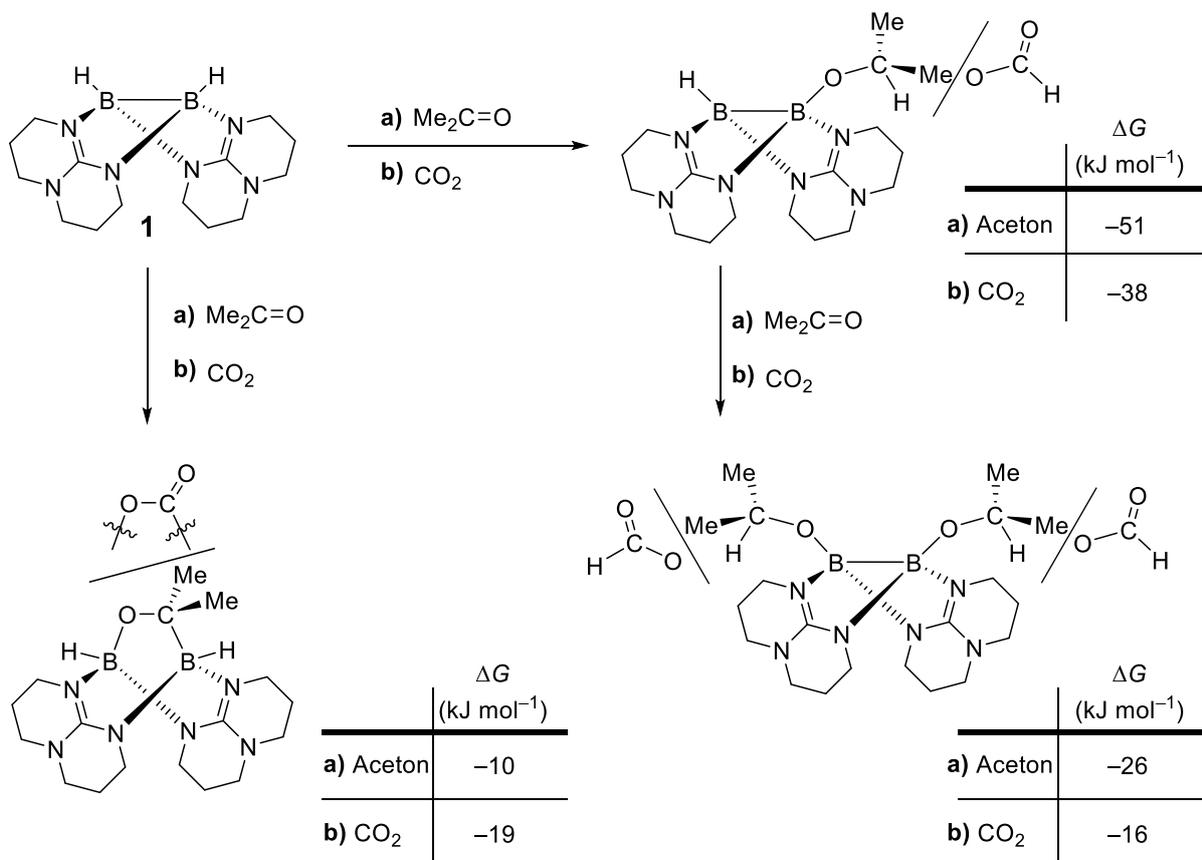
Um eine Hydroborierung zu erreichen, wurde Diboran **1** in Aceton gelöst und für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene weiße Pulver NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei fand keine Reaktion statt, es wurde das Edukt $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ **1** erhalten (Schema 2-4). Anschließend wurde die Reaktion bei erhöhter Temperatur wiederholt, indem das Diboran **1**-Aceton Gemisch für 3 Tage bei $+56$ °C unter Rückfluss erhitzt wurde. Die Reaktionslösung färbte sich dabei leicht gelb. Dennoch wurde

Ergebnisse und Diskussion



Schema 2-4: Schematische Darstellung und berechnete (B3LYP/def2-TZVP) Reaktionsenthalpie (ΔG) der Umsetzung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ **1** mit Aceton (Me_2CO) zu dem Hydroborierungsprodukt $[\text{HB}(\text{hpp})\text{BOC}(\text{H})\text{Me}_2]$ **5**. Bei Raumtemperatur wurde keine Reaktion beobachtet.

NMR-spektroskopisch keine Veränderung der Eduktsignale festgestellt. Allerdings ergaben massenspektrometrische Untersuchungen (HR-EI) ein m/z Signal bei +358.28 (3%) welches dem Produktmolekül $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BOC}(\text{H})\text{Me}_2]$ **5** entspricht. Das erwartete Produkt $[\text{HB}(\text{hpp})\text{BOC}(\text{H})\text{Me}_2]$ **5** wurde nicht im NMR beobachtet, dafür in der viel sensitiveren Massenspektrometrie, was auf eine sehr langsame Reaktion



Schema 2-5: DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP) der Hydroborierungen und Diborierungen von a) Aceton ($\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$) und b) CO_2 .

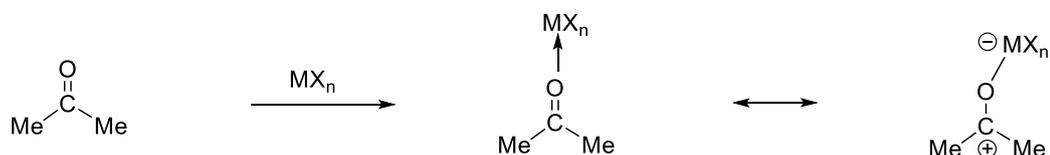
2.1 Hydroborierung

hindeutet. Interessanterweise ergeben DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP) für die Hydroborierung von **1** mit Aceton zu **5** eine Freie Enthalpie von $\Delta G = -51 \text{ kJ mol}^{-1}$ welche exergonischer als die Hydroborierung von **1** mit CO_2 zu **2** ($\Delta G = -38 \text{ kJ mol}^{-1}$) ist (Schema 2-5). Dennoch findet selbst bei hohen Temperaturen nur eine sehr langsame Reaktion mit Aceton statt. Dagegen läuft die Hydroborierung von **1** mit CO_2 spontan bei Raumtemperatur ab. Die lässt auf eine höhere Aktivierungsenergie für die Hydroborierung von Aceton mit **1** im Vergleich zur Hydroborierung mit CO_2 schließen. Ein Unterschied zwischen beiden Molekülen ist die unterschiedliche Elektronendichte des Kohlenstoffatoms der Carbonylgruppe (Co), welche in CO_2 geringer ausfällt als in Aceton. Um eine Hydroborierung mit Aceton dennoch zu erreichen, müsste folglich die Elektronendichte im Aceton verringert werden.

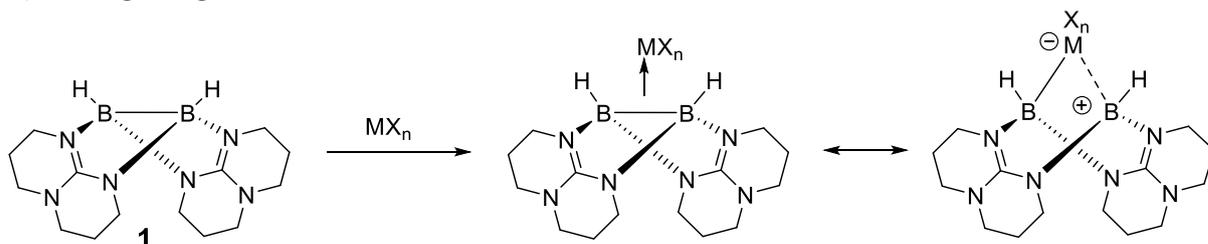
2.1.2.1 Verwendung von ZnEt_2 als Lewis-Säure

Mit einer Lewis-Säure könnte die Elektronendichte des Acetons verringert werden. Diese koordiniert an das Aceton und sorgt für eine starke Polarisierung

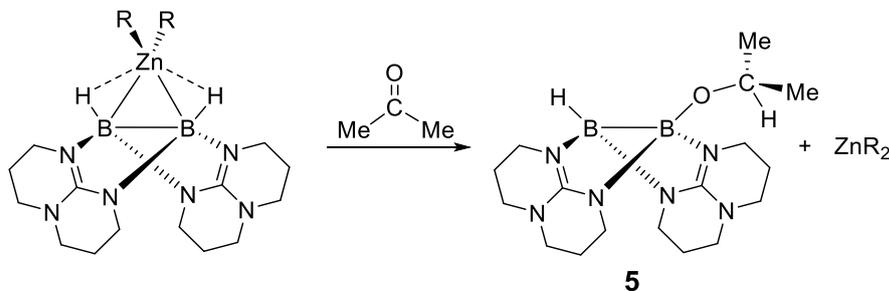
a) i) Verringerung der Elektronendichte an der Carbonylgruppe



ii) Verringerung der Elektronendichte am Bor



b)



R	BP86/def2-SV(P) $\Delta G \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
Et	-60
Me	-52
Cl	+58
Br	+71

Schema 2-6: a) Schematische Darstellung der möglichen Aktivierungs- bzw. Initiationschritte der Hydroborierung von Aceton. Dabei kann die Lewis-Säure die Elektronendichte an der i) Carbonylgruppe oder ii) dem Boratom verringern. Jeweils mit mesomerer Grenzformel (übertriebene Darstellung der Partialladung zur Verdeutlichung der Verschiebung der Elektronendichte). b) DFT-Rechnungen (BP86/def2-SV(P)) der Hydroborierung von Aceton ausgehend von $[\text{ZnR}_2][\text{HB}(\text{hpp})]_2$ -Komplexen (für R = Br, Cl, Me sind diese Komplexe bereits literaturbekannt^[162]).

Ergebnisse und Diskussion

(Schema 2-6a(i)). Das daraus resultierende elektrophile Aceton könnte somit analog wie CO_2 mit dem nukleophilen Diboran **1** reagieren.

Wird eine metallhaltige Lewis-Säure verwendet, wäre eine alternative Aktivierung der Hydroborierung möglich. Dabei geht das Metall einen Lewis-Säure-Base-Komplex mit dem Diboran ein, wodurch die Elektronendichte der B–B-Bindung verringert wird (Schema 2-6a(ii)). Im nächsten Schritt könnte das positiv polarisierte Boratom von dem Sauerstoffatom des Acetons angegriffen werden und somit die Hydroborierung initiieren.

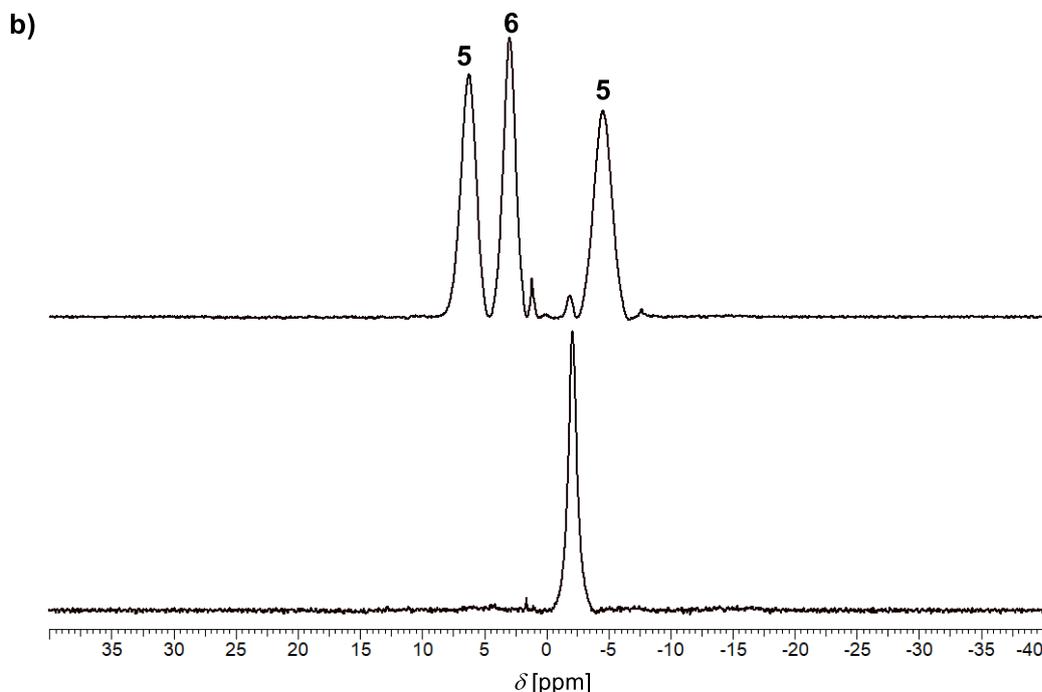
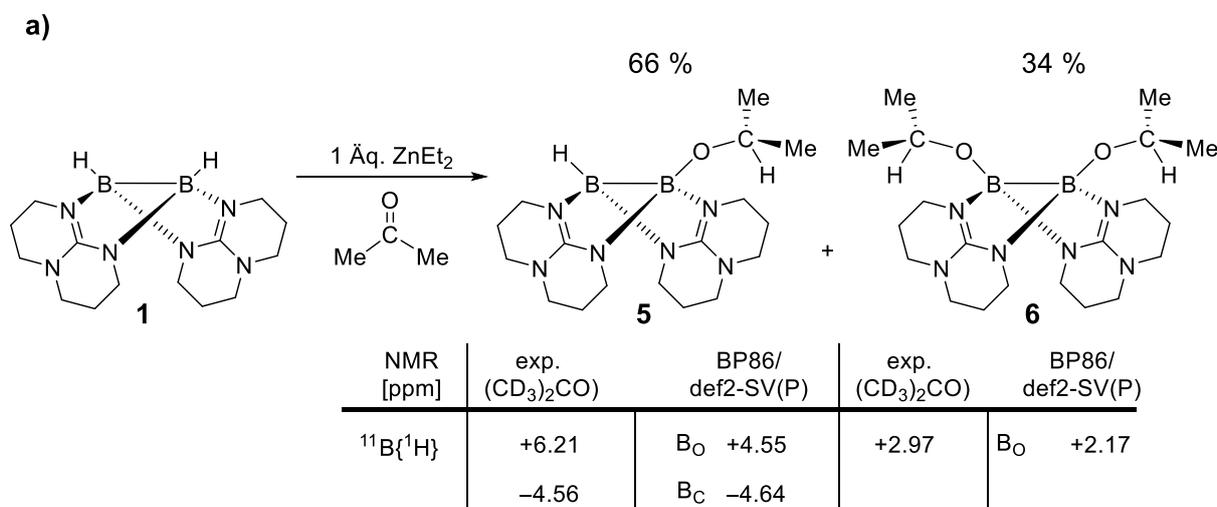


Abbildung 2-9: a) Schematische Darstellung der Umsetzung von **1** mit ein Äquivalent ZnEt_2 in d_6 -Aceton und die berechneten (BP86/def2-SV(P)) und beobachteten NMR-Verschiebungen der beiden erhaltenen Produkte. b) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (128 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) vom Edukt $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ **1** (unten) und Umsetzung von **1** mit einem Äquivalent ZnEt_2 in d_6 -Aceton (oben).

2.1 Hydroborierung

Im Folgenden werden auf die literaturbekannten Zink-Diboran-Komplexe der Form $[\text{ZnR}_2][\text{HB}(\text{hpp})]_2$ eingegangen.^[162] DFT-Rechnungen (BP86/def2-SV(P)) zeigen für eine Hydroborierungsreaktion von Aceton ausgehend von $[\text{ZnR}_2][\text{HB}(\text{hpp})]_2$ (R = Br, Cl, Me, Et) lediglich für R = Me ($\Delta G = -52 \text{ kJ mol}^{-1}$) und Et ($\Delta G = -60 \text{ kJ mol}^{-1}$) exergonische Reaktionsenthalpien (Schema 2-6b). Für ZnEt_2 werden leicht negativere Gibbs Enthalpien berechnet (als für ZnMe_2), weshalb zunächst ZnEt_2 als Lewis-Säure für die Hydroborierung von **1** mit Aceton verwendet wurde.

Dazu wurde ein Äquivalent von **1** in d_6 -Aceton gelöst, ein Äquivalent einer 1 M ZnEt_2 -Toluol-Lösung hinzugegeben und nach zwei Stunden Reaktionsdauer bei Raumtemperatur die Reaktion NMR-spektroskopisch untersucht. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden drei neue Hauptsignale bei $\delta = -4.56$ (br), $+2.97$ (s) und $+6.21$ ppm (br) beobachtet. Durch Vergleiche der chemischen Verschiebungen mit den erhaltenen Signalen aus den Hydroborierungsreaktionen von CO_2 und den DFT-Rechnungen (BP86/def2-SV(P)), können diese dem einseitig hydroborierten Diboran $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BOC}(\text{H})\text{Me}_2]$ **5** (bei $\delta = -4.56$ und $+6.21$ ppm) und dem zweiseitig hydroborierten Diboran $[\text{Me}_2(\text{H})\text{COB}(\text{hpp})_2\text{BOC}(\text{H})\text{Me}_2]$ **6** (bei $\delta = +2.97$ ppm) zugeordnet werden (Abbildung 2-9).

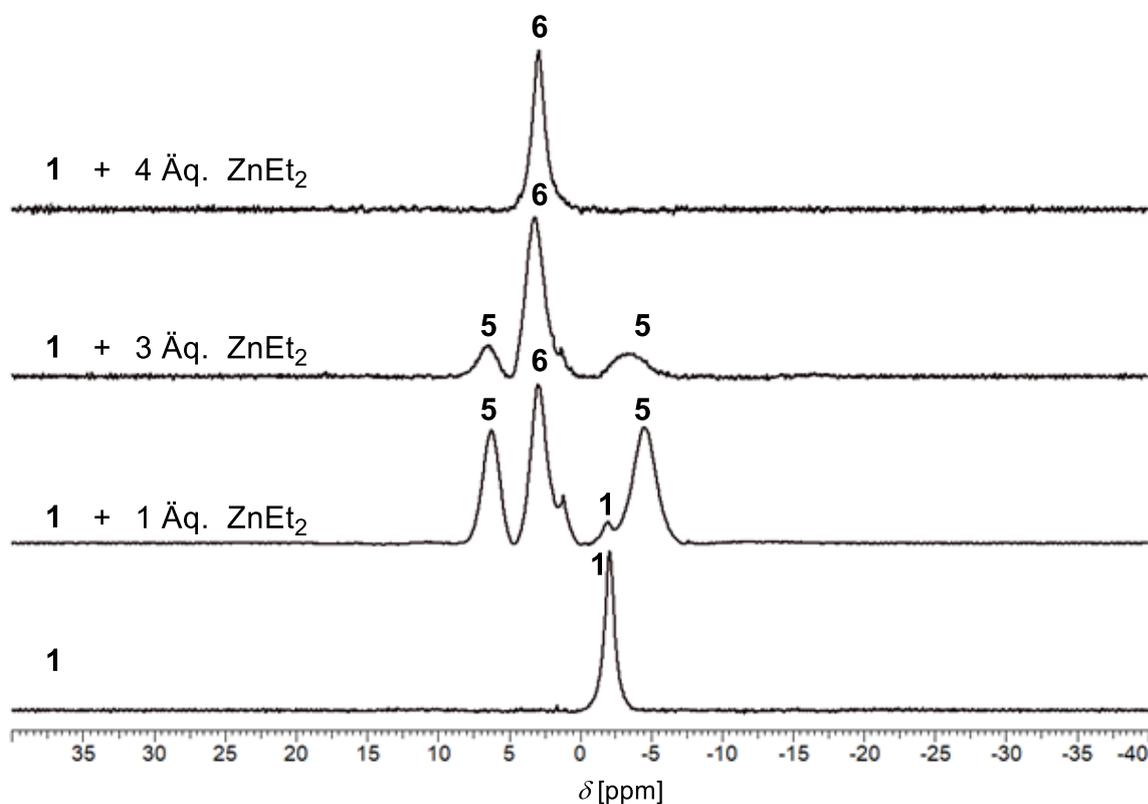


Abbildung 2-10: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (128 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) von **1** und **1** mit verschiedener Äquivalenten von ZnEt_2 in Aceton.

Ergebnisse und Diskussion

Wird ein Äquivalent ZnEt_2 eingesetzt findet zwar eine Hydroborierung von Aceton mit dem Diboran **1** statt, allerdings wird nicht nur das einseitig **5**, sondern auch das zweiseitig **6** hydroborierte Diboran erhalten, in einem Verhältnis von ca. 2:1. Dies könnte auf eine ähnliche Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Hydroborierungsschritte (von **1** zu **5** und von **5** zu **6**) hindeuten.

Um eine stöchiometrische Abhängigkeit des ZnEt_2 festzustellen, wurde die Reaktion mit verschiedenen Äquivalenten von ZnEt_2 durchgeführt. Dazu wurden zu einer 1-Aceton-Lösung die jeweiligen Äquivalente hinzugegeben und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt.

Ein katalytischer Einfluss des ZnEt_2 kann ausgeschlossen werden, da nach Zugabe von 10 mol% (0.1 Äq.) ZnEt_2 keine Reaktion beobachtet wurde. Anschließend wurde die Durchführung mit 1 Äq., 3 Äq. und 4 Äq. ZnEt_2 wiederholt. In den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ist ein deutlicher Anstieg der Intensität des Signals ($\delta = +2.97$ ppm) für **6** zu erkennen, je mehr Äquivalente von ZnEt_2 verwendet wurden (Abbildung 2-10). ZnEt_2 wirkt somit nicht katalytisch, sondern wird stöchiometrisch verbraucht. Für eine vollständige Umsetzung zu dem zweiseitig hydroborierten Diboran **6** ist ein großer Überschuss ZnEt_2 notwendig.

Aus den bislang erhaltenen Erkenntnissen sollte für eine erfolgreiche Isolierung des zweiseitig hydroborierten Diborans **6** das ZnEt_2 im Überschuss eingesetzt werden.

Es wurde ein Äquivalent Diboran in Aceton gelöst und vier Äquivalente einer ZnEt_2 -Toluol-Lösung hinzugegeben. Nach sechs Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert, das Lösungsmittel auf die Hälfte eingeeengt und die Lösung bei -20°C in den Gefrierschrank gestellt. Nach einem Tag wurden zur Röntgenstrukturaufklärung geeignete farblose Kristalle erhalten. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand mit Acetonitril und *n*-Hexan gewaschen und das farblose Produkt elementaranalysenrein mit einer Ausbeute von 42% isoliert.

In der erhaltenen Kristallstruktur von **6** wurde ein B–B-Bindungsabstand von 1.760(3) Å gemessen, welcher etwas kürzer als im Edukt **1** mit 1.772(3) ist (Abbildung 2-11b). Eine erfolgreiche Reduzierung des C_O-Kohlenstoffatoms von sp^2 zu sp^3 zeigt der annähernd tetraedrisch erhaltene Winkel von C3-C1-C4 mit $111.2(2)^\circ$ an. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in d_8 -Toluol wurde ein neues Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = +3.45$ ppm beobachtet, was eine Tieffeldverschiebung im Vergleich zum Edukt **1** ($\delta = -1.19$ ppm) bedeutet (Abbildung 2-11c).

2.1 Hydroborierung

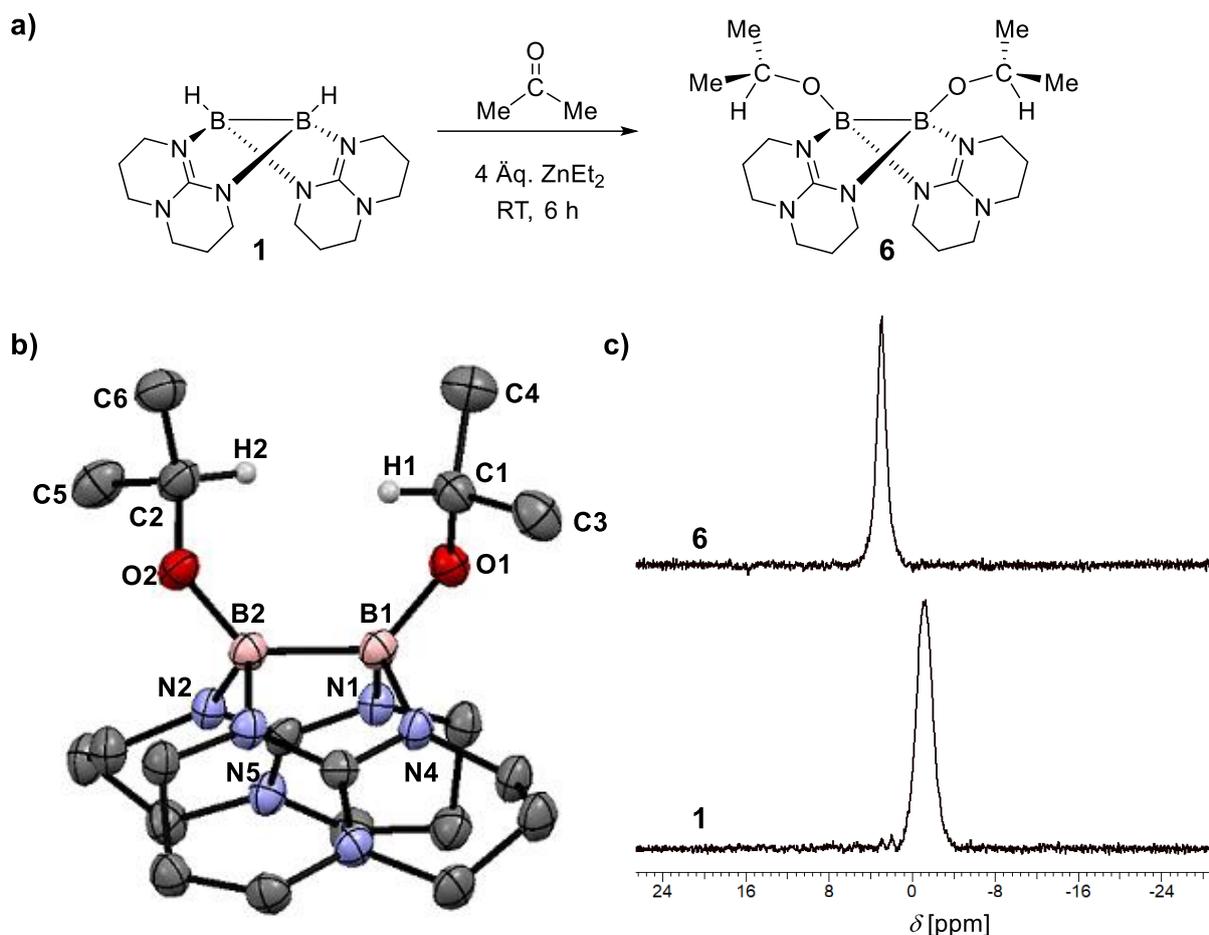


Abbildung 2-11: a) Durchgeführte Hydroborierungsreaktion von **1** mit Aceton zu **6**. b) Molekülstruktur von $[\text{Me}_2(\text{H})\text{COB}(\text{hpp})_2\text{BOC}(\text{H})\text{Me}_2]$ **6**. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome des hpp-Liganden und der Methylgruppe sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.760(3), B1–O1 1.463(3), B2–O2 1.468(2), O1–C1 1.413(2), O2–C2 1.419(2), B1–N1 1.565(3), B1–N4 1.594(3), B2–N2 1.593(3), B2–N5 1.563(3); B1–B2–O2 131.1(2), B2–B1–O1 131.1(2), C3–C1–C4 111.2(2), C5–C2–C6 110.3(2). c) ^{11}B -NMR-Spektren (128 MHz, CD_2Cl_2) von dem Edukt **1** (unten) und dem zweiseitig hydroborierten Diboran **6**.

Ein Hinweis für eine erfolgreiche Hydrierung von Aceton zeigt das neu beobachtete Dublettsignal bei $\delta = +1.48$ ppm (d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.02$ Hz) im ^1H -NMR-Spektrum an, welches der Methylgruppe zugeordnet wird. Die neu gebildeten CH-Gruppe hingegen weist ein Septett bei $\delta = +4.37$ ppm (sept, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.02$ Hz) auf. Im ^1H -COSY-NMR-Spektrum wechselwirken die Protonen bei $\delta = +1.48$ und $+4.17$ ppm miteinander und sind somit als neue Isopropylgruppe (OCHMe_2) zu erkennen (Abbildung 2-12). Ein weiteres Indiz für eine erfolgreiche Hydroborierung liefert das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Hierbei wird ein neues Signal bei $\delta = +65.84$ ppm (s, CHO) beobachtet, welches mithilfe dem ^{13}C -135-DEPT-NMR einer CH-Gruppe zugeordnet werden kann. Massenspektrometrische Analytik (HR-EI) zeigt das Molekülsignal bei $m/z = 416.3247$

Ergebnisse und Diskussion

welches sehr gut mit der berechneten exakten Masse von **6** (416.3242 für $C_{20}H_{38}B_2N_6O_2$) übereinstimmt. Das aufgenommene IR-Spektrum (KBr) zeigt keine B–H-Schwingungsbanden in dem Bereich $\tilde{\nu} = +1700$ bis 2700 cm^{-1} , was eine erfolgreiche Hydroborierung unterstützt. Auch ist keine C=O-Streckschwingung zu erkennen, dafür eine Schwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 1636\text{ cm}^{-1}$ welche durch Vergleiche mit dem simulierten (BP86/def2-SV(P)) IR-Spektrum für **6** der C–O-Streckschwingung ($\tilde{\nu} = 1622\text{ cm}^{-1}$) zugeordnet wird.

Das zweiseitig hydroborierte Diboran $[Me_2(H)COB(hpp)_2BOC(H)Me_2]$ **6** konnte erfolgreich isoliert werden und ist bei Raumtemperatur stabil, zerfällt aber nach längerem Kontakt mit der Luft.

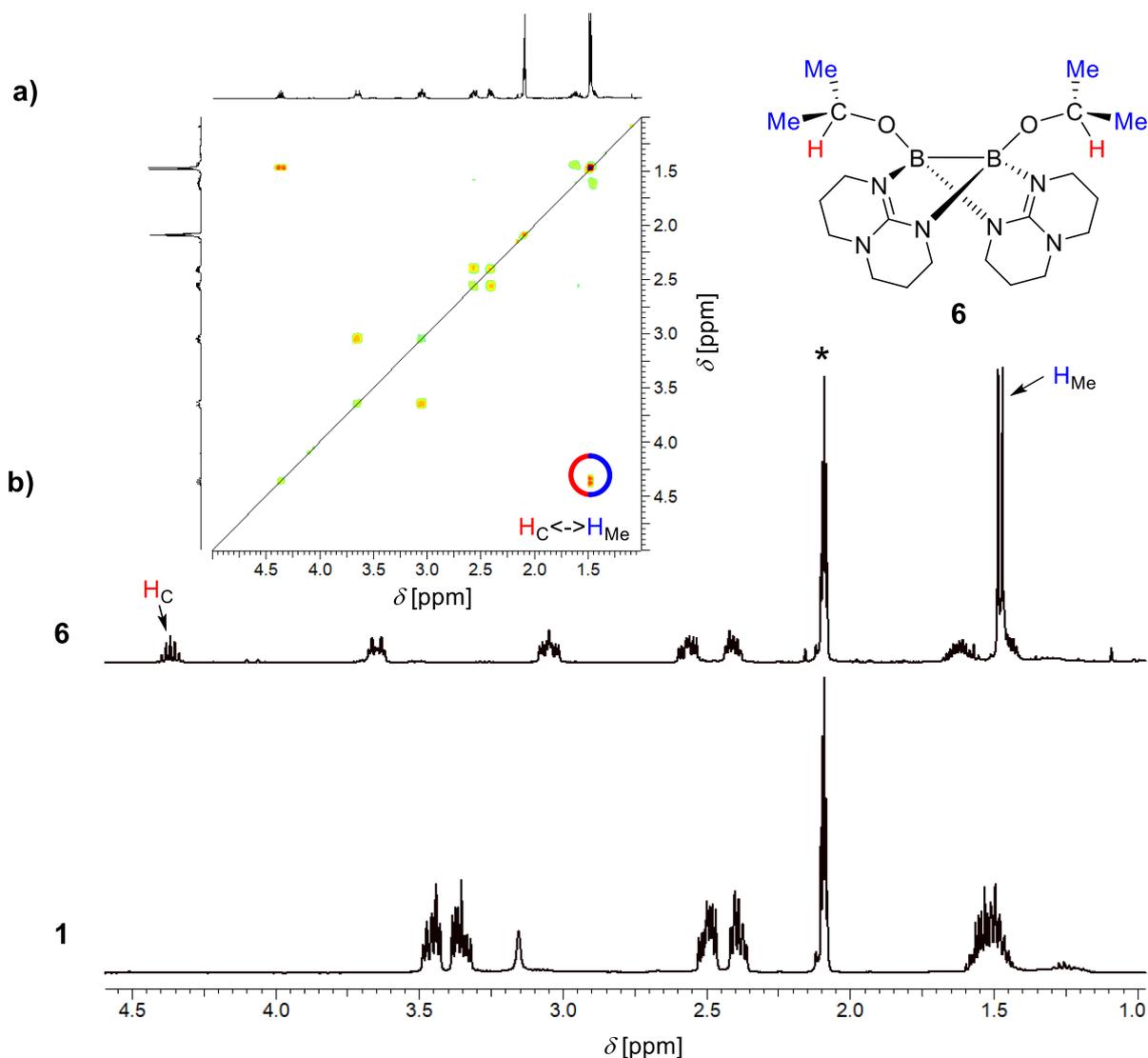
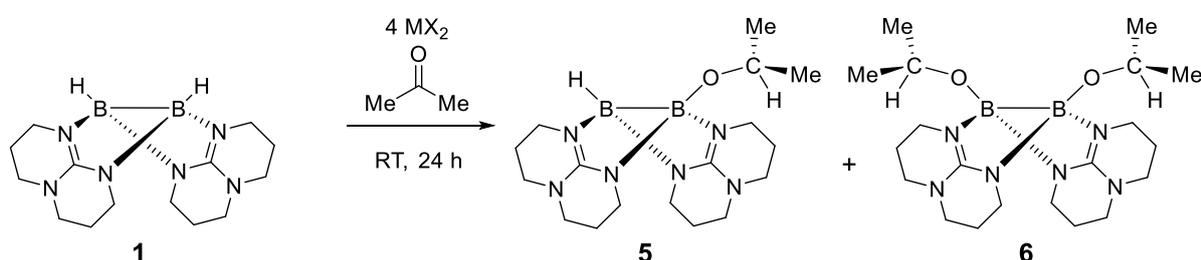


Abbildung 2-12: NMR-Spektren der Umsetzung von **1** mit Aceton und 4 Äq. $ZnEt_2$ zu **6**. a) 1H - 1H -COSY-NMR-Spektrum (400 MHz, $C_5D_5CD_3$). Der markierte Kreis hebt die $^3J(^1H^1H)$ Wechselwirkung der Methylgruppe mit der CH-Gruppe hervor. b) $^1H\{^{11}B\}$ -NMR-Spektren (400 MHz, $C_5D_5CD_3$) von dem Edukt **1** (unten) und dem Produkt **6** (oben). Mit Stern (*) ist das Lösungsmittelsignal gekennzeichnet und die H_C - (rot) und H_{Me} - (blau) Wasserstoffatome sind farblich markiert.

2.1 Hydroborierung

2.1.2.2 Verwendung von weiteren Lewis-Säuren

Wie bereits erwähnt, kann eine Hydroborierung von Aceton mit dem Diboran **1** nur durch Verwendung der Lewis-Säure ZnEt_2 durchgeführt werden. Aufgrund der Ethylatgruppen $[\text{Et}]^-$ kann ZnEt_2 auch als Brønsted-Base wirken. Um die Anwendungsmöglichkeiten auf weitere Lewis-Säuren auszuweiten und den Einfluss der Base auf die Reaktion auszuschließen, wurden für die Umsetzung von Aceton mit **1** verschiedene Lewis-Säuren eingesetzt und untersucht. Eine Übersicht der durchgeführten Hydroborierungsreaktionen mit den erhaltenen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signalen ist in Schema 2-7 dargestellt.



MX_2	5 Anteil [%]	6 Anteil [%]	Lsgm.	Zusätzliche $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale [ppm]
ZnMe_2	✓ 85	✓ 15	Rkt.	-6.81 (w, BH), -0.30 (d, st), $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 125 \text{ Hz}$, +1.62 (w), +2.18 (w)
ZnCl_2	✗ -	✗ -	CD_2Cl_2	+0.74 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 125 \text{ Hz}$), +18.86
ZnBr_2	✗ -	✗ -	CD_2Cl_2	+0.86 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 127 \text{ Hz}$), +18.78, +27.79
MgBr_2	✗ -	✗ -	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	-1.25 (br, BH, $[\mathbf{1}+\text{H}]^+$), +0.67 (br, BH), +18.78, +28.93
LiCl	✓ 65	✓ 35	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	-10.64 (t, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 90 \text{ Hz}$, $[\text{H}_2\text{B}(\text{hppH})_2]^+$), -1.95 (br, BH, $[\mathbf{1}+\text{H}]^+$), +0.82, +1.65 (s, st), +17.66
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	✓ HR-Esi, NMR (wenig)	✓ NMR (wenig)	CD_2Cl_2	-25.48 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 99 \text{ Hz}$, $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$), -3.41 (s, st, $[\text{Me}_2\text{CO}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$)
AlCl_3	✗ -	✗ -	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	+0.86 (m), +17.75 (st), +25.01 (w), +28.00 (br)

Schema 2-7: Durchgeführte Hydroborierungsreaktion von Diboran **1** mit Aceton und verschiedenen Lewis-Säuren MX_2 . Die Verhältnisse von **5** zu **6** und zusätzliche im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (128 MHz, verwendete Lösungsmittel in Abbildung) erhaltene Signale sind angegeben. Rkt. = NMR-Spektrum wurde direkt aus der Reaktionslösung (Aceton-Toluol) aufgenommen. Identifizierte Nebenprodukte sind in Klammern gekennzeichnet. Abkürzungen: br = breit, s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, st = starke Intensität, m = mittelstarke Intensität, w = schwache Intensität, BH = B-H-Kopplung aber Multiplett nicht identifizierbar.

Für alle eingesetzten Hydroborierungsreagenzien (hier als MX_2 bezeichnet) wurde folgende Durchführung angewendet: Es wurde ein Äquivalent $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$ **1** in einer 1:1 Aceton-Toluol-Mischung gelöst, dazu vier Äquivalente MX_2 vorsichtig hinzugegeben

Ergebnisse und Diskussion

und nach einem Tag Rühren bei Raumtemperatur die Reaktion NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde jeweils das Verhältnis von **5** (einseitig hydroboriert) zu **6** (zweiseitig hydroboriert) verglichen.

Mit ZnMe_2 als Hydroborierungsreagenz wird ein Verhältnis für **5** zu **6** von 85:15 erhalten. Die Umsetzung enthält allerdings Nebenprodukte, welche keiner Verbindung zugeordnet werden konnten. Werden zu dieser Lösung weitere vier Äquivalente ZnMe_2 hinzugegeben kann lediglich ein leicht erhöhtes Verhältnis von **5** zu **6** (70:30) beobachtet werden. Dies ist überraschend, da für die Hydroborierung von **1** mit Überschuss ZnEt_2 fast ausschließlich das zweiseitig hydroborierte Diboran **6** gebildet wird.

Im Folgenden wird der Einfluss von Lewis-Säuren, welche keine Brønsted-Basen besitzen, diskutiert. Für ZnCl_2 oder ZnBr_2 als Lewis-Säure werden keine Hydroborierungsprodukte beobachtet, dafür aber Zerfallsprodukte des Diborans **1** bei $\delta = +18$ und $+27$ ppm, welche Verbindungen der Form BR_3 entsprechen. Des Weiteren wird ein Dublettsignal bei ca. $\delta = +0.8$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 125$ Hz beobachtet. Dabei handelt es sich vermutlich um das oft beobachtete protonierte Nebenprodukt $\{\text{H}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\} [\mathbf{1}+\text{H}]^+$ welches hier leicht verschoben ist (Lit: $\delta = -1.25$ ppm $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 125$ Hz).^[157]

Statt Zinkverbindungen wurden auch andere Metallsalze untersucht. Mit MgBr_2 als Lewis-Säure wird ebenfalls keine Hydroborierung beobachtet, dafür die gleichen Zerfallsprodukte wie für ZnR_2 ($\text{R} = \text{Br}, \text{Cl}$). Als stärkste Lewis-Säure wurde AlCl_3 eingesetzt. Dabei wurde im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum hauptsächlich Zerfallsprodukte im Bereich von $\delta = +17$ bis $+30$ ppm gemessen. Diese deuten auf dreifach koordinierte BR_3 -Spezies hin. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden zwei neue Carbonylsignale ($\text{C}=\text{O}$) bei $\delta = +198.13$ und $+209.95$ ppm beobachtet, welche $[\text{AlCl}_3][\text{O}=\text{CMe}_2]$ -Komplexen entsprechen. Des Weiteren sind zwei neue Signale bei $\delta = +69.22$ und $+63.25$ ppm zu erkennen, welche zu Folgeprodukten einer möglichen Adolkondensation zugeordnet werden könnten (z.B. für Diacetonalkohol $\delta = +69.56$ ppm (CD_3Cl)).^[179]

Als einzige nicht metallhaltige Lewis-Säure wurde das auch als Hydridabstraktionsmittel bekannte $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (BCF) eingesetzt. Dabei wurde auf die Daten von Horn et al. zurückgegriffen.^[180] Bei der Umsetzung von einem Äquivalent **1** und einem Äquivalent $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Aceton wird ein Produktgemisch erhalten. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnten die Signale für das einseitig hydroborierte Produkt **5**

2.1 Hydroborierung

(-4.92 und +4.09 ppm) beobachtet werden, allerdings mit sehr geringer Intensität (und leicht verschoben). Als Hauptsignal wurde der Aceton-BCF-Komplex $[\text{Me}_2\text{CO}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ bei $\delta = -3.41$ ppm beobachtet (als Vergleichsexperiment wurde Aceton (Me_2CO) mit $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ umgesetzt und dieselbe chemische Verschiebung des $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signals erhalten). Allerdings konnte in der massenspektrometrischen Analytik (HR-ESI-positiv) ein Signal bei $m/z = 417.33164$ detektiert werden, welches dem zweifach hydroborierten Diboran **6** (berechnete exakte Masse für $[\mathbf{6}+\text{H}^+]$ beträgt 417.33151) zugeordnet wird. Die Verschiebung bei $\delta = -25$ ppm (geringe Intensität) kann dem hydrierten $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ zugeordnet werden. In der Literatur wurde bereits gezeigt das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ mit dem Diboran **1** zu dem Dikation $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ reagieren kann, welches bei dieser Reaktion als Nebenprodukt in geringen Mengen entsteht.^[167] Zu starke Lewis-Säuren wie AlCl_3 oder $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bilden einen zu starken Komplex mit Aceton, sodass keine oder nur wenige Hydroborierungsprodukte gebildet werden. Deshalb wurde anschließend LiCl als schwächere Lewis-Säure verwendet. Dabei wurde nach Abschluss der Reaktion ein Produktverhältnis von 65:35 (von **5** zu **6**) erhalten. Damit bildete sich etwas mehr zweifach hydroboriertes Diboran **6** als mit ZnMe_2 (85:15) aber weniger als mit ZnEt_2 (0:100). Allerdings entstehen für die Reaktion mit LiCl die Hydroborierungsprodukte **5** und **6** als Nebenprodukt. Als Hauptsignal wird ein nicht zuordnungsbares Singulett bei +1.65 ppm beobachtet. Es fanden hauptsächlich Nebenreaktionen statt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass für die Hydroborierung von Aceton mit dem Diboran **1** eine Lewis-Säure benötigt wird. Ohne diese findet keine Reaktion statt. Als Lewis-Säure kann zwar nicht nur ZnEt_2 eingesetzt werden, sondern auch ZnMe_2 , LiCl und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, welche allerdings viele unerwünschte Nebenprodukte bilden. Es wurde gezeigt, dass ZnEt_2 als beste Lewis-Säure geeignet ist um das zweiseitig hydroborierte Diboran $[\text{Me}_2\text{HCOB}(\text{hpp})\text{BOCHMe}_2]$ **6** zu erhalten.

2.1.3 Hydroborierung von weiteren Ketonen

Um die Anwendungsmöglichkeiten der Hydroborierung von carbonylhaltigen Molekülen mit dem Diboran **1** zu erweitern, wurden Hydroborierungsreaktionen an sterisch anspruchsvollen Ketonen wie Cyclohexanon und Benzophenon durchgeführt.

2.1.3.1 Hydroborierung von Cyclohexanon

Als Keton mit einem größeren sterischen Anspruch als Aceton eignet sich Cyclohexanon. Es ist ebenso wie Aceton bei Raumtemperatur flüssig und kann als

Ergebnisse und Diskussion

Lösungsmittel und Reaktant benutzt werden. Die Reaktion wurde analog zu der Hydroborierung des Acetons durchgeführt und das erhaltene farblose Pulver

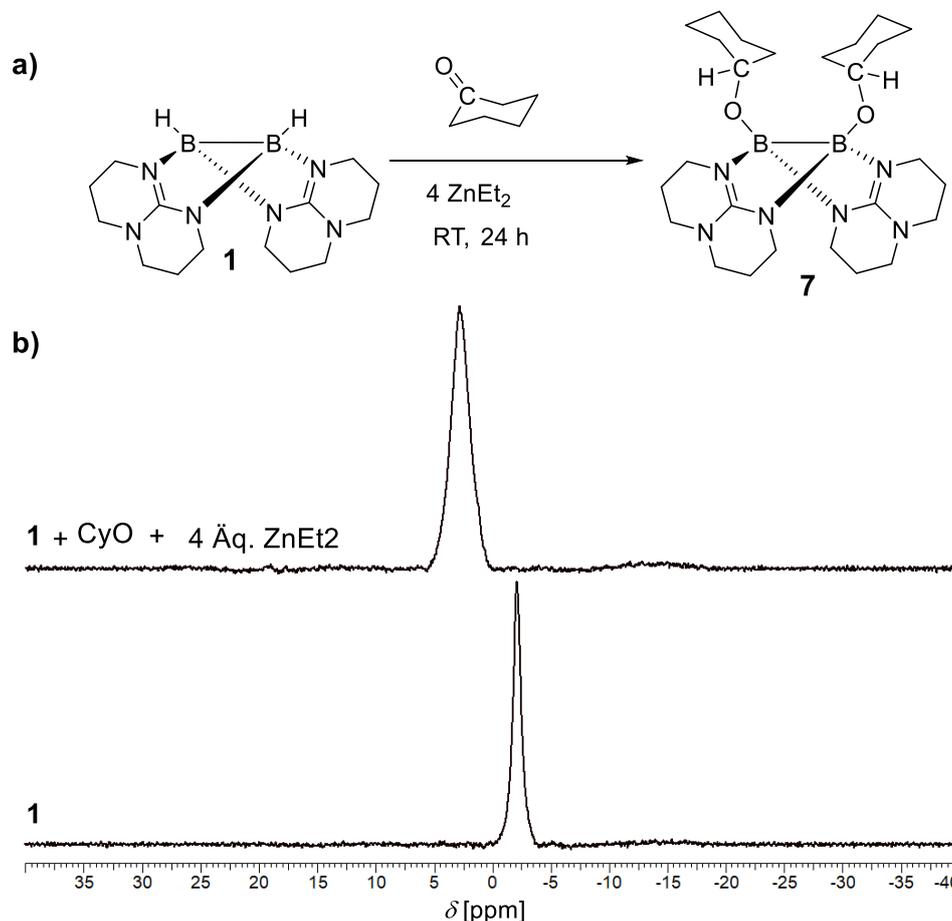


Abbildung 2-13: a) Schematische Darstellung der durchgeführten Hydroborierung. b) ¹¹B{¹H}-NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO) von **1** (unten) und **1** mit Cyclohexanon und ZnEt₂ (oben).

analysiert. Im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum wurde ein Signal bei $\delta = +2.68$ ppm beobachtet, welches dem erwarteten berechneten Wert für [(H)CyOB(hpp)BOCy(H)] **7** ($\delta = +2.08$ ppm BP86(def2-SV(P)) entspricht (Abbildung 2-13). Da ein Überschuss von ZnEt₂ eingesetzt wurde, wurde ausschließlich das zweiseitig hydroborierte Produkt erhalten. Eine erfolgreiche Hydroborierung unterstützt das IR-Spektrum (Toluol), da keine B–H-Schwingungen (im Bereich 1800 bis 2700 cm⁻¹) mehr beobachtet wurden.

In der massenspektrometrischen Untersuchung (HR-EI) wurde ein Signal bei $m/z = 494.37224$ [**7-2H**]⁺, 100%) detektiert, welches dem Produktsignal minus zwei Wasserstoffatomen entspricht. In diesem könnte eine C=C-Doppelbindung in der Cyclohexanylgruppe vorliegen. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum wurden drei Signale bei $\delta = +93.7$ (CH), $+72.2$ (CH) und $+69.2$ (C_q) ppm gemessen, die in dem typischen

2.1 Hydroborierung

Bereich von tertiären, sauerstoffgebunden Kohlenstoffatomen (R_2HCO) liegen (Abbildung 2-14). Die Zuordnung der tertiären (CH) oder quartären (C_q) Kohlenstoffatome erfolgte mithilfe des $135\text{-DEPT-}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums.

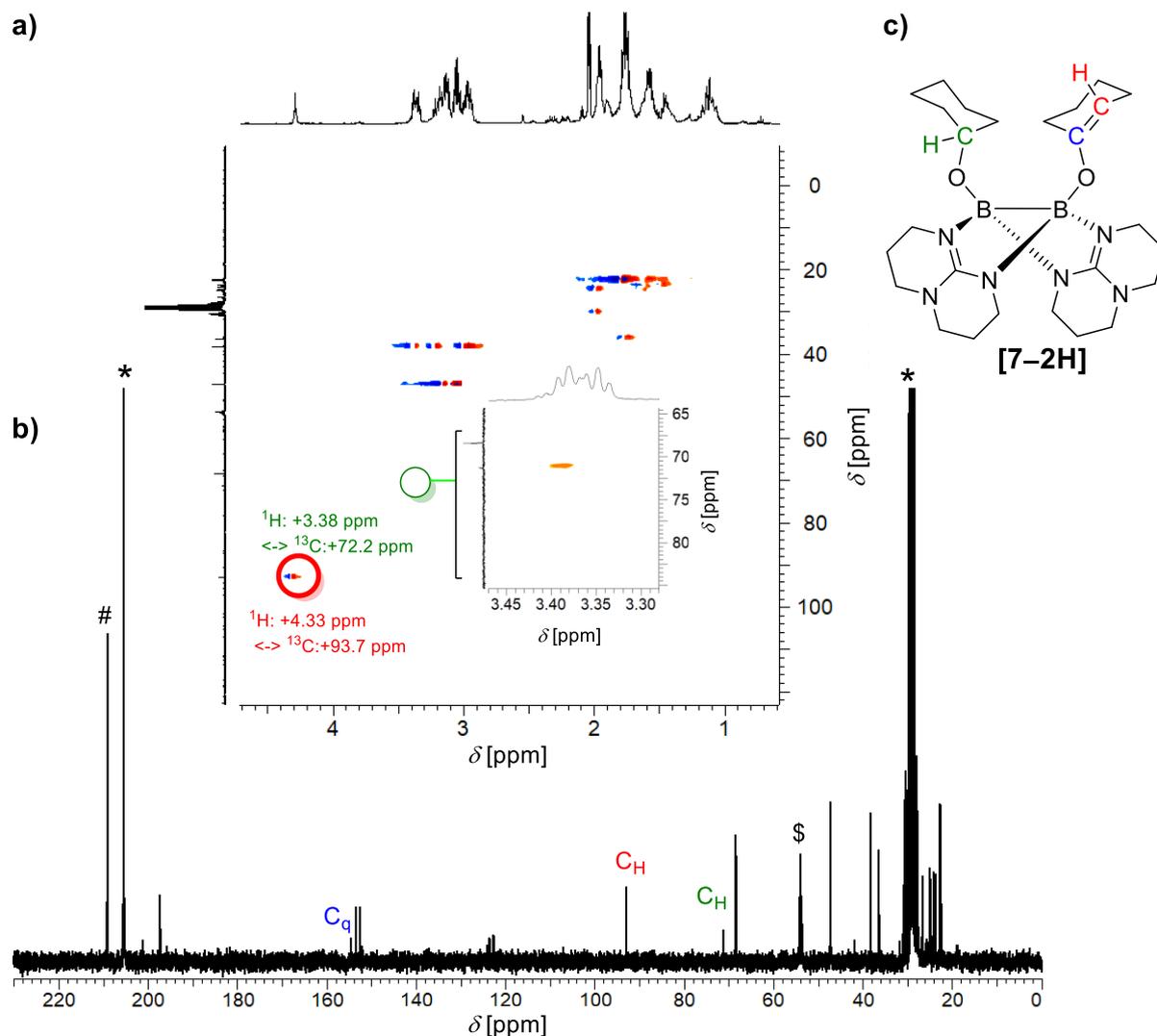
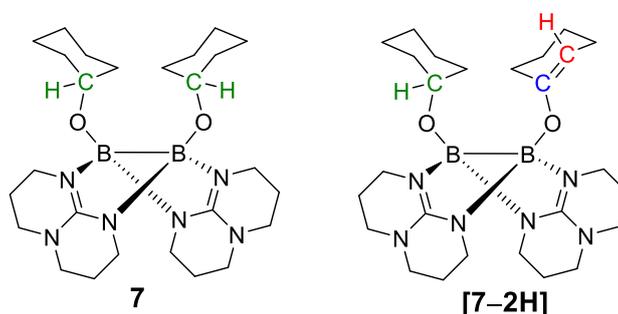


Abbildung 2-14: NMR-Spektren der Umsetzung von Cyclohexanon mit dem Diboran **1** und 4 Äq. ZnEt_2 : a) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HSQC-NMR-Spektrum ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, ^1H (400 MHz), ^{13}C (150 MHz)) b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 150 MHz), Zuordnung der Signale erfolgte durch HSQC, $135\text{-DEPT-}^{13}\text{C}$ -NMR und DFT Rechnungen. Legende: * = $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$; # = Cyclohexanon, \$ = DCM. c) Schematische Darstellung des deprotonierten Produktmoleküls.

Im $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ -HSQC-NMR wird eine Wechselwirkung der Kohlenstoffatome mit den Protonen bei $\delta = +93.7$ ppm (^{13}C -NMR) mit $\delta = +4.31$ ppm (^1H -NMR) t, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 3.14$ Hz) und $\delta = +72.2$ ppm (^{13}C -NMR) mit $\delta = +3.81$ ppm (^1H -NMR) m,) festgestellt, welche die Bildung neuer CHO-Gruppen zeigen (Abbildung 2-14a). In Tabelle 2-2 sind die experimentellen und berechneten (BP86/def2-SV(P)) NMR-Verschiebungen von **7** und [7-2H] gegenübergestellt. Dabei stimmt die berechnete Verschiebung ($\delta = +89.2$ ppm) für das olefingebundene Kohlenstoffatom in [7-2H]

Ergebnisse und Diskussion

sehr gut mit den experimentellen ($\delta = +93.7$ ppm) überein. Bei dem weiteren detektierten CHO Kohlenstoffatom (exp. $\delta = +72.2$ ppm) kann zwischen **7** (ber.: $\delta = +73.0$ ppm) und [**7-2H**] (ber.: $\delta = +71.8$ ppm) nicht unterschieden werden. Auch gibt weitere Analytik (^1H - und ^{11}B -NMR, IR (Toluol)) wenig Aufschlüsse da beide Moleküle sich sowohl geometrisch als auch elektronisch ähneln. Die beiden erhaltenen CHO-Gruppen zeigen jeweils im 2D- ^1H -COSY-NMR-Spektrum eine Wechselwirkung mit benachbarten CH_2 -Wasserstoffatomen des Cyclohexan Grundgerüsts ($\delta = +4.31$ mit $+1.97$ und $+3.38$ mit $+1.07$ ppm). Daraus resultiert eine erfolgreiche Reduktion des Ketons zu einem Alkohol.



	exp. ((CD_3) $_2\text{CO}$) [ppm]	ber. (BP86/def2-SV(P)) [ppm]	ber. (BP86/def2-SV(P)) [ppm]
^{13}C -NMR C_{HO}	+72.2	+73.0	+71.8
$\text{H}=\text{C}$	+93.7	-	+89.2
$\text{O}=\text{C}$	+155.4	-	+145.0
^1H -NMR H_{CO}	+3.38	+3.60	+3.85
$\text{H}=\text{C}$	+4.31	-	+3.81
^{11}B -NMR B_{OCH}	+2.87	+2.08	+1.92
$\text{B}_{\text{OC}=\text{C}}$		-	+1.04
HR-EI m/z (pos)	494.37224	$\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_2$ 496.38684	$\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_2$ 494.37064

Tabelle 2-2 Die experimentellen NMR-Daten der beiden vermuteten möglichen Produktmoleküle werden mit DFT-Rechnungen (BP86/def2-SV(P)) verglichen.

Das Cyclohexanon besitzt ein protisches alpha Kohlenstoffatom welches deprotoniert werden kann. Die erhaltenen analytischen Daten deuten auf eine einseitige Deprotonierung des Produktmoleküls zu [**7-2H**] hin.

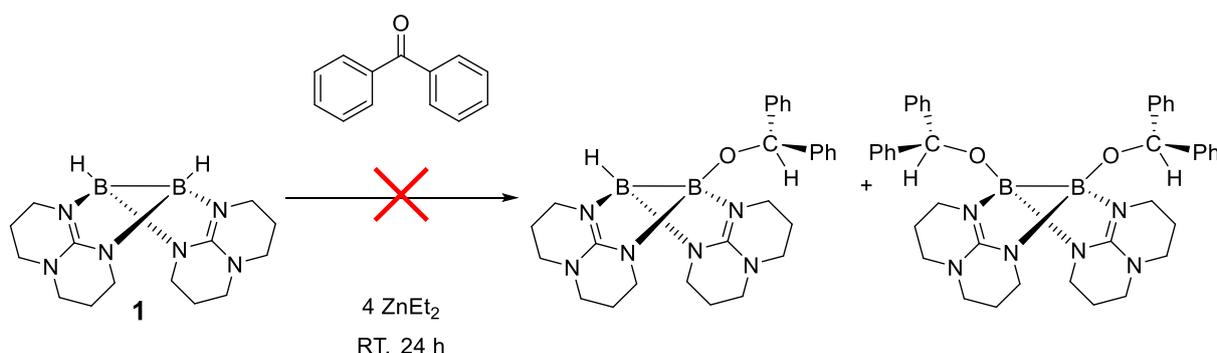
2.1 Hydroborierung

Zusammenfassend konnte eine doppelte Hydroborierung mit Cyclohexanon an dem Diboran **1** erreicht werden, was die Anwendungsmöglichkeit der Hydroborierung mit **1** auf weitere Ketone erweitert.

2.1.3.2 Hydroborierung von Benzophenon

Ein sterisch noch anspruchsvolleres Keton als Cyclohexanon ist Benzophenon. Benzophenon besitzt zwei planare Phenyl-Gruppen, wodurch der sterische Faktor erhöht wird. Das Diboran **1** wurde zusammen mit 50 Äquivalenten Benzophenon in Toluol gelöst und dazu vier Äquivalente einer 1 M ZnEt₂-Toluol-Lösung hinzugegeben und nach 15 Stunden Reaktionszeit das farblose erhaltene Pulver NMR-spektroskopisch untersucht. Im ¹¹B{¹H}-NMR wurde zu 95% das Eduktsignal bei $\delta = -1.34$ ppm (Toluol) beobachtet und ein neues Signal bei $\delta = -5.04$ ppm (schwacher Intensität). Dabei kann es sich um das einfach hydroborierte Diboran [HB(hpp)₂BOCHPh₂] handeln, allerdings fehlt das für die einseitig hydroborierten Diborane bekannte zweite Signal für das B_O-Atom bei ca. $\delta = +6$ ppm. Somit kann von keiner erfolgreichen Reaktion ausgegangen werden.

Es wurde gezeigt, dass Hydroborierungen von Ketonen nicht ausschließlich für Aceton geeignet sind, sondern auch für weitere Ketone wie z. B. Cyclohexanon. Für sterisch anspruchsvolle Ketone wie Benzophenon hingegen wurde keine Reaktion beobachtet.



Schema 2-8: Schematische Darstellung des durchgeführten Hydroborierungsversuch an Benzophenon. Es wurde keine Reaktion zu den erwarteten Hydroborierungsprodukten beobachtet.

2.1.4 Kinetik, Nukleophilie und mechanistische Studien

In diesen Abschnitt werden die Reaktionspfade der Hydroborierung von **1** mit CO₂ und Aceton theoretisch und empirisch untersucht. Dazu wurden zunächst die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hydroborierung von CO₂ bestimmt, um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt herauszufiltern. Des Weiteren wird der

Einfluss eines zugesetzten Nucleophils wie PCy₃ im Hinblick auf die Kinetik überprüft. Anschließend wird auf die verschiedene Stärke der Nucleophilie der erhaltenen Diboran-Verbindungen eingegangen und deren Einfluss auf die Hydroborierungsreaktionen untersucht. Um die Wechselwirkung des Additivs ZnEt₂ mit **1** oder Aceton zu verstehen, wurden NMR und IR-Spektrometrische Messungen *in situ* durchgeführt.

2.1.4.1 Kinetik und Mechanistische Studien für die Hydroborierung von CO₂

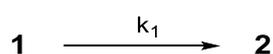
Um den Mechanismus der Hydroborierung von **1** mit CO₂ zu **2** und **4** zu untersuchen, wurden zeitabhängige kinetische Experimente durchgeführt. Dazu wurde zunächst die Reaktion in Dichlormethan, dann mit Zugabe einer Lewis-Base (PCy₃) und zuletzt in Acetonitril durchgeführt.

Im Allgemeinen wurde in einem NMR-Rohr ein Äquivalent **1** vorgelegt, jeweils eine Lösung mit der Anfangskonzentration von $c_0 = 0.014$ M hergestellt und eine CO₂ Atomsphäre (1 atm) geschaffen. Bei der Untersuchung mit PCy₃ wurde ein Äquivalent zugegeben. ¹H-NMR-Spektren wurden jede Stunde aufgenommen. Als Referenz wurde das Integral des Multipletts bei der chemischen Verschiebung von $\delta = +3.16$ ppm auf 16 festgelegt. Es wurden die Integrale der Signale für **1** bei $\delta = +2.17$ ppm (s, 2H, H_B), für **2** bei $\delta = +2.27$ (s, 1H, H_B) und $+8.43$ ppm (s, 1H, H_{CO₂}) und für **4** bei $\delta = +8.20$ ppm (s, 2H, H_{CO₂}) aufgenommen, tabelliert und graphisch dargestellt.

Für die einseitige Hydroborierungsreaktion (von **1** zu **2**) wird folgende Vereinfachung angenommen: In Dichlormethan wird ausschließlich **2** aus den Edukten **1** und CO₂ direkt gebildet, ohne Zwischenprodukte und Nebenprodukte (die geringe Bildung von **3** (5%) wird vernachlässigt). Formal gilt folgendes Reaktionsschema mit der Geschwindigkeitskonstante k_1' .



Aufgrund des hohen Überschusses an CO₂ kann die Konzentration von CO₂ als konstant während der gesamten Reaktion angesehen werden. Dies beruht auf dem Konzept von Ostwalds Isolationsmethode.^[181-183] Dabei wird eine Reaktion pseudo-1. Ordnung angenommen.



2.1 Hydroborierung

Das Geschwindigkeitsgesetz setzt sich für diese Reaktion wie folgt zusammen:

$$[I] \quad v = \frac{d[1]}{dt} = -k_1 \cdot [1] \quad \text{und} \quad v = \frac{d[2]}{dt} = +k_1 \cdot [1]$$

Mit der Anfangskonzentration von $1 = C_0$ bei $t = 0$, erhält man:

$$[II] \quad [1] = C_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad \text{und} \quad [2] = -C_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + C_0$$

Aus diesen beiden Gleichungen wurden die Graphen „Umsatz vs. Zeit“ anhand der gemessenen Daten erstellt.

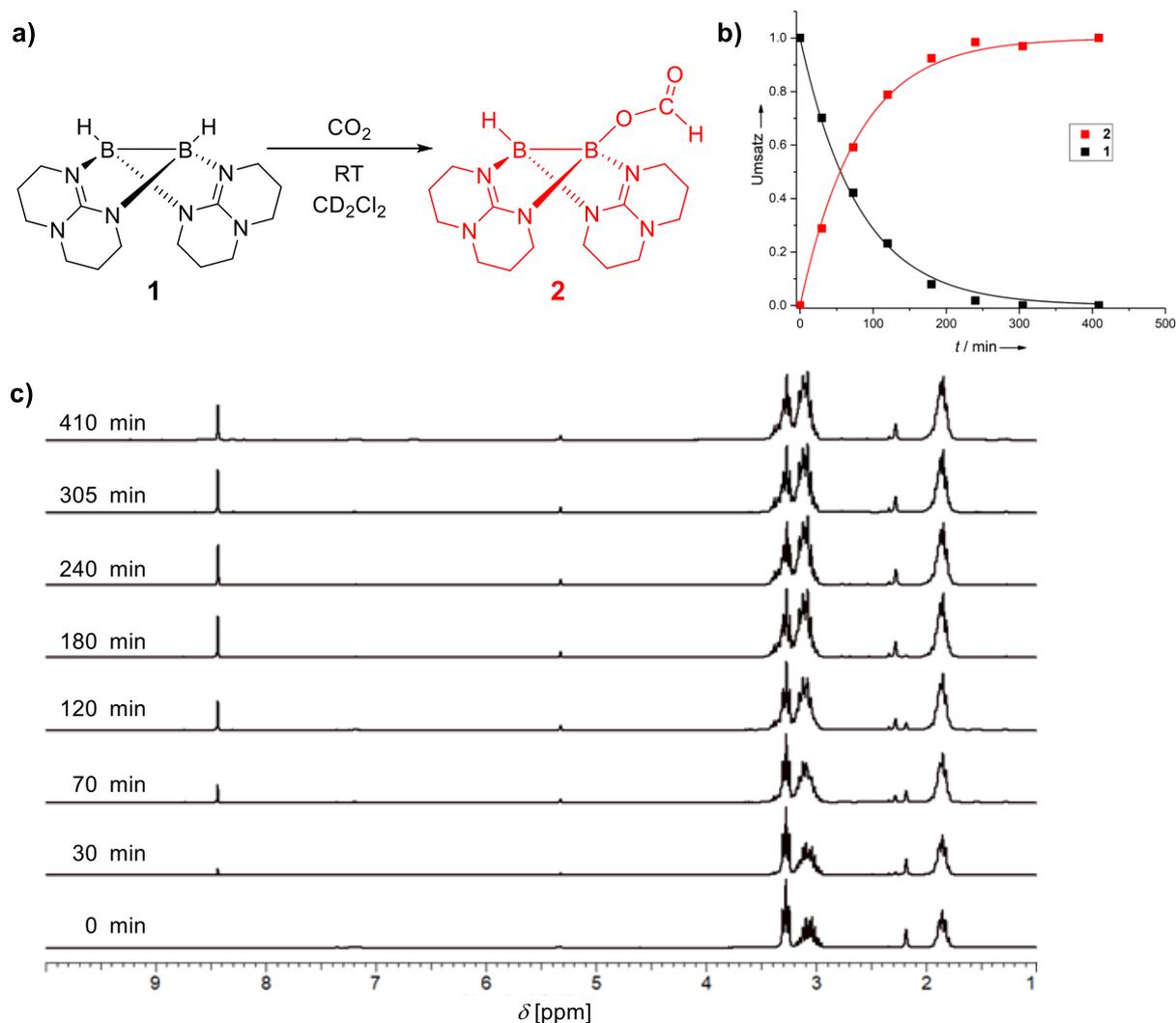


Abbildung 2-15: a) Reaktionsschema der durchgeführten Reaktion von **1** mit CO_2 in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur. b) „Umsatz vs. Zeit“ Diagramm. c) $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR-Spektren (200 MHz, CD_2Cl_2) zu verschiedenen Zeitpunkten.

In Abbildung 2-15 sind zeitabhängige $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren dieser Reaktion abgebildet. Dabei ist deutlich ein Zuwachs der Signale bei $\delta = +8.43$ und $+2.27$ ppm

Ergebnisse und Diskussion

unter gleichzeitige Abnahme des Signals von $\delta = +2.17$ ppm zu erkennen. Durch Anwendung der Gleichung II auf die gemessenen Daten wurde die Graphen in Abbildung 2-15b erstellt, woraus aus der Steigung die Geschwindigkeitskonstante von $k_1 = 0.012 \text{ min}^{-1}$ ermittelt werden konnte. Nach 180 Minuten wurde das Edukt vollständig umgesetzt. Die Produktkonzentration änderte sich nicht mehr.

In der Literatur konnten Hydroborierungsversuche an CO_2 mit elektrophilen Boranen erst durch Zugabe von Lewis-Basen durchgeführt und je nach geeigneter Lewis-Base auch beschleunigt werden, wie die Gruppe um Stephan *et al.* zeigten (siehe Schema 1-13, Seite 20).^[113] Analog wurde versucht die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroborierungsreaktion des hier verwendeten Diborans **1** mit Phosphinen zu beeinflussen.

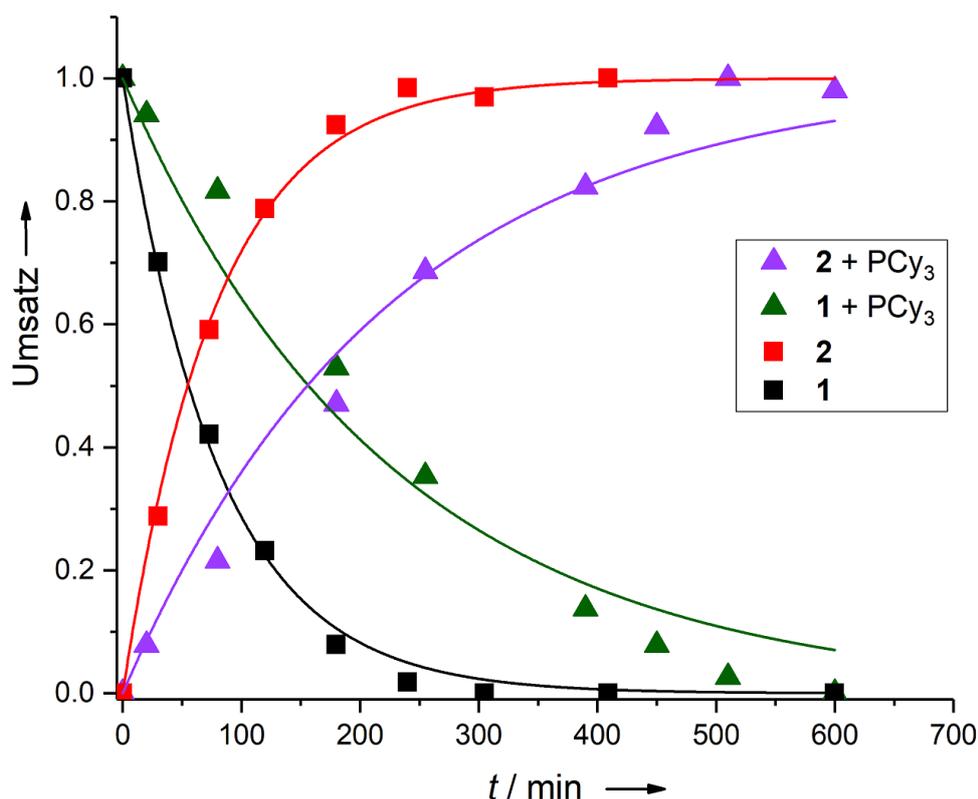


Abbildung 2-16: Veränderung der Konzentration des Eduktes $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$ **1** in CD_2Cl_2 und der Bildung des Produktes $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]$ **2** mit CO_2 ohne (Rechtecke) und in Anwesenheit von einem Äquivalent PCy_3 (Dreiecke).

In Abbildung 2-16 ist eine langsamere Bildung des Hydroborierungsproduktes **2** in Anwesenheit von PCy_3 erkennbar. Aus der Steigung der erstellten Graphen durch Anwendung von Gleichung II werden folgende Werte entnommen:

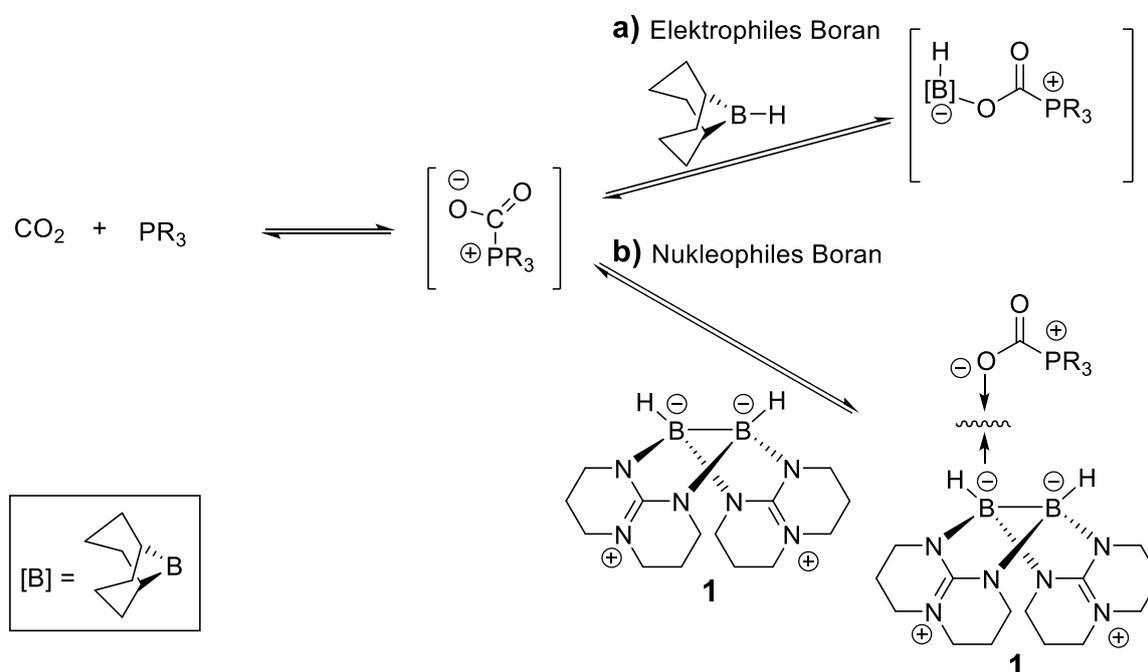
2.1 Hydroborierung

Ohne PCy₃: $k_1 = 0.012 \text{ min}^{-1}$

Mit PCy₃: $k_1 = 0.0044 \text{ min}^{-1}$

Die Bildungsgeschwindigkeit von **2** ist in Anwesenheit von PCy₃ um den Faktor ein Drittel kleiner. Daraus resultiert eine Verlangsamung der Hydroborierung von CO₂ mit nukleophilen Diboranen durch Lewis-Basen wie Phosphine. Dies ist umso erstaunlicher, da, wie bereits erwähnt, Phosphine die Hydroborierungen von CO₂ mit elektrophilen Boranen beschleunigen.^[113] Denn bei dieser Reaktion greift das Phosphin zunächst am Kohlenstoffatom des CO₂ nukleophil an, womit die Elektronendichte am Sauerstoff erhöht wird. Dies hat eine Steigerung der Nucleophilie in CO₂ zu Folge, wodurch elektrophile Substanzen, z. Bsp. elektrophile Borane oder Silyle mit CO₂ reagieren können (Schema 2-9a).^[104, 184]

Wird dieses Konzept auf nukleophile Borane übertragen, sollte ein gegenläufiger Effekt eintreten. Durch die erhöhte Nucleophilie von CO₂ stoßen sich das nukleophile Diboran **1** und das CO₂ ab, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt wird (Schema 2-9b).

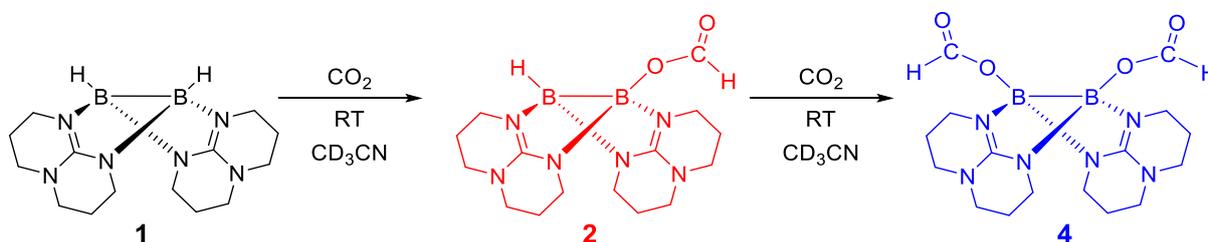


Schema 2-9: Postulierte Wechselwirkungen der Reaktion von Phosphinen mit CO₂ mit **a)** einem elektrophilen Boran und **b)** mit einem nukleophilen Boran. Das Diboran **1** wird in einer mesomeren Grenzstruktur dargestellt, um die Ladungsverteilung hervorzuheben.

Ergebnisse und Diskussion

Wie bereits erwähnt greifen nukleophile Reagenzien das Kohlenstoffatom in CO₂ an. Ein analoger Reaktionsschritt kann für das nukleophile Diboran **1** in Anwesenheit von CO₂ angenommen werden. Dabei greift das nukleophile Boratom am elektronenarmen Kohlenstoffatom von CO₂ an. Aus der dadurch erhöhten Elektronendichte des Sauerstoffatoms in CO₂ kann sich in Folgeschritten die B–O-Bindung unter gleichzeitiger Hydridübertragung auf das CO₂ bilden. Durch Zugabe von PCy₃ nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit (von **1** zu **2**) ab. Da das Phosphin an das Kohlenstoffatom bindet, und somit diese elektrophile Stelle für das Diboran **1** blockiert, lässt sich daraus schließen, dass der nukleophile Angriff ausgehend von der elektronenreichen B–B-Bindung (in **1**) auf das Kohlenstoffatom (in CO₂) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Hydroborierung ist.

In Anwesenheit eines Donormoleküls (PCy₃) wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroborierung von CO₂ mit **1** verlangsamt, wodurch bei Zugabe eines donorfähigen Lösungsmittels die Reaktionsgeschwindigkeit ebenso abnehmen müsste. Dies ist allerdings nicht der Fall, da in dem koordinierenden Lösungsmittel Acetonitril die Hydroborierung nicht nur stattfindet, sondern um ein Vielfaches schneller abläuft.



Schema 2-10: Schematische Darstellung der Hydroborierungsprodukte von CO₂ mit [HB(hpp)]₂ **1** in Acetonitril bei Raumtemperatur. Die Farben der Moleküle werden in den folgenden Graphen zur besseren Übersicht beibehalten.

In Acetonitril gilt folgende Reaktionsgleichung:



Dadurch kann das Geschwindigkeitsgesetz wie folgt aufgestellt werden:

$$\text{[III]} \quad \frac{d[\mathbf{1}]}{dt} = -k_1 \cdot [\mathbf{1}] \quad \text{und} \quad \frac{d[\mathbf{2}]}{dt} = +k_1 \cdot [\mathbf{1}] - k_2 \cdot [\mathbf{2}] \quad \text{und} \quad \frac{d[\mathbf{4}]}{dt} = +k_2 \cdot [\mathbf{2}]$$

Für das Ausgangssubstrat wird eine Anfangskonzentration von [1] = C₀ bei t = 0 angenommen, wodurch folgende zeitabhängige Konzentrationen für die Verbindungen [HB(hpp)]₂ **1**, [HB(hpp)₂BO₂CH] **2** und [HCO₂B(hpp)₂BO₂CH] **4** gelten:

2.1 Hydroborierung

$$[\text{IV}] \quad [1] = C_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$$

$$[\text{V}] \quad [2] = C_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot [\exp(-k_2 \cdot t) - \exp(-k_1 \cdot t)]$$

$$[\text{VI}] \quad [4] = C_0 \cdot \left[1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \exp(-k_2 \cdot t) - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \right]$$

Des Weiteren wird folgende Bedingung angenommen und dementsprechend die Konzentrationen berechnet.

$$C_0 = [1] + [2] + [4]$$

Mit diesen Bedingungen können die „Umsatz vs. Zeit“ Graphen angepasst werden, um aus der Steigung die beiden Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 zu bestimmen.

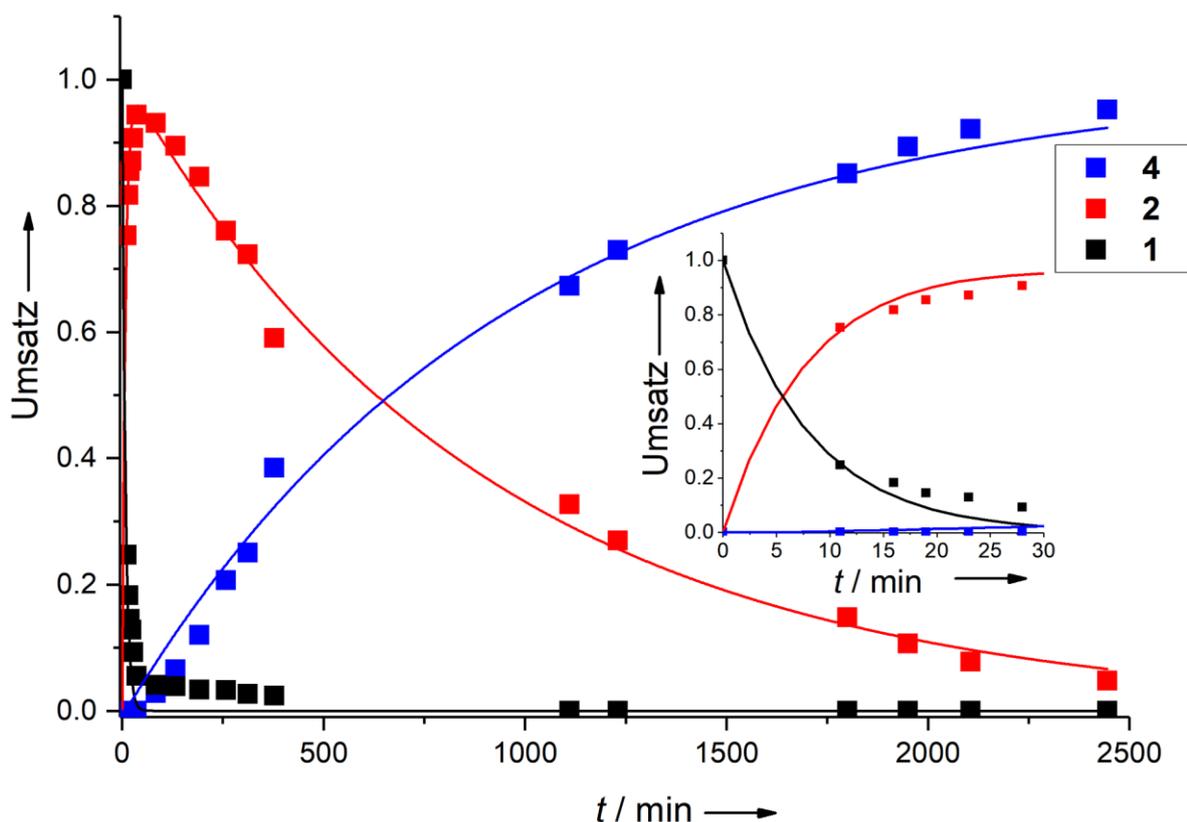


Abbildung 2-17: „Umsatz vs Zeit“ Diagramm der Umsetzung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ 1 mit CO_2 in CD_3CN . Kompletter Reaktionsverlauf und die ersten 30 Minuten (kleiner Graph).

Die kinetischen Messungen der Hydroborierung in Acetonitril wurden analog zur Hydroborierung in Dichlormethan durchgeführt. In Abbildung 2-17 ist die Änderung der Konzentration gegen die Zeit aufgetragen. Daraus lässt sich mithilfe der Gleichungen [IV]-[VI] die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 ermitteln. Diese betragen wie folgt:

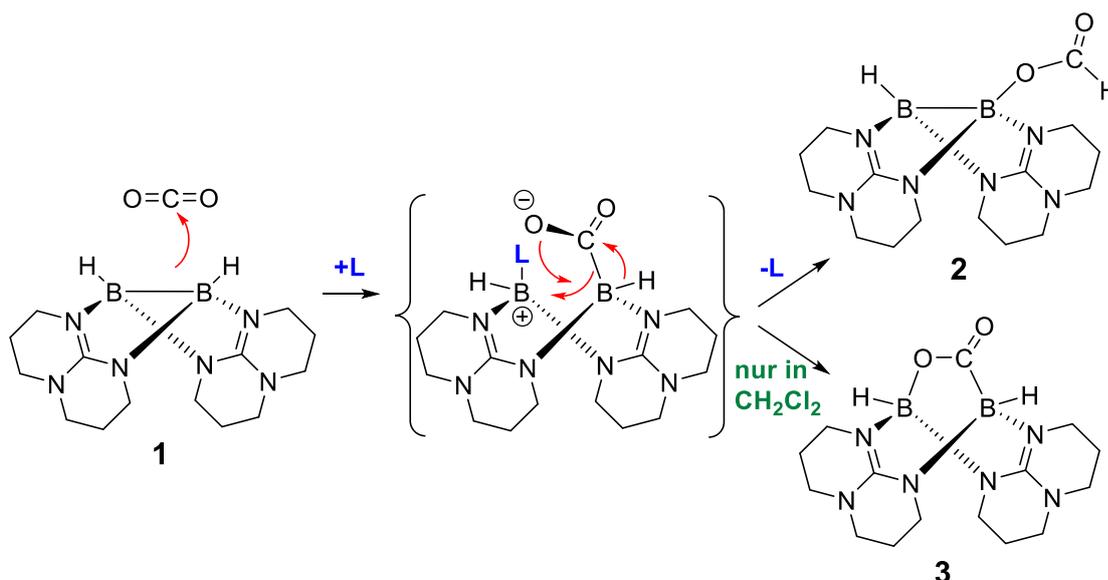
Ergebnisse und Diskussion

$$k_1 = 0.126 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0.0011 \text{ min}^{-1}$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_1 beschreibt die Bildung des einseitigen Hydroborierungsproduktes **2**, k_2 die Bildung von **4**. Dabei wird eine ca. 100-fach schnellere Hydroborierung vom Diboran **1** ausgehend, als von **2** ausgehend, festgestellt. Ein möglicher Grund könnte die niedrigere Nukleophilie des einseitigen Hydroborierungsproduktes **2** im Vergleich zu **1** sein welche im anschließenden Kapitel diskutiert wird.

Für die Hydroborierung in Acetonitril ($k_1 = 0.126 \text{ min}^{-1}$) wird eine zehnfach schnellere Reaktionsbildung festgestellt als die Hydroborierung in Dichlormethan ($k_1 = 0.012 \text{ min}^{-1}$). Ein möglicher Grund kann die höhere Löslichkeit von CO_2 in Acetonitril im Gegensatz zu Dichlormethan sein.^[178] Des Weiteren lässt sich aus der höheren Geschwindigkeitskonstante ein direkter Einfluss des Acetonitrils auf den Reaktionsmechanismus vermuten. Dabei stabilisiert das Acetonitril einen Übergangszustand, wodurch die Produktbildung beschleunigt wird. Interessanterweise lässt sich das Diborierungsprodukt $[\text{HB}(\text{O}_2\text{C})(\text{hpp})_2\text{BH}]$ **3** in Acetonitril nicht beobachten. Ein möglicher postulierter Reaktionsweg ist in Schema 2-11 abgebildet. Dabei greift zunächst die elektronenreiche B—B-Bindung am



Schema 2-11: Postulierter Reaktionsweg für die Reaktion von **1** mit CO_2 zu den Produkten **2** und **3**. In Anwesenheit eines koordinierenden Lösungsmittel L (Acetonitril) wird die Bildung von **3** unterdrückt und nur das Hydroborierungsprodukt **2** erhalten. In Dichlormethan wird ein Verhältnis von 95 % (von **2**) zu 5 % (von **3**) erhalten.

2.1 Hydroborierung

elektronenarmen Kohlenstoffatom (C_o) von CO₂ an, wodurch ein Zwitterion im Übergangszustand entsteht. In Anwesenheit eines schwach- bis nichtkoordinierenden Lösungsmittels (wie Dichlormethan), wird im Übergangszustand das positiv geladene Boratom nicht blockiert. Dadurch kann der negativ geladene Sauerstoff nukleophil am Boratom angreifen und somit das Diborierungsprodukt **3** gebildet werden.

Allerdings ist in Anwesenheit von einem koordinierenden Lösungsmittel wie Acetonitril das positiv geladene Boratom elektronisch und sterisch „abgesättigt“, wodurch der Übergangszustand stabilisiert wird und somit langlebiger ist. Dadurch kann das Hydrid (H_B) intermolekular schneller übertragen werden. Aus diesen Gründen findet die Hydroborierung von **1** mit CO₂ in Acetonitril zehnmal schneller als in dem nicht koordinierenden Lösungsmittel Dichlormethan statt.

Dieser postulierte Mechanismus liegt zunächst im Widerspruch zur langsameren Hydroborierung in Anwesenheit eines Phosphins, da das Phosphin theoretisch auch den Übergangszustand stabilisieren könnte und somit die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen müsste. Diesem Reaktionsweg steht allerdings die in Schema 2-9 gezeigte Koordination des Phosphins mit CO₂ gegenüber. Diese Konkurrenzreaktion überwiegt den in Schema 2-11 postulierten Mechanismus und erklärt somit die Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit in Anwesenheit eines Phosphins in Dichlormethan. Wird die Hydroborierung von **1** mit CO₂ in Acetonitril mit PCy₃ durchgeführt, zeigten kinetische Experimente keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies ist nicht verwunderlich, da Acetonitril in großen Überschuss vorhanden ist und der Einfluss von Acetonitril somit den von PCy₃ bei weitem überwiegt.

2.1.4.2 Nukleophilie von [HB(hpp)₂BO₂CH] **2**

Da als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der nukleophile Angriff der B–B-Bindung an das C_o-Kohlenstoffatom bestimmt wurde, lässt dies Rückschlüsse auf die Nukleophilie der Diborane zu. So wurde eine um ca. 100-fach höhere

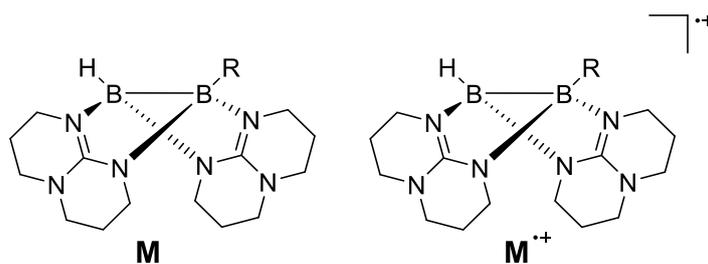


Abbildung 2-18: Moleküle auf denen die Fukui-Minus-Funktionen angewendet wurden. R = H, O₂CH

Ergebnisse und Diskussion

Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroborierung von CO₂ ausgehend von **1** Im Vergleich zu **2** empirisch festgestellt, was eine niedrigere Nukleophilie von **2** im Vergleich zu **1** bedeuten würde. Um diese These zu überprüfen, wurde die Nukleophilie von **1** und **2** durch theoretische Studien untersucht.

In den letzten Jahrzehnten wurde eine Reihe von Nukleophilie-Skalen eingeführt.^[185] Dabei wurden verschiedene Parameter verwendet, um die Nukleophilie einer Verbindungsfamilie einzuordnen.^[186-187] Zu den häufig verwendeten Parametern gehören Protonenaffinität, Ionisierungsenergien und HOMO-Energien. Durch die Fukui-Reaktivitätstheorie wird ein neuer Parameter eingeführt, der als Fukui-Minus-Funktion bezeichnet wird. In dieser Funktion werden die Differenzen in den Ladungsdichten ^[188-190] und den Mulliken-Ladungen^[191-192] zwischen dem neutralen Molekül (M) und dem Mono-Kation (M⁺) derselben Struktur bestimmt. Die Fukui-Minus-Funktion für die Mulliken-Ladung der hier verwendeten Diborane wird wie folgt berechnet:

$$f^{\ominus}[(\Delta B_1 + \Delta B_2), q] = q_{B_1+B_2}(M) - q_{B_1+B_2}(M^+),$$

wobei $q_{B_1+B_2}(M)$ die Summe der Mulliken Ladung von beiden Boratomen des neutralen Diborans und $q_{B_1+B_2}(M^+)$ für das radikale kationische Diboran steht (Darstellung siehe Abbildung 2-18). Für die Fukui-Minus-Funktion für die Ladungsdichte ρ der hier verwendeten Diborane gilt:

$$f^{\ominus}[(B-B), \rho] = \rho_{B-B}(M) - \rho_{B-B}(M^+),$$

wobei $\rho_{B-B}(M)$ die Ladungsdichte der B—B-Bindungslänge für das neutrale Diboran **1** und $\rho_{B-B}(M^+)$ für das radikale kationische Diboran darstellt. Des Weiteren kann die Elektronendichtefunktion zusätzlich als Fukui-Dual-Deskriptor für Nukleo- und Elektrophilie dargestellt werden. Streng genommen ist der duale Fukui-Deskriptor die zweite Ableitung der Elektronendichte in Bezug auf die Anzahl der Elektronen. In Anbetracht der „eingefrorenen Kern-Näherung“ („frozen-core-approximation“; die Ein-Elektron Zustände des Kernanteils sind konstant) kann man den Fukui-Deskriptor jedoch als Differenz der Elektronendichte in HOMO und LUMO betrachten. Um die Nukleophilie von Diboranen zu vergleichen, wurde kürzlich eine neue Formel von Horn et al.^[170] eingeführt, welche die Protonenaffinität (PA), Ionisierungsenergie (I) und HOMO-Energie (E_{HOMO}) in einer Gleichung kombiniert:

2.1 Hydroborierung

$$N_{abs} = PA \cdot \frac{1}{I_1} \cdot \frac{1}{E_{HOMO}}$$

Die so definierte absolute Nucleophilie (N_{abs}), ist ein guter Parameter, um die Nucleophilie von Diboranen zu vergleichen. Dennoch kann N_{abs} keine Vorhersage der nucleophilen Reaktivität an spezifischen Stellen (z. B. der B–B-Bindung) treffen. Daher wird die lokale Nucleophilie N_{loc} als neuer Parameter eingeführt, der die Fukui-Funktionen mit der Elektronendichte und Mulliken-Ladung der B–B-Bindung kombiniert.

$$N_{loc} = f^-[(B - B), \rho] \cdot f^-[(\Delta B_1 + \Delta B_2), q]$$

Um die Nucleophilie der B–B-Bindung von verschiedenen Molekülen vergleichen zu können, werden die absolute Nucleophilie N_{abs} und die lokale Nucleophilie N_{loc}

Tabelle 2-3: Vergleich verschiedener Parameter (DFT-Rechnung auf B3LYP/def2-TZVP Niveau) und Nucleophilie der beiden Verbindungen 1 und 2. PA = Protonenaffinität, E_{HOMO} = HOMO Energie, I_1 = Erste Ionisationsenergie, N_{abs} = absolute Nucleophilie, N_{lok} = lokale Nucleophilie der B–B-Bindung, $N_{abs(B-B)}$ = absolute Nucleophilie, der B–B-Bindung. Ein höherer N-Wert bedeutet eine höhere Nucleophilie.

	1	2
PA [kJ mol⁻¹]	1144	1087
E_{HOMO} [eV]	-4.757	-5.308
I_1 [kJ mol⁻¹]	517	560
$f^-[(B-B), \rho]$ [$10^{-1} e A^{-3}$]	0.429	0.365
$f^-[(\Delta B_1 + \Delta B_2), q]$ [$10^{-1} e$]	-0.552	-0.479
N_{abs}	0.465	0.365
N_{lok}	0.235	0.175
$N_{abs(B-B)}$	0.109	0.063

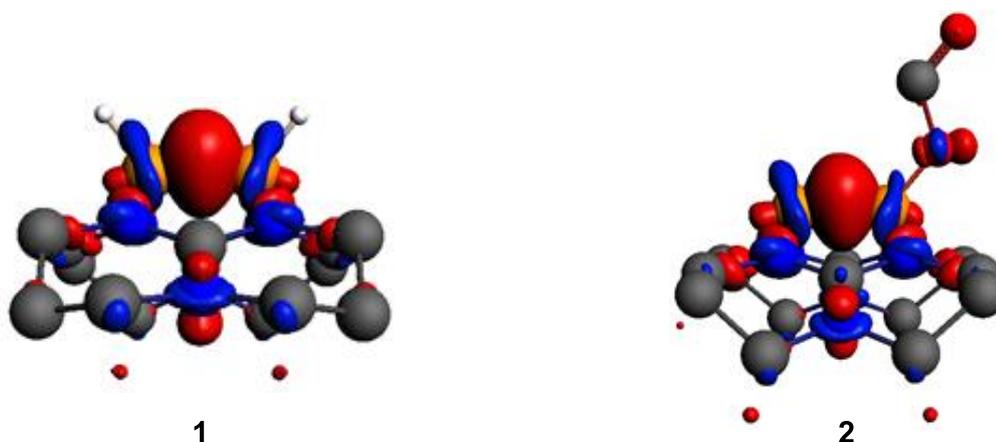
kombiniert. Aus dem Produkt beider Nucleophilie Skalen ergibt sich somit die absolute Nucleophilie der B–B-Bindung.

$$N_{abs(B-B)} = N_{abs} \cdot N_{loc}$$

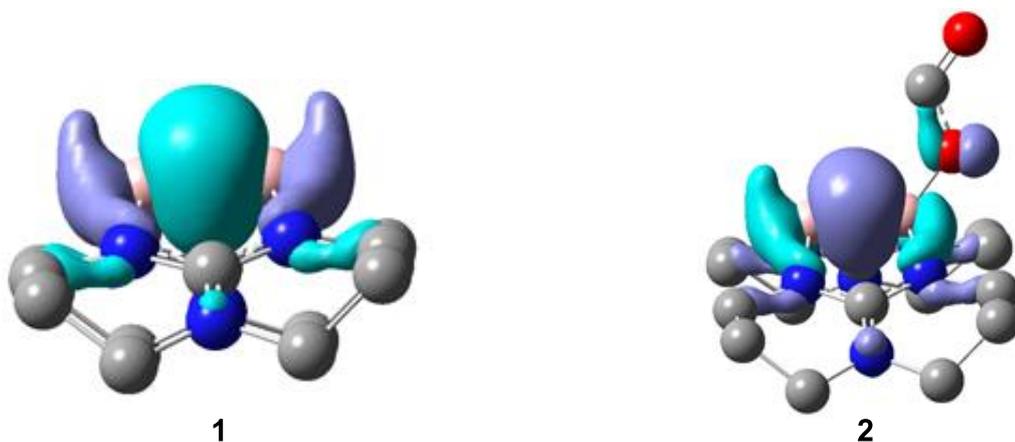
Ergebnisse und Diskussion

Diese Nukleophilie Skala gilt ausschließlich für elektronenreiche Diborane, wobei die B–B-Bindung das HOMO stellt. Ist dies nicht der Fall, z. B. durch Substitution einer stark nukleophilen Gruppe, stößt diese Formel an ihre Grenzen. Um die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Diborane $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ **1** und $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]$ **2** besser verstehen zu können, wurden die Nukleophilien beider Molekülen unter Verwendung verschiedener Parameter verglichen. Diese beruhen alle auf DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP, Tabelle 2-3). Alle verschiedenen Nukleophilie-Parameter von **1** sind jeweils höher als von **2**, was eine höhere Nukleophilie für **1** im Vergleich zu **2** bedeutet. Dies könnte ein möglicher Grund für die viel höhere

a)



b)



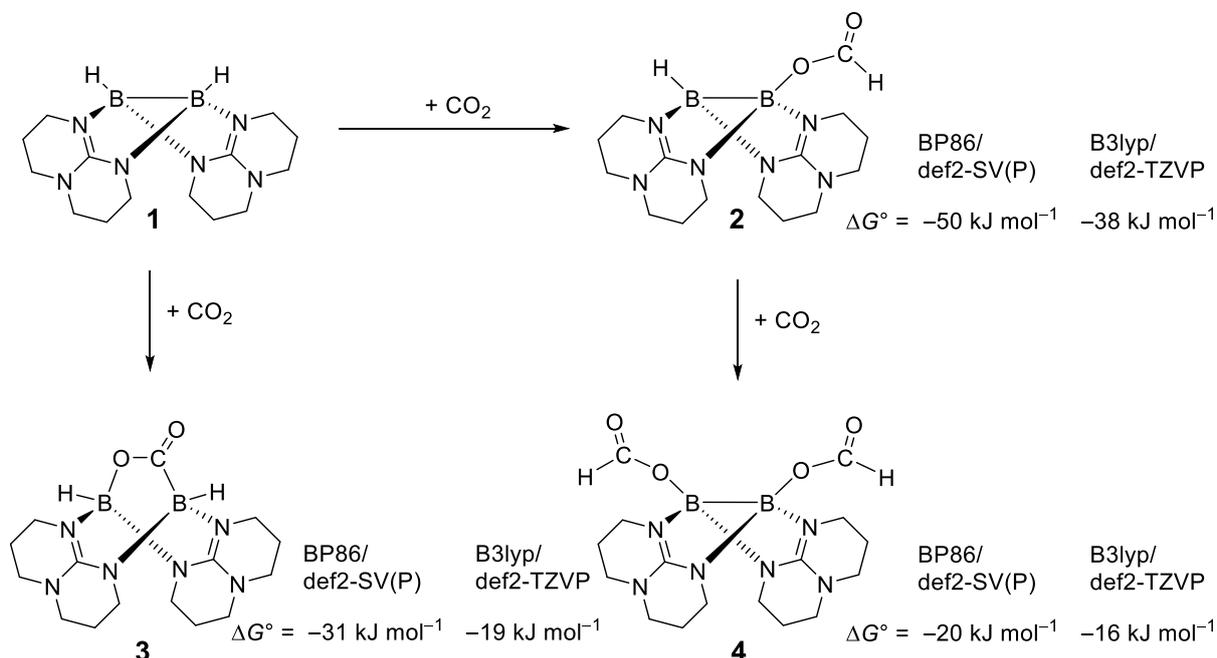
*Abbildung 2-19: a) Visualisierung der Fukui-Dual-Descriptor-Funktion für **1** (links) und **2** (rechts). Nukleophile Bereiche sind rot, elektrophile Bereiche blau dargestellt. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome werden weggelassen. b) Visualisierung der Isoflächen der Elektronendichte für das HOMO von **1** (links) und **2** (rechts). Die Darstellungen zeigen, dass für beide Moleküle die B–B-Bindung die am stärksten nukleophile Stelle ist.*

Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von CO_2 mit **1** im Vergleich zu **2** ($k_1 \approx 100 \cdot k_2$ in Acetonitril) sein. Die Erkenntnis der höheren Nukleophilie von **1** ist ein weiteres Indiz für den aktiven Einfluss der B–B-Bindung auf den Reaktionsmechanismus. Dies unterstützt den postulierten Mechanismus in Schema 2-11. Über den Vergleich der Mulliken-Ladung der Boratome zwischen dem

2.1 Hydroborierung

Molekül (M) und dessen Kation (M⁺) bei gleicher Geometrie lassen sich allerdings Aussagen nur über die lokale Nukleophilie treffen. Diese Fukui-Dual-Deskriptoren sind in Abbildung 2-19 für die beiden Diborane **1** und **2** visualisiert. Die nukleophilen Flächen sind rot dargestellt. Bei beiden Molekülen ist die hohe Nukleophilie der B–B-Bindung erkennbar. Interessanterweise befindet sich in **2** ein Teil der Elektronendichte und das HOMO bei der Formiatgruppe. Dadurch wird deutlich, dass sich die Elektronendichte der B–B-Bindung durch die Formiatgruppe über eine größere Fläche verteilt. Dies verringert die Elektronendichte der B–B-Bindung, woraus eine niedrigere Nukleophilie von **2** im Vergleich zu **1** resultiert.

Zusammenfassend wird durch die erniedrigte Nukleophilie die geringere Reaktivität von **2** im Vergleich zu **1** in der Reaktion mit CO₂ deutlich. Als zusätzlicher Faktor für das Ausbleiben der Bildung von **4** bei der Umsetzung von **1** mit CO₂ in Dichlormethan ist die geringere thermodynamische Triebkraft. So ist die Freie Reaktionsenthalpie ausgehend von **1** mit CO₂ zu **2** mit $\Delta G = -38 \text{ kJ mol}^{-1}$ mehr als doppelt so hoch wie für die Hydroborierung von **2** mit CO₂ zu **4** mit $\Delta G = -16 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Schema 2-12).



Schema 2-12: Reaktionsschema und berechnete Reaktionsenthalpien (BP86/def2-SV(P) und B3LYP/def2-TZVP) der erhaltenen Diborane durch die Hydroborierung mit CO₂.

2.1.4.3 Vergleich der Nukleophilie der synthetisierten Diborane

Um die Nukleophilie der in dieser Arbeit synthetisierten Diborane zu vergleichen, wurden die Protonenaffinität (ΔPA), die HOMO Energien (E_{HOMO}) und die adiabatische

Ergebnisse und Diskussion

Ionisierungsenergien berechnet (B3LYP/def2-TZVP) und daraus die absolute Nucleophilie (N_{abs}) abgeschätzt.

Tabelle 2-4: Tabellarische Darstellung der Protonenaffinitäten, HOMO-Energien, Ionisationsenergien und absolute Nucleophilien (DFT-Rechnung, B3LYP/def2-TZVP) der abgebildeten asymmetrischen Diborane und des symmetrischen Diborans **1**

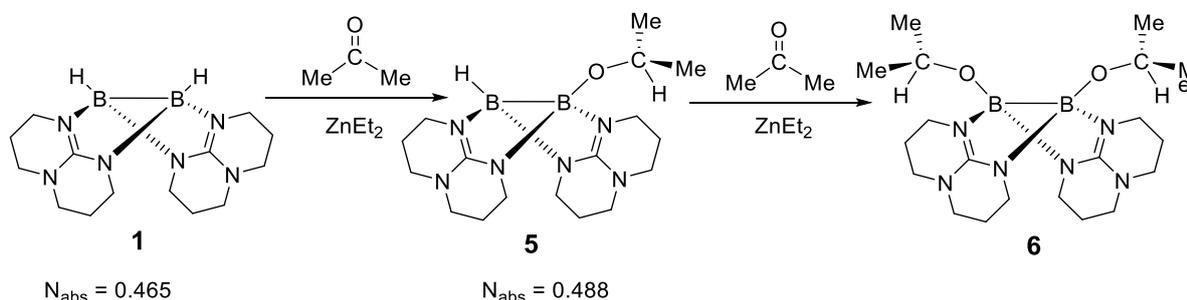
ΔPA [kJ mol^{-1}]	1087	1144	1146	1142
E_{Homo} [eV]	-5.309	-4.757	-4.753	-4.762
I_1 [kJ mol^{-1}]	560	517	494	489
N_{abs}	0.365	0.465	0.488	0.490

Nucleophilie

In Tabelle 2-4 sind die gerechneten Parameter der asymmetrischen bzw. einseitig hydroborierten Diborane $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BR}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{HCO}_2, \text{i}^{\text{pr}}\text{O}, \text{CyO}$) abgebildet. Dabei besitzt das Diboran mit der Formiatgruppe ($\text{R} = \text{HCO}_2$, $N_{\text{abs}} = 0.365$) die geringste absolute Nucleophilie. Im Vergleich dazu ist die Nucleophilie des Diborans mit der Isopropylgruppe ($\text{R} = \text{i}^{\text{pr}}\text{O}$, $N_{\text{abs}} = 0.488$) stark erhöht und entspricht der Nucleophilie der Cyclohexylgruppe ($\text{R} = \text{OCy}$, $N_{\text{abs}} = 0.490$). Das einseitig hydroborierte Diboran mit der Formiatgruppe $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]$ **2** konnte vollständig isoliert und ohne Verunreinigung von **4** erhalten werden. Durch die geringere Nucleophilie von **2** im Vergleich zu **1** ($\text{R} = \text{H}$, $N_{\text{abs}} = 0.465$) ist der zweite Hydroborierungsschritt langsamer, wodurch Folgereaktionen unterdrückt werden. Interessanterweise ist es nicht gelungen, die einseitigen asymmetrischen Hydroborierungsprodukte für die Alkylgruppen $[\text{i}^{\text{pr}}\text{O}]$ und $[\text{CyO}]$ zu isolieren, auch nicht unter Verwendung von geringen Mengen ZnEt_2 . Die einseitig hydroborierten Diborane wurden jeweils gemeinsam mit dem zweiseitig hydroborierten Diboran $[\text{RB}(\text{hpp})_2\text{R}]$ ($\text{R} = \text{i}^{\text{pr}}\text{O}, \text{CyO}$) erhalten. Durch die höhere Nucleophilie von $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BR}]$ ($\text{R} = \text{i}^{\text{pr}}\text{O}$ $N_{\text{abs}} = 0.488$, CyO $N_{\text{abs}} = 0.490$) im Vergleich zu **1** ($\text{R} = \text{H}$, $N_{\text{abs}} = 0.465$) wird die Aktivierungsenergie gegenüber Elektrophilen herabgesetzt, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit der zweiten

2.1 Hydroborierung

Hydroborierung gesteigert wird. Deshalb wird für die Umsetzung von **1** mit Aceton auch gleichzeitig **5** und **6** erhalten (Schema 2-13).



Schema 2-13: Schematische Darstellung der Reaktion von **1** mit Aceton zu **5** und weiter zu **6**, mit den berechneten absoluten Nucleophilie-Werten (B3LYP/def2-TZVP).

Der Trend der absoluten Nucleophilie der zweiseitig hydroborierten symmetrischen Diborane verhält sich ähnlich wie für die asymmetrischen Diborane. Durch die Alkoxygruppen wird die Elektronendichte der B–B-Bindung erhöht, sodass die Nucleophilie der B–B-Bindung im Vergleich zum Edukt [HB(hpp)]₂ **1** ansteigt. Das Diboran mit den Formiatgruppen (HCO₂⁻) besitzt die niedrigste Nucleophilie. Durch die elektronenziehenden Gruppen wird die Elektronendichte und somit die Nucleophilie der B–B-Bindung verringert. In Tabelle 2-5 sind die berechneten Parameter

Tabelle 2-5: Tabellarische Darstellung der Protonenaffinitäten, HOMO-Energien, Ionisationsenergien und absolute Nucleophilien (DFT-Rechnung, B3LYP/def2-TZVP) der abgebildeten symmetrischen Diborane.

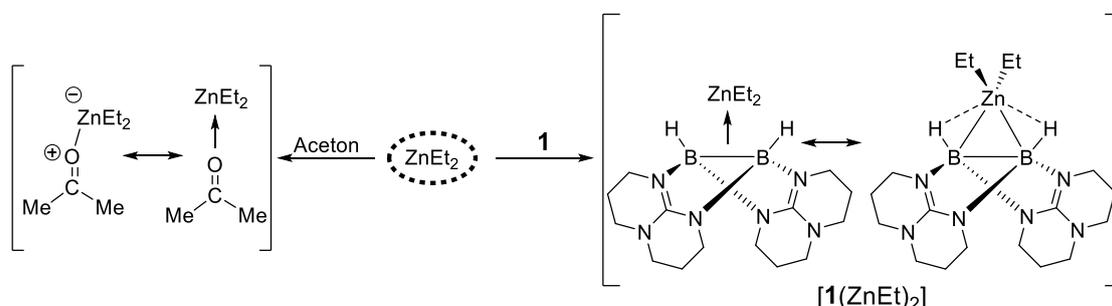
	4	1	6	7
ΔPA [kJ mol ⁻¹]	1051	1144	1168	1167
E_{Homo} [eV]	-5.571	-4.757	-4.463	-4.461
I_1 [kJ mol ⁻¹]	582	517	455	451
N_{abs}	0.324	0.465	0.575	0.580

Nucleophilie

angegeben. Zusammenfassend lässt sich die Stärke der Nukleophilie der substituierten Diborane ganz klassisch beschreiben: Durch elektronenziehende Gruppen verringert sich die Nukleophilie, durch elektronschiebende Gruppen wird die Nukleophilie erhöht. Im Falle der Alkoxy-Gruppen wird bei der Hydroborierung jeweils das zweiseitige Hydroborierungsprodukt mitbeobachtet, da durch die höhere Nukleophilie der einseitig hydroborierten Diborane eine weitere Hydroborierung begünstigt wird. Das Gegenteil ist bei der weiteren Hydroborierung des Formiats **2** der Fall: Hier ist durch die geringere Nukleophilie eine weitere Hydroborierung gehemmt, wodurch das einseitige hydroborierte Reaktionsprodukt vollständig isoliert werden konnte.

2.1.4.4 Mechanistische Untersuchungen zur Hydroborierung von Aceton

Die Hydroborierungsreaktion von Aceton mit dem Diboran **1** wird nur durch Zugabe von ZnEt_2 beobachtet, wobei das ZnEt_2 stöchiometrisch und nicht katalytisch verbraucht wird. Wie bereits erwähnt, könnte ZnEt_2 über zwei mögliche Reaktionspfade wirken. Zum einen könnte ZnEt_2 das Aceton aktivieren, zum anderen die B–B-Bindung im Diboran **1** (Schema 2-14). Im Folgenden werden beide Reaktionspfade diskutiert.



Schema 2-14: Mögliche Aktivierungsschritte der Hydroborierung von Aceton mit **1** durch ZnEt_2 . Dabei kann ZnEt_2 entweder mit dem Sauerstoffatom von Aceton (links) wechselwirken oder mit der B–B-Bindung im Diboran **1** (rechts) und somit die Moleküle polarisieren und Folgeschritte einleiten.

1. Reaktionspfad über Aktivierung der B–B-Bindung

Wird von einer Aktivierung der B–B-Bindung ausgegangen, muss ein Zink-Diboran-Komplex gebildet werden. Da der $[\text{ZnX}_2][\text{HB}(\text{hpp})_2]$ -Komplex für $\text{X} = \text{Et}$ im Gegensatz zu $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{Me}$ ^[162] noch nicht literaturbekannt ist, wurde für dessen Synthese das Diboran **1** mit ZnEt_2 (Verhältnis 1:1) direkt in Toluol umgesetzt. Nach 18 Stunden Reaktionsverlauf wurde die Lösung filtriert, das Lösungsmittel eingengt und ein

2.1 Hydroborierung

weißes Pulver erhalten. Es wurde keine Reaktion (NMR, IR, MS) beobachtet, auch nicht durch Änderung der Reaktionsbedingungen (höhere Temperaturen, Wechsel des Lösungsmittels zu Dichlormethan, Chloroform). DFT-Rechnungen (BP86/def2-SV(P)) ergaben für die Bildung von $[\text{ZnEt}_2][\text{HB}(\text{hpp})_2]$ ($[\mathbf{1}(\text{ZnEt}_2)]$) ausgehend von $\mathbf{1}$ und ZnEt_2 eine leicht exergonische Freie Enthalpie von $\Delta G^\circ = -14 \text{ kJ mol}^{-1}$, wodurch eine Reversibilität der Reaktion vorliegen könnte. Dies würde die Isolierung des Zink-Diboran-Komplexes erschweren.

Um eine *in situ*-Bildung von ($[\mathbf{1}(\text{ZnEt}_2)]$) nachzuweisen wurde der Reaktionsverlauf in Lösung NMR- und IR-spektroskopisch untersucht. Es wurde zu einer $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$ -Toluol-Lösung ein Äquivalent ZnEt_2 hinzugegeben, nach 17 Stunden Proben aus der Lösung entnommen und diese analysiert. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein neues breites Signal bei $\delta = -3.91 \text{ ppm}$ zu erkennen, welches sich von der chemischen Verschiebung des Eduktes $\mathbf{1}$ ($\delta = -1.14 \text{ ppm}$) deutlich unterscheidet. Dabei könnte es sich um das Zink-Diboran-Addukt $[\mathbf{1}(\text{ZnEt}_2)]$ handeln.

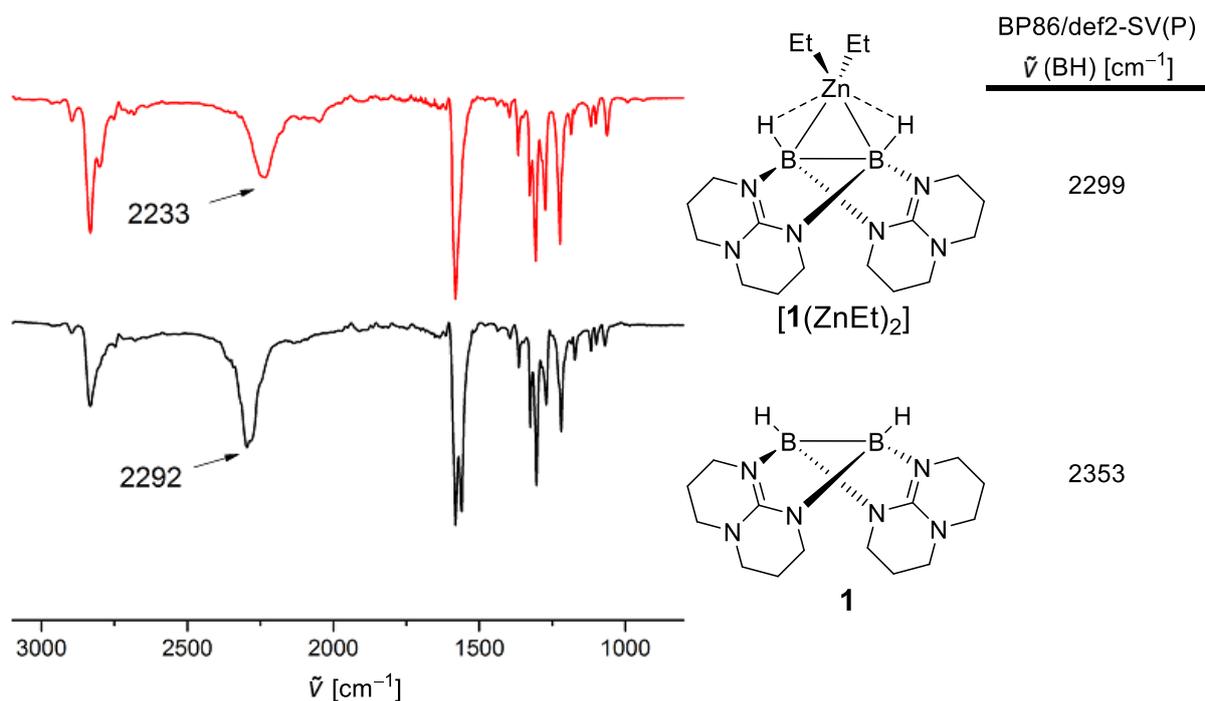


Abbildung 2-20: IR-Spektren in Toluol von $\mathbf{1}$ (unten) und nach Zugabe von einem Äquivalent ZnEt_2 (oben), mit den berechneten (BP86/def2-SV(P)) B–H-Streckschwingungen.

Verstärkt wird diese Annahme durch IR-spektroskopische Messungen in Toluol. Durch Zugabe von ZnEt_2 verschieben sich die B–H-Streckschwingung des Diborans $\mathbf{1}$ von $\tilde{\nu} = 2292 \text{ cm}^{-1}$ zu kürzeren Wellenzahlen auf $\tilde{\nu} = 2233 \text{ cm}^{-1}$, welche mit den berechneten (BP86/def2-SV(P)) von $\mathbf{1}$ ($\tilde{\nu} = 2353 \text{ cm}^{-1}$) und $[\mathbf{1}(\text{ZnEt}_2)]$ ($\tilde{\nu} = 2299 \text{ cm}^{-1}$)

Ergebnisse und Diskussion

übereinstimmen (Abbildung 2-20). Diese Rotverschiebung deutet auf eine Schwächung der B–H-Bindung durch Zugabe von ZnEt_2 hin. Dies ist im Einklang mit literaturbekannten Metall-Diboran-Komplexen, bei denen ebenfalls eine Rotverschiebung der B–H-Schwingungsbanden festgestellt wird. Das Metall wechselwirkt dabei nicht nur mit der B–B- sondern auch mit der B–H-Bindung. So wurde in dem Dimethylzink-Diboran-Komplex $[\text{ZnMe}_2][\text{HB}(\text{hpp})]_2$ eine Verschiebung der B–H-Streckschwingung des Diborans(4) **1** von $\tilde{\nu} = 2272 \text{ cm}^{-1}$ (KBr) auf $\tilde{\nu} = 2219 \text{ cm}^{-1}$ (KBr) beobachtet.^[162] Eine niedrigere Wellenzahl bedeutet eine niedrigere Kraftkonstante und somit eine schwächere Bindung.

Ein weiterer Indiz für die Bildung eines Zink-Diboran-Komplexes wurde durch Umsetzung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ **1** mit ZnEt_2 in d_3 -Acetonitril erhalten (Abbildung 2-21a).

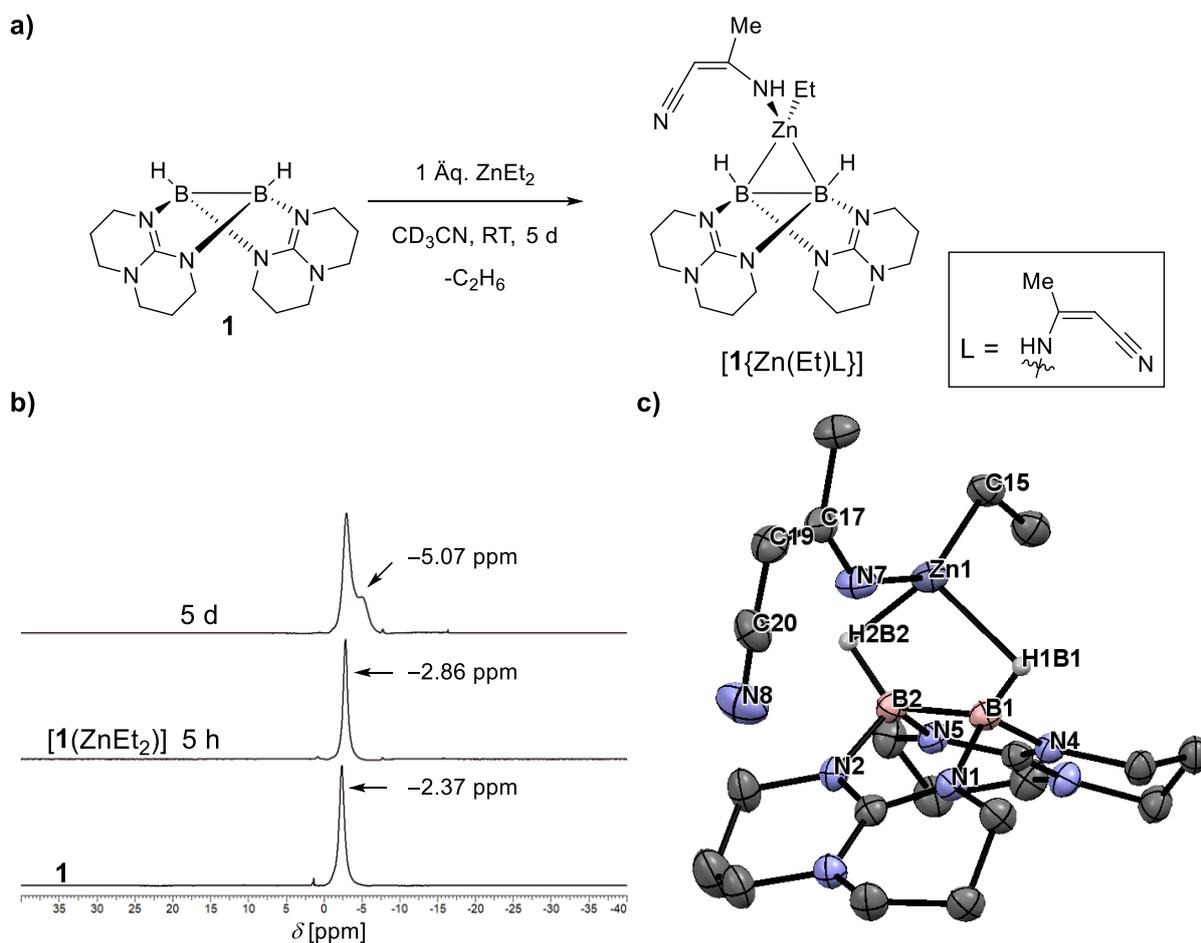


Abbildung 2-21: a) Schematische Darstellung der durchgeführten Reaktion. Das dargestellte Produkt wurde mit einer NMR-Ausbeute von ca. 30% erhalten. b) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (128 MHz, CD_3CN) von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ **1** (unten), der Umsetzung von **1** mit ZnEt_2 in d_3 -Acetonitril nach 5 h (Mitte) und nach 5 d (oben). c) Erhaltene Kristallstruktur $1[\text{Zn}(\text{Et})\text{L}]$ aus der Reaktion von **1** mit ZnEt_2 in d_3 -Acetonitril. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.807(5), B1–Zn1 2.324(3), B2–Zn1 2.317(3), Zn1–N7 1.953(3), Zn1–C15 1.983(3), N7–C17 1.328(5), C17–C19 1.384(5), C19–C20 1.404(5), C20–N8 1.160(5) B1–N1 1.550(4), B1–N4 1.535(4), B2–N2 1.547(4), B2–N5 1.543(4), B1–B2–Zn1 67.28(14), B2–B1–Zn1 66.88(14).

2.1 Hydroborierung

Nach fünf Stunden Reaktionsverlauf ist im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein neues Signal bei $\delta = -2.86$ ppm zu erkennen, was einer leichten Hochfeldverschiebung des Eduktes **1** ($\delta = -2.37$ ppm) entspricht. Nach weiteren fünf Tagen Reaktionsdauer wird ein weiteres neues Signal bei $\delta = -5.07$ ppm beobachtet, welches auf eine neu entstandene Verbindung hindeutet (Abbildung 2-21b). Die Lösung wurde bei -20 °C gelagert und nach fünf Tagen konnten zur Röntgenstrukturaufklärung geeignete Kristalle erhalten werden. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 2-21c dargestellt. Bei der Struktur handelt es sich um einen erwarteten Zink-Diboran-Komplex des Typs $[\text{ZnEt}(\text{L})][\text{HB}(\text{hpp})]_2$. Allerdings wurde eine Ethyl-Gruppe mit zwei Acetonitril-Molekülen ausgetauscht. Ein Acetonitril-Molekül wurde an der Methyl-Gruppe deprotoniert, welches wiederum in einer Reihe von Folgereaktionen dimerisiert und an das Zink koordiniert. Bei dieser Struktur wurde mit $1.807(5)$ Å eine längere B–B-Bindung im Vergleich zum Edukt **1** ($1.772(3)$ Å) gemessen.

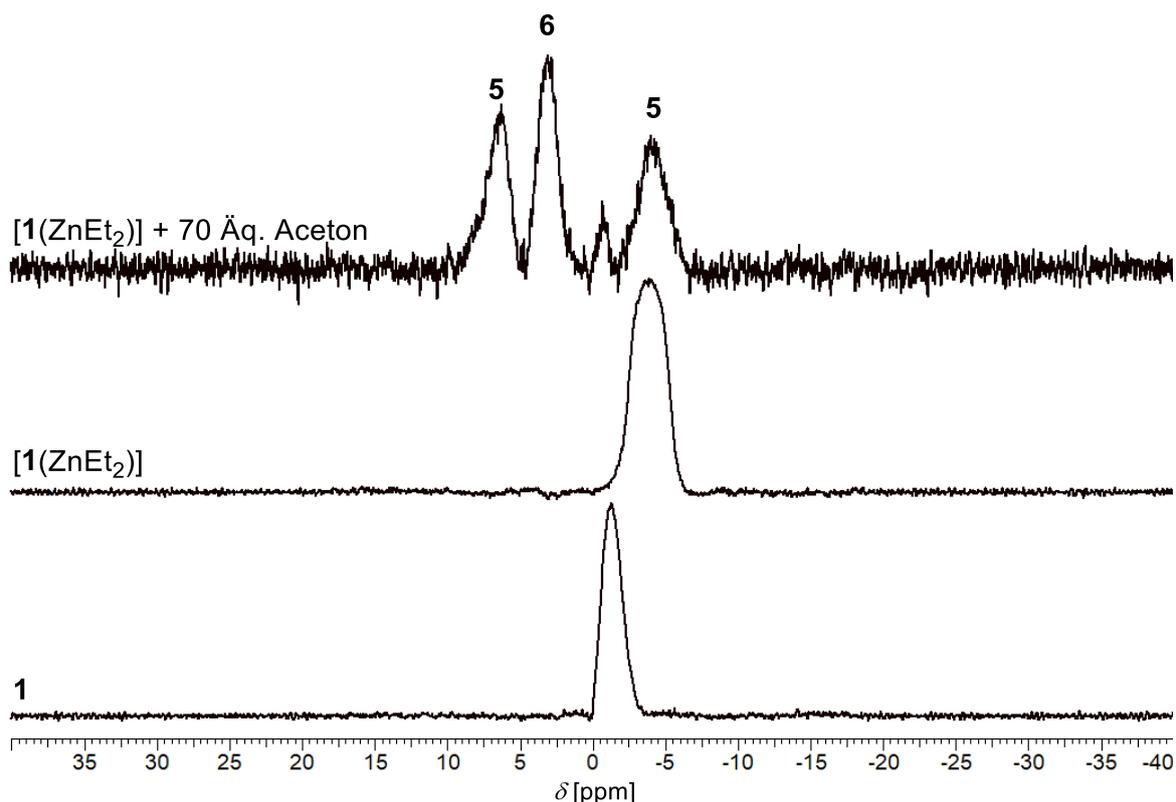


Abbildung 2-22: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (400 MHz, Toluol) von Edukt **1** (unten), dann **1** mit ein Äquivalent ZnEt_2 in Toluol nach 17 h (Mitte) und Zugabe zu der $[\mathbf{1}(\text{ZnEt}_2)]$ -Toluol-Lösung von ca. 70 Äq. Aceton (oben) nach 24 h. Es bildeten sich das einseitig hydroborierte Diboran **5** und das zweiseitig hydroborierte Diboran **6** mit einem Verhältnis von 60:40.

Die beobachteten analytischen Ergebnisse deuten auf eine schwache ZnEt_2 -Diboran-Wechselwirkung in Lösung hin. Dabei wird Elektronendichte auf das Metallatom

Ergebnisse und Diskussion

übertragen und die Boratome im HB–BH-Grundgerüst werden elektrophiler. Dadurch wird ein nukleophiler Angriff eines Sauerstoffatoms erleichtert und die Hydroborierung initiiert.

Zu dem nur in Lösung stabilen Komplex $[1(\text{ZnEt}_2)]$ wurde in hohem Überschuss Aceton hinzugegeben, um eine Hydroborierung zu initiieren. Nach einem Tag Reaktionszeit ist im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Bildung des einseitig hydroborierten Diborans **5** und des zweiseitig hydroborierten Diborans **6** zu erkennen (Abbildung 2-22). Das Verhältnis zwischen dem einseitig **5** und zweiseitig hydroborierten Diborane **6** (60:40, ausgehend von $[1(\text{ZnEt}_2)]$ mit Aceton) entspricht etwa dem aus der direkten Umsetzung von **1** mit Aceton und nur einem Äquivalent ZnEt_2 (66:34).

2. Reaktionspfad über Aktivierung von Aceton

Bislang wurde der Reaktionsweg für die Hydroborierung von Aceton mit **1** über einen Zink-Diboran-Komplex diskutiert. Ein weiterer Reaktionspfad könnte über die Aktivierung des Acetons durch das ZnEt_2 verlaufen. Um eine mögliche Wechselwirkung zwischen Aceton und ZnEt_2 zu untersuchen, wurden beide Substanzen vorgelegt (1:1) und IR-spektroskopisch analysiert.

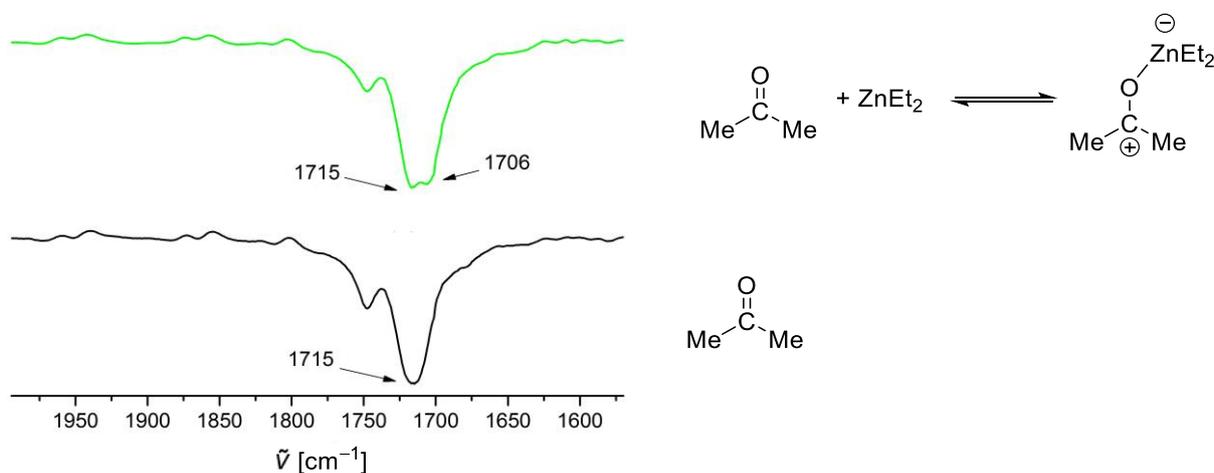


Abbildung 2-23: IR-Spektren (Toluol) von Aceton (unten) und der Umsetzung von Aceton mit ZnEt_2 (oben). Ausschnitt des Bereichs von 1600 bis 2000 cm^{-1} .

Die Carbonylschwingungsbande ($\text{C}=\text{O}$) im Aceton ergibt ein Signal bei $\tilde{\nu} = 1715$ cm^{-1} . Nach Zugabe von einem Äquivalent ZnEt_2 ist eine neue Schwingung bei $\tilde{\nu} = +1706$ cm^{-1} erkennbar (Abbildung 2-23). Dabei könnte es sich um eine schwache Zink-Aceton-Wechselwirkung ($\text{ZnEt}_2-\text{O}=\text{CMe}_2$) handeln. Das Diethylzink wirkt dabei als Lewis-Säure und verringert die Elektronendichte im Aceton, was die $\text{C}=\text{O}$ -

2.1 Hydroborierung

Doppelbindung schwächt. Dadurch ergibt sich eine Rotverschiebung der C=O-Streckschwingung.

Zusammenfassend konnte jeweils eine schwache Wechselwirkung sowohl zwischen Aceton und ZnEt_2 als auch zwischen ZnEt_2 und dem Diboran **1** durch IR-spektroskopische Untersuchungen beobachtet werden. Dies bedeutet, dass die Bildung des Zink-Diboran-Komplexes $[\mathbf{1}(\text{ZnEt}_2)]$ und des Zink-Aceton-Komplexes $[\text{Me}_2\text{CO}(\text{ZnEt}_2)]$ als Konkurrenzreaktion gegeneinander wirken. Zunächst muss die Stärke der beiden Wechselwirkungen verglichen werden, um weitere Aussagen über den Reaktionspfad der Hydroborierung treffen zu können. Dazu wurde das Diboran **1** in Toluol vorgelegt, anschließend ein Äquivalent ZnEt_2 hinzugegeben und die Reaktion IR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 2-24a). Dabei wurde eine Verschiebung der

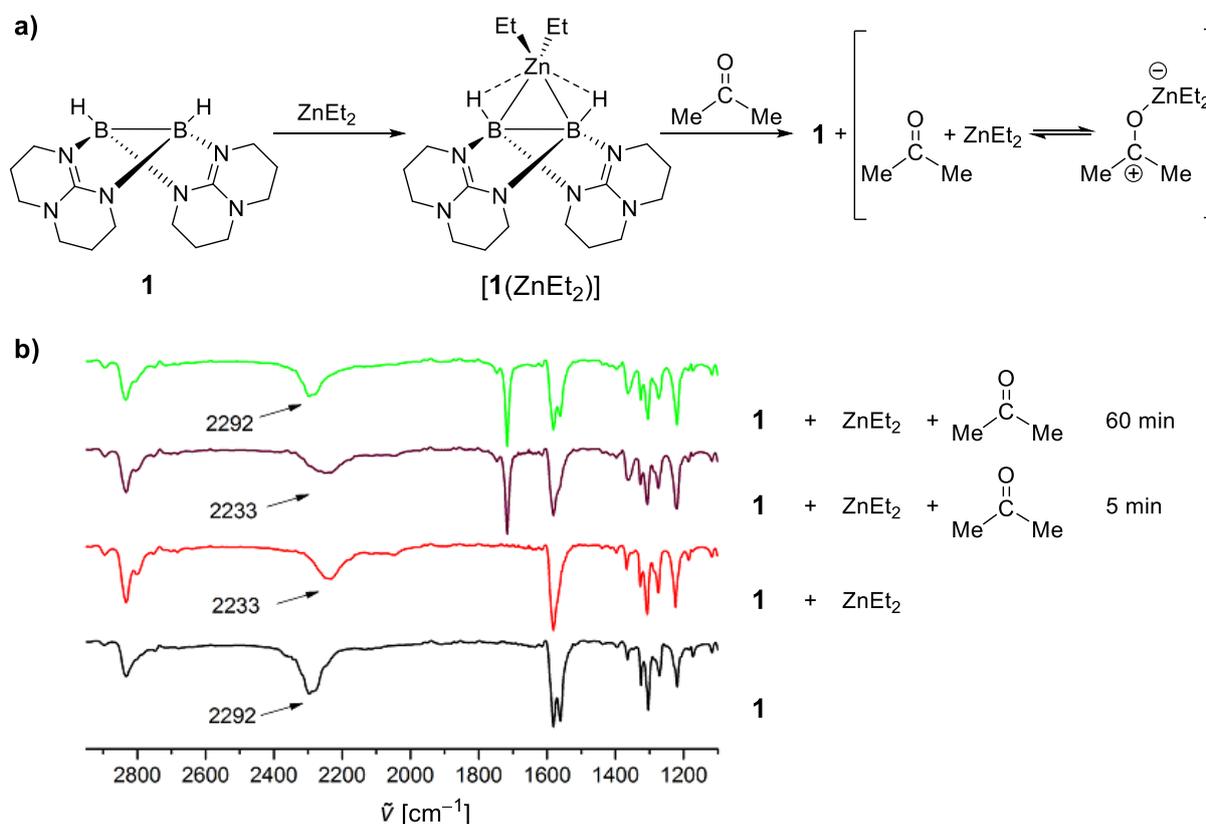


Abbildung 2-24: a) Schematische Darstellung des durchgeführten Versuchs. Bei Zugabe von Aceton wird das ZnEt_2 in dem $[\mathbf{1}(\text{ZnEt}_2)]$ -Komplex verdrängt zu Gunsten einer Aceton- ZnEt_2 Wechselwirkung. b) IR-Spektren (Toluol) von Diboran **1** (schwarz), dann nach Zugabe von ZnEt_2 zu **1** (rot) und anschließend mit Zugabe von einem Äquivalent Aceton, nach 5 (violett) und 60 min (grün). Es wird nur der Bereich $\tilde{\nu} = 1100$ bis 2900 cm^{-1} gezeigt.

B–H-Streckschwingung von $\tilde{\nu} = 2292$ (in **1**) auf 2233 cm^{-1} (nach Zugabe von ZnEt_2 zu **1**) aufgrund des gebildeten $[\mathbf{1}(\text{ZnEt}_2)]$ -Komplexes beobachtet (Abbildung 2-24b). Anschließend wurde ein Äquivalent Aceton hinzugegeben. Schon nach fünf Minuten sind Anzeichen der Bildung des Eduktsignales bei $\tilde{\nu} = 2292 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Dies

Ergebnisse und Diskussion

lässt auf eine stärkere Aceton-ZnEt₂-Wechselwirkung im Vergleich zu der Zink-Diboran-Wechselwirkung schließen. Diese Untersuchungen zeigen, dass das ZnEt₂ das Aceton aktiviert und somit die Hydroborierung mit dem Diboran **1** anschließend erfolgen kann.

Da der Komplex [ZnEt₂][HB(hpp)]₂ (**1**(ZnEt₂)) aufgrund der schwachen Zink-Diboran-Wechselwirkung nicht isoliert werden konnte, wurde ein bekannter, stabiler, aber dennoch elektronisch und geometrisch ähnlicher Komplex des Typs [ZnMe₂][HB(hpp)]₂ (**1**(ZnMe₂)) verwendet, um damit die Hydroborierung mit Aceton genauer zu untersuchen. Zunächst wurde der Dimethylzink-Komplex **1**(ZnMe₂) analog zur Literatur synthetisiert.^[162] Anschließend wurde der Feststoff in d₆-Aceton gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. In Abbildung 2-25 sind die ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren von **1**(ZnMe₂) in d₂-Dichlormethan und in d₆-Aceton abgebildet. In d₆-Aceton werden vier neue Signale beobachtet, wobei das Edukt ($\delta = -1.75$ ppm) vollständig abreagiert hat. Als Hauptmolekül entsteht das einseitig hydroborierte Diboran **5** ($\delta = -4.8$ und $+6.0$ ppm), als Nebenprodukt das zweiseitig hydroborierte Diboran **6** ($\delta = +2.96$ ppm) und als Zerfallsprodukt das protonierte Diboran {H[HB(hpp)]₂} [**1**+H]⁺ ($\delta = -1.29$ ppm).

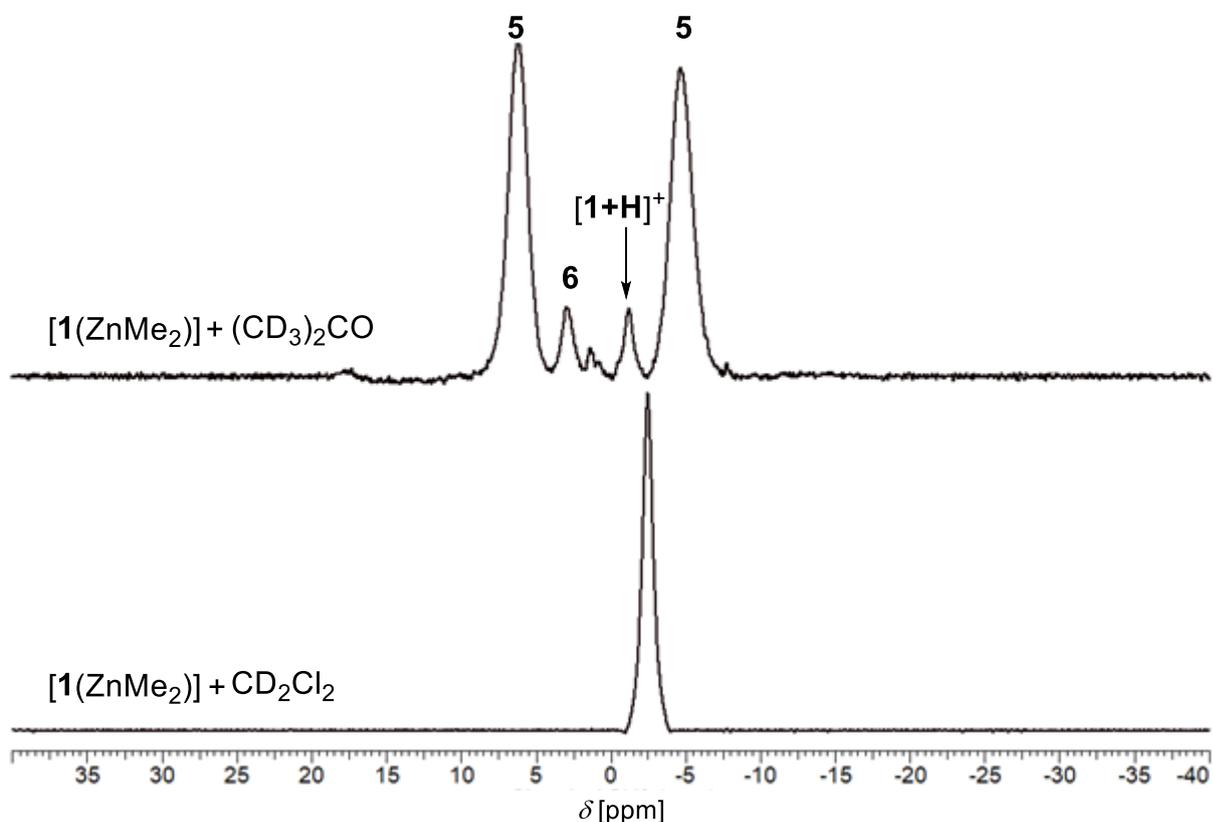
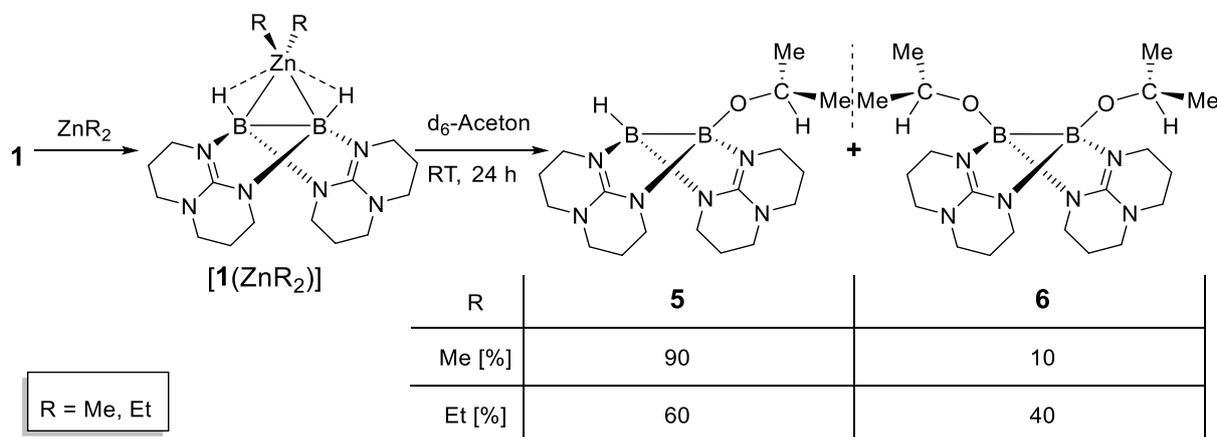


Abbildung 2-25: ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum (128 MHz) von [ZnMe₂][HB(hpp)]₂ in CD₂Cl₂ (unten), in (CD₃)₂CO nach 24 h Reaktionszeit (oben).

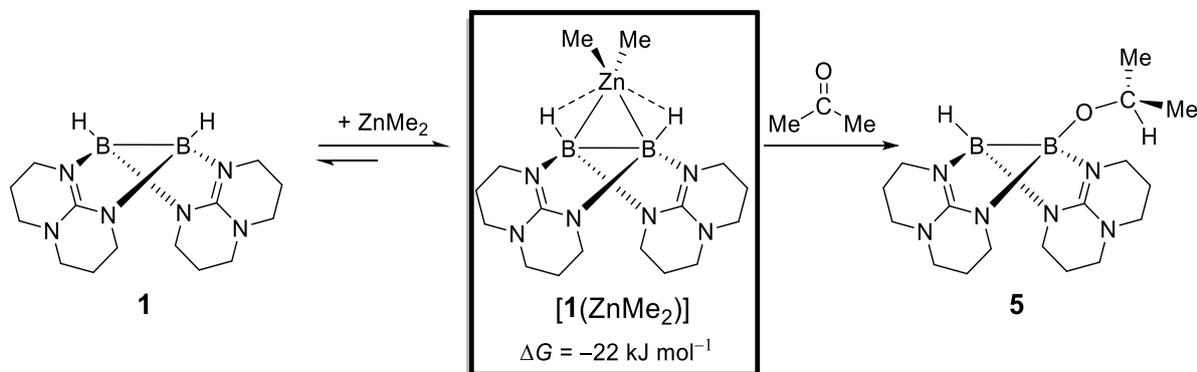
2.1 Hydroborierung

Bei der Umsetzung des Dimethylzink-Diboran-Komplexes $[1(\text{ZnMe}_2)]$ mit Aceton wurde das einseitig **5** und zweiseitig **6** hydroborierte Diboran mit einem Verhältnis 90:10 erhalten. Interessanterweise ergab die Umsetzung ausgehend von dem Diethylzink-Diboran-Komplex $[1(\text{ZnEt}_2)]$ mit Aceton ein Verhältnis von 60:40 (Schema 2-15). Eine mögliche Ursache für die verschiedenen Produktverhältnisse



Schema 2-15: Schematische Darstellung der Umsetzung von Aceton mit $[\text{ZnR}_2][\text{HB}(\text{hpp})]_2$, mit dem jeweiligen Produktverhältnis von **5** zu **6**.

könnte die unterschiedliche Stabilität der beiden ZnR_2 -Diboran-Komplexe sein. So beträgt die Freie Enthalpie für die Bildung von $[1(\text{ZnMe}_2)]$ $\Delta G = -22 \text{ kJ mol}^{-1}$, für $[1(\text{ZnEt}_2)]$ hingegen $\Delta G^\circ = -14 \text{ kJ mol}^{-1}$ (BP86(def2-SV(P))). Tatsächlich konnte der $[1(\text{ZnMe}_2)]$ -Komplex isoliert werden, der $[1(\text{ZnEt}_2)]$ -Komplex nicht, was auf einen weniger stark gebundenen Komplex mit ZnEt_2 hindeutet. Aus dieser Erkenntnis können jeweils verschiedene Reaktionspfade mit den Reagenzien ZnEt_2 oder ZnMe_2 vorgeschlagen werden.

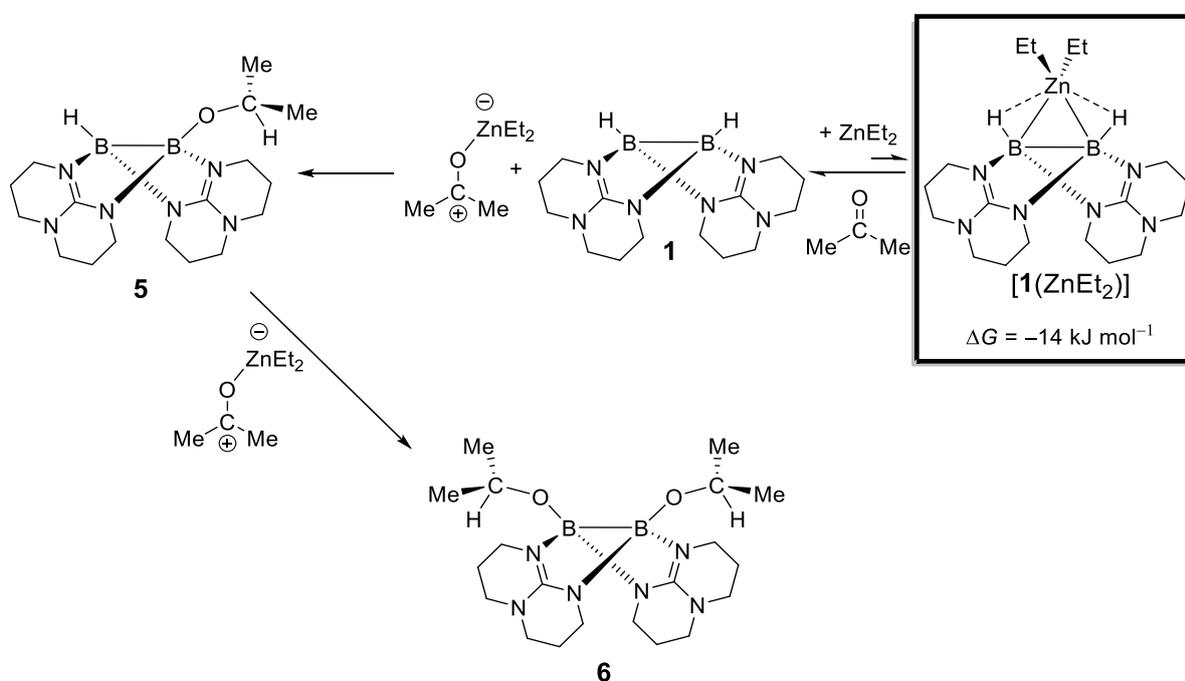


Schema 2-16: Postulierte Reaktionspfad für die Hydroborierung von Aceton ausgehend von dem Metallkomplex $[1(\text{ZnMe}_2)]$. In diesem liegt das Gleichgewicht auf der Seite von $[1(\text{ZnMe}_2)]$, folglich befindet sich nur wenig freies ZnMe_2 in Lösung. Das Aceton wechselwirkt direkt mit $[1(\text{ZnMe}_2)]$, wodurch fast nur **5** gebildet werden kann. DFT-Rechnung auf BP86(def2-SV(P)-Niveau.

Ergebnisse und Diskussion

Aufgrund der relativ hohen Stabilität des Dimethylzink-Diboran-Komplexes $[1(\text{ZnMe}_2)]$ liegt wenig freies ZnMe_2 in Lösung vor. Daraus folgt ein geringer Anteil eines Dimethylzink-Aceton-Komplex, welches somit keine Hydroborierung initiiert. Deshalb müsste die Hydroborierung von $[1(\text{ZnMe}_2)]$ ausgehen. Dabei greift das Aceton direkt an das Diboran in $[1(\text{ZnMe}_2)]$ an und in Folgeaktionen wird das einseitig hydroborierte Diboran **5** gebildet. Es findet keine weitere Hydroborierung zu **6** statt, da, wie bereits erwähnt, sich wenig freies ZnMe_2 in Lösung befindet (Schema 2-16).

Das Verhältnis für die Reaktion ausgehend von $[1(\text{ZnEt}_2)]$ mit Aceton von **5** zu **6** beträgt 60:40 (bei $[1(\text{ZnMe}_2)]$ 90:10), deshalb muss ein alternativer Reaktionspfad im Vergleich zur Reaktion ausgehend von $[1(\text{ZnMe}_2)]$ angenommen werden. Wie bereits erwähnt, ist der Komplex $[1(\text{ZnEt}_2)]$ schwächer gebunden als $[1(\text{ZnMe}_2)]$, wodurch ein größerer Anteil an freiem ZnEt_2 in Lösung vorliegt. Das freie ZnEt_2 koordiniert an ein Aceton-Molekül, welches anschließend vom Diboran nukleophil angegriffen wird und die Hydroborierung initiiert. Durch den höheren Anteil an freiem ZnEt_2 in Lösung (im Vergleich zu ZnMe_2) kann der Diethylzink-Aceton-Komplex ein weiteres Mal zu dem zweiseitig hydroborierten Diboran **6** reagieren. Dadurch wird ein größerer Anteil von **6** erhalten (ausgehend von $[1(\text{ZnEt}_2)]$ im Vergleich zu $[1(\text{ZnMe}_2)]$) (Schema 2-17).



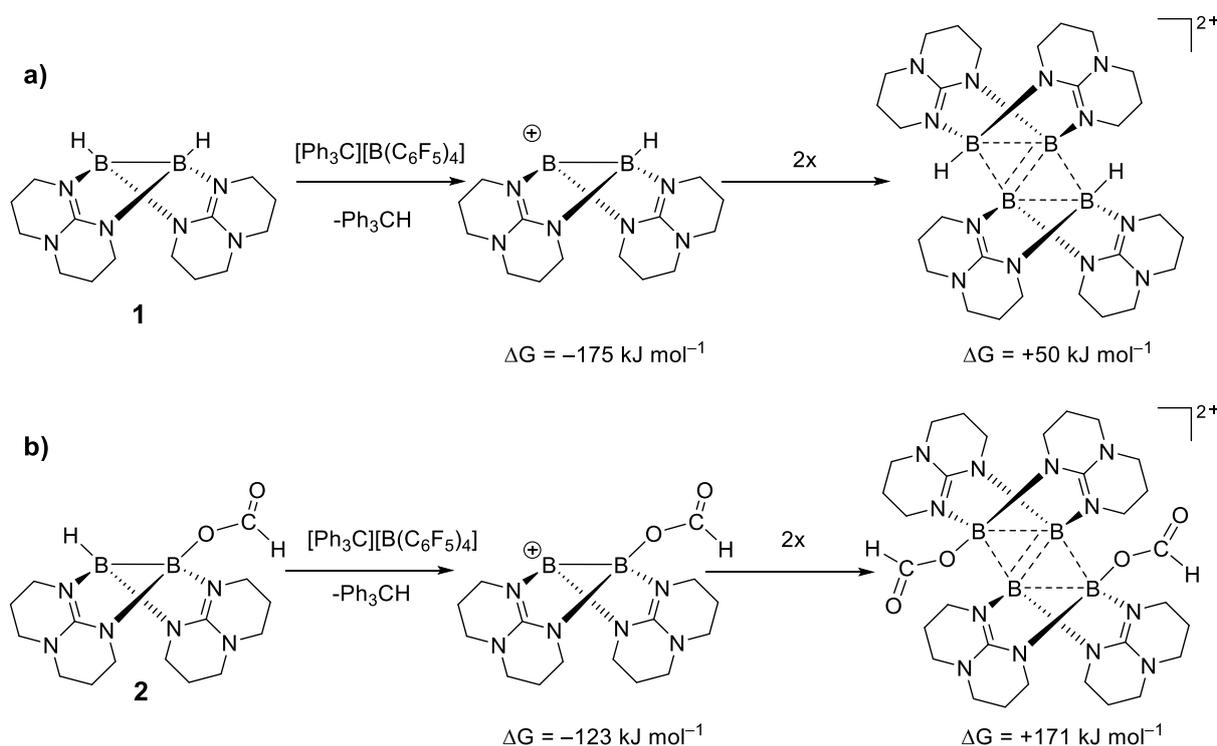
Schema 2-17: Postulierte Reaktionspfade für die Hydroborierung von Aceton ausgehend von den Metallkomplex $[1(\text{ZnEt}_2)]$. In diesem liegt das Gleichgewicht auf der Seite von freiem **1** und ZnEt_2 . Letzteres wird durch Aceton aktiviert wodurch **5** und **6** gebildet wird. DFT-Rechnung auf BP86/def2-SV(P)-Niveau.

2.1.5 Weiterführende Experimente an $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]$ **2**

Das einseitig mit CO_2 hydroborierte Diboran $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]$ **2** wurde bislang nur auf seine thermischen und elektronischen Eigenschaften untersucht. Es besitzt allerdings mit dem borgebundenen Wasserstoffatom und der Formiatgruppe zwei mögliche Angriffspunkte für Substitutionen, welche im Folgenden diskutiert werden.

2.1.5.1 Abspaltungsversuche des Hydrids

Durch weitere Umsetzung von **2** mit CO_2 in Acetonitril konnte das verbliebene hydridische Wasserstoffatom (H_B) (in **2**) zur Reaktion gebracht werden. Wird ein Hydridabstraktionsmittel mit **2** umgesetzt sollte eine weitere Hydridabstraktion erreicht werden können. Wie bereits Himmel *et al.* an dem Diboran $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$ **1** zeigen konnten wird durch eine einseitige Hydridabstraktion zunächst das Kation $[\text{B}^+(\text{hpp})_2\text{BH}]$ gebildet, welches spontan zu dem B_4 -Dikation $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ dimerisiert.^[20] Vergleichende DFT-Rechnungen (BP86(def2-SV(P)) für die



Schema 2-18: DFT-Rechnungen (BP86/def2-SV(P)) der Hydridabstraktion mit anschließender Dimerisierung an den Diboranen **a)** **1** und **b)** **2**.

Hydridabstraktion von der Verbindung **2** und **1** zeigen für beide Moleküle eine negative Gibbs-Energie für die Hydridabstraktion (Schema 2-18). Als Hydridabstraktionsmittel wurde das Trityl-Salz $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ eingesetzt. Dazu wurde ein Äquivalent

Ergebnisse und Diskussion

[HB(hpp)₂BO₂CH] **2** und ein Äquivalent [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] in d₂-Dichlormethan gelöst und nach zwei Stunden bei Raumtemperatur die ersten NMR-spektroskopischen Messungen durchgeführt. Im ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum ist eine erfolgreiche Dehydrierung von **2** zu erkennen, da das H_B-Signal ($\delta = +2.27$ ppm mit PCy₃) unter gleichzeitiger Bildung des Hydridadduktes Ph₃CH ($\delta = +5.5$ ppm) verschwindet. Des Weiteren ist das Formiat-Signal (HCO₂) bei $\delta = +8.43$ ppm nicht mehr zu beobachten. Es tritt ein neues Signal bei $\delta = +8.0$ ppm auf, was aufgrund der

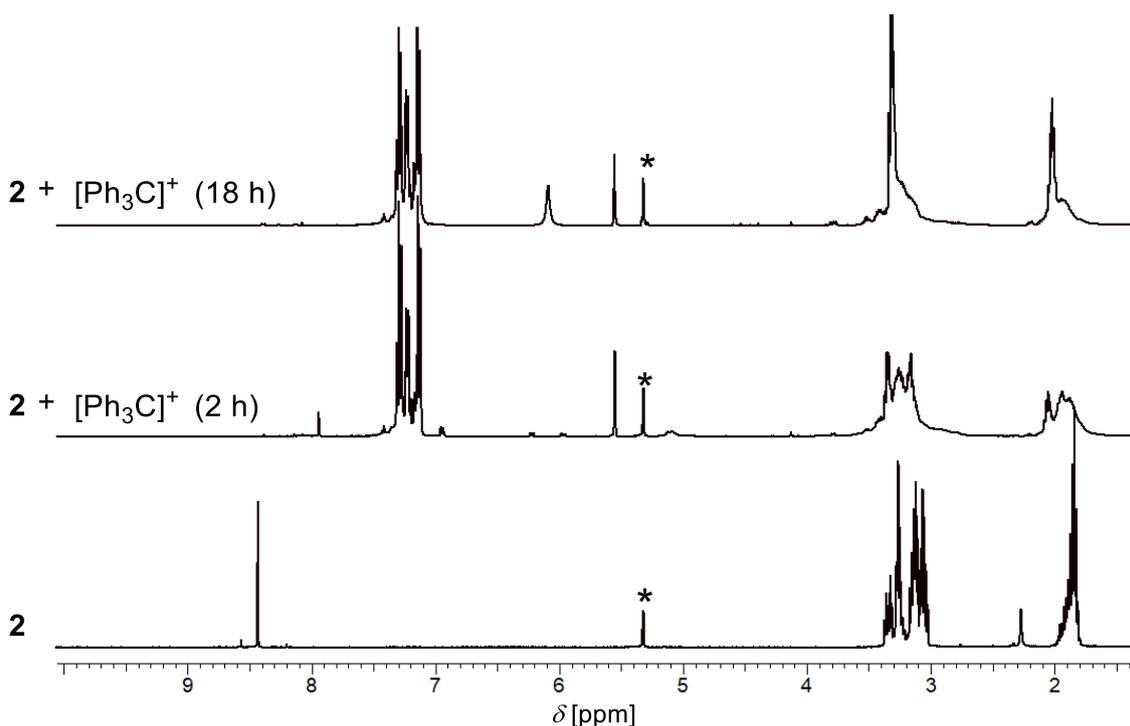


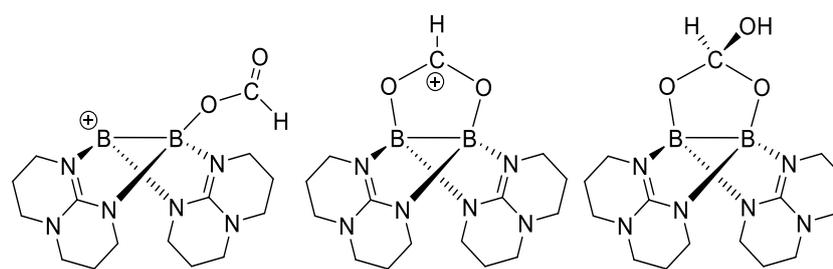
Abbildung 2-26: ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₂Cl₂) der Reaktion von [HB(hpp)₂BO₂CH] **2** (unten als Edukt) mit [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] nach 2 h (Mitte) und 18 h (oben) Reaktionszeit. Mit Stern (*) ist das Lösungsmittel (CD₂Cl₂) gekennzeichnet.

hohen chemischen Verschiebung auf eine Formiatgruppe des neugebildeten Moleküls hinweist (Abbildung 2-26). Interessanterweise verschwindet dieses Formiat-Signal nach 18 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur unter gleichzeitiger Bildung eines neuen breiten Peaks bei $\delta = +6.07$ ppm. Dabei könnte es sich um ein Hydrolyseprodukt handeln. Im ¹¹B-NMR-Spektrum wird das Edukt **2** nicht mehr beobachtet, sondern neue chemische Verschiebungen bei $\delta = +3.78$ ppm (br), $+0.97$ ppm (br), $+0.13$ ppm (br) und -16.66 ppm (s, [B(C₆F₅)₄]⁻). Durch die vielen gemessenen breiten Signale ist eine genaue Zuordnung erschwert. Dennoch können durch berechnete NMR-Verschiebungen (BP86/def2-SV(P)) Aussagen getroffen werden (Tabelle 2-6). Das Borenium-Kation [⁺B(hpp)₂BO₂CH] kann aufgrund der

2.1 Hydroborierung

starken Abweichung der berechneten ^{11}B -NMR-Verschiebung ($\delta = -2.18$ und $+54.7$ ppm) genauso wie der kationische 5-Ring ($\delta = +7.41$ ppm) weitestgehend ausgeschlossen werden. Am wahrscheinlichsten ist der aus einer Hydrolyse entstandene neutrale 5-Ring (^{11}B : $\delta = +3.08$ ppm und ^1H : $\delta = +5.82$ ppm) da die gerechneten NMR-Verschiebungen am besten mit den gemessenen (^{11}B : $\delta = +3.54$ ppm und ^1H : $\delta = +6.07$ ppm) übereinstimmen. Da kein Wasser

Tabelle 2-6: Schematische Darstellung eines möglichen Hydrolyseproduktes des Kations $[\mathbf{2-H}^+]$ mit berechneten (BP86/def2-SV(P)) und experimentellen NMR-Verschiebungen.



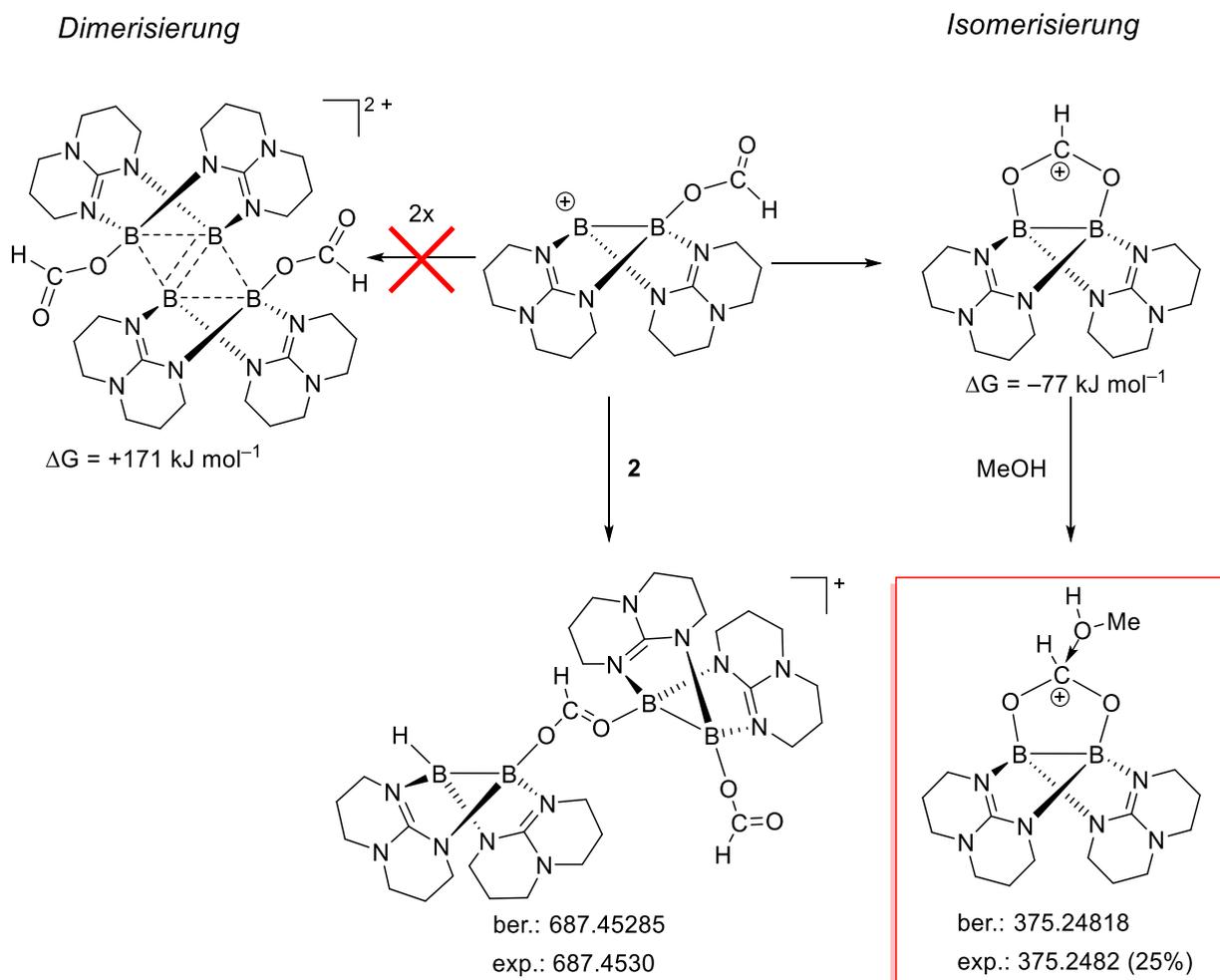
in [ppm]	exp. (CD_2Cl_2)	(BP86/def2-SV(P))	(BP86/def2-SV(P))	(BP86/def2-SV(P))
$^1\text{H-NMR: H}_{\text{CO}_3\text{H}}$	+6.07	+6.95	+6.96	+5.82
$^{11}\text{B-NMR: B}_\text{O}$	+3.54	-2.18	+7.41	+3.04
B^+	-	+54.7	-	-

hinzugesetzt, aber dennoch ein Hydrolyseprodukt erhalten wurde, deutet dies auf eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit der Reaktion hin. Das in einem Dichlormethan-Methanol-Lösungsmittelgemisch aufgenommene (HR-ESI-positiv) Massenspektrum zeigt einen neuen Peak bei $m/z = 375.2482$, welcher dem Addukt von $[\text{MeOH}][^+\text{B}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]$ (exakte Masse für $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_3 = 375.24818$) zugeordnet werden kann. In Schema 2-19 sind mögliche Folgeprodukte für das Diboran-Kation $[^+\text{B}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]$ dargestellt. Dieses Kation könnte zu dem analogen Dikation $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_2]^{2+}$ dimerisieren, was aufgrund der relativ hohen freien Enthalpie von $\Delta G = +171 \text{ kJ mol}^{-1}$ (BP86/def2-SV(P)) unwahrscheinlich ist. Zusätzlich wurden keine analytischen Hinweise auf ein mögliches Dikation der Form $[(\text{HCO}_2)_2\text{B}_4(\text{hpp})_2]^{2+}$ gefunden.

Des Weiteren könnte in dem Kation $[^+\text{B}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]$ ein Sauerstoffatom der Formiatgruppe (HCO_2) direkt an das entstandene Borenium-Kation intramolekular zu einem 5-Ring isomerisieren. DFT-Rechnungen (BP86/def2-SV(P)) ergaben für diese Isomerisierung eine negative freie Enthalpie von $\Delta G = -77 \text{ kJ mol}^{-1}$ womit das Gleichgewicht auf der Seite des 5-Ring Isomers liegt. In einem möglichen 5-Ring

Ergebnisse und Diskussion

könnte die positive Ladung des Boratoms durch das Sauerstoffatom ausgeglichen werden und sich über das Carbeniumion verteilen. Im $^1\text{H-NMR}$ - und $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum werden, durch das Kation bedingt, breite, schlecht detektierbare Signale erwartet, was eine Charakterisierung des 5-Rings erschwert. Dennoch deuten die



Schema 2-19: Schematische Darstellung und DFT-Rechnungen (BP86/def2-SV(P)) einiger möglichen Folgereaktionen des Kations $[\text{B}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]^+$. Aufgrund der hohen berechneten Bildungsenthalpie der Dimerisierung kann diese ausgeschlossen werden. Legende: ber = berechnet, exp = experimentell gemessen

NMR-Daten, die durch Wasserverunreinigungen erhalten wurden, auf eine Hydrolyse des 5-Rings hin. Bei Anwesenheit von MeOH wird eine Koordination des MeOH an das Diboran-Kation beobachtet. Ein weiteres, ebenfalls in der Massenspektrometrie detektiertes Molekül bei $m/z = 687.4530$ kann einer Verbindung, die aus der Koordination aus $[\text{B}(\text{hpp})_2\text{O}_2\text{CH}]^+$ mit dem Edukt **2** entsteht, zugeordnet werden (Schema 2-19).

Durch die Analytik konnte eine erfolgreiche Hydridabstraktion zwar gezeigt werden, aufgrund des reaktiven Zwischenproduktes $[\text{B}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]^+$ wurden aber viele

2.1 Hydroborierung

Nebenprodukte erhalten. Des Weiteren deuten experimentelle und berechnete Untersuchungen auf eine Isomerisierung dieses Kations zu einem 5-Ring hin. Dieser wird in Anwesenheit eines starken Donormoleküls (MeOH, H₂O) stabilisiert. Die Stabilisierung und Isolierung des kationischen 5-Rings durch Donormoleküle wie THF und PCy₃ konnte auch in weiteren Versuchen nicht erreicht werden. Die hohe Reaktivität und Hydrolyseempfindlichkeit erschweren die Charakterisierung und Isolierung der Produkte.

2.1.5.2 Reduzierung der Formiatgruppe

In der Literatur zeigten Stephan *et al.*, dass Hydroborierungen an CO₂ mit HB₉BBN in Anwesenheit von Phosphinen nicht nur zum Formiat (HCO₂), sondern auch über ein Acetal (H₂CO₂) zum Alkohol (H₃CO) reduziert werden kann.^[113] Um die in **2** erhaltene Formiatgruppe analog zu reduzieren wurde zunächst HB₉BBN als Reduktionsmittel eingesetzt.

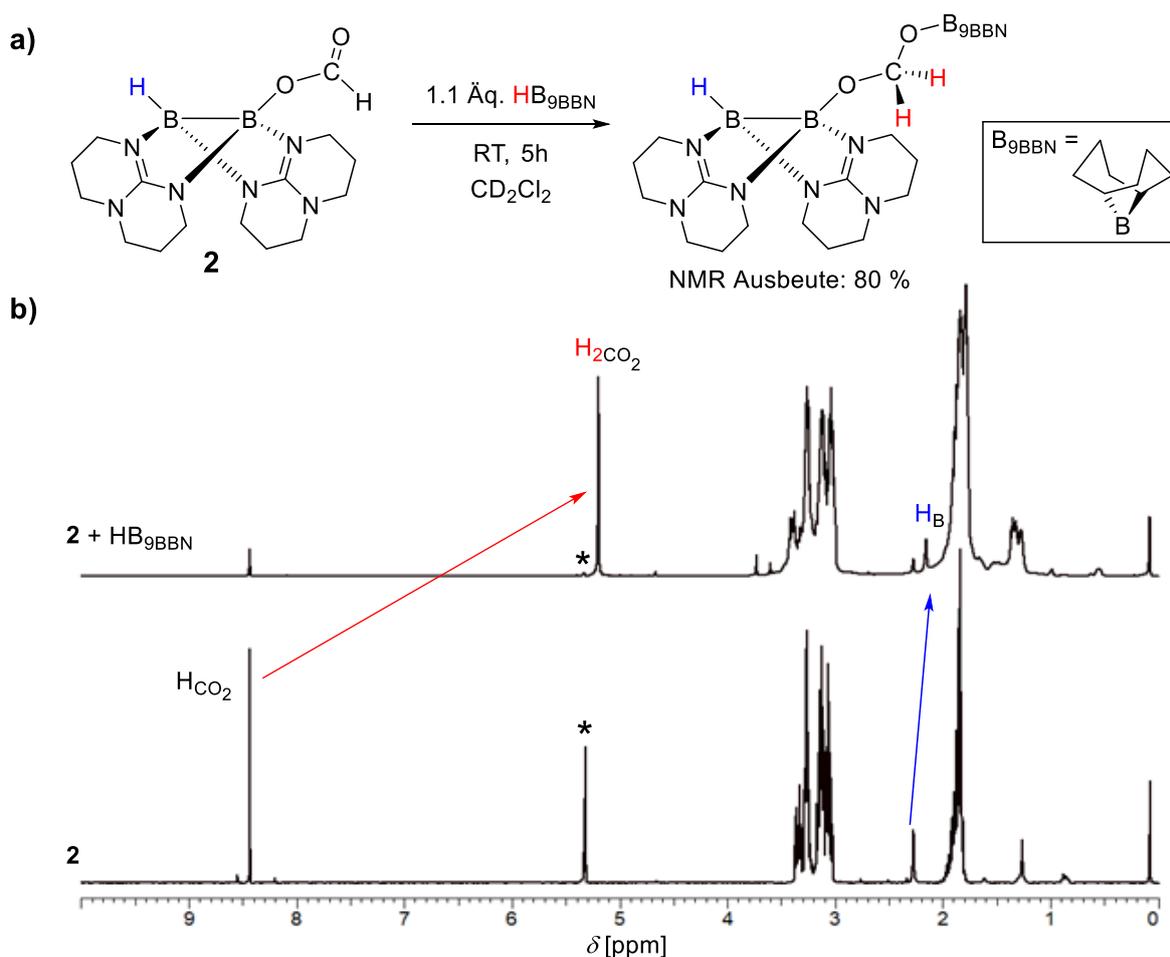


Abbildung 2-27: a) Durchgeführte Reduktion von [HB(hpp)₂BO₂CH] **2** mit HB₉BBN. b) ¹H(¹¹B)-NMR-Spektren (400 MHz, CD₂Cl₂) des Edukts **2** (unten) und der Umsetzung von **2** mit HB₉BBN zu [HB(hpp)₂BOC(H₂)OB₉BBN] (oben). Die NMR-Verschiebungen der jeweiligen Protonen sind mit Pfeilen dargestellt. In Rot ist H₂CO₂, in Blau H_B markiert. Mit Stern (*) ist das Lösungsmittel CD₂Cl₂ gekennzeichnet.

Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurde die Reduktion der Formiatgruppe (HCO_2) in **2** zum Acetal (H_2CO_2) durchgeführt. Dazu wurde in einem ausgeheizten NMR-Rohr mit Schlenkaufsatz ein Äquivalent **2** und ein Äquivalent $\text{HB}_{9\text{BBN}}$ vorgelegt, in d_2 -Dichlormethan gelöst und das NMR-Rohr unter vermindertem Druck bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ luftdicht abgeschmolzen. Die Reaktion wurde NMR-spektroskopisch beobachtet.

In Abbildung 2-27 ist das erhaltene $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum für die Umsetzung von **2** mit $\text{HB}_{9\text{BBN}}$ und zusammen mit dem Edukt-Spektrum von **2** abgebildet. Dabei wird eine Abnahme der Intensität des Signals der Formiatgruppe (HCO_2) bei $\delta = +8.43\text{ ppm}$ deutlich. Gleichzeitig wird ein neues Signal bei $\delta = +5.20\text{ ppm}$ gebildet, welches dem reduzierten Formiat durch Vergleiche der berechneten (BP86/def2-SV(P)) chemischen Verschiebung ($\delta = +5.06\text{ ppm}$ für die Acetalgruppe H_2CO_2) zugeordnet werden kann. Des Weiteren konnte eine leichte Hochfeldverschiebung des Hydridsignals (H_B) bei $\delta = +2.27$ auf $+2.16\text{ ppm}$ beobachtet werden. Die gebildete Acetalgruppe (H_2CO_2) hat einen schwächeren elektronenziehenden Effekt als die Formiatgruppe (HCO_2) in **2**, wodurch weniger Elektronendichte vom Hydrid (H_B) abgezogen wird und somit eine Hochfeldverschiebung stattfindet. Im ^{11}B -NMR-Spektrum bildete sich ein neues Signal bei $\delta = +55.5\text{ ppm}$, welches der neugebildeten $\text{OB}_{9\text{BBN}}$ -Gruppe in dem Molekül $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BOC}(\text{H}_2)\text{OB}_{9\text{BBN}}]$ zugeordnet werden kann (vergleiche BP86/def2-SV(P) bei $\delta = +54.9\text{ ppm}$). Im Gegensatz dazu konnte keine signifikanten Verschiebungen der beiden ^{11}B -NMR-Signale von $\delta = +6.6$ (br, B_O) und -5.2 ppm (br, B_H) beobachtet werden, was auf eine ähnliche Elektronendichte und Bindungsverhältnisse der Boratome in $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]$ **2** und $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BOC}(\text{H}_2)\text{OB}_{9\text{BBN}}]$ hindeutet. Des Weiteren wird im ^{13}C -NMR-Spektrum ein neues Signal bei $\delta = +90.3\text{ ppm}$ beobachtet, welches mit der berechneten (BP86/def2-SV(P)) chemischen Verschiebung für das Kohlenstoffatom in der Acetalgruppe (H_2CO_2) bei $\delta = +89.7\text{ ppm}$ sehr gut übereinstimmt (Abbildung 2-28). Im ^{13}C -135-DEPT-NMR-Spektrum lässt sich dieses Signal als CH_2 -Gruppe identifizieren. Zusätzlich zeigt das $^{13}\text{C}^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektrum eine Wechselwirkung zwischen der chemischen Verschiebung des Kohlenstoffatoms bei $\delta = +90.3\text{ ppm}$ (im ^{13}C -NMR) mit dem Proton bei $+5.20\text{ ppm}$ (im ^1H -NMR).

Es konnte eine erfolgreiche Hydroborierung und Funktionalisierung der Formiatgruppe (HCO_2) des asymmetrischen Diborans $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]$ **2** zu der Acetalgruppe (H_2CO_2) mit dem Hydroborierungsreagenz $\text{HB}_{9\text{BBN}}$ durchgeführt werden. Es wurde das Produktmolekül $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BOC}(\text{H})_2\text{OB}_{9\text{BBN}}]$ erhalten.

2.1 Hydroborierung

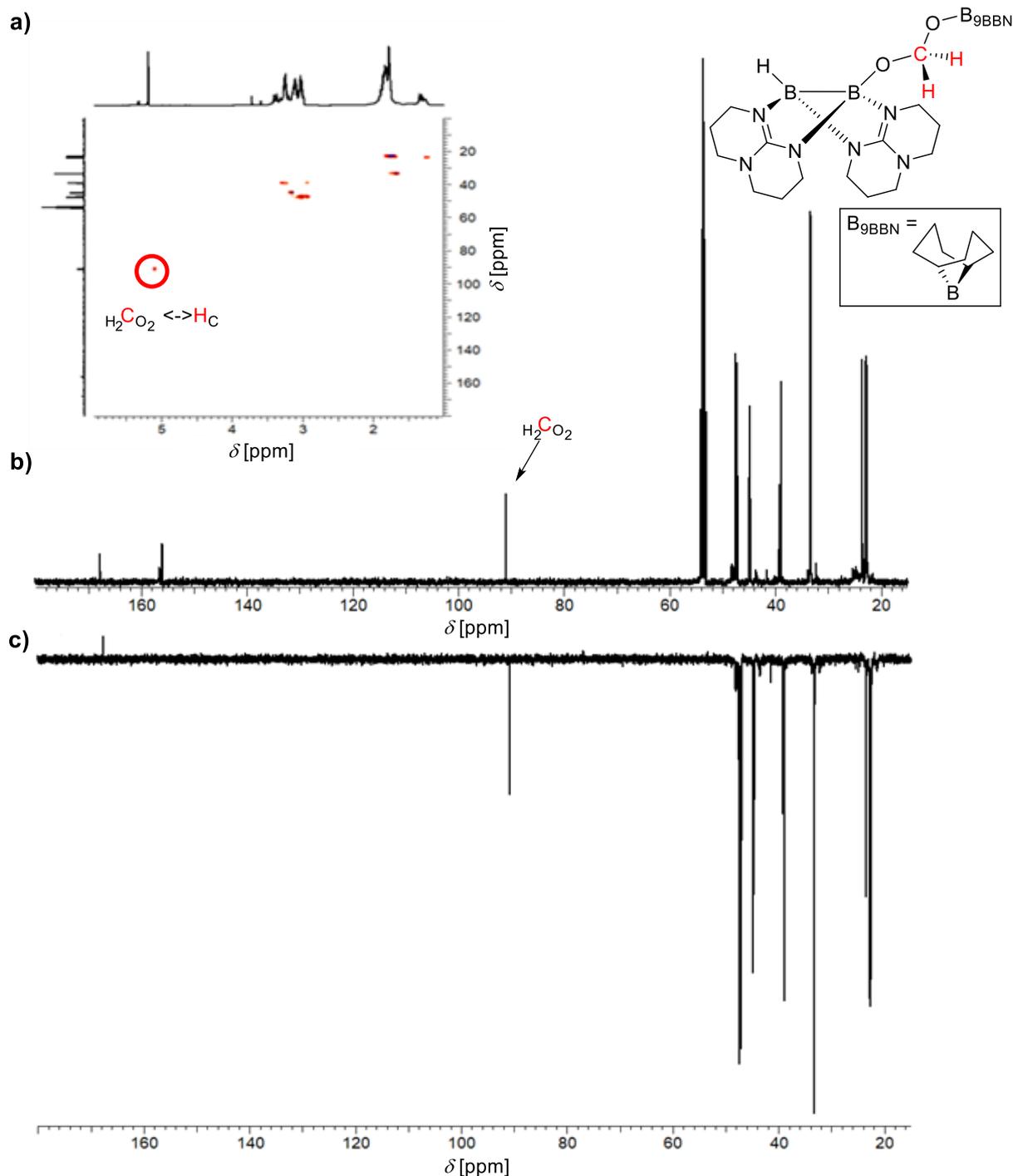
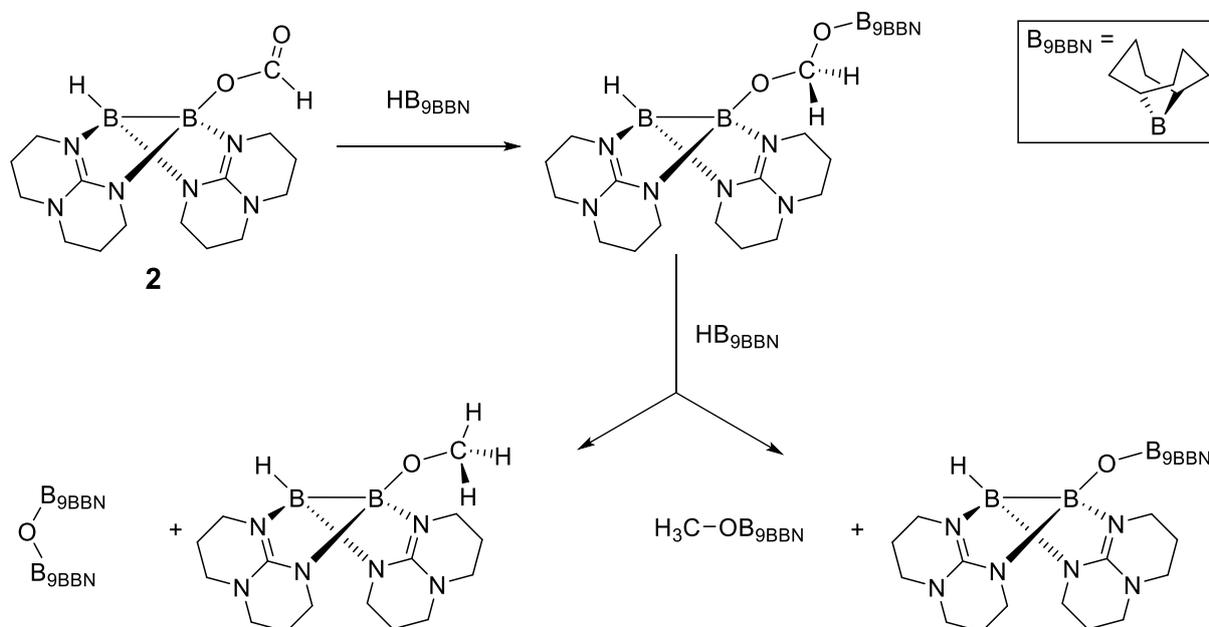


Abbildung 2-28: NMR-Spektren ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) der Umsetzung von **2** mit $\text{HB}_{9\text{BBN}}$ zu $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BOC}(\text{H}_2)\text{OB}_{9\text{BBN}}]$. **a)** $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HSQC-NMR (^1H (400 MHz), ^{13}C (150 MHz)). **b)** $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz) und **c)** ^{13}C -135-DEPT-NMR. Mit Rot ist die Acetalgruppe (H_2CO_2) markiert.

Um eine Reduzierung der Formiatgruppe in **2** direkt zur Methoxygruppe durchzuführen, müssten zwei Äquivalente $\text{HB}_{9\text{BBN}}$ eingesetzt werden. Hierbei sollte allerdings berücksichtigt werden, dass durch eine weitere Hydrierung des Acetals in $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BOC}(\text{H}_2)\text{OB}_{9\text{BBN}}]$ eine der beiden $\text{O}-\text{C}$ -Bindungen unter Bildung einer neuen $\text{B}-\text{O}$ -Spezies gebrochen werden muss (Schema 2-20). Dabei kann sich zum einen

Ergebnisse und Diskussion

das $[\text{B}_{9\text{BBN}}]_2\text{O}$ und das einseitige Methoxy-Diboran $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BOCH}_3]$ bilden. Zum anderen kann sich $\text{H}_3\text{CO}[\text{B}_{9\text{BBN}}]$ und das Diboran $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BOB}_{9\text{BBN}}]$ bilden. Es werden folglich zwei Methoxy-Signale in dem für OCH_3 -Singale typischen Bereich im ^1H -NMR-Spektrum zwischen $\delta = +3$ und $+4$ ppm erwartet.



Schema 2-20: Mögliche Reduktionsprodukte der Formiatgruppe in $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]$ **2**. Die Acetalgruppe in $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BOC}(\text{H}_2)\text{OB}_{9\text{BBN}}]$ wird mit $\text{HB}_{9\text{BBN}}$ zu einer Methoxygruppe reduziert. Es entsteht dabei $\text{H}_3\text{CO}[\text{B}_{9\text{BBN}}]$ als auch $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BOCH}_3]$.

Um eine Reduktion zur Methoxygruppe zu erreichen wurde zwei Äquivalente $\text{HB}_{9\text{BBN}}$ eingesetzt. Als Lösungsmittel diente wieder d_2 -Dichlormethan und die Reaktion wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Nach fünf Stunden Reaktionsdauer wurde die Bildung des Acetals beobachtet. Zusätzlich sind zwei Signale im ^1H -NMR-Spektrum mit schwacher Intensität bei $\delta = +3.73$ und $+3.48$ ppm zu erkennen, welche sich auch nach 18 Stunden nicht mehr verändern. Diese beiden Signale liegen im Bereich typischer OCH_3 -Verschiebungen. Des Weiteren konnte nach 18 Stunden immer noch das Eduktsignal des freien $\text{HB}_{9\text{BBN}}$ beobachtet werden. Dies lässt auf eine erfolgreiche Produktbildung schließen, allerdings in einem nicht signifikanten Umsatz.

Dieselbe Reaktion wurde in einem unpolaren Lösungsmittel wiederholt. In Toluol löst sich das Edukt **2** schlechter als $\text{HB}_{9\text{BBN}}$, wodurch $\text{HB}_{9\text{BBN}}$ zu jedem Zeitpunkt im Überschuss vorliegt. Es wurde ein Äquivalent $\text{HB}_{9\text{BBN}}$ und ein Äquivalent $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]$ in d_8 -Toluol gelöst und der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch analysiert. Aufgrund der vier erwarteten Reaktionsprodukte (siehe Schema 2-20) werden im ^{11}B -NMR-Spektrum viele Signale beobachtet (bei $\delta = +58.84$ (w.), $+56.9$

2.1 Hydroborierung

(br, st), +53.81 (w), +27.93 (st), +13.56 (w), +5.70(m, Bo), +3.56(m, Bo) und -2.97 ppm (m, BH)), welche nicht vollständig zugeordnet werden können.

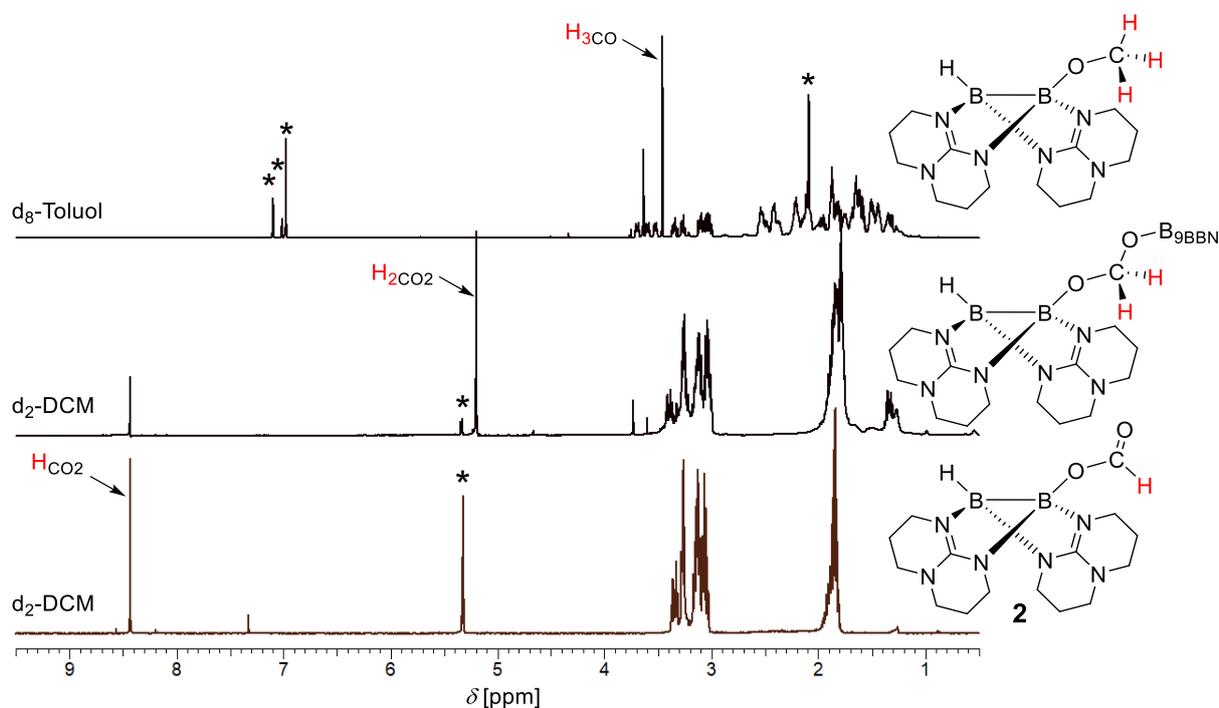


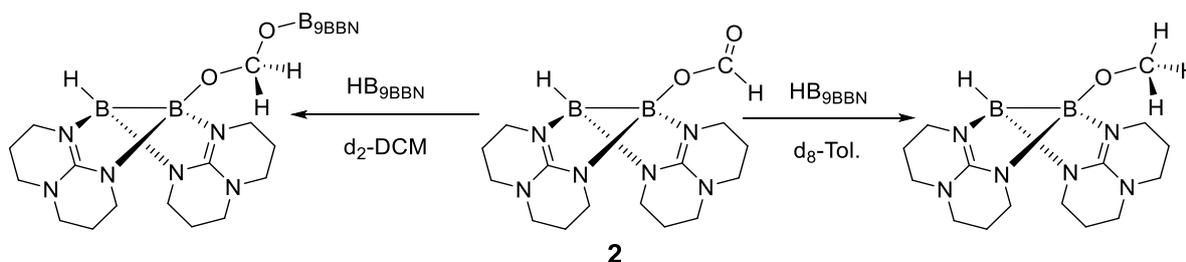
Abbildung 2-29: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, für Oben C_7D_8 sonst CD_2Cl_2) für: **2** (Unten), Die Umsetzung von **2** mit $\text{HB}_{9\text{BBN}}$ in d_2 -DCM (Mitte) und in d_8 -Toluol (Oben). Die jeweiligen erhaltenen Produktmoleküle sind rechts abgebildet. Mit * gekennzeichnet sind die jeweiligen Lösungsmittelsignale.

Im ^1H -NMR-Spektrum wurde nach fünf Stunden Reaktionszeit weder das Formiat-Signal bei $\delta = +8.43$ ppm noch das Acetal-Signal bei $\delta = +5.20$ ppm beobachtet, sondern zwei neue Signale bei $\delta = +3.63$ und $+3.44$ ppm. Diese können den beiden erwarteten H_3CO -Verbindungen durch Vergleich mit DFT-Rechnungen (BP86/def2-SV(P)) bei $\delta = +3.57$ ppm für $\text{H}_3\text{CO}[\text{B}_{9\text{BBN}}]$ und $\delta = +3.18$ ppm für $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BOCH}_3]$ zugeordnet werden. Weitere Indizien für eine H_3CO -Gruppe zeigen die neuen Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta = +52.75$ und $+53.04$ ppm, welche im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -135-DEPT-NMR-Spektrum als CH_3 -Gruppe identifiziert werden. Zusätzlich wechselwirken im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HSQC-NMR-Spektrum das Kohlenstoffatom mit einer chemischen Verschiebung bei $\delta = +53.04$ ppm (^{13}C -NMR) mit dem Proton bei $\delta = +3.63$ ppm (^1H -NMR) und das Kohlenstoffatom bei $\delta = +52.75$ ppm (^{13}C -NMR) mit dem Proton bei $\delta = +3.44$ ppm (^1H -NMR). In Abbildung 2-29 sind die ^1H -NMR-Spektren für die Diborane mit der borgebundenen Formiatgruppe (HCO_2), der Acetalgruppe (H_2CO_2) und der Methoxygruppe (H_3CO) abgebildet. Aufgrund des jeweils schwächeren

Ergebnisse und Diskussion

elektronenziehenden Effektes (von der Formiat- zur Methoxygruppe) wird eine Hochfeldverschiebung von $\delta = 8.4$ über 5.2 bis 3.4 ppm beobachtet.

Obwohl nur ein Äquivalent $\text{HB}_{9\text{BBN}}$ eingesetzt wurde, fand eine vollständige Reduktion zur Methoxygruppe statt. Ein Grund ist die schlechte Löslichkeit des Eduktes **2** in Toluol, wodurch das $\text{HB}_{9\text{BBN}}$ aufgrund seiner höheren Löslichkeit in Toluol während der Reaktion in der Lösung im Überschuss vorliegt. Da das Zwischenprodukt $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BOC}(\text{H}_2)\text{OB}_{9\text{BBN}}]$ nicht beobachtet wurde, ist eine vielfach höhere Reaktionsgeschwindigkeit für die Hydroborierung des Acetals im Vergleich von Toluol zu Dichlormethan anzunehmen. In Dichlormethan hingegen wurde nur eine geringe Reduzierung des Acetals beobachtet. Dies zeigt eine Abhängigkeit der Reduzierung vom Lösungsmittel.

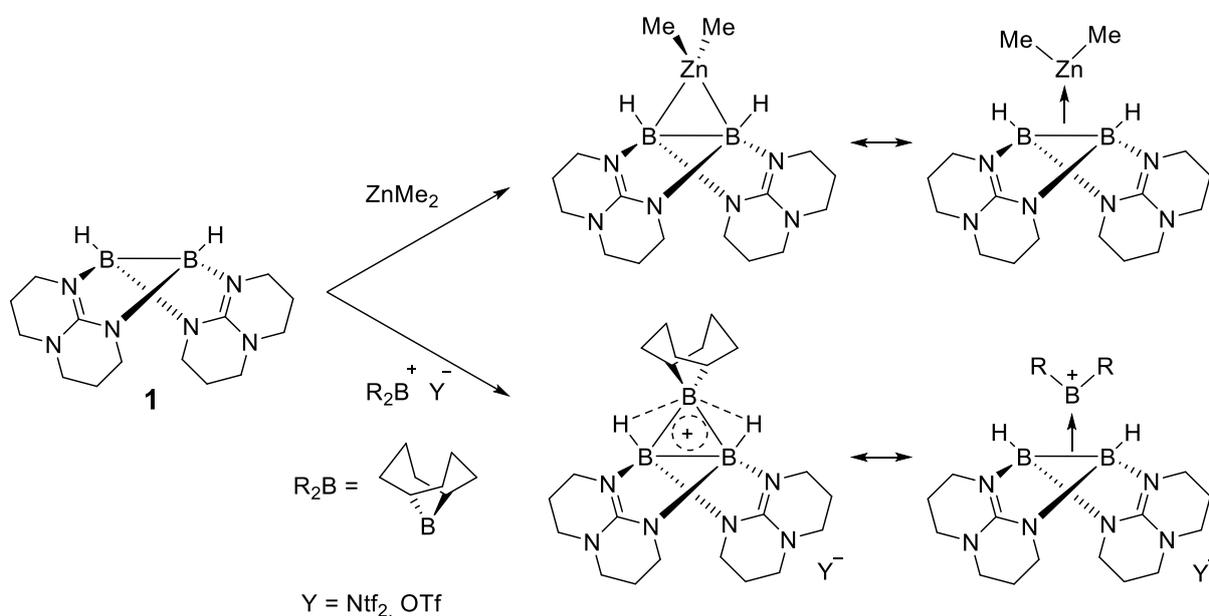


Schema 2-21: Steuerung der Produktbildung durch Wahl des Lösungsmittels. In polaren Lösungsmitteln wird nur das Acetal (links) erhalten. In unpolaren Lösungsmitteln dagegen reagiert das Acetal in Anwesenheit von $\text{HB}_{9\text{BBN}}$ sofort weiter zur Methoxygruppe (rechts).

Es konnte erfolgreich eine Reduzierung mit $\text{HB}_{9\text{BBN}}$ an dem Diboran $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BO}_2\text{CH}]$ **2** in d_2 -Dichlormethan zu dem Bis(Boryl)Acetal $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BOC}(\text{H}_2)\text{OB}_{9\text{BBN}}]$ durchgeführt werden. Des Weiteren wurde durch Änderung des Lösungsmittel in d_8 -Toluol ausgehend von **2** eine weitere Reduktion zu einer Methoxygruppe $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BOCH}_3]$ erreicht (Schema 2-21). Dadurch ist eine Steuerung der Hydroborierung durch Wahl des Lösungsmittels möglich.

2.2 Kationische zyklische Triborane

Im vorherigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass aufgrund der hohen Nucleophilie des verwendeten Diborans $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ **1** Hydroborierungen an Carbonylen möglich sind. Dabei greift die elektronenreiche B—B-Bindung von **1** am elektrophilen Zentrum des Carbonyls an, wodurch die Hydroborierung initiiert wird. Hydroborierungen können ebenfalls durch Umsetzung des Zink-Diboran-Komplexes $[\text{ZnMe}_2][\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit Carbonylen erreicht werden. Durch die Koordination des Zinkatoms an das Diboran **1** wird nicht nur die B—B-Bindung verlängert, sondern auch die Elektronendichte verringert, wodurch ein nukleophiler Angriff an die Boratome ermöglicht wird.



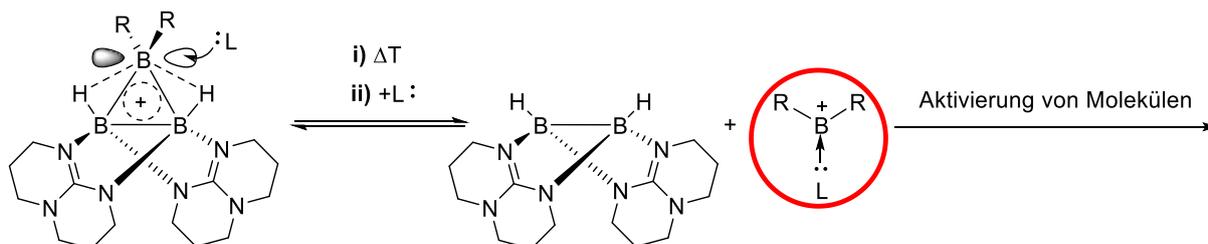
Schema 2-22: Allgemeine Darstellung bereits literaturbekannter Zink- und Boryl-Diboran-Komplexe.^[159, 164]

Durch Ersetzen des Metallzentrums in $[\text{ZnMe}_2][\text{HB}(\text{hpp})]_2$ durch eine Borylgruppe zu $[\text{R}_2\text{B}]^+[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ werden neue elektronische Eigenschaften der Diboran-Komplexe erhalten. In diesen binden die Boratome über eine Drei-Zentren-Zwei-Elektronenbindung (3c-2e) miteinander. Dennoch kann auch von einer Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung gesprochen werden, wobei Elektronendichte von der elektronenreichen B—B-Bindung auf das Bor-Kation $[\text{R}_2\text{B}]^+$ übertragen wird (Schema 2-22).

Das bereits synthetisierte kationische zyklische Triboran ($[\text{B}_9\text{BBN}]\text{-B}_3\text{-Ring}$)^[164] besitzt zusätzlich ein freies p_z -Orbital an der Borylgruppe $[\text{R}_2\text{B}]^+$ (Schema 2-23). Davon ausgehend könnte durch Verwendung einer Lewis-Base (L) dieser B_3 -Ring zu den

Ergebnisse und Diskussion

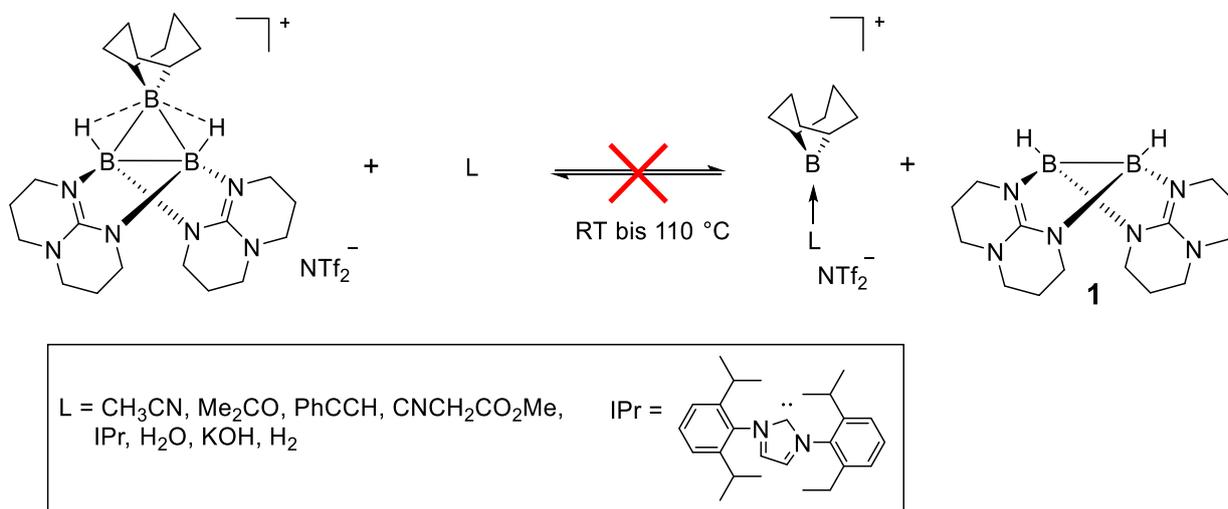
Ausgangssubstraten, dem Diboran **1** und einem Bor-Kation (des Typs $L[R_2B]^+$), gespalten werden. Das Konzept beruht auf der Fähigkeit von Lewis-Basen, zusätzlich Elektronendichte in das leere p_z -Orbital der $[R_2B]^+$ -Gruppe zu verschieben, wodurch die $[R_2B]^+ - [HB(hpp)]_2$ Wechselwirkung im B_3 -Ring geschwächt wird. Das dabei *in situ* entstandene Bor-Kation könnte in weiteren Prozessen, z. B. in der Katalyse, Verwendung finden.



Schema 2-23: Mögliche Aufspaltung hypothetischer $[R_2B]^+ - B_3$ -Ringe durch i) Thermolyse oder ii) Zugabe einer Lewis-Base zu den Ausgangssubstraten und einem Bor-Kation.

2.2.1 Synthese und Untersuchung der B_3 -Ringe

Zunächst wurde der $[B_{9BBN}] - B_3$ -Ring analog der Literatur synthetisiert^[164] und im Hinblick auf dessen thermische und chemische Stabilität untersucht.



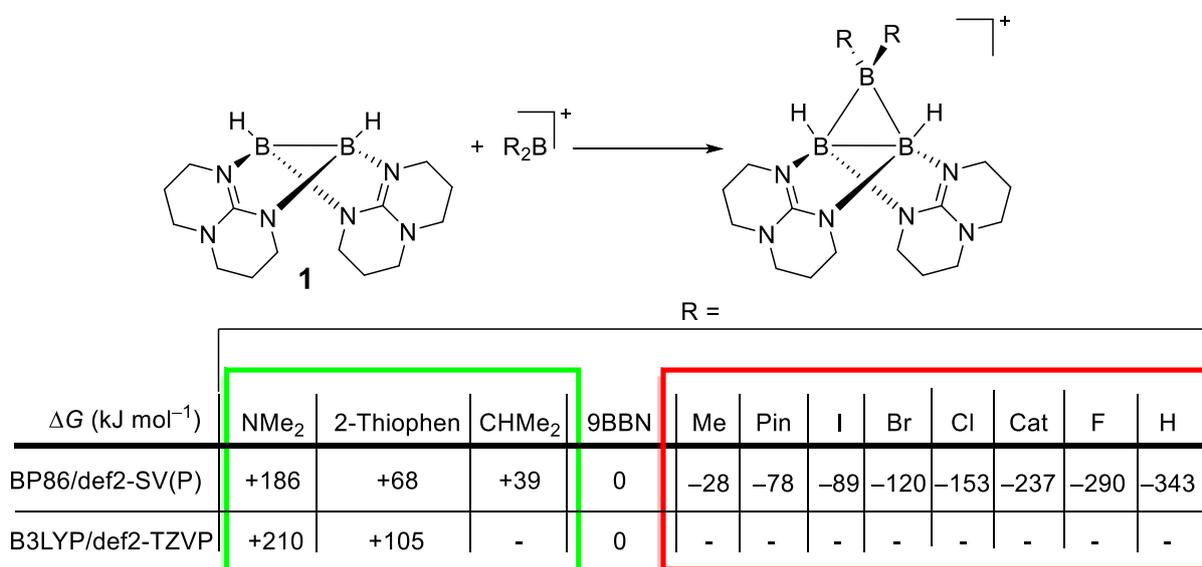
Schema 2-24: Durchgeführte Spaltungsversuche des $[B_{9BBN}] - B_3$ -Rings mit verschiedenen Reagenzien und thermische Bedingungen. Dabei wurde keine Reaktion beobachtet.

Wird der $[B_{9BBN}] - B_3$ -Ring auf $+110\text{ °C}$ in Toluol für fünf Tage erhitzt, kann keine Reaktion beobachtet werden. Dies spricht für eine hohe thermische Stabilität. Um den $[B_{9BBN}] - B_3$ -Ring dennoch in die Ausgangssubstrate zu überführen, wurden verschiedene Lewis-Basen eingesetzt (Schema 2-24). Diese wurden in großem

2.2 Kationische zyklische Triborane

Überschuss (in Dichlormethan oder Toluol gelöst) oder als Lösungsmittel direkt zum $[B_{9BBN}]$ - B_3 -Ring zugegeben und die erhaltene Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Es konnte dabei weder mit schwachen Lewis-Basen, wie Acetonitril, Aceton oder Methylisocyanoacetat ($CNCH_2CO_2Me$), noch mit stärkeren Lewis-Basen, wie Wasser (H_2O), Kaliumhydroxid (KOH) oder dem NHC (N-hetrozyklisches Carben) IPr (1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene) eine Reaktion beobachtet werden. Weitere Versuche bei höheren Temperaturen oder Hydrierungen mit elementarem Wasserstoff (H_2 , 1 atm) blieben ebenfalls erfolglos.

Der $[B_{9BBN}]$ - B_3 -Ring zeigt eine enorm hohe thermische und chemische Stabilität. In Schema 2-25 sind verschiedene berechnete (BP86/def2-SV(P) bzw. B3LYP/def2-TZVP) freie Enthalpien (ΔG) für die Bildungsreaktion von $[R_2B]^+$ - B_3 -Ringen, ausgehend von den entsprechenden Edukten (**1** und $[R_2B]^+$), abgebildet. Diese sind relativ zur Bildungsenthalpie des stabilen $[B_{9BBN}]$ - B_3 -Rings angegeben. Sind die erhaltenen ΔG -Werte negativ, handelt es sich vermutlich um genauso stabile $[R_2B]^+$ - B_3 -Ringe wie der $[B_{9BBN}]$ - B_3 -Ring. Sind die ΔG -Werte dagegen positiv, könnte der entsprechende $[R_2B]^+$ - B_3 -Ring instabiler sein. Für den $[(Me_2N)_2B]$ - B_3 -Ring wurde ein sehr stark positiver ΔG -Wert errechnet, was auf eine hohe Reaktivität hindeutet.



Schema 2-25: DFT-Rechnungen (BP86/def2-SV(P) und B3LYP/def2-TZVP) der Reaktion von **1** mit ausgewählten $[R_2B]^+$ Kationen. ΔG -Werte sind relativ zum B_{9BBN} angegeben. Positive ΔG -Werte könnten ein Hinweis auf instabilere (grün), negativere ΔG -Werte (rot) hingegen auf stabilere B_3 -Ringe in Bezug auf B_{9BBN} geben.

Motiviert durch diese Erkenntnis wurde die Synthese des $[(Me_2N)_2B]$ - B_3 -Rings durchgeführt. Dazu wurden jeweils ein Äquivalent Diboran **1** und KPF_6 vorgelegt, in Dichlormethan gelöst und eine 1 M $(Me_2N)_2BBr$ -Toluol-Lösung bei -45 °C langsam

Ergebnisse und Diskussion

hinzugegeben. Nach zwei Stunden wurde die Lösung filtriert und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die durchgeführte Analytik (NMR, MS) zeigte keine Hinweise auf die Bildung des $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Rings}$, sondern auf viele verschiedene Zerfallsprodukte der eingesetzten Edukte. Auch durch Änderung des Kaliumsalzes auf ein stabileres Anion wie $[\text{SbF}_6]^-$ konnte keine Produktbildung beobachtet werden.

Der $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Ring}$ konnte aufgrund seiner hohen Reaktivität nicht erhalten werden. Nach Schema 2-25 ist der nächst stabilere der $[(2\text{-thiophen})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Ring}$

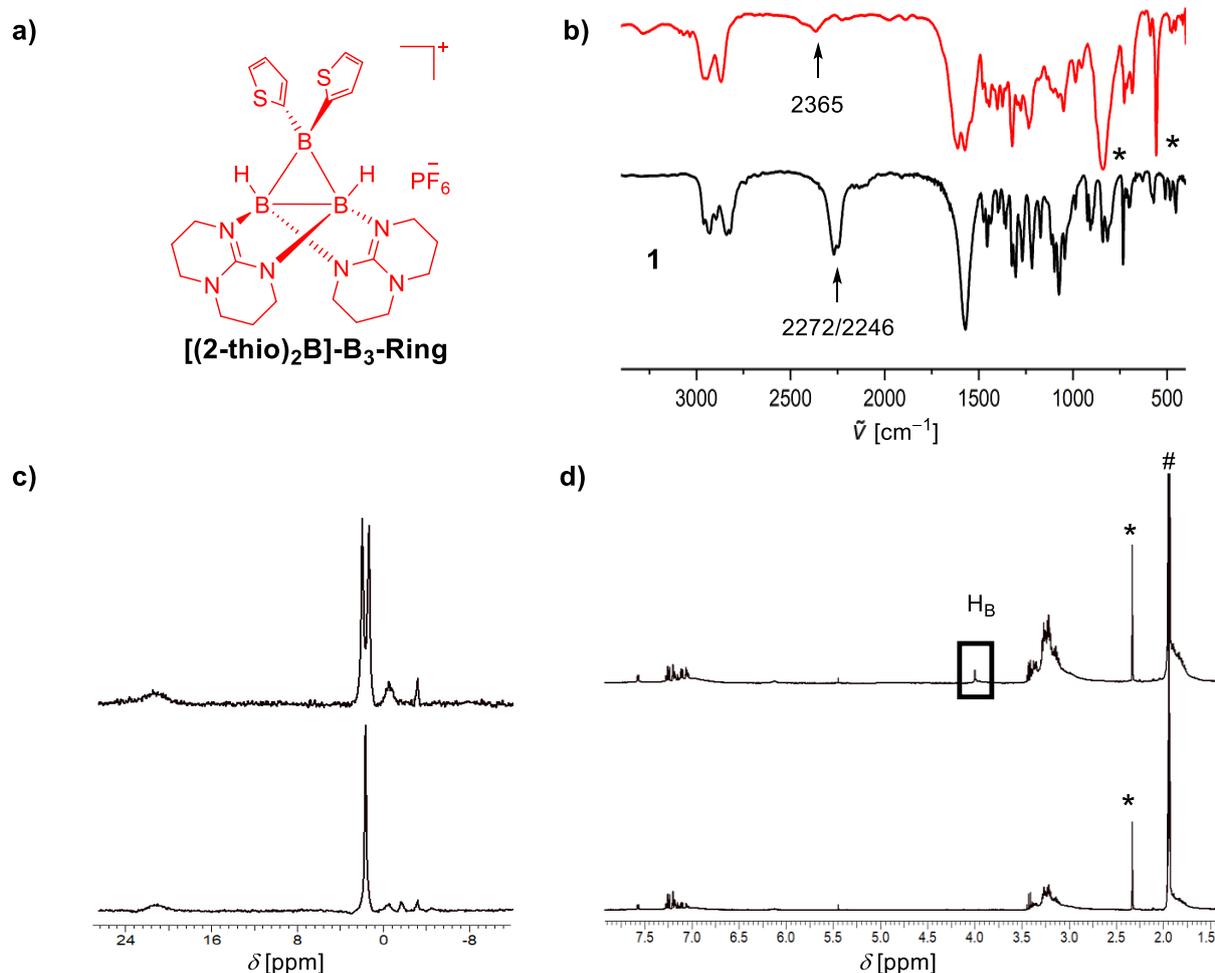


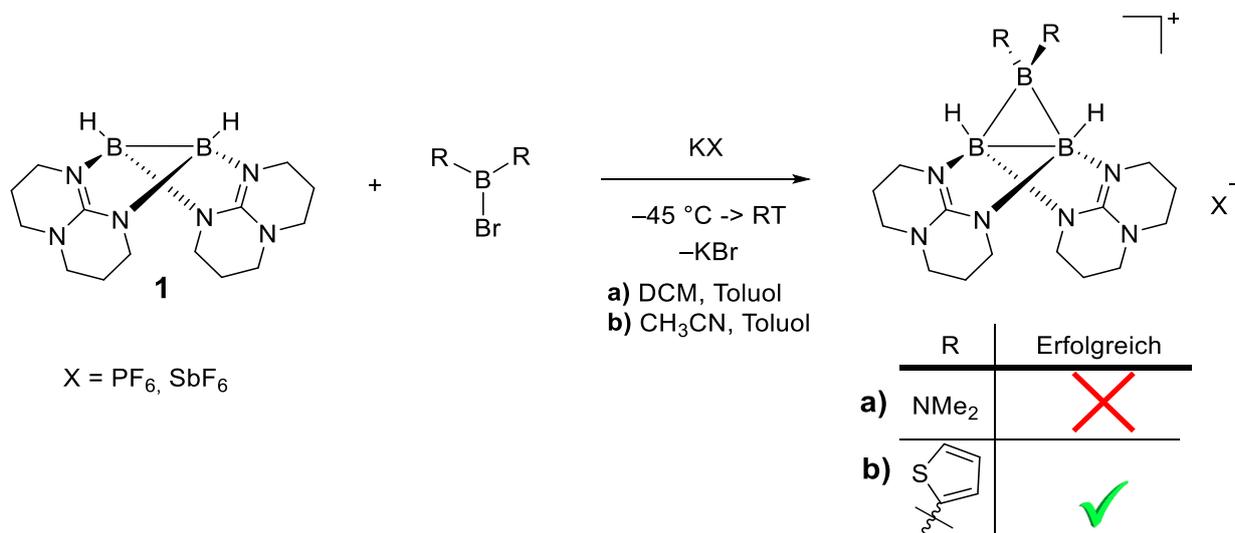
Abbildung 2-30: a) Schematische Darstellung des $[(2\text{-thio})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Rings}$. b) IR-Spektren (KBr) von dem Diboran **1** (schwarz) und dem $[(2\text{-thio})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Ring}$ (rot). c) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR- (unten) und ^{11}B -NMR-Spektrum (128 MHz, CD_3CN) (oben) des $[(2\text{-thio})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Rings}$. d) ^1H -NMR (unten) und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren (400 MHz, CD_3CN) des $[(2\text{-thio})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Rings}$. Das Signal des borgebundenen Wasserstoffatoms (H_B) ist besonders gekennzeichnet. Mit Stern (*) sind Lösungsmittelreste von Toluol und mit # $\text{d}_3\text{-Acetonitril}$ markiert.

($[(2\text{-thio})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Ring}$, Abbildung 2-30a). Um diesen zu synthetisieren, wurden zu einer 1:1 Acetonitril-Toluol-Lösung jeweils ein Äquivalent $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ **1** und KPF_6 vorgelegt und bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ $(2\text{-thio})_2\text{BBr}$ langsam hinzugegossen. Nach zwei Stunden wurde das

2.2 Kationische zyklische Triborane

Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mehrfach mit *n*-Pentan und Benzol gewaschen und ein gelber Feststoff isoliert. Das elementaranalysenreine Produkt wurde mit einer Ausbeute von 35% erhalten.

Im IR-Spektrum (KBr) konnte eine Verschiebung der B–H-Schwingungen von $\tilde{\nu} = 2272/2446 \text{ cm}^{-1}$ im Edukt **1** zu 2365 cm^{-1} im erhaltenen Produkt beobachtet werden (Abbildung 2-30b). Diese stimmt mit der gerechneten (BP86/def2-SV(P)) B–H-Schwingung von $\tilde{\nu} = 2407 \text{ cm}^{-1}$ überein. Im aufgenommenen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in d_3 -Acetonitril sind zwei neue Signale bei $\delta = +2.12$ (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 81 \text{ Hz}$) und $+21.34 \text{ ppm}$ (br) zu erkennen (Abbildung 2-30c). Diese stimmen mit den berechneten (BP86/def2-SV(P)) NMR-Verschiebungen ($\delta = +1.9$ und $+21.5 \text{ ppm}$) des erwarteten $[(2\text{-thio})_2\text{B}]\text{-B}_3$ -Rings überein. Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum werden die borgebundenen Wasserstoffatome (HB) bei $\delta = +4.01 \text{ ppm}$ (ber. $\delta = +4.50 \text{ ppm}$) gemessen (Abbildung 2-30d). Diese Tieffeldverschiebung im Vergleich zum Edukt **1** ($\delta = +2.14 \text{ ppm}$) verdeutlicht den elektronenziehenden Effekt der Borylgruppe $[(2\text{-thio})_2\text{B}]$ auf die B–H-Bindung. Das Produktsignal wurde im ESI⁺ Massenspektrum bei $m/z = 477.2417$ beobachtet (berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{B}_3\text{N}_6\text{S}_2 = 477.2404$). Die analytischen Daten weisen eine erfolgreiche Synthese des $[(2\text{-thio})_2\text{B}]\text{-B}_3$ -Rings nach (Schema 2-26).

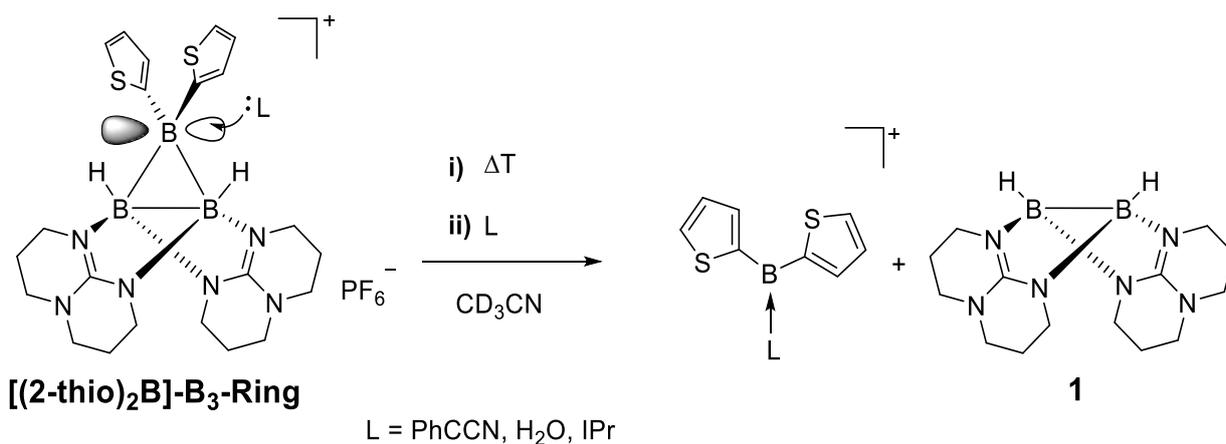


Schema 2-26: Umsetzungsversuche des Diborans **1** mit R_2BBr (R = a) Me_2N , b) 2-thio) mit verschiedenen Kaliumsalzen zu den entsprechenden $[\text{R}_2\text{B}]\text{-B}_3$ -Ringen.

Wird der synthetisierte $[(2\text{-thio})_2\text{B}]\text{-B}_3$ -Ring in d_3 -Acetonitril auf $+40 \text{ °C}$ für zwei Tage erhitzt, findet keine Reaktion statt. Durch Erhöhung der Temperatur auf $+80 \text{ °C}$ werden im ^{11}B -NMR-Spektrum viele neue Signale bei $\delta = +1.26$, -0.11 (st), -0.28 und

Ergebnisse und Diskussion

-1.21 ppm detektiert. Das Diboran **1** wird dabei nicht beobachtet, sondern das dreifach verbrückte Diboran $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{hpp})_3]^+$ ($\delta = -0.11$ ppm (st)), welches durch Zerfall von Diboran **1** gebildet wird.^[159] Der $[(2\text{-thio})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Ring}$ ist im Vergleich zum $([\text{B}_9\text{BBN}]\text{-B}_3\text{-Ring})$ nicht thermisch stabil, allerdings zersetzt er sich in nicht identifizierbaren Verbindungen. Im nächsten Schritt wurden verschiedene Lewis-Basen mit dem $[(2\text{-thio})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Ring}$ umgesetzt (Schema 2-27), um eine Spaltung des $\text{B}_3\text{-Rings}$ zu erreichen.



Schema 2-27: Aufspaltungsversuche des $[(2\text{-thio})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Rings}$ zu den Edukten. Durch eine Lewis-Base wird die Boryl-Diboran Wechselwirkung geschwächt und eine Aufspaltung kann stattfinden.

Zunächst wurde durch Zugabe von Phenylacetylen (PhCCH) im sechsfachen Überschuss zu einer Lösung von $[(2\text{-thio})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Ring}$ in Acetonitril keine Spaltung des $\text{B}_3\text{-Rings}$ beobachtet. Um die Basenstärke der verwendeten Lewis-Base schrittweise zu erhöhen, wurde zunächst Wasser (H_2O) eingesetzt. Nach fünf Stunden Rühren in $d_3\text{-Acetonitril}$ bei Raumtemperatur wurde im ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektrum keine Veränderung festgestellt. Nach weiteren drei Tagen in Lösung hingegen fand ein Zerfall des $[(2\text{-thio})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Rings}$ zu 85 % statt. Dabei wurden im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum typische Zersetzungsprodukte des Diborans **1** beobachtet wie $[\text{H}_2\text{B}(\text{hppH})_2]^+$ bei $\delta = -10.21$ ppm (t, br) oder $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{hpp})_3]^+$ bei $\delta = -0.10$ ppm. Weitere nicht identifizierbare Signale wurden bei $\delta = +0.26, +0.65, +4.83, +19.92$ und $+26.57$ ppm detektiert. Es konnte ein langsamer Zerfall des $[(2\text{-thio})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Rings}$ durch Wasser beobachtet werden. Eine noch stärkere Lewis-Base als Wasser ist IPr ((1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene, Abbildung 2-31a). Wird IPr zum $[(2\text{-thio})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Ring}$ in $d_3\text{-Acetonitril}$ hinzugegeben, kann schon nach zwei Stunden eine Umsetzung beobachtet werden. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind zwei neue Hauptsignale zu

2.2 Kationische zyklische Triborane

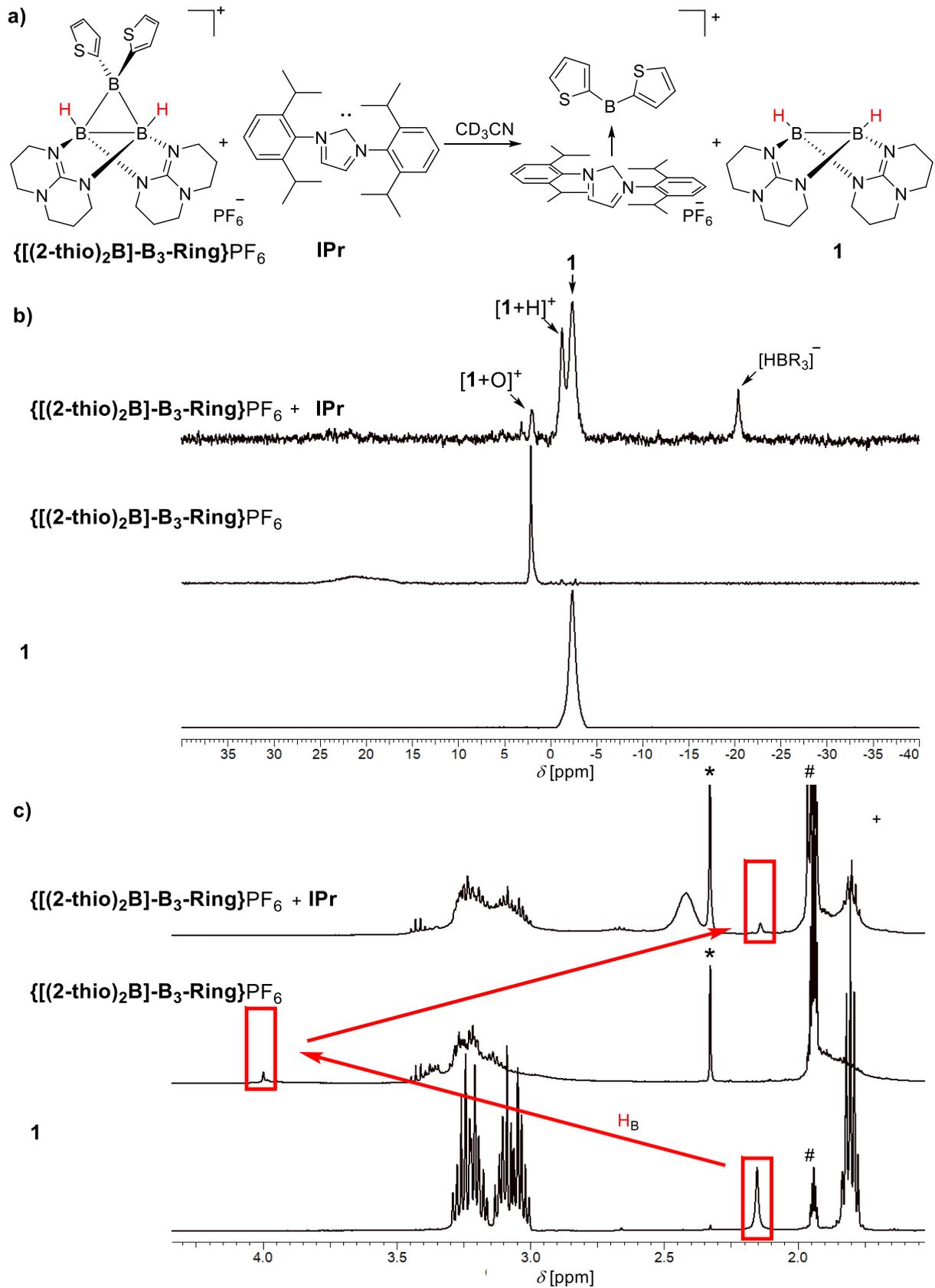


Abbildung 2-31: a) Umsetzung des [(2-thio)₂B]-B₃-Rings mit IPr zu Diboran **1** und den Folgeprodukten. Die borgebundenen Wasserstoffatome sind rot markiert. b) ¹¹B{¹H}-NMR- (128 MHz, CD₃CN) und c) ¹H{¹¹B}-NMR-Spektren (400 MHz, CD₃CN). Zum besseren Verständnis sind jeweils die Spektren von Diboran **1** (unten) und dem [(2-thio)₂B]-B₃-Ring (Mitte) abgebildet. Mit Stern (*) sind Lösungsmittelreste von Toluol und mit # d₃-Acetonitril gekennzeichnet. Mit Pfeilen ist die Verschiebung des borgebundenen Wasserstoffatoms (H_B) gekennzeichnet.

erkennen. Das Signal bei $\delta = -2.47$ ppm (br, BH) wird dem Diboran **1** zugeordnet und das bei $\delta = -1.25$ ppm (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 125$ Hz,) dem protonierten Diboran $\{\text{H}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\} [\text{1}+\text{H}]^+$ (Abbildung 2-31b). Das Nebensignal bei $\delta = +1.93$ ppm (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = +160$ Hz) entspricht dem oxidierten Diboran $\{\text{O}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\} [\text{1}+\text{O}]^{[193]}$ und das Signal bei $\delta = -20.42$ ppm (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 78$ Hz) einer unbekanntem $[\text{HBR}_3]^-$ Verbindung. Die Bildung des Diborans **1** ist deutlicher im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen. Das borgebundene Wasserstoffsignal (H_B) vom $[(2\text{-thio})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Ring}$ bei $\delta = +4.03$ ppm wird nicht mehr beobachtet, stattdessen ein neues Signal bei $\delta = +2.14$ ppm (s), welches dem borgebundenen Wasserstoffatom (H_B) des Diborans **1** entspricht (Abbildung 2-31c). Im ^1H -NMR ist zusätzlich ein neues breites Signal bei $\delta = +2.42$ ppm zu sehen, welches nicht zugeordnet werden kann.

Es konnte eine erfolgreiche Spaltung des $[(2\text{-thio})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Rings}$ mithilfe eines NHCs zu dem Edukt Diboran **1** erreicht werden.

2.2.2 Vergleich der Reaktivität

In Tabelle 2-7 sind die beiden synthetisierten $\text{B}_3\text{-Ringe}$ ($[\text{B}_{9\text{BBN}}]\text{-B}_3\text{-Ring}$ und $[(2\text{-thio})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Ring}$) in Bezug auf ihre Reaktivität bei der Umsetzung mit verschiedenen Substraten abgebildet. Dabei lässt sich eine erstaunliche chemische und thermische Stabilität des $[\text{B}_{9\text{BBN}}]\text{-B}_3\text{-Rings}$ feststellen. Diese zeigt auch keine Reaktion mit einer starken Lewis-Base wie IPr. Beim Erhitzen in Wasser und an Luft für mehrere Tage wurde ebenfalls keine Reaktion beobachtet. Somit konnte auch eine hohe Stabilität gegenüber Oxidationen gezeigt werden.

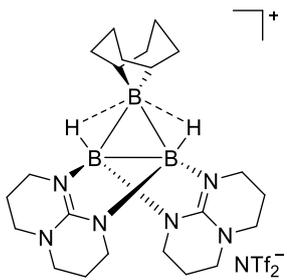
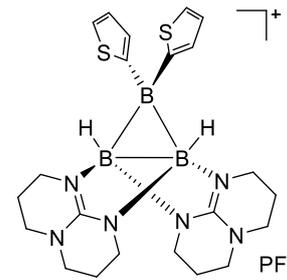
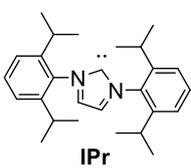
Im Gegensatz dazu zeigt der $[(2\text{-thio})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Ring}$ nur eine geringe Stabilität gegenüber Wasser und Sauerstoff. Auch zersetzt sich der $[(2\text{-thio})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Ring}$ bei höheren Temperaturen. Mit einer starken Lewis-Base wie einem NHC konnte eine Aufspaltung zum Diboran **1** nachgewiesen werden. Eine Aktivierung des Phenylacetylen wurde nicht beobachtet.

In Tabelle 2-8 ist die röntgendiffraktometrisch gemessene Molekülstruktur des $[\text{B}_{9\text{BBN}}]\text{-B}_3\text{-Rings}$ mit den berechneten (B3LYP/def2-TZVP) Strukturen von $[\text{R}_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Ring}$ ($\text{R} = 9\text{BBN}, 2\text{-thio}, \text{Me}_2\text{N}$) und den daraus erhaltenen Bindungslängen abgebildet. Die Strukturen sind in der Gasphase berechnet und geben einen Hinweis auf die Molekülstruktur der $[\text{R}_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Ringe}$. Die berechnete erhaltene Struktur von dem $[\text{B}_{9\text{BBN}}]\text{-B}_3\text{-Ring}$ zeigt nur eine maximale Abweichung der Bindungslängen von $\Delta d = 0.03$ Å, was auf eine gute Übereinstimmung mit der experimentelle Struktur

2.2 Kationische zyklische Triborane

hindeutet. Aufgrund der verdrehten 2-thiophen-Reste ist der [(2-thio)₂-B₃-Ring nicht symmetrisch, was in unterschiedlichen Bindungslängen resultiert. Übersichtshalber werden im Folgenden die gemittelten Bindungslängen oder -winkeln (\bar{m}^*) angegeben und nur mit den berechneten Werten der [R₂B]-B₃-Ringe verglichen.

Tabelle 2-7: Vergleich der durchgeführten Reaktionen an den beiden synthetisierten B₃-Ringen. Ein Haken bedeutet Zerfall des B₃-Rings, bzw. im Falle von IPr Bildung des Diborans **1**. Ein rotes Kreuz hingegen bedeutet keine beobachtete Reaktion.

		
Zerfall bei höheren Temperaturen		
CD ₃ CN + 40 °C, 2 d	✗	✗
+ 80 °C, 12 h	✗	✓
Reaktionen		
mit CH ₃ CN/ PhCCH	✗	✗
mit NHC 	✗	✓
mit H ₂ O 3d	✗	✓

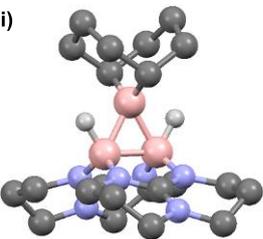
Die B_{hpp}-B_{hpp}-Bindungslängen der Diboran-Gruppe steigen von 1.820 Å (R = 9BBN) über 1.859 Å (R = 2-thio) bis 1.947 Å (R = Me₂N) an, was auf eine schwächere B—B-Bindung hindeutet. Alle Bindungslängen sind dabei deutlich länger als im Edukt **1** mit 1.772 Å.^[59] Der Einfluss des Substituenten (R) ist bei den B_R—B_{hpp} Bindungslängen am größten. Diese steigen erkennbar von 1.833 Å (R = 9BBN) über 1.882 Å (2-thio) zu 1.968 Å (R = Me₂N) an. Der Trend zu längeren Bindungsabstände sind im Einklang mit dem zunehmenden +M-Effekt der Substituenten, der von R = 9BBN über 2-thio zu Me₂N zunimmt. Durch Erhöhung der Elektronendichte in der Borylgruppe wird die Boryl-Diboran-Wechselwirkung geschwächt. Dieser Trend setzt sich ebenso in den B_R-H Bindungslängen von 1.664 Å (9BBN) über 1.752 Å (2-thio) zu 2.006 Å (Me₂N) fort. Durch die erhöhte Elektronendichte in der Borylgruppe wird somit nicht nur die

Ergebnisse und Diskussion

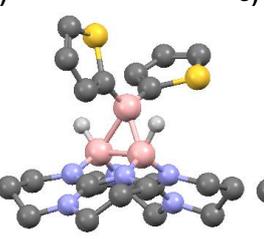
Boryl-B–B-Wechselwirkung, sondern auch die Boryl-Wasserstoff-Wechselwirkung herabgesetzt. Eine Abschwächung der Boryl-Wasserstoff-Wechselwirkung ist ebenso in den verschiedenen $B_{\text{hpp}}\text{--}B_{\text{hpp}}\text{--}H$ -Winkeln zu erkennen. Ist aufgrund von starker $[R_2B]\text{--}H$ -Wechselwirkung der Winkel von 122.5° für $R = 9\text{BBN}$ noch klein, vergrößert er sich für $R = 2\text{-thio}$ von 125.3° zu 133.9° für $R = \text{Me}_2\text{N}$, was auf schwächere $[R_2B]\text{--}H$ -Wechselwirkung hindeutet, je stärker der +M-Effekt der Substituenten (R) wirkt. Die schwache $[R_2B]\text{--}H$ -Wechselwirkung für $R = \text{Me}_2\text{N}$ wird durch den ähnlichen $B_{\text{hpp}}\text{--}B_{\text{hpp}}\text{--}H$ -Winkeln im Vergleich zu dem Diboran **1** von 128.4° (berechnet, B3LYP/def2-TZVP) deutlich (vgl. die Kristallstruktur von **1** mit 129.5° ^[157]). Daraus resultiert eine schwache Boryl-Wasserstoff-Wechselwirkung für $R = \text{Me}_2\text{N}$. Diese gerechneten Parameter liefern ein weiterer Hinweis auf den Einfluss der Substituenten auf die Stabilität der B_3 -Ringe. Eine längere Bindungslänge bedeutet eine schwächere Bindung. Daraus resultiert eine höhere Reaktivität.

Tabelle 2-8: Strukturen der $[R_2B]\text{--}B_3$ -Ringe. a) Von $[B_9\text{BBN}]\text{--}B_3$ -Ring. i) Röntgendiffraktometrisch gemessen und ii) berechnete Struktur. b) Berechnete Struktur von $[(2\text{-thio})_2B]\text{--}B_3$ -Ring. c) Berechnete Struktur von $[(\text{Me}_2\text{N})_2B]\text{--}B_3$ -Ring. d) Zusammenstellung ausgewählter Bindungslängen und -winkel. Rechnung auf B3LYP/def2-TZVP Niveau.

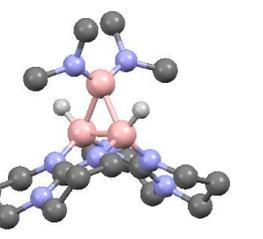
a) i) 

ii) 

$[B_9\text{BBN}]\text{--}B_3\text{-Ring}$

b) 

$[(2\text{-thio})_2B]\text{--}B_3\text{-Ring}$

c) 

$[(\text{Me}_2\text{N})_2B]\text{--}B_3\text{-Ring}$

d)

d [Å] / \angle [°]	exp.**	B3LYP/ def2-TZVP		B3LYP/ def2-TZVP	
			\bar{m}^*		\bar{m}^*
$B_R\text{--}B_{\text{hpp}}$	1.810/ 1.801	1.833/ 1.833	1.774/ 1.989	1.882	1.967/ 1.969
$B_{\text{hpp}}\text{--}B_{\text{hpp}}$	1.845	1.820	185.9	-	1.947
$B_{\text{hpp}}\text{--}H$	1.174/ 1.095	1.223	1.271 1.203/	1.237	1.208
$B_R\text{--}H$	154.2/ 173.4	1.664	1.435/ 2.069	1.752	2.004 2.007
$B_{\text{hpp}}\text{--}B_{\text{hpp}}\text{--}H$	121.4/ 123.9	122.5	119.4/ 131.2	125.3	133.9

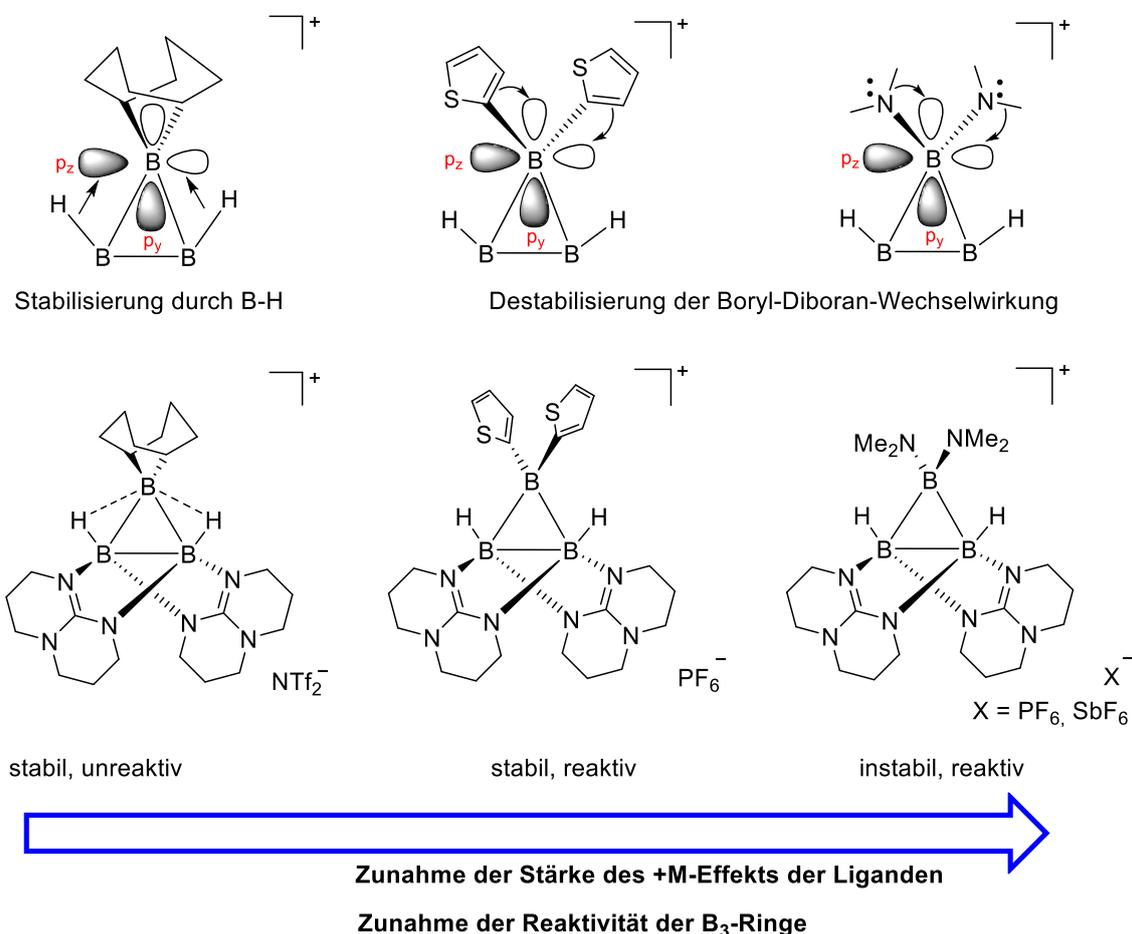
\bar{m}^* = gemittelter Wert
 ** = gemittelter Wert der beiden im Einkristall erhaltenen Kristallstrukturen

Es konnte gezeigt werden, dass der $[B_9\text{BBN}]\text{--}B_3$ -Ring sehr stabil ist. Die äußerst hohe Stabilität des $[B_9\text{BBN}]\text{--}B_3$ -Rings lässt sich sowohl mit seinem großen, sterisch anspruchsvollen Rest, als auch durch die 3c-2e-Bindung begründen. Diese wird

2.2 Kationische zyklische Triborane

zusätzlich durch eine Wechselwirkung der beiden hydridischen borgebundenen Wasserstoffatome (H_B) mit dem leeren p_z -Orbital der $[B_3]^{+}$ -Gruppe verstärkt, da zusätzlich Elektronendichte in dieses p_z -Orbital geschoben wird.

Als nicht isolierbar und sehr reaktiv erwies sich der $[(Me_2N)_2B]-B_3$ -Ring. Im Gegensatz zu $[B_3]^{+}$ besitzen die Aminogruppen in $[(Me_2N)_2B]^{+}$ zwei freie Elektronenpaare, welche mit dem leeren p_z -Orbital wechselwirken (+M-Effekt) und somit die Elektronendichte des $[R_2B]^{+}$ -Kations erhöhen. Dadurch wird nicht nur die 3c-2e-Bindung des B_3 -Rings geschwächt, sondern auch die Wechselwirkung der $[(Me_2N)_2B]^{+}$ -Gruppe mit den hydridischen Wasserstoffatomen (H_B). Daher ist der $[(Me_2N)_2B]-B_3$ -Ring instabil (Schema 2-28).



Schema 2-28: Vergleich der Stabilität und Reaktivität der untersuchten $[R_2B]-B_3$ -Ringe in Bezug auf den +M-Effekt der Substituenten (R). Besitzt R kein +M-Effekt wird die Boryl-Diboran-Wechselwirkung durch die B—H-Bindung zusätzlich verstärkt. Besitzen R hingegen freie Elektronenpaare erhöhen sie die Elektronendichte in der Borylgruppe, wodurch die Boryl-Diboran-Wechselwirkung geschwächt wird.

Als etwas weniger stabil und somit reaktiver stellte sich der synthetisierte $[(2-thio)_2B]-B_3$ -Ring heraus. Hierbei wirkt ein schwacher +M-Effekt, der aber ausreicht, die 3c-2e-Bindung so zu schwächen, dass dieser B_3 -Ring geöffnet und das Bor-Kation

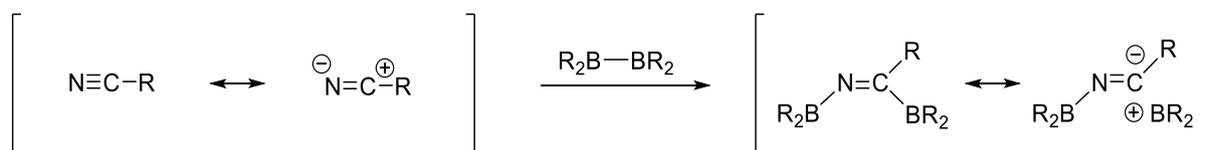
Ergebnisse und Diskussion

aktiviert werden kann. Dennoch ist er isolierbar und zeigt eine höhere Stabilität als der $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Ring}$.

Zusammenfassend lässt sich für die Stabilität der untersuchten $[(\text{R}_2\text{B})]\text{-B}_3\text{-Ringe}$ folgende Aussage treffen: Je mehr Elektronendichte durch die Elektronenpaare am Liganden der Borylgruppe $[\text{R}_2\text{B}]^+$ (+M-Effekt) in das leere p_z - bzw. p_y -Orbital des Boratoms hineingeschoben wird, desto geringer ist die Stabilität des $\text{B}_3\text{-Rings}$.

2.3 Diborierungen

Bei der Umsetzung von CO_2 mit dem nukleophilen Diboran $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ **1** konnte zu 5% ein Diborierungsprodukt erhalten werden (siehe Kapitel 2.1.1.1, Seite 2.1.1.1 Einseitige Hydroborierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$). Das Diboran **1** sollte demnach mit weiteren ungesättigten organischen Molekülen unter geeigneten Bedingungen Diborierungen eingehen. Für Diborierungsreaktionen sind besonders Nitrile von großem chemischem Interesse. Damit würde ein neuer synthetischer Zugang für die organische Chemie ermöglicht werden. Dabei sollte eine gezielte Umpolung des ungesättigten Kohlenstoffatoms von einer positiven Partialladung (im Nitril) zu einer negativen (nach der Diborierung im Imin) stattfinden (Schema 2-29).

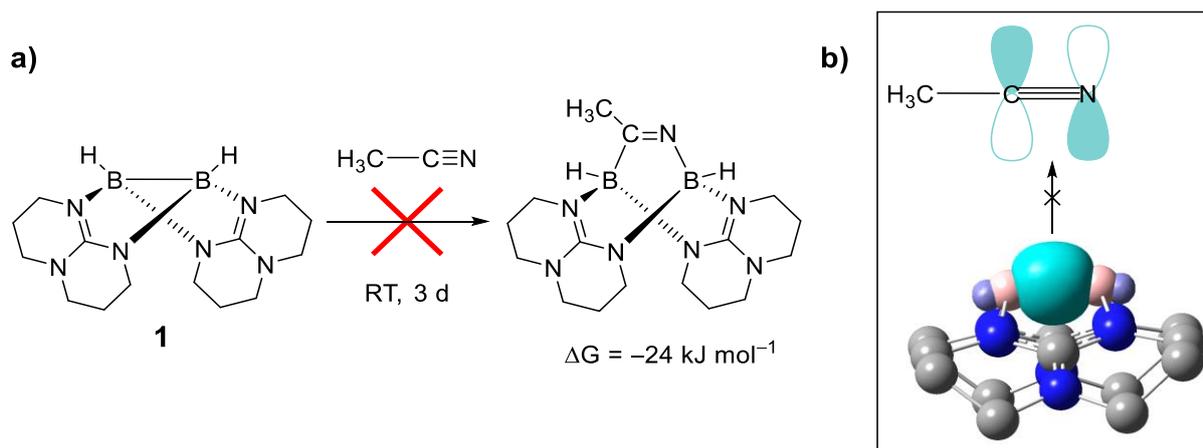


Schema 2-29: Allgemeines Schema einer Diborierung an einem Nitril, mit Kennzeichnung der Ladung in den mesomeren Grenzformeln. Das Kohlenstoffatom ist im Nitril dabei positiv nach der Diborierung im Imin negativ polarisiert.

2.3.1 Diborierung von Acetonitril

Um eine Diborierung zu erreichen wurde das einfachste Nitril, Acetonitril, verwendet. Tatsächlich ergeben DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP) für die Reaktion des Diborans **1** mit Acetonitril eine exergonische Reaktion mit einer freien Enthalpie von $\Delta G = -24 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dies deutet darauf hin, dass eine direkte Diborierung ausgehend von den Edukten ohne Zusatz von weiteren Substanzen thermodynamisch möglich wäre. Das Diboran **1** wurde in Acetonitril gelöst und für mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Es konnte keine Reaktion beobachtet werden.

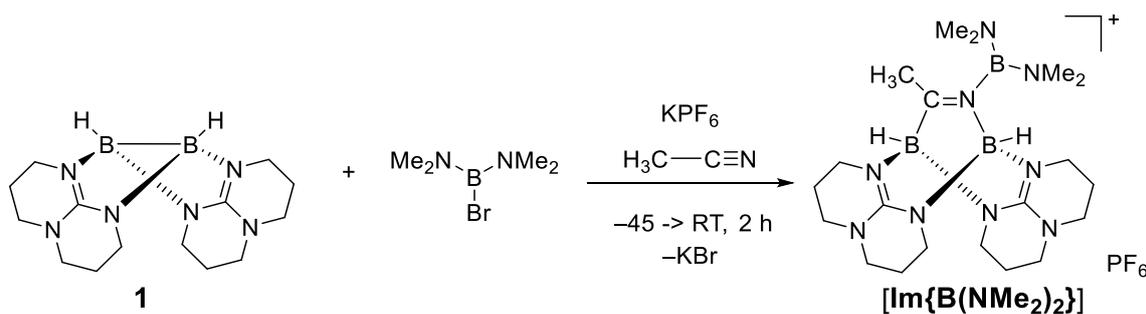
Wird von einem konzertierten Mechanismus für die Diborierungsreaktion ausgegangen, müsste sich aus der elektronenreichen B–B-Bindung (HOMO von **1**) Elektronendichte in das π^* -Orbital der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung verschieben. Nach den Woodward-Hoffman-Regeln resultiert daraus eine hohe Orbitalsymmetrie-Barriere^[194], daher ist diese [2+2]-Cycloaddition orbitalsymmetrisch verboten und findet nicht statt (Schema 2-30).



Schema 2-30: a) Schematische Darstellung und berechnete (B3LYP/def2-TZVP) freie Enthalpie ΔG der angestrebten Diborierung des elektronenreichen Diborans **1** mit Acetonitril b) Lewis-Darstellung des sp^3 - sp^3 -hybridisierten Diborans **1**, das HOMO von **1** und Skizze des Nitrils des π^* -Orbitals. Die unterschiedlichen Orbitalsymmetrien verhindern eine konzertierte [2+2]-Cycloaddition.

2.3.1.1 Synthese von $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCMe}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$

Die hohe Energiebarriere verhindert eine direkte Diborierung von Nitrilen durch das sp^3 - sp^3 -hybridisierte Diboran **1**. Es muss eine alternative Route gewählt werden, welche die konzertierte [2+2] Cycloaddition durch Polarisierung der $\text{N}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung umgeht. Ein kationisches Boran der Form $[\text{R}_2\text{B}]^+$ könnte das Kohlenstoffatom des Nitrils positiv polarisieren, woran die elektronenreiche B–B-Bindung des Diborans angreifen kann. Die daraus folgende Bildung der B–C Bindung könnte in Folgeschritten die Diborierung initiieren. In Abschnitt 3.2 konnten durch Umsetzung von **1** mit $[\text{R}_2\text{B}]^+$ kationische zyklische Triborane erhalten werden, deren Stabilität vom Einfluss des Substituenten (R) abhängt. Das reaktivste und daher nicht isolierbare Triboran wurde für $\text{R} = \text{Me}_2\text{N}$ festgestellt, weshalb für die folgenden Diborierungsreaktionen das Borylkation $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]^+$ als Initiator eingesetzt wird (Schema 2-31).



Schema 2-31: Schematische Darstellung der Umsetzung von **1** mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ und KPF_6 in Acetonitril zu $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCMe}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$ ($[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$)

2.3 Diborierungen

Um das Borylkation $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]^+$ *in situ* zu bilden, wurde das Kaliumsalz KPF_6 verwendet. Für die Synthese wird KPF_6 mit Diboran **1** in einer 1:1 Acetonitril-Toluol-Lösung gelöst, auf $-45\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt, dazu langsam eine 1 M $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ -Toluol-Lösung hinzugegeben und die Lösung langsam für zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde die nun gelbliche Lösung von dem gebildeten farblosen Niederschlag (KBr) abfiltriert, das Lösungsmittel vom Filtrat unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan und Benzol mehrfach gewaschen. Es wurde ein gelbes Pulver mit 65 % Ausbeute erhalten. Zur Röntgenstrukturaufklärung geeignete Kristalle wurden aus einer 1:1 Fluorbenzol-*n*-Hexan-Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

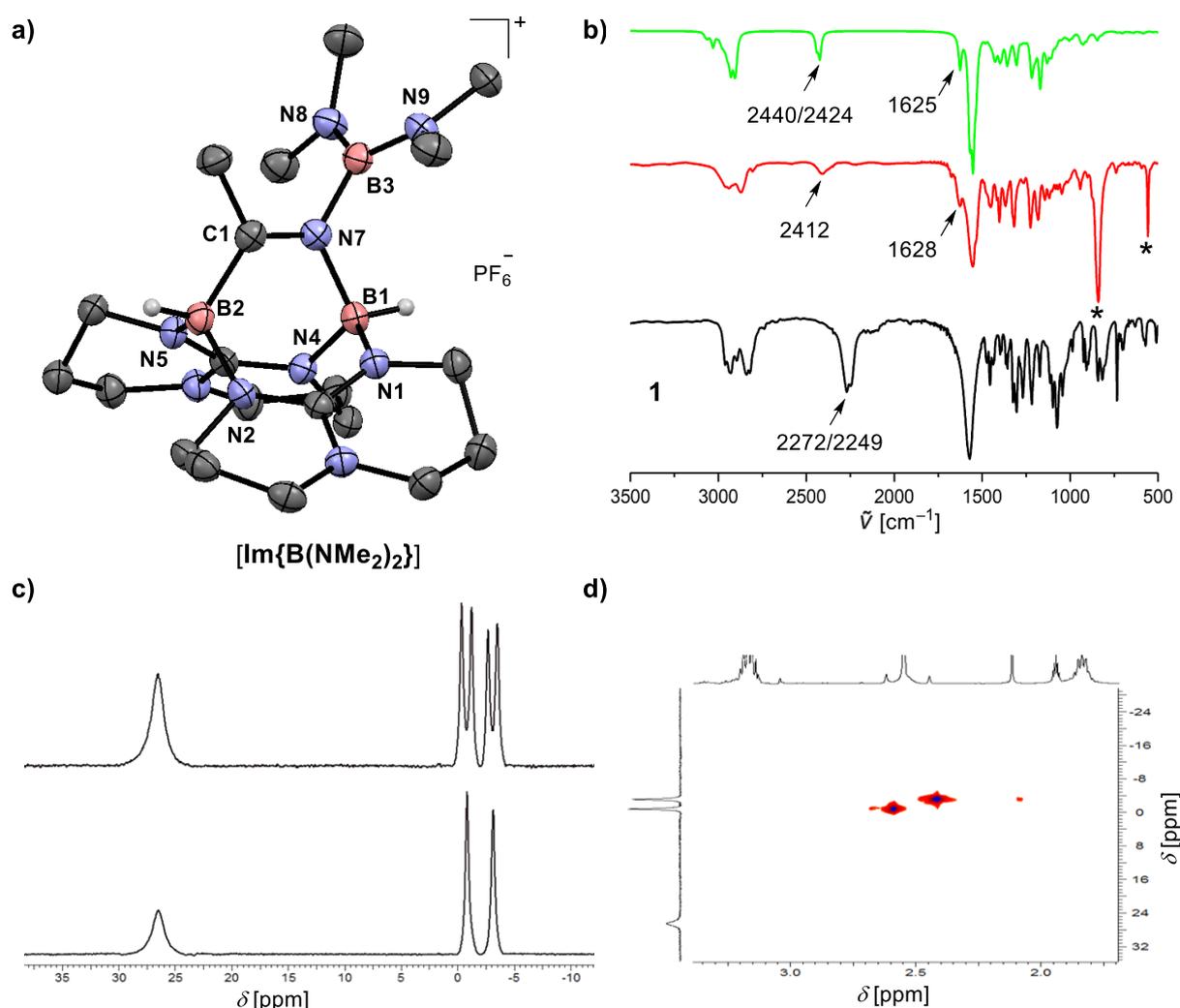


Abbildung 2-32: **a)** Röntgenstruktur von $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände in Å: B1...B2 2.836(4), B1–N1 1.545(4), B1–N4 1.551(4), B1–N7 1.575(3), B2–N2 1.544(4), B2–N5 1.560(4), B2–C1 1.620(4), B3–N7 1.522(3), B3–N8 1.412(4), B3–N9 1.414(4), N7–C1 1.292(3). **b)** Gemessene IR-Spektren des Edukts **1** (KBr , schwarz, unten), von $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$ (KBr , rot, Mitte) und simuliertes (BP86/def2-SV(P)) (grün, oben). Mit Stern (*) sind die PF_6^- Schwingungen gekennzeichnet. **c)** $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und ^{11}B -NMR-Spektrum (oben) (CD_3CN , 128 MHz) von $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$. **d)** $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -HMQC-NMR-Spektrum (CD_3CN , ^1H (400 MHz), ^{11}B (128 MHz)) von $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$.

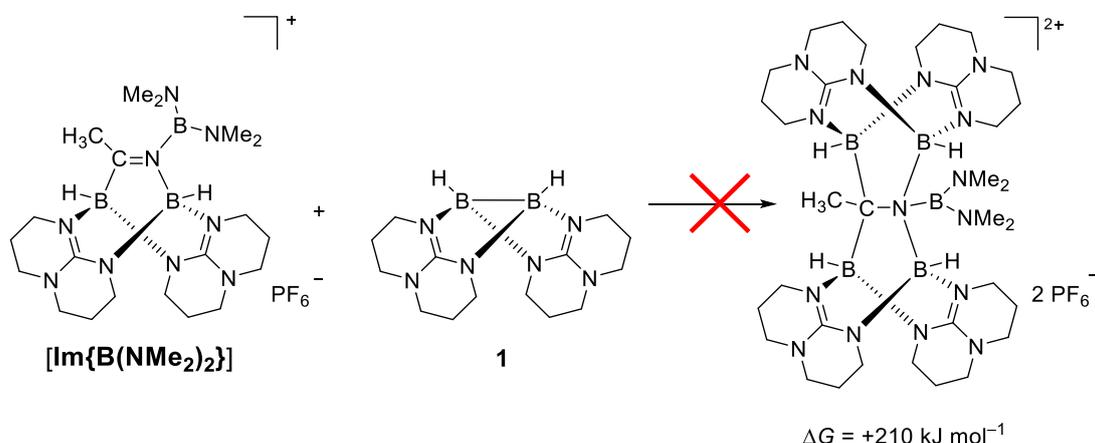
Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 2-32a ist die erhaltene Kristallstruktur des synthetisierten diborylierten Imins $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCMe}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$ $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$ abgebildet. Der B–B-Abstand von 2.836(4) Å hat sich im Vergleich zum Edukt **1** mit 1.775(2) Å wesentlich verlängert. Der Bindungsabstand der N=C-Doppelbindung liegt mit 1.292(3) Å im typischen Bereich für Doppelbindungen, was auf die erfolgreiche Reduktion der C≡N-Dreifachbindung zurückzuführen ist. Der Diederwinkel zwischen der Ebene C=N–B_{NMe} (C1–N7–B3) und der Borylgruppe (N8–B3–N9) beträgt 84.48(3)°. Dies verdeutlicht die Abwesenheit starker π -Wechselwirkungen zwischen dem Boratom der Borylgruppe (B3) und dem Stickstoffatom der C=N-Gruppe (N7). Im Einklang dazu ist der B–N-Bindungsabstand zwischen der Borylgruppe und dem Nitril (B_{NMe}–N=C) mit 1.522(3) Å wesentlich länger als der B–N-Abstand in der Borylgruppe (B–N_{Me}) mit 1.412(4)/1.414(4) Å, was auf π -Wechselwirkungen, die ausschließlich in der Borylgruppe (zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffes N_{Me} und dem p_z-Orbital des Boratoms B_{NMe}) lokalisiert sind, schließen lässt. Das IR-Spektrum (KBr) der Verbindung zeigt eine Verschiebung der B–H-Streckschwingungen zu höheren Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 2272/2249 \text{ cm}^{-1}$ in **1** auf 2412 cm^{-1} in $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$ (Abbildung 2-32b). Diese Blauverschiebung ist eine Folge der neugebildeten positiven Ladung und der erhöhten Oxidationsstufe der Boratome von B^{II} in **1** auf B^{III} im Produkt $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$. Es ist keine Bande mehr im Bereich $\tilde{\nu} = 1800$ bis 2300 cm^{-1} zu erkennen, was den Verlust der CN-Dreifachbindung im Acetonitril bestätigt. Es wird jedoch eine neue Bande bei $\tilde{\nu} = 1626 \text{ cm}^{-1}$ erhalten, welche der N=C-Schwingung der neu gebildeten Imingruppe zugeordnet wird. Im ¹¹B-NMR-Spektrum in d₃-Acetonitril finden sich drei neue Signale mit einem Integralverhältnis von 1:1:1 und einer chemischen Verschiebung von $\delta = -3.10$ (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 106 \text{ Hz}$), -0.79 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 110 \text{ Hz}$) und $+26.67 \text{ ppm}$ (br), welche gut mit den berechneten (BP86/def2-SV(P)) bei $\delta = -4.61$ (B_N), -1.65 (B_C), $+23.2 \text{ ppm}$ (B_{NMe}) des erwarteten Produktes ($[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$) übereinstimmen ((Abbildung 2-32c). Die Signale für die hydridischen borgebundenen Wasserstoffatome (H_B) werden im ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum bei $\delta = +2.44$ und $+2.63 \text{ ppm}$ beobachtet, welche somit deutlich tieffeldverschoben sind im Vergleich zum Edukt**1** ($\delta = +2.15 \text{ ppm}$). Im ¹H-NMR-Spektrum lässt sich die Methylgruppe des nun gebildeten Imins (CH₃C=N) dem Signal von $\delta = +2.15 \text{ ppm}$ zuordnen. Im 2D-HMQC-¹¹B¹H-NMR-Spektrum ist die $^3J(^{11}\text{B}^1\text{H})$ Kopplung zwischen der Methylgruppe und dem Boratom zu erkennen (Abbildung 2-32d).

2.3 Diborierungen

Die erhaltene elementaranalysenreine Verbindung $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$ ist bei Raumtemperatur stabil, aber sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Beim Erhitzen auf $110\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol kommt es zur Zersetzung des Moleküls. Die erfolgreich durchgeführte Diborierungsreaktion an Acetonitril mit dem elektronenreichen Diboran **1** und dem Borylkation $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]^+$ konnte unter milden Bedingungen und ohne Zusatz eines Metalls (Kalium wirkt nicht in der Reaktion) durchgeführt werden.

Motiviert durch die erfolgreiche Diborierung an Nitrilen sollten Diborierungen an Iminen mit dem verwendeten Diboran **1** untersucht werden. Diborierungen an Iminen sind im Gegensatz zu Nitrilen bereits literaturbekannt^[195] und sollten mit dem Diboran **1** prinzipiell möglich sein. Daher ist es ungewöhnlich, dass keine weitere Diborierung von $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$ mit Diboran **1** beobachtet wurde. In weiteren Untersuchungen konnte durch Zugabe von mehreren Äquivalenten Diboran **1** zu einer Lösung von $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$ in d_3 -Acetonitril keine Reaktion beobachtet werden, auch nicht bei $+60\text{ }^\circ\text{C}$ für einen Tag. Diese Experimente werden durch DFT-Rechnungen (BP86/def2-SV(P)) unterstützt, die eine ungünstige Thermodynamik vorhersagen. Somit wurde festgestellt, dass offenbar keine weitere Diborierung an dem Imin $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$ stattfinden kann.



Schema 2-32: Nicht beobachtete Diborierungsreaktion. DFT-Rechnungen (BP86/def2-SV(P)) sagen eine endergonische Reaktion voraus.

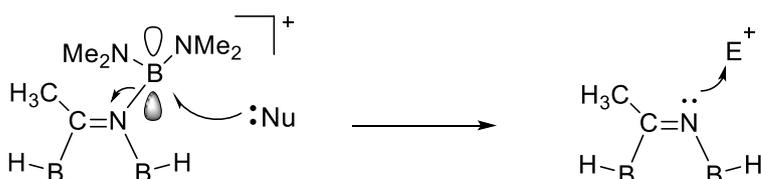
2.3.1.2. Abspaltung der Borylgruppe

Das Boratom der Borylgruppe $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]$ in $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$ ist sp^2 -hybridisiert und besitzt ein leeres p_z -Orbital. Diese elektrophile Stelle könnte mit nukleophilen Verbindungen reagieren. Dabei würde sich die Borylgruppe abspalten und das nun freie Elektronenpaar der Nitrilgruppe könnte mit einem Elektrophil reagieren

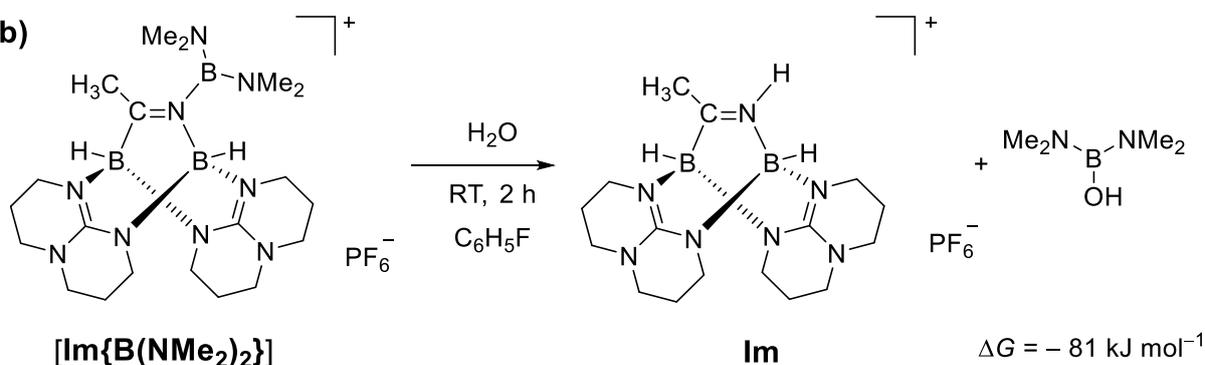
Ergebnisse und Diskussion

(Schema 2-33a). Als Nukleophil bietet sich Wasser an. Zum einen sind B–O-Bindungen für ihre hohe Stabilität bekannt, zum anderen ist Wasser in der Lage, ein Proton abzuspalten, welches direkt an der Nitrilgruppe angreifen und somit als Triebkraft wirken könnte. Tatsächlich zeigen DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP) eine exergonische Reaktionsenthalpie von $\Delta G = -81 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Umsetzung von $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$ mit Wasser (Schema 2-33b).

a)



b)



Schema 2-33: a) Möglicher Angriff eines Nukleophils in das p_z -Orbital des Boratoms der Borylgruppe. Das entstandene freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms kann mit einem Elektrophil reagieren. b) Durchgeführte Umsetzung und DFT-Rechnung (B3LYP/def2-TZVP) von $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$ mit H_2O zu $\{\text{HNCMe}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$ $[\text{Im}]\text{PF}_6$.

Für die experimentelle Durchführung wurde zu einer Lösung von $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$ in Fluorbenzol über einen Zeitraum von 30 Minuten etwas mehr als ein Äquivalent Wasser hinzuge tropft. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck zur Hälfte eingeeengt und zum Kristallisieren bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ für einen Tag gelagert. Anschließend wurde die Lösung filtriert, der Rückstand mit THF extrahiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde mehrfach mit *n*-Pentan und Benzol gewaschen. Zur Röntgenstrukturaufklärung messbare Kristalle wurden erneut bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ aus einer 1:1 Fluorbenzol-*n*-Hexan-Lösung gewonnen. Die Struktur ist in Abbildung 2-33a gezeigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 41 % erhalten.

2.3 Diborierungen

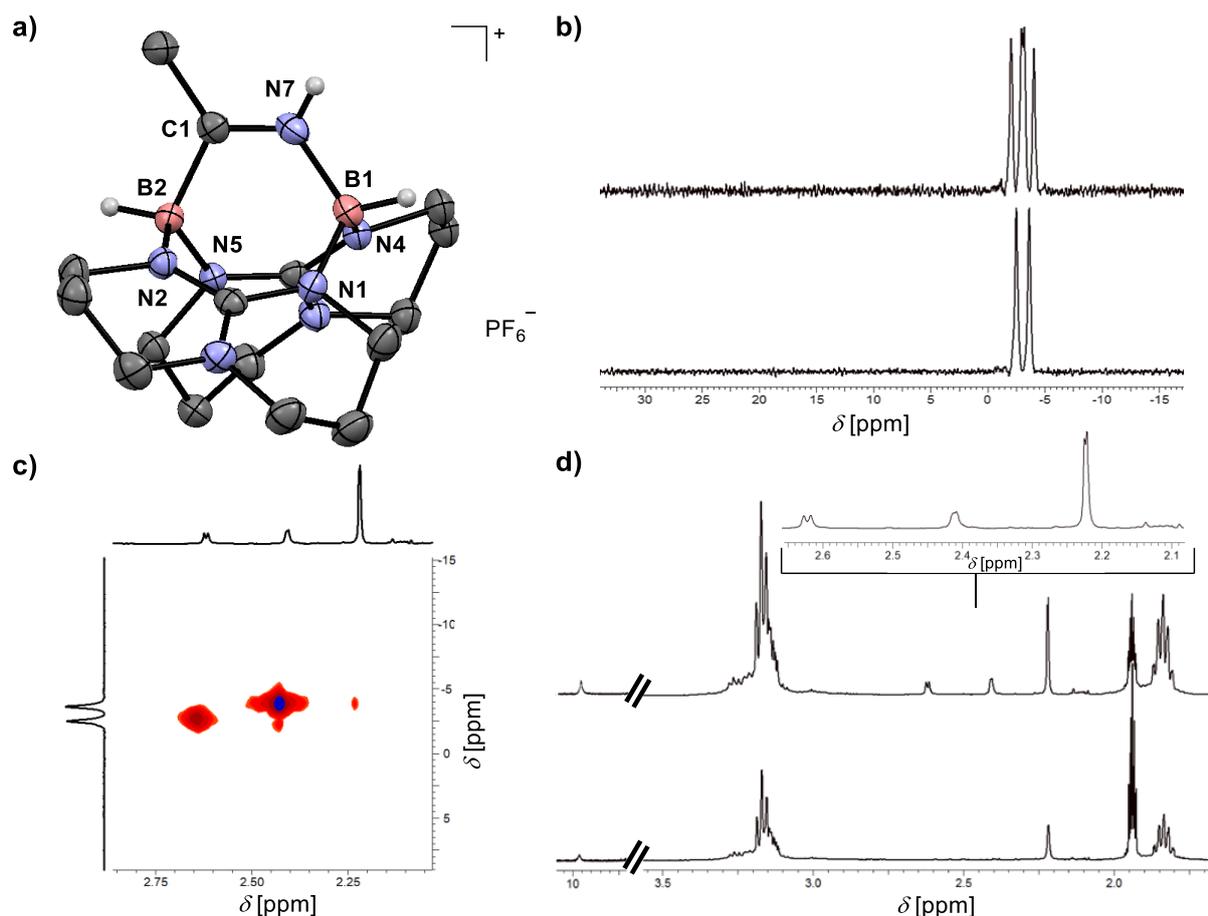


Abbildung 2-33: a) Kristallstruktur des Kations $\{\text{HNCMe}[\text{HB}(\text{hpp})_2]\text{PF}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände in Å: B1...B2 2.829(1), B1–N1 1.542(3), B1–N4 1.543(3), B1–N7 1.549(3), B2–N2 1.549(3), B2–N5 1.553(3), B2–C1 1.609(3), N7–C1 1.289(3). b) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und ^{11}B NMR-Spektrum (oben) (CD_3CN , 128 MHz). c) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -HMQC-NMR-Spektrum (CD_3CN , ^1H (400 MHz), ^{11}B (128 MHz)). d) ^1H - (unten) und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (oben) (CD_3CN , 400 MHz), mit Vergrößerung im Bereich von $\delta = 2.1$ bis 2.7 ppm.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum in d_3 -Acetonitril des Produktes $\{\text{HNCMe}[\text{HB}(\text{hpp})_2]\text{PF}_6$ $[\text{Im}]\text{PF}_6$ weist jeweils zwei Dublettsignale bei $\delta = -3.64$ (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 109$ Hz, 1B_C) und -2.51 ppm (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 121$ Hz, 1B_N) auf (Abbildung 2-33b). Die Zuordnung der Boratome erfolgt durch das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -HMQC-NMR-Spektrum (Abbildung 2-33c). Der Vergleich der chemischen Verschiebung mit dem Edukt ($\delta = -3.10$ in $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2]\text{PF}_6$ und -3.61 ppm in $[\text{Im}]\text{PF}_6$) zeigt nur eine geringe Änderung des Signals des kohlenstoffgebundenen Boratoms (B_C). Die Änderung der Verschiebung des stickstoffgebundenen Boratoms (B_N) ist hingegen merklich größer (von $\delta = -0.80$ in $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2]\text{PF}_6$ auf -2.51 ppm in $[\text{Im}]\text{PF}_6$). Diese leichte Hochfeldverschiebung lässt Rückschlüsse auf einen elektronenziehenden Effekt der Borylgruppe zu, welcher in $[\text{Im}]\text{PF}_6$ entfällt. Dadurch wird weniger Elektronendichte von B_N abgezogen und das Boratom ist stärker abgeschirmt. Des Weiteren werden die Borylsignale im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = +27.67$ ppm und im ^1H -NMR bei $\delta = +2.58$ ppm nicht mehr

Ergebnisse und Diskussion

beobachtet. Es fand demnach eine erfolgreiche Abspaltung der Borylgruppe $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]$ statt.

Im ^1H -NMR-Spektrum kann eine geringe Tieffeldverschiebung der Methylgruppe von $[\text{Im}]\text{PF}_6$ ($\delta = +2.22$ ppm) im Vergleich zum Edukt $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$ ($\delta = +2.15$ ppm) festgestellt werden (Abbildung 2-33d). Wird das ^1H -NMR-Spektrum mit ^{11}B entkoppelt ($^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$), spaltet sich diese chemische Verschiebung ($\delta = +2.22$ ppm (d, $^4J(^1\text{H}_{\text{CH}_3}{}^1\text{H}_{\text{BC}}) = 2.05$ Hz)) durch die Kopplung mit dem nächstliegenden borgebundenen Wasserstoffatom ($\delta = +2.40$ ppm (H_{BC})) zu einem Dublett auf. Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum liegt das Signal für das zweite borgebundene Wasserstoffatom (H_{BN}) bei $\delta = +2.62$ ppm (d, $^3J(^1\text{H}_{\text{BN}}{}^1\text{H}_{\text{N}}) = 4.02$ Hz)). Es spaltet sich aufgrund einer 3J -Kopplung mit dem benachbarten stickstoffgebundenen Proton (H_{N}) zu einem Dublett auf. Das stickstoffgebundene Proton (H_{N}) wird als breites Signal bei $\delta = +9.66$ ppm beobachtet. In der erhaltenen Kristallstruktur von $[\text{Im}]\text{PF}_6$ beträgt der B–B-Abstand $2.829(1)$ Å (Abbildung 2-33a). Sie ist damit vergleichbar zum eingesetzten Edukt $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$ mit $2.836(4)$ Å. Auch die N=C-Bindungslänge von $1.289(3)$ Å hat sich kaum merklich im Vergleich zum Edukt ($1.292(3)$ Å) verkürzt.

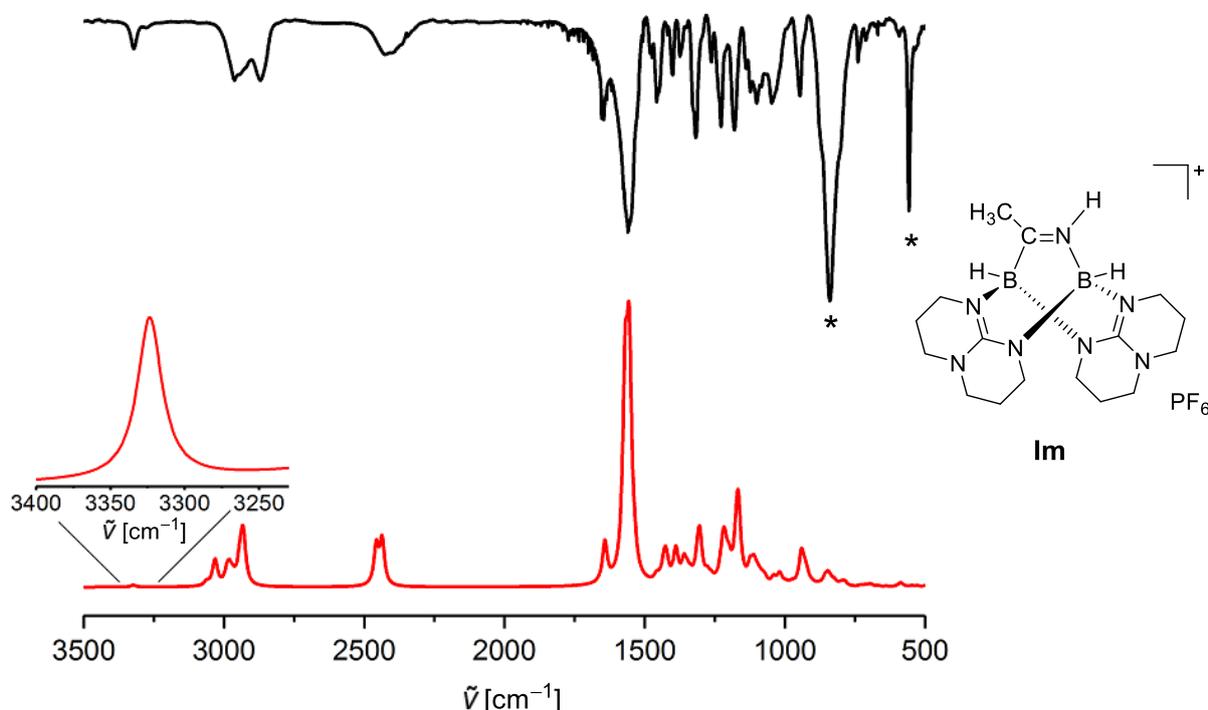


Abbildung 2-34: IR-Spektren von $[\text{Im}]\text{PF}_6$, KBr (schwarz) und simuliert (BP86/def2-SV(P)) (rot). Mit Stern (*) sind die PF_6^- Schwingungen gekennzeichnet.

2.3 Diborierungen

Im aufgenommenen IR-Spektrum (KBr) von **[Im]PF₆** wird ein Signal bei $\tilde{\nu} = 3322 \text{ cm}^{-1}$ detektiert, welches mithilfe des simulierten Spektrums (BP86/def2-SV(P)) dem stickstoffgebundenen Proton (H_N) zugeordnet werden kann (Abbildung 2-34). Die B–H-Streckschwingung wird bei $\tilde{\nu} = 2396 \text{ cm}^{-1}$, die N=C-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 1646 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet.

Es konnte eine erfolgreiche Abspaltung der Borylgruppe mit Wasser erreicht werden. Das Produktmolekül **[Im]PF₆** wurde isoliert und vollständig charakterisiert. **[Im]PF₆** ist wasser- und luftstabil und zersetzt sich bei $+80^\circ\text{C}$ in Fluorbenzol.

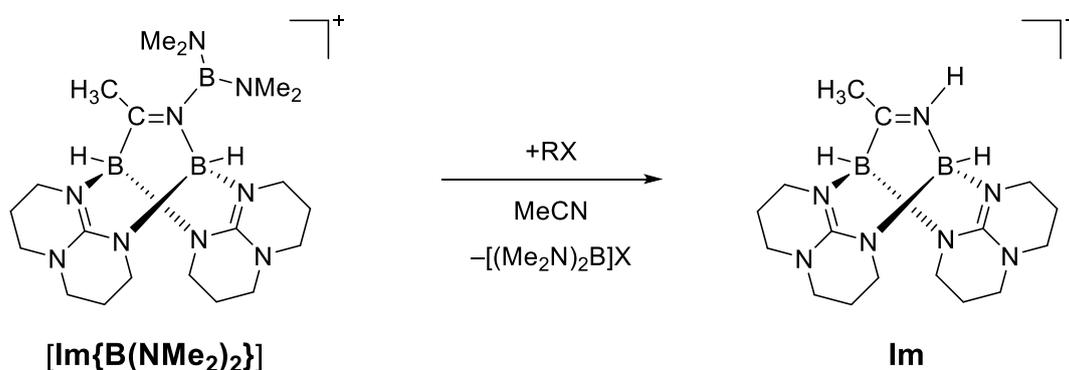
Für die Abspaltung der Borylgruppe von **[Im{B(NMe₂)₂}]PF₆** wurde bislang nur Wasser benutzt, welches als Nukleophil und Protonenquelle zugleich wirkt. Um den Einfluss der Nukleophilie und der Elektrophilie (hier Säurestärke) auf die Borylabspaltung zu untersuchen, wurden verschiedene Reagenzien eingesetzt. Dazu wurde jeweils ein Äquivalent **[Im{B(NMe₂)₂}]PF₆** und das Abspaltungsreagenz (RX) in d_3 -Acetonitril gelöst und der Reaktionsverlauf mittels ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt. Da sowohl die Edukt- als auch die Produktsignale bekannt sind, können die erhaltenen NMR-Signale direkt den Verbindungen **[Im{B(NMe₂)₂}]PF₆** und **[Im]PF₆** zugeordnet werden.

In Abbildung 2-35 sind die eingesetzten Reagenzien und ihre Reaktivität tabellarisch zusammengefasst. Mit schwachen Säuren wie NH_4X ($X = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{pK}_s^{\text{H}_2\text{O}} \approx 9.24$)^[196] die gleichzeitig schwache Nukleophile sind, wurde keine Reaktion beobachtet. Für stärkere Säuren wie HNTf_2 ^[197] (Trifluoromethanesulfonimid, $\text{pK}_s^{\text{DCE}} \approx -11.9$)^[198], welches ebenso als schwaches Nukleophil wirkt, wurde ebenfalls keine Reaktion festgestellt. Dies deutet auf einen geringen Einfluss der Säurestärke auf die Abspaltung der Borylgruppe hin. Um die Nukleophilie zu erhöhen, wurde AgOTf eingesetzt. Das Triflat ($[\text{OTf}]^-$, Trifluormethansulfonat) ist als stärkeres Nukleophil als $[\text{NTf}_2]^-$ bekannt.^[199] Trotz erhöhter Nukleophilie wurde nur eine sehr langsame Bildung des Imins **[Im]PF₆** beobachtet. Die notwendigen Protonen stammen vermutlich aus dem Lösungsmittel. Wird nun das gleiche Nukleophil ($[\text{OTf}]^-$) verwendet jedoch als Säure HOTf ($\text{pK}_s^{\text{DCE}} \approx -11.4$)^[200], wird das Imin **[Im]PF₆** vollständig erhalten.

Aus den Experimenten zur Abspaltung kann folgende Erkenntnis gewonnen werden: Für die erfolgreiche Abspaltung der Borylgruppe ist ein Nukleophil notwendig, welches gleichzeitig protischen Charakter besitzen muss. So ist HNTf_2 zwar eine stärkere Säure, aber ein schwächeres Nukleophil als HOTf und zeigt im Gegensatz zu HOTf keine Reaktivität. In Abwesenheit von Protonen, wie z. B. für AgOTf , findet die

Ergebnisse und Diskussion

Abspaltung der Borylgruppe nur langsam statt, was den Einfluss der Protonen unterstreicht.

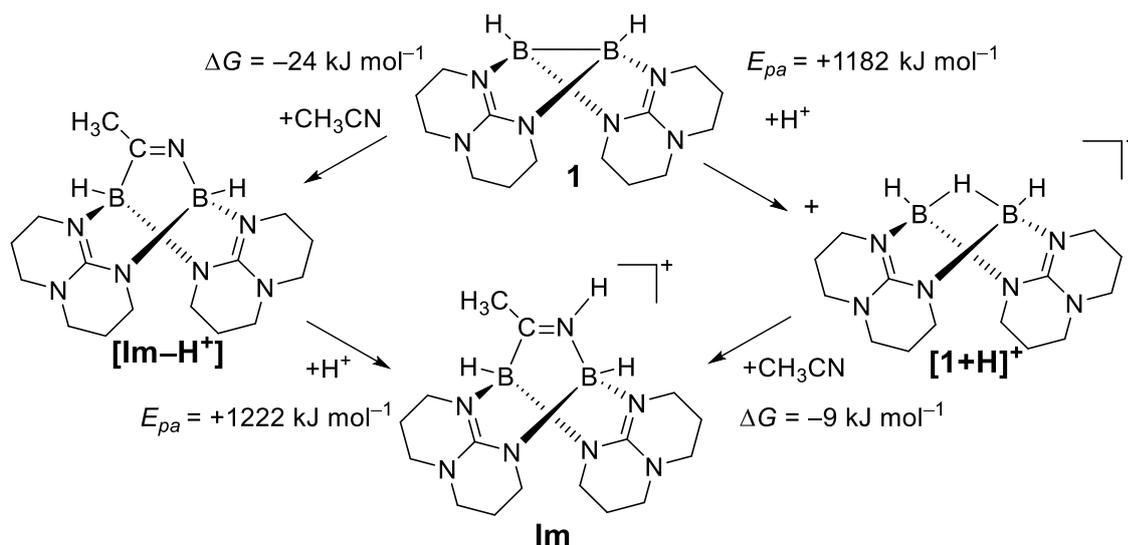


RX	Reaktion zum Imin		<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border-left: 1px solid black; height: 100px; margin-right: 10px;"></div> <div style="text-align: center;"> <p>sehr langsam!</p> <p>Nukleophilie</p> </div> </div>
NH ₄ Cl	✗		
NH ₄ Br	✗		
HNTf ₂	✗		
AgOTf	✗	✓	
HOTf	✓		
H ₂ O	✓		

Abbildung 2-35: Durchgeführte Versuche zur Abspaltung der Borylgruppe ((Me₂N)₂B) von [Im{B(NMe₂)₂}]PF₆ zu dem Imin [Im]PF₆. Tabellarisch sind die verschiedenen Substraten (RX) nach Nukleophilie angegeben. Ein rotes Kreuz steht für keine Reaktion ein grüner Haken für eine erfolgreiche Abspaltung zum Imin [Im]PF₆.

Wie bereits erwähnt ist die direkte Diborierung von Acetonitril mit dem Diboran **1** zwar exergonisch ($\Delta G = -24 \text{ kJ mol}^{-1}$), jedoch aufgrund der hohen Orbitalsymmetriebarriere prinzipiell verboten, sofern keine aktivierende Additive vorhanden sind. Als weiteres Startreagenz für die Diborierung wäre das protonierte Diboran {H[HB(hpp)]₂}⁺ [**1+H**] denkbar. Dabei könnte [**1+H**]⁺ direkt mit einem Nitril reagieren, wodurch ebenfalls die Symmetriebarriere umgangen wird. Tatsächlich ergeben DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP) für die Reaktion von Acetonitril mit [**1+H**]⁺ eine leicht negative freie Enthalpie von $\Delta G = -9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Experimentelle Untersuchungen der Zugabe von [**1+H**]⁺ zu einer Acetonitril-Lösung ergaben keine Reaktion, auch nicht bei hohen Temperaturen. Somit kann diese Alternative ausgeschlossen werden (siehe Schema 2-34).

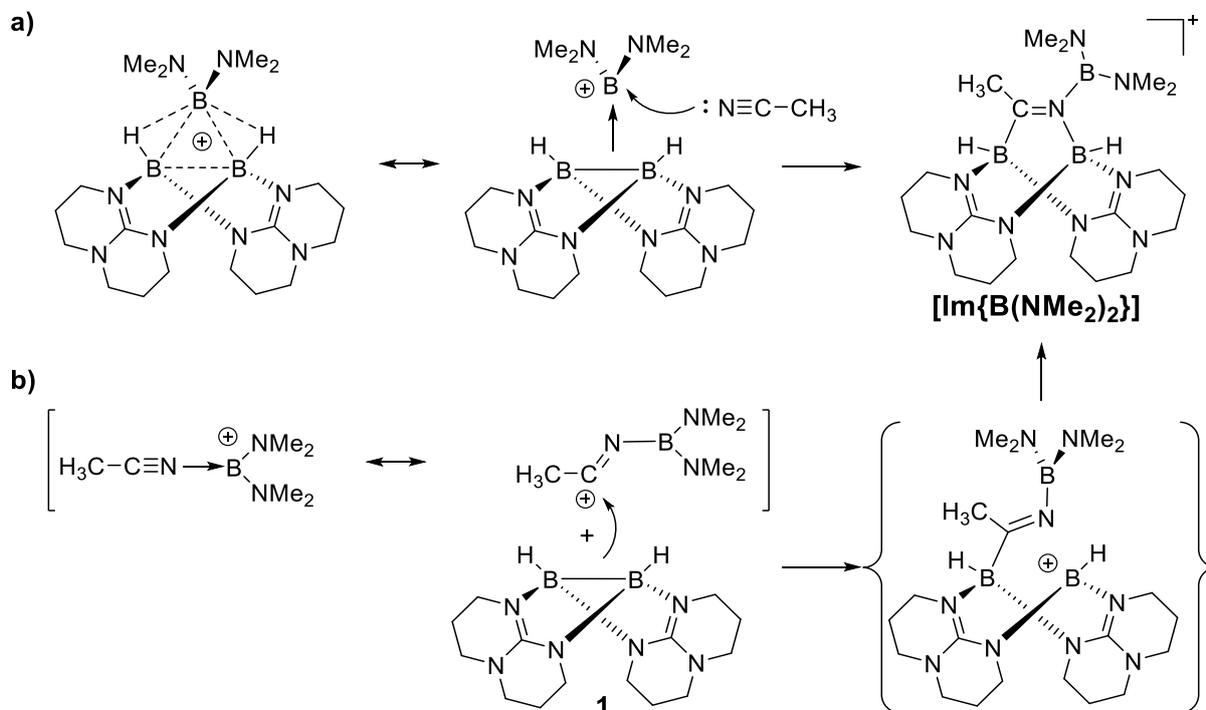
2.3 Diborierungen



Schema 2-34: Alternative Bildungsreaktionen des Produkts $\{\text{HNCMe}[\text{HB}(\text{hpp})_2]\text{PF}_6$, die gemäß DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP) exergon sind, aber nicht experimentell beobachtet werden. E_{pa} bezeichnet die adiabatische Protonenaffinität der isolierten Moleküle).

2.3.1.3 Mechanismusvorschlag der Diborierung

Im Folgenden werden zwei mögliche Reaktionspfade für die durchgeführte Diborierungsreaktion untersucht. Zum einen könnte das *in situ* gebildete Kation



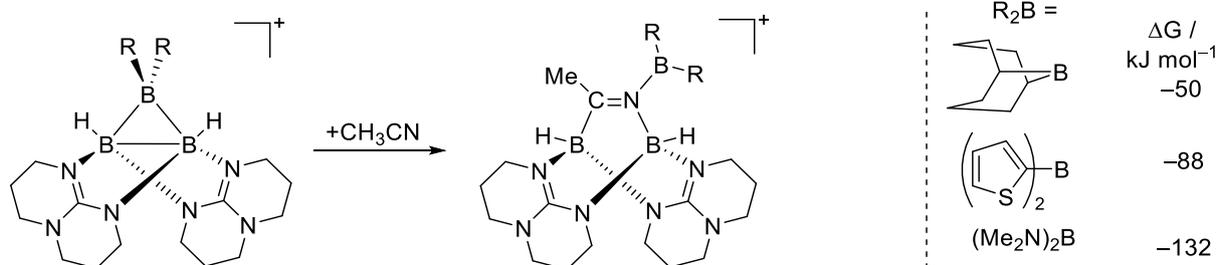
Schema 2-35: Verschiedene plausible Reaktionsmechanismen. **a)** Zunächst bildet sich der $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{-B}_3$ -Ring. Von diesem ausgehend findet die Diborierung statt. **b)** Die Borylgruppe polarisiert das Acetonitril-Molekül, im zweiten Schritt kommt es zum nukleophilen Angriff des Diborans. Im letzten Schritt reagiert das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms mit dem zwischenzeitlich entstandenen Borenium-Kation. Um die Lokalisierung der positiven Ladung hervorzuheben wurde diese an den entsprechenden Atomen gekennzeichnet.

$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]^+$ mit dem Diboran zu einem kationischen zyklischen Triboran reagieren, dem $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Ring}$. Ausgehend von dem $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Ring}$ wird die konzertierte $[2+2]$ Cycloaddition umgangen (Schema 2-35a). Zum anderen könnte das *in situ* gebildete Kation $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]^+$ mit einem Acetonitril-Molekül wechselwirken, dieses polarisieren und die Elektrophilie von Acetonitril steigern. Dadurch könnte ein nukleophiler Angriff des Diborans **1** am positiv polarisierten Kohlenstoffatom des Nitrils folgen (Schema 2-35b).

1. Reaktionspfad über einen $\text{B}_3\text{-Ring}$

Ein möglicher Reaktionspfad ist die Bildung eines intermediären $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Rings}$ (siehe Schema 2-35a). Dennoch ist die Wahl des elektrophilen Borans essenziell. Wie bereits erwähnt, können elektrophile Borylkationen der Form $[\text{R}_2\text{B}]^+$ direkt mit dem Diboran **1** zu einem zyklischen kationischen Triboran reagieren. In einem möglichen $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Ring}$ ist die nukleophile B–B-Bindung aufgeweitet, wodurch die Reaktionsbarriere sinkt. Die Borylgruppe im hypothetischen $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{-B}_3\text{-Ring}$ würde ein leeres p_z -Orbital besitzen, mit dem das Acetonitril unter gleichzeitigem nukleophilen Angriff des Diborans an das Acetonitril-Molekül wechselwirken könnte. Bei diesem Reaktionspfad liegt keine Orbitalsymmetriehürde vor.

In Abschnitt 2.2. wurden durch die Wahl von sterisch anspruchsvolleren bzw. elektrophilen Borylkationen wie $[\text{B}_{9\text{BBN}}]^+$ und $[(2\text{-thio})_2\text{B}]^+$ bereits die entsprechenden $\text{B}_3\text{-Ringe}$ erhalten. Werden diese in Acetonitril synthetisiert oder mit Acetonitril umgesetzt, wird keine Diborierungsreaktion beobachtet, auch nicht bei höheren Temperaturen, obwohl DFT-Rechnungen (B3LYP/def-TZVP) exergonische Reaktionsenthalpien voraussagen (Schema 2-36).



Schema 2-36: Schematische Darstellung der durchgeführten DFT-Rechnung (B3LYP/def2-TZVP) von Acetonitril mit den synthetisierten $[\text{B}_{9\text{BBN}}]^+\text{-B}_3\text{-Ring}$ und $[(2\text{-thio})_2\text{B}]^+\text{-B}_3\text{-Ring}$ und dem hypothetischen $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]^+\text{-B}_3\text{-Ring}$. Für $\text{R} = [\text{B}_{9\text{BBN}}]$ und $\text{R} = [(2\text{-thio})_2\text{B}]$ wurden auch experimentell keine Diborierung beobachtet.

2.3 Diborierungen

VT-NMR-spektroskopische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen zeigten bei der Diborierungsreaktion von **1** mit Acetonitril, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ und KPF_6 keine Bildung des $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]^+\text{-B}_3\text{-Rings}$. Aufgrund dessen kann der Reaktionspfad über ein zyklisches kationisches Triboran weitgehend ausgeschlossen werden.

2. Reaktionspfad über ein Borylkation

Das Diborierungsprodukt $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$ wird nur in guten Ausbeuten erhalten, wenn das Boran $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ zu einer Toluol-Acetonitril-Lösung mit **1** und KPF_6 bei tiefen Temperaturen zugegeben wird. Bei höheren Temperaturen wird hingegen die Bildung von vielen unbekanntenen Verbindungen beobachtet. Daher kann eine Aktivierung des Acetonitrils durch das *in situ* erzeugte Borylkation $[\text{R}_2\text{B}]^+$ angenommen werden. Um diese postulierte Wechselwirkung zu überprüfen, wurde $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ in $\text{d}_3\text{-Acetonitril}$ gelöst und der Reaktionsverlauf mittels NMR-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 2-36). Nach einem Tag wurden im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-

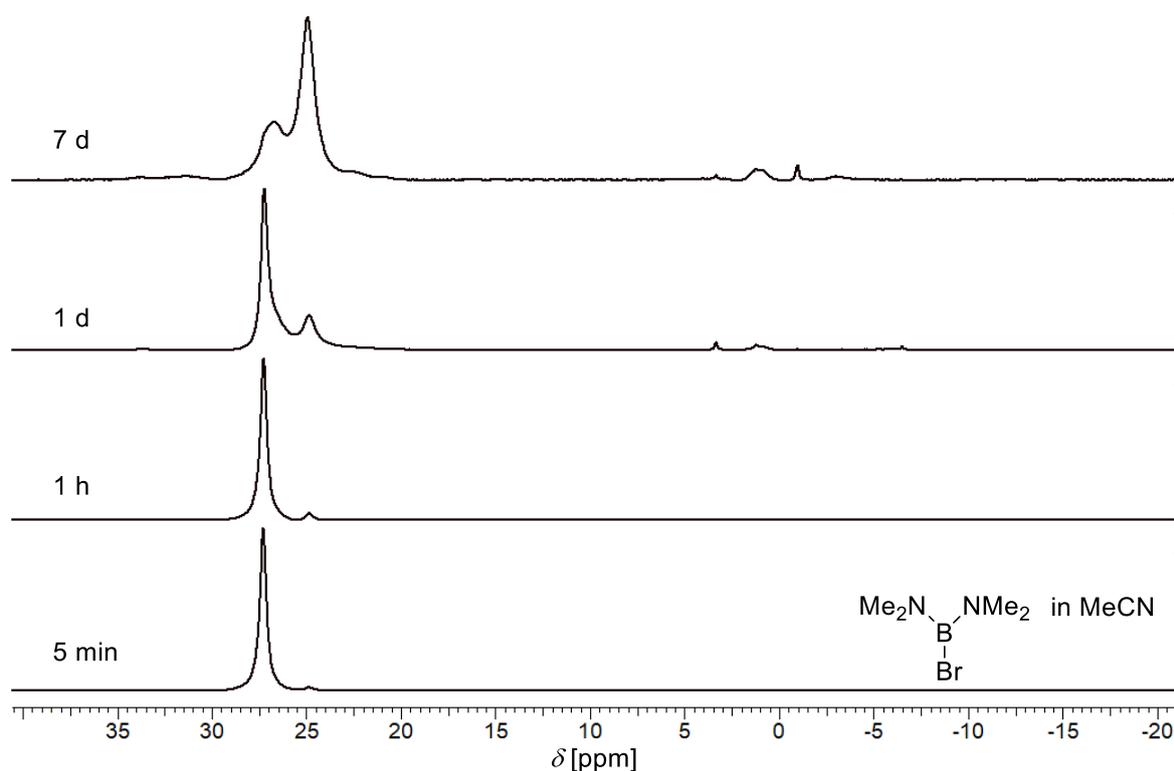


Abbildung 2-36: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (CD_3CN , 128 MHz) der Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ in Acetonitril nach verschiedenen Reaktionszeiten.

Spektrum neue Signale mit schwacher Intensität bei $\delta = -6.52, -1.17, +3.36, +24.86$ und $+33.78$ ppm beobachtet. Des Weiteren verfärbte sich die zunächst farblose Lösung zu einer dunkelgelben Farbe, welche nach sieben Tagen in Dunkelrot

Ergebnisse und Diskussion

übergang. Nach sieben Tagen Reaktionsverlauf wurden im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neue Signale bei $\delta = -3.01, -0.96, +0.83, +20.47, +22.48$ und $+31.36$ ppm beobachtet. Das Eduktsignal von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ bei $\delta = +27.29$ ppm verliert mit zunehmender Reaktionszeit an Intensität, gewinnt an Breite und verschiebt sich nach sieben Tagen auf $\delta = +26.72$ ppm. Als intensivstes Signal ist die chemische Verschiebung bei $\delta = +24.86$ ppm zu erkennen, welches sich bereits nach fünf Minuten Reaktionszeit zu bilden beginnt. Bei Signalen im ^{11}B -NMR-Spektrum im Bereich unter $\delta = +10$ ppm handelt es sich in der Regel um vierbindige Borverbindungen des Typs $[\text{BR}_4]$, im Bereich größer als $\delta = +10$ ppm dagegen um dreibindige Borverbindungen des Typs $[\text{BR}_3]$. Daher ist es naheliegend, dass die neugebildeten Verbindungen jeweils Folgeprodukte aus der Koordination von einem oder zwei Acetonitril-Molekülen an das Borylkation $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]^+$ sind.

Anschließend wurde die Lösung für einige Tage bei -20°C gelagert und zur Röntgenstrukturaufklärung Kristalle des Salzes $[\text{H}_2\text{N}(\text{Me})\text{C}=\text{NMe}_2]\text{Br}$ erhalten (Abbildung 2-37a). Die Kristallstruktur besteht formal aus einem Acetonitril-Molekül

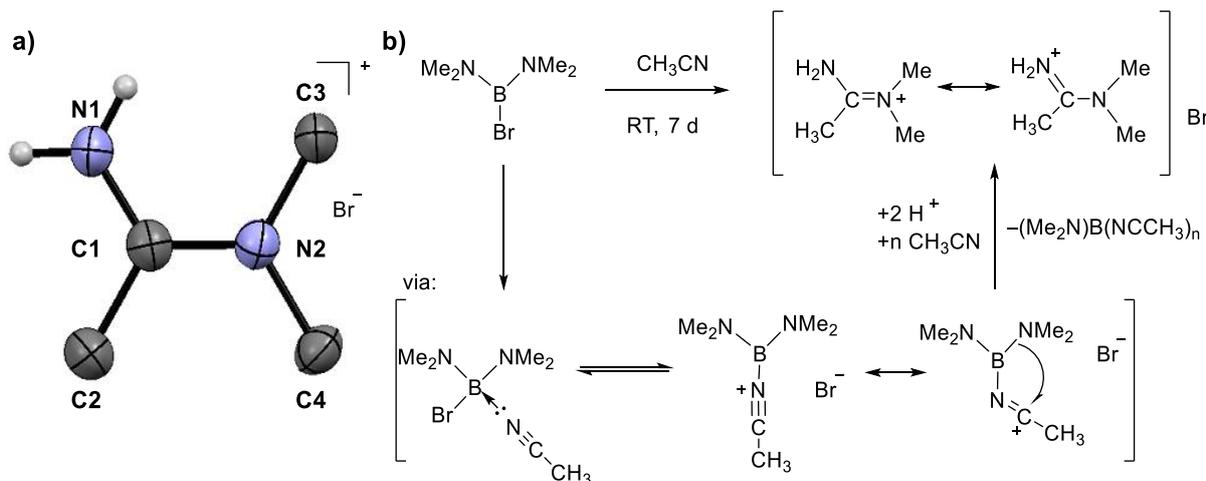


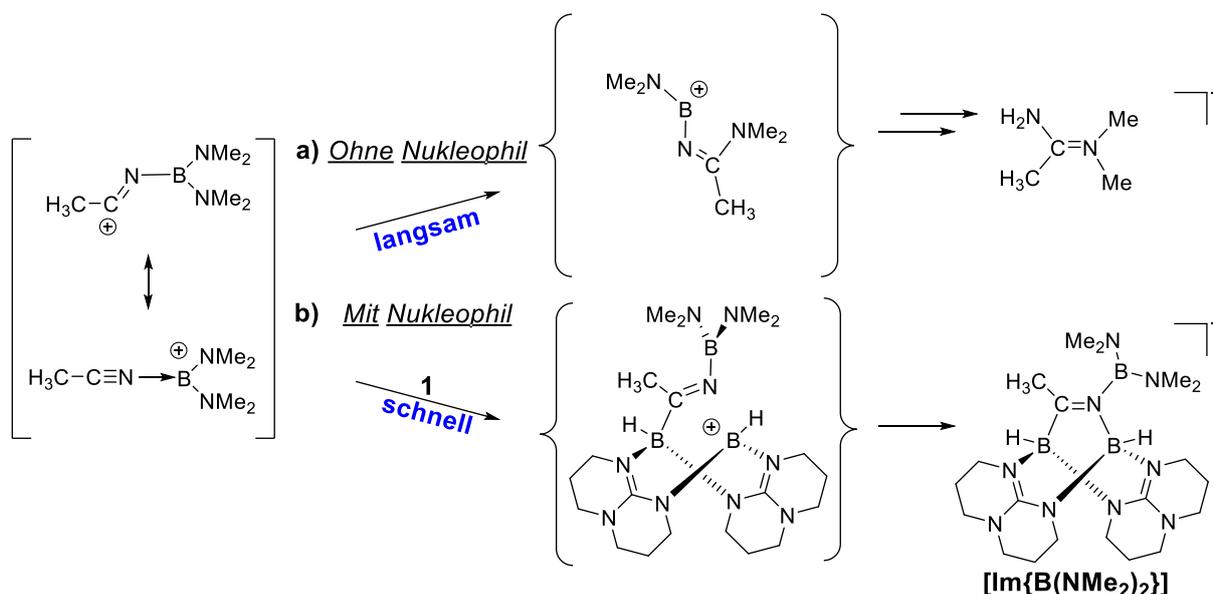
Abbildung 2-37: a) Erhaltene Kristallstruktur des Kations $[\text{H}_2\text{N}(\text{Me})\text{C}=\text{NMe}_2]^+$ des Salzes $[\text{H}_2\text{N}(\text{Me})\text{C}=\text{NMe}_2]\text{Br}$ aus der Reaktionslösung der Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ in Acetonitril (MeCN). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände in Å: C1–N1 1.323(1), C1–N2 1.312(5), C3–N2 1.471(3), C4–N2 1.457(0), C2–C1 1.485(4). b) Schematische Darstellung der durchgeführten Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ in Acetonitril und postulierter Reaktionsweg.

und einer NMe_2 -Gruppe. Die NMe_2 -Gruppe bindet am C1-Kohlenstoffatom des ursprünglichen Acetonitril-Moleküls. Dabei liegt eine Mesomerie der $\text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NMe}_2$ -Atome ($\text{N1}-\text{C1}-\text{N2}$) vor, was anhand der Verkürzungen der C–N Bindungslängen von C1–N2 mit 1.312(5) (C– NMe_2) und N1–C1 mit 1.323(1) Å ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}$) festzustellen ist. Hingegen liegen die anderen C–N-Bindungslängen der

2.3 Diborierungen

NMe₂-Gruppe von C3–N2 mit 1.471(3) Å und C4–N2 mit 1.457(0) Å im Bereich von Einfachbindungen. Abbildung 2-37b zeigt einen möglichen Aktivierungsschritt zur Bildung dieses Kations. Im ersten Schritt koordiniert ein Acetonitril-Molekül an das Boratom von (Me₂N)₂BBr zu dem Ionenpaar [(Me₂N)₂B(NCMe)]Br. In dem daraus resultierenden Kation wird durch Elektronenumlagerung das Kohlenstoffatom positiv polarisiert. An diesem kann in Folgeschritten das Stickstoffatom der NMe₂-Gruppe durch intramolekulare Migration binden. Im weiteren Reaktionsverlauf können weitere Acetonitril-Moleküle (Acetonitril ist im Überschuss vorhanden) an das Boratom binden. Dabei spaltet sich die gebildete [(Me)N=CNMe₂]-Gruppe unter Aufnahme von zwei Protonen ab, sodass sich das aus der Kristallisation erhaltene Kation [H₂N(Me)C=NMe₂]⁺ bildet.

Die vielen neuen Signale im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum und die erhaltene Kristallstruktur zeigen, dass die Bildung des Ionenpaares [(Me₂N)₂B–NCCH₃]⁺Br[–] und eine darauf folgende intramolekulare Migration der NMe₂-Gruppe stattfindet. In Abwesenheit von Nucleophilen sind erst nach sieben Tagen Reaktionsverlauf ca. 80% des Eduktes



Schema 2-37: Zwei verschiedene Reaktionswege des *in situ* entstandenen Kations $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{NCCH}_3]^+$. a) Ohne Anwesenheit eines Nucleophils findet eine Intramolekulare Migration der NMe₂-Gruppe an das Kohlenstoffatom statt. b) In Anwesenheit des nucleophilen Diborans 1 wird das Kohlenstoffatom angegriffen. Diese Reaktion erfolgt relativ schnell. Die jeweils charakterisierten Produkte der Reaktionen sind rechts abgebildet.

umgesetzt. Das könnte bedeuten, dass entweder die Migration der NMe₂-Gruppe auf die aktivierte Acetonitril-Gruppe oder die Bildung des Kations langsam ablaufen. Es ist anzunehmen, dass die Migration vergleichsweise langsam ablaufen wird, da eine B–N-Bindung unter gleichzeitiger Elektronenumlagerung gebrochen werden muss.

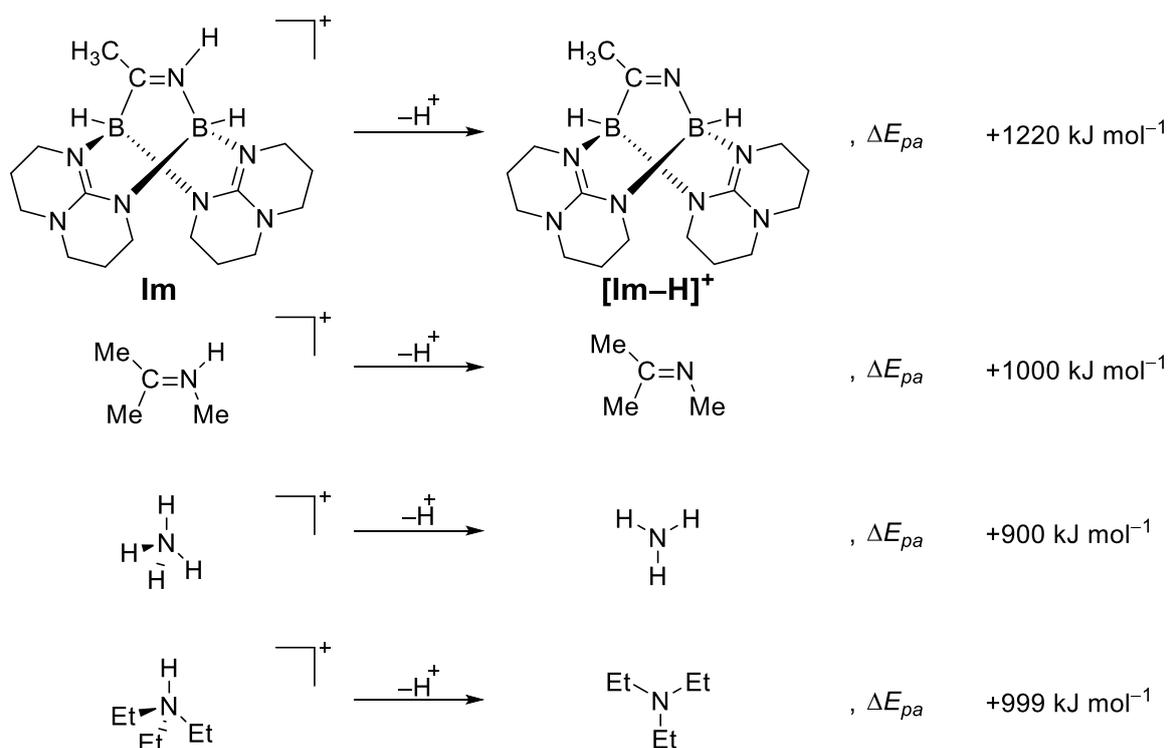
Ergebnisse und Diskussion

Andererseits wird das mesomeriestabilisierte Kation $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{NCCH}_3]^+$ aus dem Lösungsmittel und dem Edukt immer wieder neu gebildet. Daher kann der nukleophile Angriff an das polarisierte Kohlenstoffatom im Ionenpaar als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen werden.

Ist ein Nukleophil wie das Diboran **1** anwesend, reagiert dieses hingegen um ein Vielfaches schneller mit dem aktivierten Acetonitril als die intramolekulare Migration. Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Borylgruppe das Acetonitrilmolekül aktiviert. Dabei wird das Kohlenstoffatom positiv polarisiert, an dem ein nukleophiler Angriff eintreten kann. Ist kein Nukleophil vorhanden, findet eine langsame intramolekulare Migration der NMe_2 -Gruppe an das Kohlenstoffatom statt (Schema 2-37a). Durch Anwesenheit eines Nukleophils wie das Diboran **1** läuft der nukleophile Angriff hingegen schneller ab, wodurch die Diborierung initiiert wird (Schema 2-37b). Dies unterstützt den beschriebenen Reaktionspfad für die Diborierung von Acetonitril mit **1** über die Aktivierung des Acetonitrils durch das Borylkation (siehe Schema 2-35b, Seite 117).

2.3.1.4 Deprotonierungsversuche

Das synthetisierte $[\text{Im}]\text{PF}_6$ besitzt eine berechnete (BP86/def2-SV(P)) Protonenaffinität von $E_{\text{pa}} = +1220 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Schema 2-38). Verglichen mit bekannten

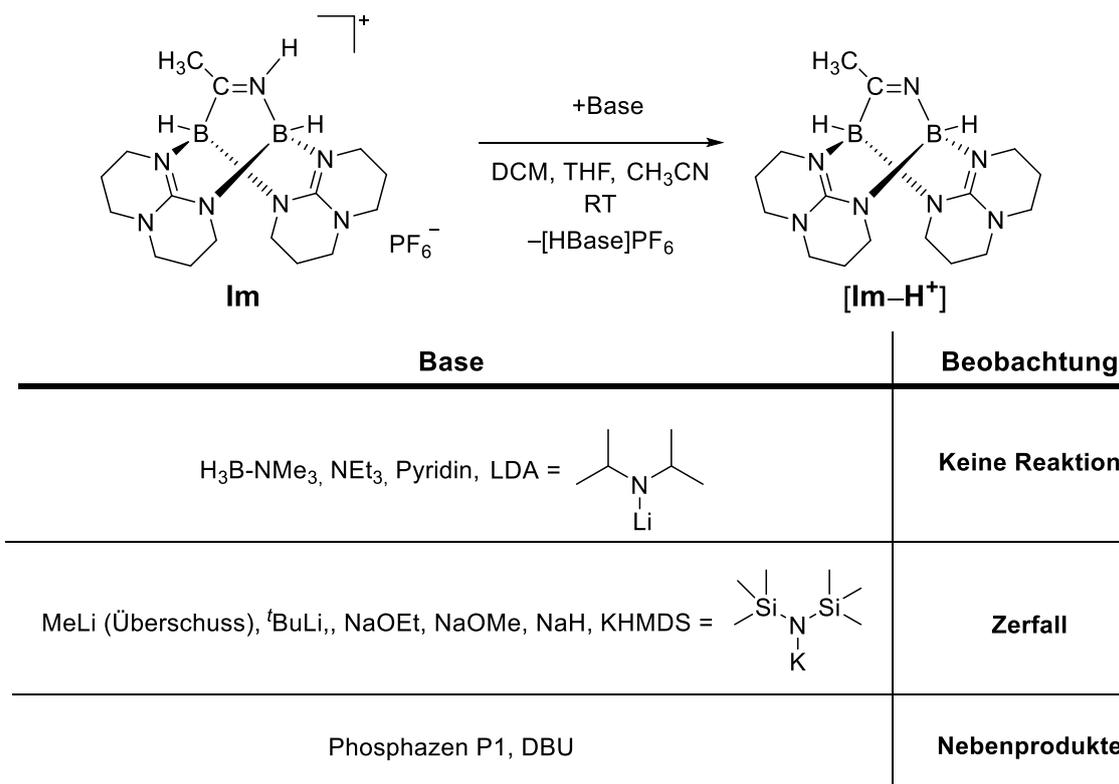


Schema 2-38: Darstellung gerechneter (BP86/def2-SV(P)) Protonenaffinitäten von ausgewählten Verbindungen.

2.3 Diborierungen

Basen, wie Triethylamin NEt_3 ($E_{\text{pa}} = +999 \text{ kJ mol}^{-1}$) oder Ammoniak NH_3 ($E_{\text{pa}} = +900 \text{ kJ mol}^{-1}$), lässt sich eine hohe Protonenaffinität des Imins $[\text{Im}]\text{PF}_6$ feststellen. Ein möglicher Grund ist das elektronenreiche Grundgerüst des Diborans. In diesem wird Elektronendichte zur Imingruppe ($\text{N}=\text{C}$) verschoben, sodass diese nukleophiler wird und dadurch schneller mit Elektrophilen, wie z. B. Protonen, reagiert. Der Einfluss des Diborans auf die Protonenaffinität der $\text{N}=\text{C}$ -Doppelbindung wird durch den Vergleich mit dem Imin *N*-Methyl-2-propanimin $[\text{MeN}=\text{CMe}_2]$ ($E_{\text{pa}} = +1000 \text{ kJ mol}^{-1}$) deutlich, der eine geringere Protonenaffinität besitzt.

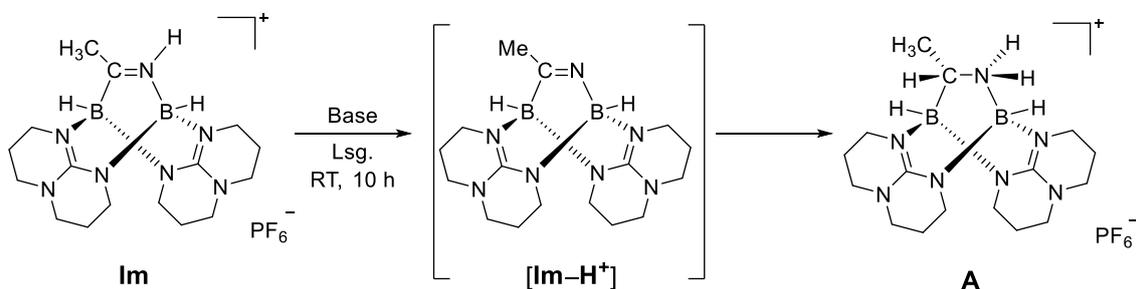
Obwohl eine hohe Protonenaffinität in $[\text{Im}]\text{PF}_6$ vorliegt, wurden Deprotonierungsversuche an diesem durchgeführt. Dazu wurde $[\text{Im}]\text{PF}_6$ in einem Lösungsmittel (Dichlormethan, Tetrahydrofuran oder Acetonitril) gelöst und die eingesetzten Basen in stöchiometrische Mengen zugegeben. Die Deprotonierungsversuche wurden NMR-spektroskopisch verfolgt. Fand keine Reaktion statt, wurde die Base zusätzlich im Überschuss eingesetzt. In Schema 2-39

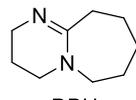


Schema 2-39: Überblick der eingesetzten Basen für die angestrebte Deprotonierung von $[\text{Im}]\text{PF}_6$. Es wurde zunächst ein Äquivalent der Base eingesetzt, bei ausbleibender Reaktion im Überschuss. Es wurde das Deprotonierungsprodukt im Falle einer erfolgreichen Deprotonierung nicht erhalten, sondern ein Zerfall beobachtet. Im Falle von DBU und P1 wurden die Nebenprodukte weiter untersucht (siehe Schema 2-40).

Ergebnisse und Diskussion

sind alle eingesetzten Basen zusammengefasst. Bei schwachen Basen, wie $\text{H}_3\text{B-NMe}_3$, NEt_3 , Pyridin oder LDA, wurden keine Reaktionen beobachtet. Wurden stattdessen stärkere Basen, wie MeLi, $t\text{BuLi}$, NaOEt, NaOMe, NaH oder KHMDS, eingesetzt, können im ^{11}B -NMR-Spektrum jeweils viele nicht identifizierbare Zerfallsprodukte beobachtet werden. Vermutlich ist das deprotonierte Imin $\{\text{NCMe}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\} [\text{Im-H}^+]$ zu reaktiv und geht direkt Folgereaktionen ein bzw. zerfällt. Interessanterweise wurden bei der Umsetzung von $[\text{Im}]\text{PF}_6$ mit den Basen DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) und Phosphazen P1 (Schema 2-39/Schema 2-40) zwei neue Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = +0.67$ (d, BH) und -1.61 ppm (d, BH) erhalten, welche dem Amin $[\text{A}]\text{PF}_6$ zugeordnet werden (siehe Kapitel 3.4.1, Seite 138). Die Umsetzung zum Amin $[\text{A}]\text{PF}_6$ ist nach zehn Stunden Reaktionsverlauf nicht vollständig abgelaufen, sondern im Falle von DBU zu 38 % und im Falle von Phosphazen P1 zu 50 %. Das Amin $[\text{A}]\text{PF}_6$ wurde bislang nur durch Erhitzen von $[\text{Im}]\text{PF}_6$ auf $+60$ °C erhalten. Die verwendeten Basen scheinen jedoch die Bildung von $[\text{A}]\text{PF}_6$ zu beschleunigen, sodass diese Reaktion schon bei Raumtemperatur stattfindet.

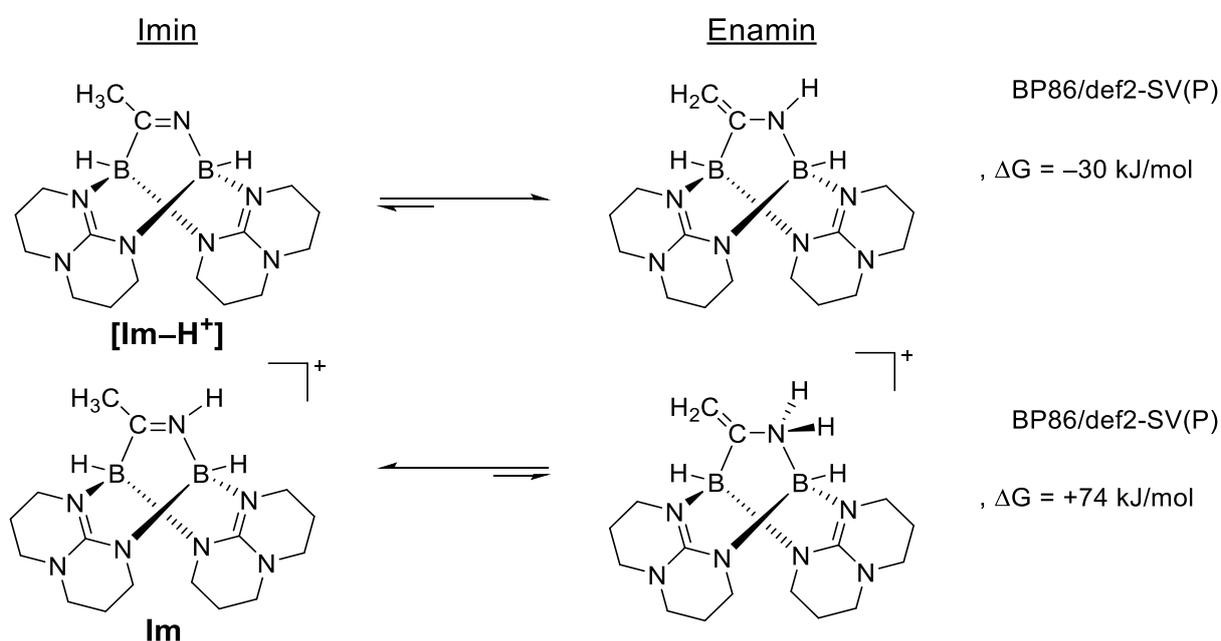


Basen	Lösungsmittel	Umsatz zu $[\text{A}]\text{PF}_6$
 Phosphazen P1	DCM	50%
 DBU	CH_3CN	38 %

Schema 2-40: Deprotonierungsversuch von $[\text{Im}]\text{PF}_6$ mit den Basen Phosphazen P1 und DBU, wobei das Amin $[\text{A}]\text{PF}_6$ erhalten wird.

2.3 Diborierungen

Werden starke Basen mit dem Imin $[\text{Im}]\text{PF}_6$ umgesetzt, werden viele Zerfallsprodukte erhalten. Ein plausibler Grund für die Instabilität des deprotonierten Imins $[\text{Im}-\text{H}^+]$ kann ein vorliegendes Imin-Enamin-Gleichgewicht sein (Schema 2-41). Tatsächlich ergeben DFT-Rechnungen (BP86/def2-SV(P)) eine exergonische Reaktionsenthalpie ($\Delta G = -30 \text{ kJ mol}^{-1}$) für die Bildung des Enamins aus dem Imin $[\text{Im}-\text{H}^+]$. In diesem Enamin liegt eine terminale C=C-Doppelbindung vor, welche Folgereaktionen eingehen könnte. Zum Vergleich liegt das Gleichgewicht des protonierten Imins $[\text{Im}]\text{PF}_6$ auf der Seite des Imins was die freie Enthalpie von $\Delta G = +74 \text{ kJ mol}^{-1}$ verdeutlicht.



Schema 2-41: Gerechnetes (BP86/def2-SV(P)) Imin-Enamin-Gleichgewicht für das Deprotonierte Imin $[\text{Im}-\text{H}^+]$ und das protonierte Imin $[\text{Im}]$.

Zusammenfassend zeigt das Imin $[\text{Im}]\text{PF}_6$ eine hohe Protonenaffinität und so kann das deprotonierte Imin $[\text{Im}-\text{H}^+]$ als starke Base bezeichnet werden. Allerdings wurden durch Umsetzung von starken Basen mit $[\text{Im}]\text{PF}_6$ lediglich Zerfallsprodukte erhalten und nicht das erwartete deprotonierte Imin $[\text{Im}-\text{H}^+]$. Dies deutet auf eine hohe Reaktivität des deprotonierten Imins hin.

2.3.2 Diborierung des Imins $[\text{Im}]\text{PF}_6$

Das synthetisierte Imin $[\text{Im}]\text{PF}_6$ besitzt mit einer N–C-Bindungslänge von 1.289(3) Å eine ungesättigte Doppelbindung. An dieser könnte eine weitere Diborierung mit einem

2.3 Diborierungen

charakteristischen chemischen Verschiebung bei $\delta = -11.09$ ppm (t, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 104$ Hz, BH_2).^[193] Dieses Hydrolyseexperiment zeigt, dass es sich bei den Signalen bei $\delta = +1.34$ und -2.29 ppm um vermutlich zwei verschiedene Verbindungen handelt. Nach der Hydrolyse wird im Massenspektrum immer noch das Produktmolekül $[\mathbf{1}+\mathbf{Im}]\text{PF}_6$ erhalten.

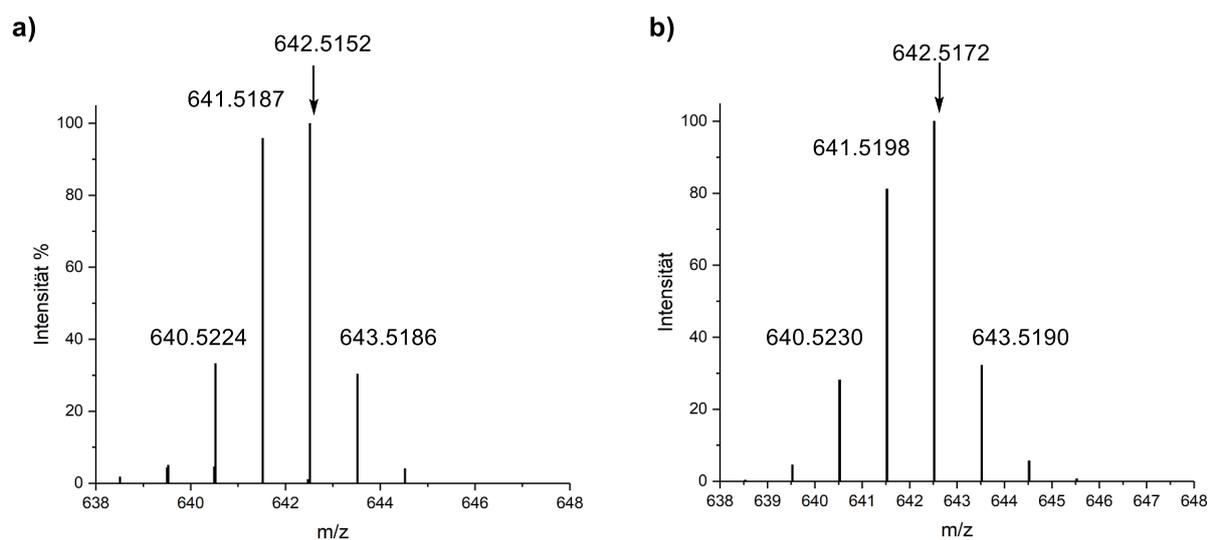


Abbildung 2-38: HR-ESI⁺-Massenspektren der a) Umsetzung von $[\mathbf{Im}]$ mit $[\mathbf{1}]$ in Fluorbenzol (vergrößerter Bereich von $m/z = 638$ bis 648) und b) simuliertes Isotopenmuster der Verbindung $[\mathbf{1}+\mathbf{Im}]$ mit der Summenformel $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{B}_4\text{N}_{13}$.

Im ^1H -NMR-Spektrum liegen die Signale des hpp-Rückgrats ($\delta = +1.81$ (m, CH_2) und $+3.16$ ppm (m, NCH_2)) unverändert vor. Die signifikanten Eduktsignale von $[\mathbf{Im}]\text{PF}_6$ der CH_3 -Gruppe bei $\delta = +2.23$ ppm und des stickstoffgebundenen Wasserstoffatoms H_N bei $\delta = +9.67$ ppm sind nicht mehr zu beobachten, womit von einer vollständigen Reaktion des Eduktes ausgegangen werden kann. Durch das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum können die hydridischen borgebundenen Wasserstoffatome identifiziert werden. Die Signale bei $\delta = +2.42$ und 2.15 ppm können dem Nebenprodukt $[\mathbf{A}]\text{PF}_6$ zugeordnet werden. Weitere Signale werden bei $\delta = +2.11$, $+2.40$ und $+2.55$ ppm detektiert, die jedoch nicht zugeordnet werden können. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird als Hauptsignal $[\mathbf{A}]\text{PF}_6$ erhalten und nicht das erwartete Produkt $[\mathbf{1}+\mathbf{Im}]\text{PF}_6$. Um mehr über die Zusammensetzung des erhaltenen Gemisches zu erfahren, wurde eine Elementaranalyse durchgeführt. In Tabelle 2-9 sind die experimentellen und berechneten C, H, N-Werte abgebildet. Diese deuten auf das doppelt diborierte Produkt $[\mathbf{1}+\mathbf{Im}]\text{PF}_6$ hin, welches folglich Hauptbestandteil des Feststoffes ist. Die etwas

Ergebnisse und Diskussion

niedrigeren C, H, N-Werte werden durch geringere Verunreinigungen von $[\mathbf{A}]\text{PF}_6$ erhalten.

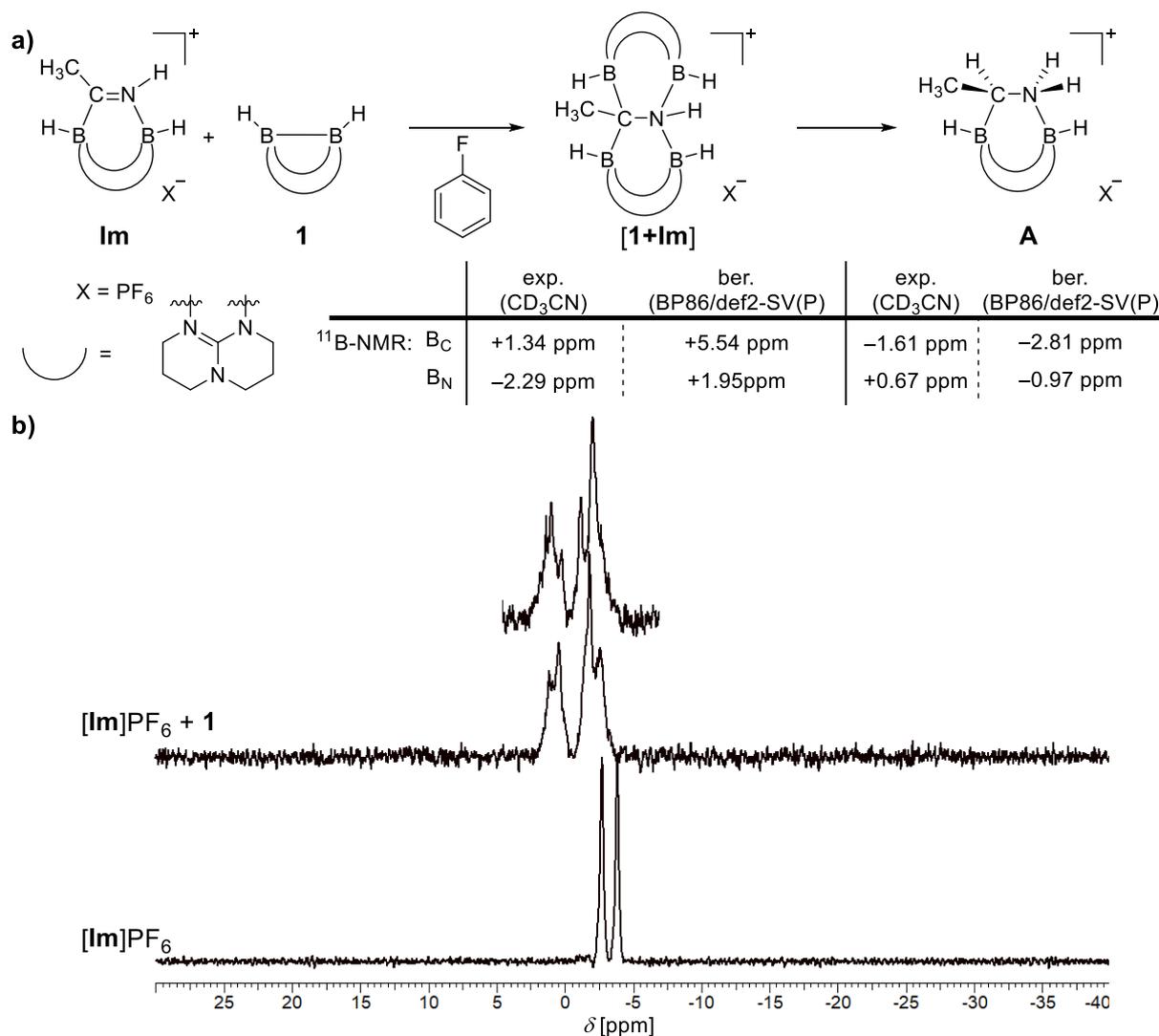
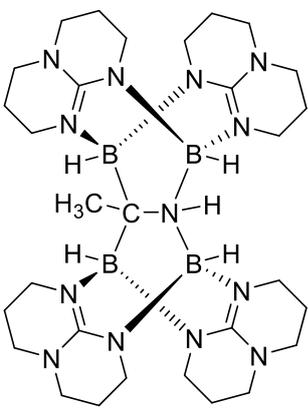


Abbildung 2-39: a) Umsetzung von $\mathbf{1}$ mit $[\mathbf{Im}]\text{PF}_6$ in Fluorbenzol und die gerechneten (BP86/def2-SV(P)) NMR-Verschiebungen der erhaltenen oder erwarteten Produkte. b) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (400 MHz, CD₃CN)-Spektren mit dem Edukt $[\mathbf{Im}]\text{PF}_6$ (unten) und der Umsetzung von $[\mathbf{Im}]$ mit $\mathbf{1}$ (oben, mit ^{11}B -NMR) in Fluorbenzol.

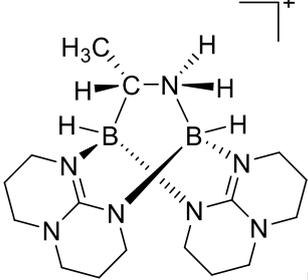
Erstaunlicherweise können keine Signale für das Produktmolekül $[\mathbf{1}+\mathbf{Im}]\text{PF}_6$ im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet werden, obwohl die Massenspektrometrie und Elementaranalyse auf eine relative Reinheit und Synthese von $[\mathbf{1}+\mathbf{Im}]\text{PF}_6$ hindeuten. Stattdessen wird in den NMR-Spektren hauptsächlich das Amin $[\mathbf{A}]\text{PF}_6$ beobachtet. Ein möglicher Grund für diesen Widerspruch liegt vermutlich in den verschiedenen Löslichkeiten. Dabei ist das Amin $[\mathbf{A}]\text{PF}_6$ sehr gut in Acetonitril löslich, das doppelte Diborierungsprodukt $[\mathbf{1}+\mathbf{Im}]\text{PF}_6$ hingegen kaum. Dadurch kann dieses nicht in NMR-Spektren beobachtet werden.

2.3 Diborierungen

Tabelle 2-9: Vergleich der experimentellen Elementaranalyse für die Umsetzung von **1** mit $[\mathbf{Im}]\text{PF}_6$ in THF mit den berechneten C, H, N Werten für $[\mathbf{1+Im}]\text{PF}_6$ und $[\mathbf{A}]\text{PF}_6$.



[1+Im]



A

Elementaranalyse	exp.	ber.	ber.
C	45.83	45.78	39.29
H	7.55	7.17	6.60
N	21.31	23.14	20.05

Zusammenfassend konnte eine zweite Diborierung an dem Imin $[\mathbf{Im}]\text{PF}_6$ mit einem weiteren Diboran **1** erfolgreich durchgeführt werden. Das Produktmolekül $[\mathbf{1+Im}]\text{PF}_6$ zeigte dabei eine schlechte Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln, wodurch eine Analytik erschwert wurde. Aufgrund von Nebenreaktionen konnte das Zielmolekül nicht isoliert und vollständig charakterisiert werden.

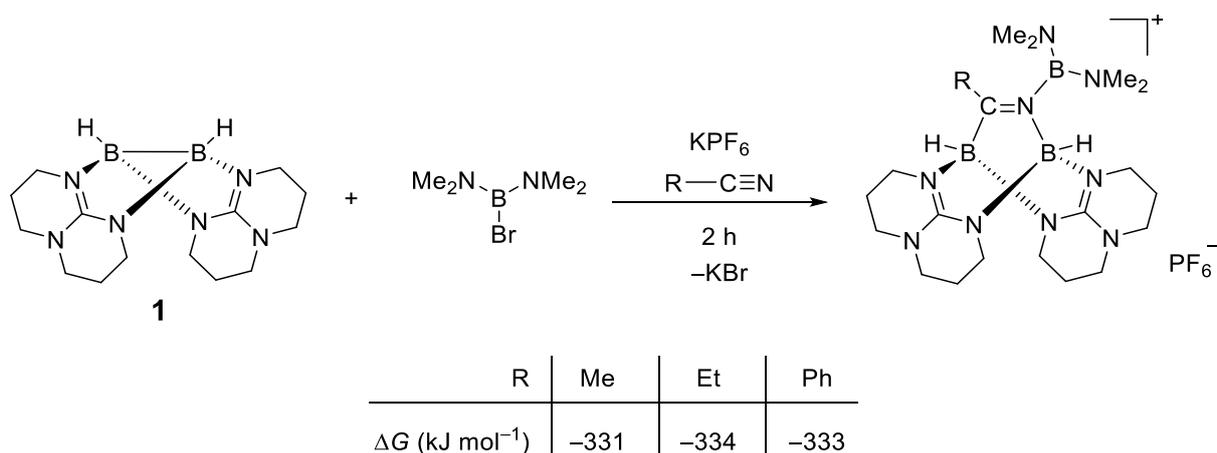
2.3.3 Diborierung von weiteren Nitrilen

Bislang beschränkte sich die in dieser Arbeit beschriebenen Diborierungsreaktionen auf Acetonitril ($R = \text{Me}$). Um die Anwendungsmöglichkeiten der Diborierung zu erweitern, wurden weitere Nitrile (RCN) wie Propionitril ($R = \text{Et}$) und Benzonitril ($R = \text{Ph}$) verwendet. Die berechneten Reaktionsenthalpien für die Umsetzungen von **1** mit $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]^+$ und Propionitril oder Benzonitril unterscheiden sich nur geringfügig von der mit Acetonitril (siehe Schema 2-43).

Für die Synthese wurde jeweils ein Äquivalent Diboran **1** und KPF_6 in einer (für Propionitril 1:1-, für Benzonitril 10:1-) Toluol-Nitril-Mischung gelöst und langsam ein Äquivalent einer 1 M $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ -Toluol-Lösung bei tiefen Temperaturen (für

Ergebnisse und Diskussion

Propionitril $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, für Benzonitril $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) zugegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, nach zwei Stunden filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mehrfach mit *n*-Pentan und Benzol gewaschen. Für Propionitril wurde ein gelblicher Feststoff, für Benzonitril ein orangener Feststoff erhalten.

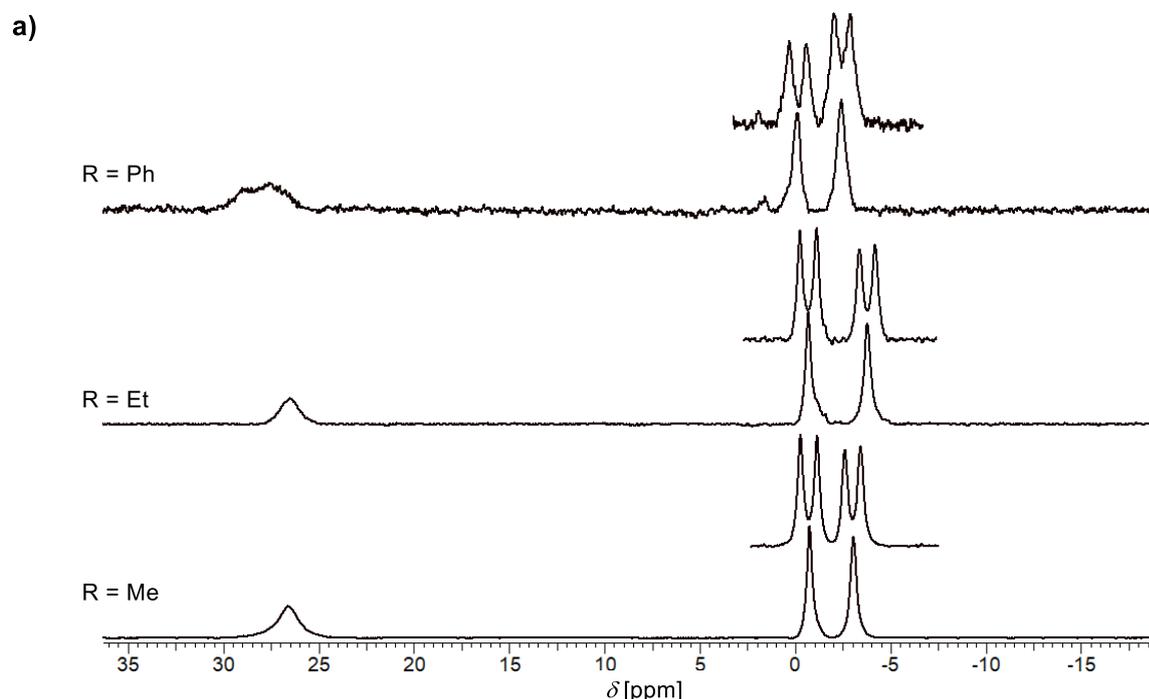


Schema 2-43: Durchgeführte und berechnete (BP86/def2-SV(P)) Umsetzung von **1** mit RCN und $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]^+$ zu $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCR}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6^-$.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in d_3 -Acetonitril wurden jeweils drei Signale detektiert, die den erwarteten chemischen Verschiebungen der Produkte $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCR}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6^-$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) entsprechen (Abbildung 2-40). Für die chemischen Verschiebungen der Borylgruppe $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]$ bei $\delta = +26.57$ ($\text{R} = \text{Me}$), $+26.44$ ($\text{R} = \text{Et}$) und $+27.56$ ppm ($\text{R} = \text{Ph}$) ist kein eindeutiger Trend erkennbar. Für das stickstoffgebundene Boratom (B_N) unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen für die Methylgruppe ($\delta = -0.79$ ppm ($\text{R} = \text{Me}$)) und Ethylgruppe ($\delta = -0.73$ ppm ($\text{R} = \text{Et}$)) nur gering, im Vergleich zur Phenylgruppe ($\delta = -0.18$ ppm ($\text{R} = \text{Ph}$)). Aufgrund der räumlichen Nähe der Alkyl- bzw. Phenylreste zum kohlenstoffgebundenen Boratom (B_C) wird bei diesem im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der größte Einfluss des Restes (R) auf die chemische Verschiebung erwartet. Tatsächlich verschieben sich die Signale von $\delta = -3.81$ ($\text{R} = \text{Et}$) über -3.10 ($\text{R} = \text{Me}$) zu -2.47 ppm ($\text{R} = \text{Ph}$). Hier wird der Einfluss der verschiedenen Reste deutlich. Die ^1H - und $^1\text{H}^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren wurden in d_3 -Acetonitril für $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ und in d_2 -Dichlormethan für $\text{R} = \text{Ph}$ aufgenommen (Abbildung 2-41a). Im ^1H -NMR-Spektrum ändern sich die hpp-Signale des Rückgrats von der CH_2 -Gruppe (bei $\delta = +1.83$ ppm ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) zu $\delta = +1.93$ ppm ($\text{R} = \text{Ph}$)) und der NCH_2 -Gruppen (bei $\delta = +3.17$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) zu

2.3 Diborierungen

$\delta = +3.24$ ppm (R = Ph)) nur wenig. Für R = Et wurde eine Ethylgruppe identifiziert, welches das Triplet bei $\delta = +1.11$ ppm (t, ${}^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.5$ Hz) und das Quartett bei $\delta = +2.26$ ppm (q, ${}^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.5$ Hz) anzeigt. Für R = Ph wurden im Bereich von $\delta = +7.38$ bis 7.68 ppm mehrere Multipletts von $\delta = +7.38$ bis 7.68 ppm erhalten, welche nicht vollständig der Phenylgruppe im Produkt zugeordnet werden können, da Benzonitril als Verunreinigung stört. Das Singulettsignal der Borylgruppe $[(\text{NMe}_2)_2\text{B}]$ ändert sich nur geringfügig durch Änderung des Restes ($\delta = +2.55$ ppm für R = Me, Et und $\delta = +2.50$ ppm für R = Ph).



b)

${}^{11}\text{B}$ -NMR (128 MHz, CD_3CN)

	R = Me	R = Et	R = Ph
B_C δ [ppm]	-3.10 (d, ${}^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 106$ Hz)	-3.82 (d, ${}^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 106$ Hz)	-2.47 (d, ${}^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 112$ Hz)
B_N δ [ppm]	-0.79 (d, ${}^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 110$ Hz)	-0.73 (d, ${}^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 110$ Hz)	-0.18 (d, ${}^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 113$ Hz)
B_{NMe} δ [ppm]	+26.57	+26.44	+27.56

Abbildung 2-40: a) ${}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (128 MHz, CD_3CN) von $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCR}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$ (R = Me, Et, Ph). b) Zusammenstellung der ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen.

Die ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen weitere schwache Singulettsignale bei $\delta = +2.51$, +2.53, +2.58, +2.61, +2.62 und +2.72 ppm für R = Et und bei $\delta = +2.47$, +2.57, +2.58 +2.63, +2.70 und +2.73 ppm für R = Ph. Diese Signale sind Derivate der NMe_2 -Gruppe, die

Ergebnisse und Diskussion

durch Wechselwirkung des *in situ* entstandene Kations $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]^+$ mit den Nitrilen (R = Et, Ph) entstehen. Die Produkte $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCR}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$ von R = Et und Ph konnten aufgrund von Verunreinigungen nicht vollständig isoliert werden.

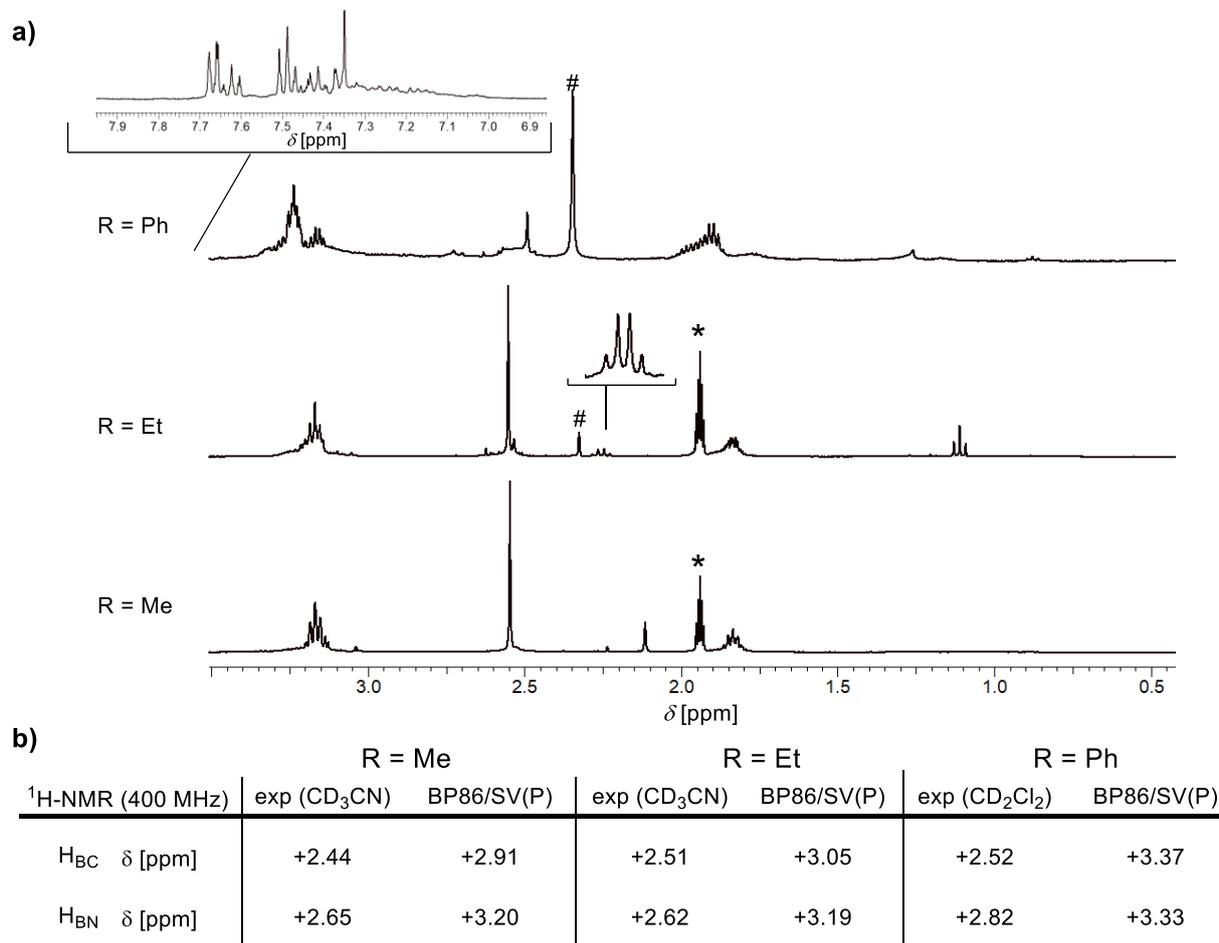


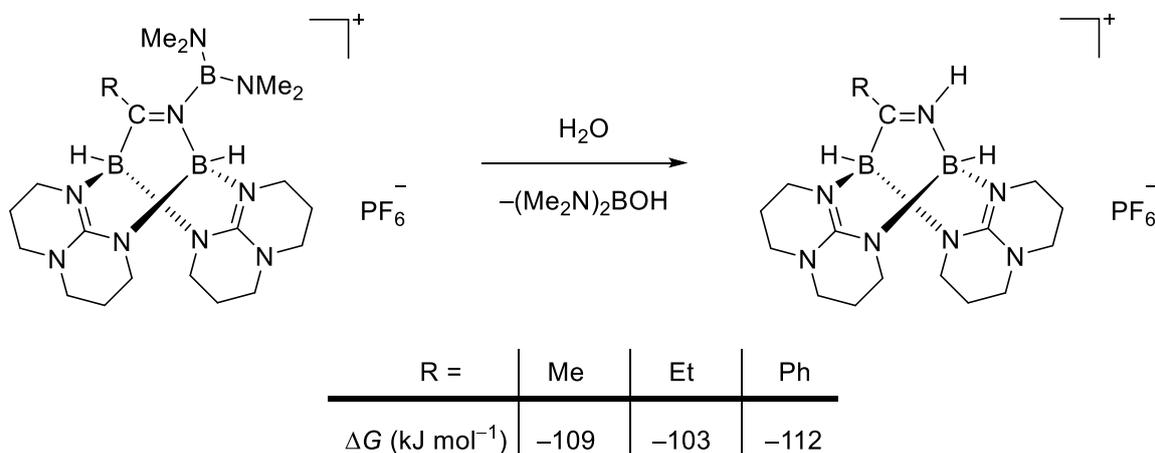
Abbildung 2-41: a) $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, CD_3CN für R = Me, Et, CD_2Cl_2 für R = Ph) (Bereich von $\delta = 0.5$ bis 3.5 ppm) von $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCR}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$ (R = Me, Et, Ph) und b) die herausgelesenen und berechneten (BP86/def2-SV(P)) $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen der borgebundenen Wasserstoffatome. Mit Stern (*) ist das Lösungsmittel CD_3CN und mit # Toluol gekennzeichnet.

Die gemessenen und berechneten (BP86/def2-SV(P)) NMR-Verschiebungen der borgebundenen Wasserstoffatome sind in Abbildung 2-41b tabellarisch dargestellt. Dabei sind keine großen Veränderungen der chemischen Verschiebungen zu erkennen. Lediglich für die Signale bei $\delta = +2.52$ (H_{BC} , für R = Ph, Et) und +2.82 ppm (H_{BN} , R = Ph) werden leichte Tieffeldverschiebungen im Vergleich zu $\delta = +2.44$ (H_{BC} für R = Me) und +2.65 ppm (H_{BN} , für R = Me) festgestellt.

Die hergestellten Verbindungen $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCR}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$ (R = Me, Et, Ph) sind alle luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zersetzen sich bei höheren Temperaturen ($T > 80$ °C).

2.3 Diborierungen

Durch Zugabe von Wasser ist eine Abspaltung der Borylgruppe $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]$ von $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCR}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$) analog zu $\text{R} = \text{Me}$ aufgrund ähnlicher berechneter Reaktionsenthalpien zu erwarten (Produkte entsprechen der Form $\{\text{HNCR}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$, Schema 2-44).



Schema 2-44: Durchgeführte und berechnete (BP86/def2-SV(P)) Umsetzung von $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCR}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) mit Wasser zu $\{\text{HNCR}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$).

Es wurde ein Äquivalent von $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCR}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{Ph}$) in Fluorbenzol gelöst, bei Raumtemperatur im Laufe von 30 Minuten ein Äquivalent Wasser hinzugegeben, die Lösung nach zwei Stunden filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mehrmals mit Benzol, Diethylether und *n*-Pentan gewaschen. Es wurde für $\text{R} = \text{Ph}$ ein gelbliches Pulver erhalten. Für die Reaktion ausgehend von $\text{R} = \text{Et}$ wurde zu einer NMR-Lösung von $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCR}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{Et}$) in d_3 -Acetonitril ein Äquivalent Wasser direkt hinzugegeben und das Produkt NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch analysiert.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurden wie erwartet jeweils zwei Signale für $\text{R} = \text{Et}$ bei $\delta = -3.76$ (B_C) und -2.43 ppm (B_N) und für $\text{R} = \text{Ph}$ bei $\delta = -3.87$ (B_C) und $\delta = -2.27$ ppm (B_N) erhalten (Abbildung 2-42a). Aufgrund der B–H-Bindungen handelt es sich bei diesen Signalen um Doublets. In Abbildung 2-42 sind tabellarisch die erhaltenen Borverschiebungen für $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ und Ph angegeben. Dabei unterscheiden sich die Verschiebungen kaum, was auf einen geringen elektronischen Einfluss schließen lässt. Im Gegensatz zur Verbindung $\text{R} = \text{Me}$ konnten die Moleküle $\text{R} = \text{Et}$ und $\text{R} = \text{Ph}$ aufgrund von Verunreinigungen nicht vollständig isoliert werden. Die Signale der Verunreinigungen, die nicht zugeordnet werden können, sind im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -

Ergebnisse und Diskussion

NMR-Spektrum für R = Et bei $\delta = -1.51, -0.75$ und $+1.40$ ppm (schwache Intensität) und für R = Ph bei $\delta = -1.27$ und -0.18 ppm (schwache Intensität) und $+1.92$ ppm (mittlerer Intensität) zu beobachten. Dabei beträgt die Verunreinigung für R = Et 4% bzw. für R = Ph 30%.

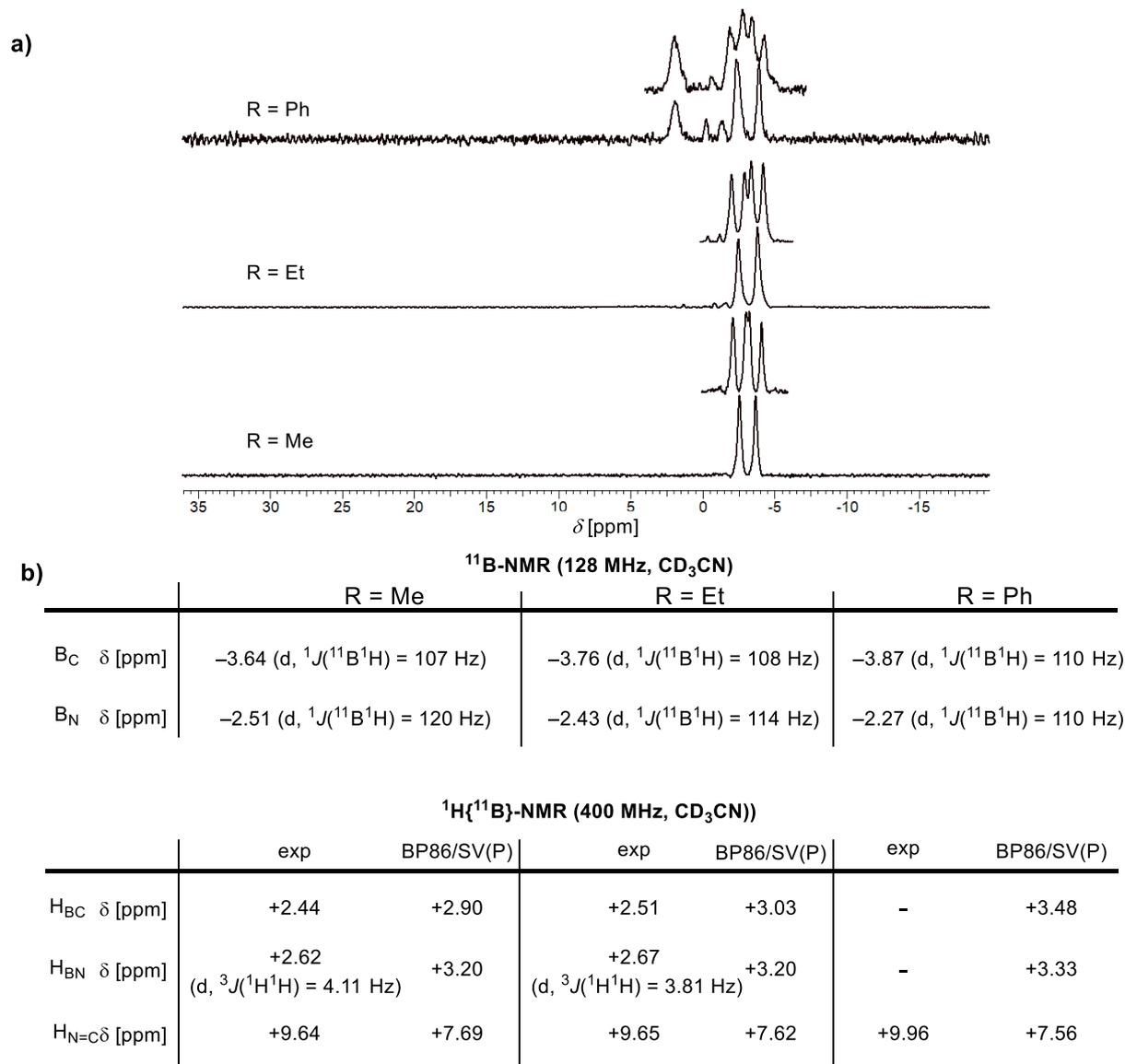


Abbildung 2-42: a) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR-Spektren (128 MHz, CD_3CN) der synthetisierten Iminen $\{\text{HNCR}[\text{HB}(\text{hpp})_2]\text{PF}_6$ (R = Me, Et, Ph) mit Schema und b) tabellarische Darstellung der experimentellen und gerechneten (nur für ^1H -NMR) chemischen Verschiebungen (BP86/def2-SV(P)). Für R = Ph konnte aufgrund von schwacher Intensität und Verunreinigungen die borgebundenen Wasserstoffatome (H_B) nicht zugeordnet werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind jeweils neue, breite Signale des Iminwasserstoffes ($H_{N=C}$) bei $\delta = +9.65$ (R = Et) und $\delta = +9.96$ ppm (R = Ph) zu erkennen, welche im Bereich der isolierten Verbindung von $\delta = +9.64$ ppm (R = Me) liegen. Da beim Wasserstoffatom der elektronische Einfluss auf die NMR-Verschiebung besonders ins

2.3 Diborierungen

Gewicht fällt, ist hier nur von einem eher geringen Einfluss des Restes der Gruppe (HN=CR) auszugehen. Dies zeigen auch die gerechneten Protonenaffinitäten (BP86/def2-SV(P)) der verschiedenen Imine, welche sich nur minimal unterscheiden (Abbildung 2-43). Wie bereits erwähnt, besitzen diese synthetisierten Imine eine außergewöhnliche hohe Protonenaffinität und sorgen für eine höhere Stabilität gegenüber Basen.

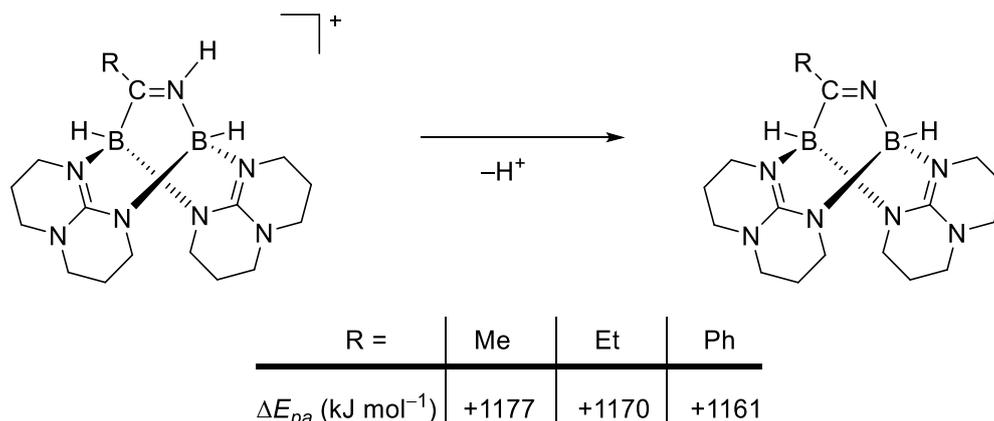


Abbildung 2-43: DFT-Rechnung (BP86/def2-SV(P)) der Protonenaffinität der verschiedenen synthetisierten Imine {HNCR[HB(hpp)]₂}PF₆ (R = Me, Et, Ph).

Die hydridischen borgebundenen Wasserstoffatome (H_B) wurden im ¹H{¹¹B}-NMR-Spektren für R = Et bei $\delta = +2.51$ ppm dem H_{BC} (s) und bei $\delta = +2.67$ ppm (d, ³J(¹H¹H) = 3.81 Hz) dem H_{BN} zugeordnet. Das Dublett ist aufgrund der ³J(¹H¹H) Kopplung zwischen dem amingebundenen H_N und dem borgebundenen H_B zu erkennen. Aufgrund der Verunreinigungen und der schwachen Intensität der borgebundenen Wasserstoffatome konnten für die Verbindung {HNCR[HB(hpp)]₂}PF₆ (R = Ph) keine Signale ermittelt werden.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Diborierung ausgehend von dem Diboran **1** nicht nur auf Acetonitril beschränkt, sondern auch für weitere Nitrile, wie Propionitril oder Benzonitril, anwendbar ist. Dadurch wird die praktische Anwendung dieser Reaktion erweitert.

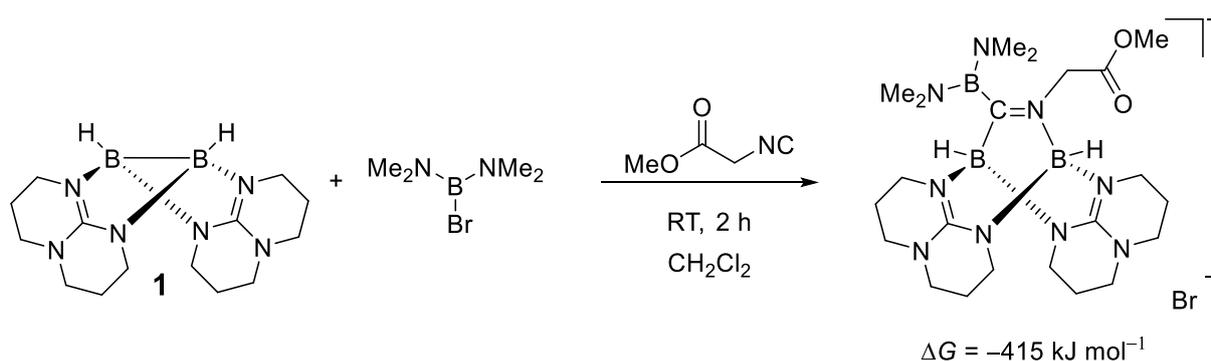
2.3.4 Diborierung von Isonitrilen

Es wurden erfolgreich Diborierungen an Nitrilen mit dem Diboran **1** durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Reste der Nitrile variiert werden können. Zu einem weiteren Verständnis der Reaktivität der Verbindung **1** wird der Einfluss einer

Ergebnisse und Diskussion

Substitution des Kohlenstoffatoms der $\text{N}\equiv\text{C}$ -Einheit untersucht. Hierzu wird ein Isonitril ($\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$) anstelle eines Nitrils ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$) eingesetzt.

Es wurde das Isonitril $(\text{MeOC}(\text{O})\text{CH}_2)\text{NC}$ verwendet, da durch den elektronenziehenden Carboxylatrest (CO_2Me) die $\text{N}\equiv\text{C}$ -Bindung elektrophiler wird, wodurch eine Diborierung mit dem nukleophilen Diboran **1** begünstigt ist (Schema 2-45).



Schema 2-45: Durchgeführte Umsetzung und DFT-Rechnung (BP86/def2-SV(P)) von **1** mit dem Boran $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ (Rechnung mit dem Kation $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]^+$ und dem Isonitril $(\text{MeOC}(\text{O})\text{CH}_2)\text{NC}$).

Ein Äquivalent Diboran **1** wurde mit 1.5 Äquivalenten $[(\text{MeO}_2\text{CH}_2)\text{CN}]$ in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur langsam ein Äquivalent einer 1 M $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ -Toluol-Lösung hinzugegeben. Nach drei Stunden wurde die Lösung filtriert, das Lösungsmittel eingeeengt und der Rückstand mehrfach mit Toluol und *n*-Pentan gewaschen. Es wurde ein schwarzes Pulver erhalten.

In der massenspektrometrischen Analyse (HR-ESI⁺) wurde das Produktsignal des Moleküls $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{CN}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}^+$ bei $m/z = 489.3829$ ($[\text{M}]^+$ 15%) gemessen, was sehr gut mit der gerechneten exakten Masse (498.3813 für $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{B}_3\text{N}_9\text{O}_2$) übereinstimmt. Als Hauptsignal wurde das Produkt mit einem Wassermolekül bei $m/z +516.3946$ ($[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$ 100%, gerechnete exakte Masse = 516.3919) erhalten. Das zeigt eine hohe Wasseraffinität des erhaltenen Diborierungsproduktes. Im IR-Spektrum (KBr) sind zwei neue B–H-Streckschwingungen bei $\tilde{\nu} = 2418 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen, welche mit der erwarteten Schwingung (BP86(def2-SV(P))) des Zielmoleküles ($\tilde{\nu} = 2431 \text{ cm}^{-1}$) übereinstimmt, und eine weitere Schwingung bei $\tilde{\nu} = 2361 \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 2-44). Die Verschiebung der B–H-Streckschwingung vom Edukt **1** ($\tilde{\nu} = 2267 \text{ cm}^{-1}$) zu höheren Wellenzahlen zeigt die Oxidation der Boratome von +II auf +III, was zu einer stärkeren B–H-Bindung führt. Zusätzlich ist auch die markante Carbonylschwingung ($\text{C}=\text{O}$) des verwendeten

2.3 Diborierungen

Isonitrils bei $\tilde{\nu} = 1752 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, welches nun im Produkt gebunden ist. Diese stimmt mit der berechneten C=O-Schwingung des erwarteten Produktes bei $\tilde{\nu} = 1779 \text{ cm}^{-1}$ gut überein.

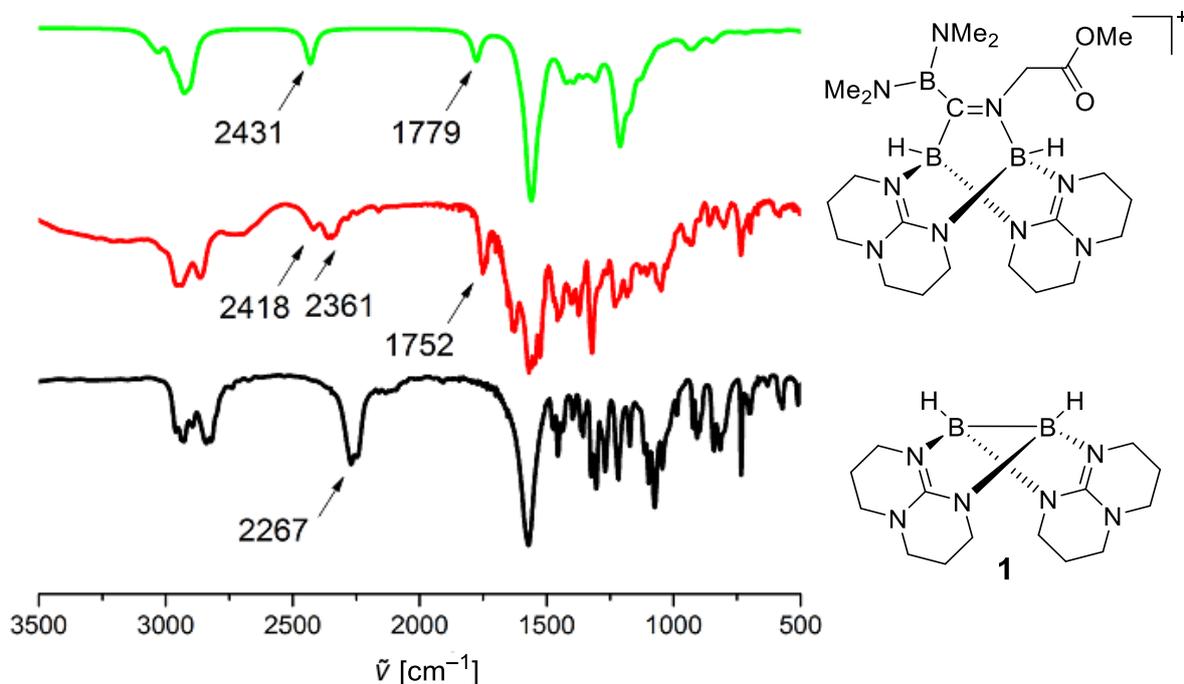


Abbildung 2-44: IR-Spektren des Eduktes **1** (KBr, schwarz), der Umsetzung von **1** mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ und dem Isonitril $(\text{MeOC(O)CH}_2\text{CN})$ (KBr, rot) und das simulierte IR-Spektrum (BP86/def2-SV(P)) der Verbindung $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}^+$ (grün).

Das Produktmolekül zeigt eine geringe Löslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln, was eine weitergehende Analytik erschwerte.

Aufgrund der massenspektrometrischen und IR-spektrometrischen Analytik ist von einer erfolgreichen Umsetzung zu dem erwarteten Produkt auszugehen. Dennoch konnte aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit und schlechter Löslichkeit das Zielmolekül nicht isoliert werden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die gefundenen Diborierungsreaktionen nicht nur auf Nitrile beschränkt sind, sondern auf Isonitrile erweitert werden können.

2.4 Dehydrierung des diborylierten Imins $[\text{Im}]\text{PF}_6$

2.4.1 Autohydrierung des Imins $[\text{Im}]\text{PF}_6$

In diesem Kapitel werden Wasserstoffübertragungen in Disproportionierungsreaktionen diskutiert. Für diese spezielle Reaktion wird im Folgenden der Begriff Autohydrierung eingeführt.

Autohydrierungsreaktionen sind in der Literatur nur wenige bekannt. So beschrieb Beeck 1950^[201] eine Autohydrierung (er benutzte den Begriff „self-hydrogenation“) von zwei Ethylen-Molekülen in Anwesenheit eines Metalls zu Ethan und Acetylen. Bei dieser Disproportionierung überträgt ein Ethylen formal elementaren Wasserstoff (H_2) auf ein weiteres Ethylen, unter gleichzeitiger Oxidation zu Acetylen. Diese Beobachtung wurde in weiteren Studien bestätigt.^[202]

Das in dieser Arbeit synthetisierte diborylierte Imin $\{\text{HNCMe}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$ $[\text{Im}]\text{PF}_6$ könnte ebenfalls für eine mögliche Autohydrierung geeignet sein, da aus der erhaltenen Kristallstruktur von $[\text{Im}]\text{PF}_6$ ein kurzer hydridischer (H_B)—protischer (H_N) Wasserstoff Abstand von $d = 2.248 \text{ \AA}$ hervorgeht (Abbildung 2-45, Tabelle 2-10).

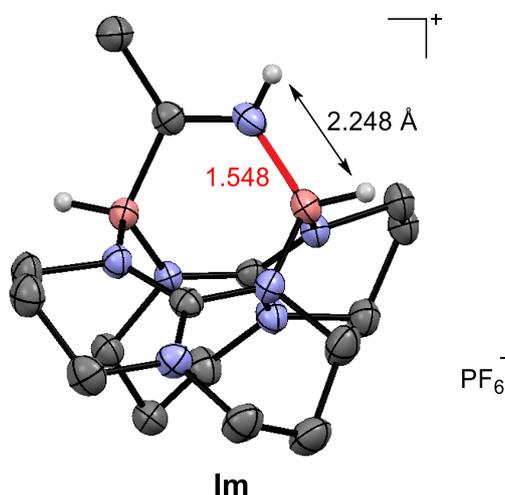


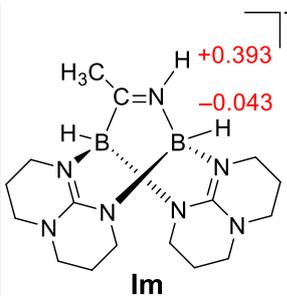
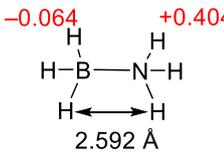
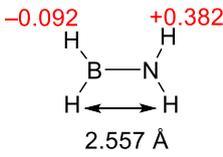
Abbildung 2-45: Experimentell erhaltene Molekülstruktur von $[\text{Im}]\text{PF}_6$ mit hervorgehobenen H_N — H_B - und N — B -Bindungsabständen.

Dieser befindet sich in dem Bereich der Summe der Van-der-Waals-Radien beider Wasserstoffatome ($r_w(\text{H}) = 1.2 \text{ \AA}$).^[203] Die beiden Wasserstoffatome (H_B und H_N) liegen annähernd in einer Ebene, was durch den Diederwinkel HB — NH von 2.78° angezeigt wird. Zusätzlich ist durch das starre Gerüst der Imin Doppelbindung ($\text{N}=\text{C}$) die Rotation

2.4 Dehydrierung des diborylierten Imins [Im]PF₆

im Imin eingeschränkt. Aufgrund dieser geometrischen Vorbedingungen sollte eine Abspaltung von elementarem Wasserstoff (H₂) von [Im]PF₆ realisiert werden können.

Tabelle 2-10: Darstellung der gerechneten (BP86/def2-SV(P)) und experimentell bestimmten Atomabstände, Diederwinkel und die ermittelte NBO-Ladungsdichte (in [C]) der hydridischen (H_B) und protischen (H_N) Wasserstoffatome von [Im]PF₆, H₃B–NH₃ und H₂B–NH₂.

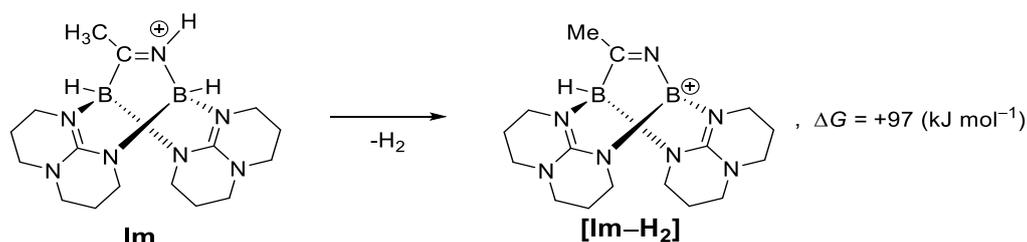
					
		exp.	BP86/ def2-SV(P)	BP86/ def2-SV(P)	BP86/ def2-SV(P)
Bindungslänge [Å]	H _B -H _N	2.248	2.447	2.592	2.557
	B _H -N _H	1.548	1.565	1.655	1.398
Diederwinkel [°]	HB _{hpp} -N _{MeCN} H	2.78	2.11	-	-

Diese Idee wird durch den Vergleich mit thermischen Wasserstoffabspaltungen bekannter Aminoboranen wie H₃B–NH₃ oder H₂B–NH₂ unterstützt.^[204-205] So zeigen DFT-Rechnungen (BP86/def2-SV(P)) H_B–H_N-Abstände in H₃B–NH₃ von $d = 2.592 \text{ \AA}$ und in H₂B–NH₂ von $d = 2.557 \text{ \AA}$, die etwas größer als in [Im]PF₆ ($d = 2.447 \text{ \AA}$) ausfallen (Tabelle 2-10). NBO-Ladungsdichten ergeben für alle Aminwasserstoffe (H_N) einen Wert von ca. +0.4 [C]. Für die negativ polarisierten hydridischen Wasserstoffatome (H_B) sind deutliche Unterschiede von –0.092 [C] in H₂BNH₂ und –0.064 [C] in H₃BNH₃ im Vergleich zum Imin [Im]PF₆ mit –0.043 [C] zu erkennen. Dennoch könnte der hydridische Charakter des H_B-Wasserstoffatoms in [Im]PF₆ ausreichend für eine elementare Wasserstoffabspaltung (H₂) sein. Weitere DFT-Rechnungen für eine Wasserstoffabspaltung im Imin [Im]PF₆ ergeben zwar auf den ersten Blick eine endergonische Reaktionsenthalpie von $\Delta G = +97 \text{ kJ mol}^{-1}$; allerdings sind weitere thermodynamisch stabilere Folgeprodukte nicht berücksichtigt (Schema 2-46).

Um eine Wasserstoffbildung nachzuweisen, wurde ein NMR-Versuch durchgeführt. Dazu wurde das Iminsalz [Im]PF₆ in einem ausgeheizten NMR-Rohr mit Schlenkaufsatz in d₃-Acetonitril gelöst, und das NMR-Rohr im Stickstoffbad unter vermindertem Druck abgeschmolzen. Anschließend wurde der Ansatz für mehrere

Ergebnisse und Diskussion

Stunden auf +60 °C erhitzt und der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^1H -NMR-Spektrum wurde keine Bildung von elementarem Wasserstoff (H_2) festgestellt. Die chemischen Verschiebungen für das stickstoffgebundene Wasserstoffatom (H_N) bei $\delta = +9.64$ ppm und das borgebundene Wasserstoffatom (H_BN) bei $\delta = +2.64$ ppm wurden hingegen nicht mehr im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet (Daten nicht gezeigt). Auch wurden im ^{11}B -NMR-Spektrum die Eduktsignale von $[\text{Im}]\text{PF}_6$ nicht mehr detektiert, stattdessen neue nicht identifizierbare Signale.



Schema 2-46: DFT-Rechnung (B3LYP/def2-TZVP) der schematischen Abspaltung von Wasserstoff ausgehend von dem Imin $\{\text{HNCMe}[\text{HB}(\text{hpp})_2]\}_2\text{PF}_6$ $[\text{Im}]\text{PF}_6$. Um die Lokalisierung der positiven Ladung hervorzuheben wurde diese an den entsprechenden Atomen gezeichnet.

Es konnte keine H_2 -Bildung beobachtet werden, jedoch zeigt dieser Vorversuch einen ersten Hinweis auf eine Abspaltung der hydridischen und protischen Wasserstoffatome. Die Reaktion wurde im Folgenden genauer untersucht.

$[\text{Im}]\text{PF}_6$ wurde in Tetrahydrofuran gelöst, für einen Tag bei +60°C gerührt, anschließend filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck im Filtrat entfernt und der Rückstand mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in d_3 -Acetonitril sind die Eduktsignale von $[\text{Im}]\text{PF}_6$ nicht mehr zu erkennen, stattdessen vier neue Signale mit dem Integralverhältnis 1:1:1:1 bei $\delta = +19.35$ (br), +4.76 (s), +0.64 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 106$ Hz, B_C) und -1.58 ppm (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 115$ Hz, B_N) (Abbildung 2-46a). Bei einer erfolgreichen Wasserstoffübertragung des Imins $[\text{Im}]\text{PF}_6$ auf ein weiteres Imin, wird das Amin $[\text{A}]\text{PF}_6$ erhalten (Abbildung 2-46b). Tatsächlich stimmen die gerechneten NMR-Verschiebungen für **A** mit $\delta = -2.81$ (B_N) und -0.96 ppm (B_C) annähernd mit den experimentell erhaltenen ($\delta = -1.58$ und +0.64 ppm) überein. Bei den Signalen von $\delta = +19.35$ (br) und +4.76 ppm (s) handelt es sich um ein unbekanntes Folgeprodukt der erhaltenen Verbindung $[\text{Im}-\text{H}_2]$, welche durch formale „ H_2 “-Abspaltung aus dem Imin $[\text{Im}]\text{PF}_6$ gebildet wird.

2.4 Dehydrierung des diborylierten Imins [Im]PF₆

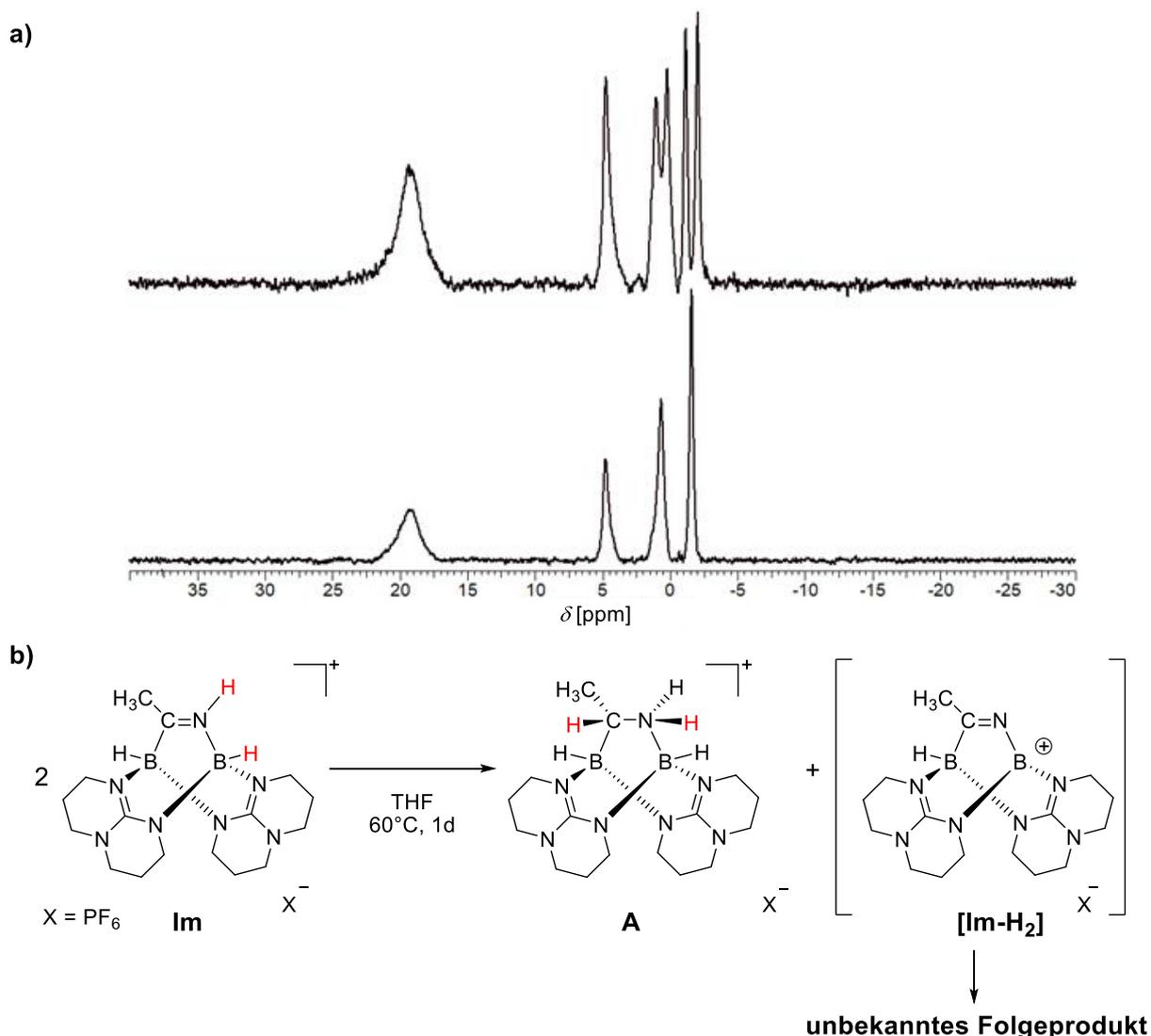


Abbildung 2-46: a) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und ^{11}B -NMR-Spektrum (oben) (128 MHz, CD_3CN) der durchgeführte Erhitzung des Iminsalzes $[\text{Im}]\text{PF}_6$. b) Schematische Darstellung dieser Reaktion und postulierte Folgeprodukte der Disproportionierung. Die Verbindung $[\text{B}(\text{NCMe})\text{BH}(\text{hpp})_2]^+$ $[\text{Im-H}_2]$ konnte nicht beobachtet werden, da sie zu reaktiv ist und Folgereaktionen eingeht. Das Amin $[\text{A}]\text{PF}_6$ entsteht durch Autohydrierung des Imins $[\text{Im}]\text{PF}_6$.

Um das aus der Autohydrierung von $[\text{Im}]\text{PF}_6$ erhaltene Amin $[\text{A}]\text{PF}_6$ zu isolieren, wurde das Rohprodukt mit heißem Wasser ($+60^\circ\text{C}$) gewaschen, unter vermindertem Druck getrocknet und der erhaltene Rückstand mehrfach mit Benzol und *n*-Pentan gewaschen. Nach sieben Tagen Trocknen bei $+80^\circ\text{C}$ im Hochvakuum wurde das farblose Produkt elementaranalysenrein mit einer Ausbeute von 62% isoliert.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind ausschließlich die beiden Aminosignale von $[\text{A}]\text{PF}_6$ bei $\delta = -1.58$ und $+0.64$ ppm zu erkennen, was für eine erfolgreiche Trennung der beiden Produkte hindeutet. Das unbekannte Nebenprodukt lässt sich durch Waschen mit Wasser entfernen, was auf eine höhere Polarität der unbekanntes Spezies im Vergleich zum Amin $[\text{A}]\text{PF}_6$ schließen lässt. Dennoch lässt sich dieses nicht isolieren

Ergebnisse und Diskussion

da es stets mit $[A]PF_6$ verunreinigt ist, auch in der wässrigen Phase. Des Weiteren sind im $^1H\{^{11}B\}$ -NMR-Spektrum die borgebundenen Wasserstoffatome bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = +2.12$ (s, H_{BC}) und $+2.41$ ppm (s, H_{BN}) zu beobachten (Abbildung 2-47). Im Vergleich zu der Ausgangsverbindung $[Im]PF_6$ (bei $\delta = +2.40$ (H_{BC}) und $+2.62$ ppm (H_{BN})) fand eine Hochfeldverschiebung statt.

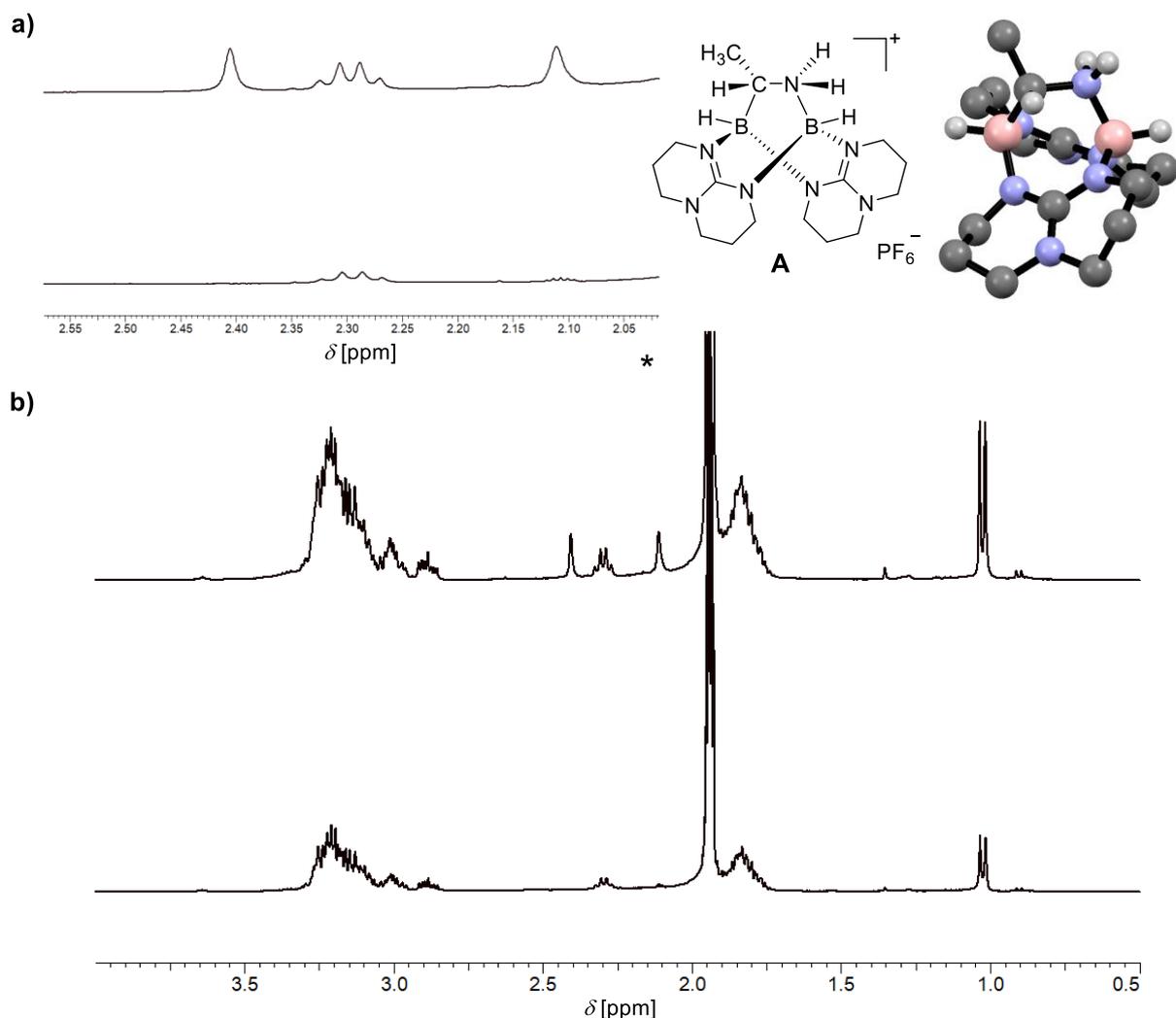


Abbildung 2-47: 1H -NMR (unten) und $^1H\{^{11}B\}$ -NMR-Spektrum (oben) (400 MHz, CD_3CN) der Verbindung $\{H_2NC(H)Me[HB(hpp)]_2\}PF_6$ $[A]PF_6$ (Mit Schema als Lewis-Darstellung und die Seitenansicht der gerechneten Struktur (B3LYP/def2-TZVP)). a) Zoom in die Region $\delta = +2.0$ bis $+2.6$ ppm. b) Spektrum von $\delta = +0.5$ bis $+4.0$ ppm. Mit Stern (*) ist das Lösungsmittelsignal CD_3CN gekennzeichnet.

Die beiden hydridischen Wasserstoffatome können mithilfe des 2D- $^{11}B^1H$ -HMQC-NMR-Spektrums den jeweiligen Boratomen zugeordnet werden. Neben den $^1J(^{11}B^1H)$ -Kopplungen ist zusätzlich noch eine $^3J(^{11}B^1H)$ -Kopplung zwischen dem kohlenstoffgebundenen Boratom (B_C) und der Methylgruppe (CH_3) zu erkennen (siehe Abbildung 2-48a). Im 1H -NMR-Spektrum fand eine Hochfeldverschiebung der

2.4 Dehydrierung des diborylierten Imins [Im]PF₆

Methylgruppe von [Im]PF₆ ($\delta = +2.22$ ppm (s, N=CCH₃)) zum neugebildeten Amin [A]PF₆ statt ($\delta = +1.03$ ppm (d, $^3J(^1H^1H) = 7.3$ Hz, N–C(H)CH₃)). Das detektierte Dublett der Methylgruppe deutet auf eine Wechselwirkung mit einer benachbarten CH-Gruppe hin. Diese lässt sich im 2D-Cosy-¹H¹H-NMR-Korrelationsspektrum dem Signal bei $\delta = +2.31$ ppm (q, $^3J(^1H^1H) = 7.3$ Hz, CH) zuordnen (Abbildung 2-48b). Das beobachtete Quartett verdeutlicht die Existenz einer benachbarten CH₃-Gruppe.

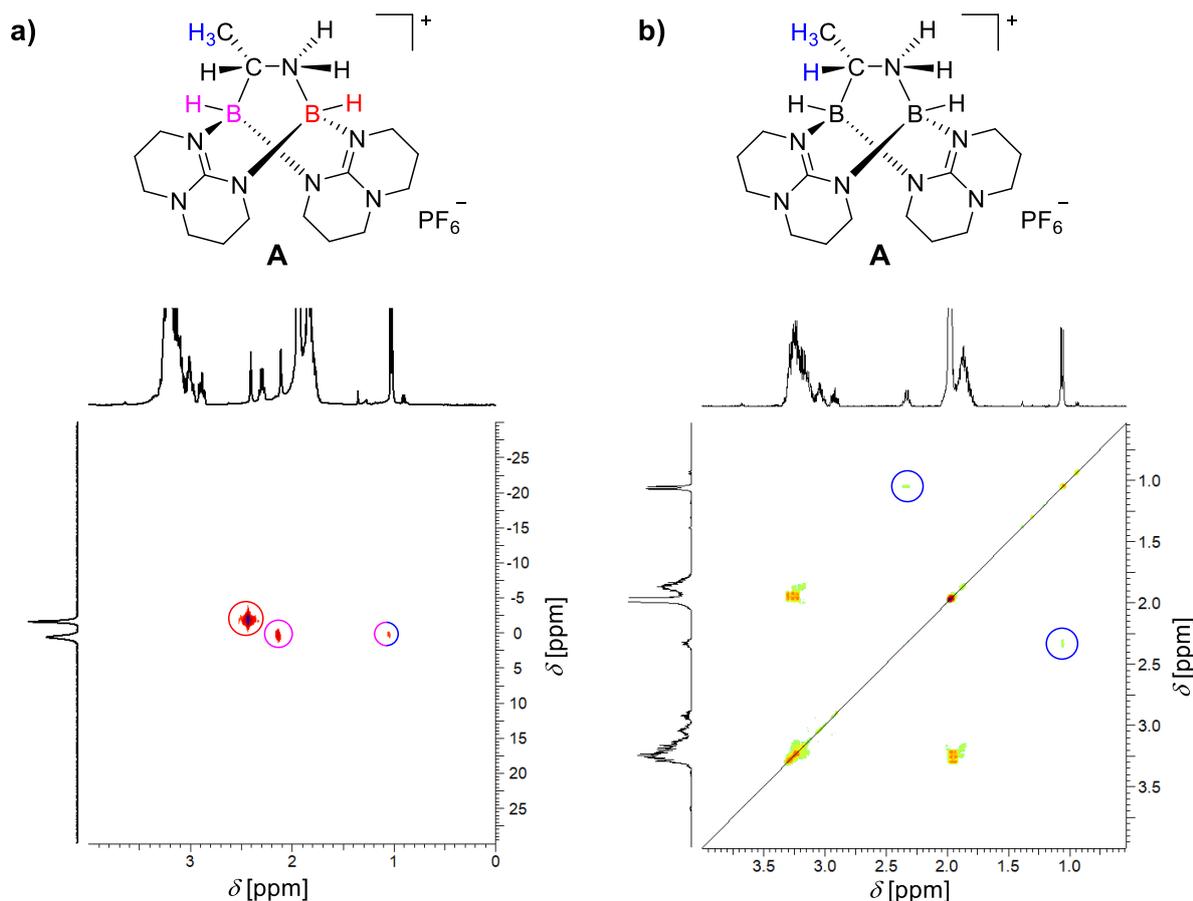


Abbildung 2-48: Verschiedene 2D-NMR-Spektren der Verbindung [A]PF₆. **a)** ¹¹B¹H-HMOC-NMR-Spektrum (CD₃CN, ¹H (400 MHz), ¹¹B (128 MHz)). Eingekreiste Punkte zeigen die ¹J(¹¹B¹H)-Kopplungen der jeweiligen B–H-Gruppe an (rot B_N–H und pink B_C–H) und die ³J(¹¹B¹H)-Kopplung zwischen dem B_C und der CH₃-Gruppe (pink-blau). **b)** ¹H¹H-COSY-NMR-Spektrum (CD₃CN, ¹H (400 MHz)). Die blauen Kreise heben die ³J(¹H¹H)-Kopplung der HC–CH₃-Gruppe farblich hervor.

Im ¹³C-NMR-Spektrum ist das quartäre Kohlenstoffatom der Imingruppe (N=C) in [Im]PF₆ bei $\delta = +156.7$ ppm nicht mehr zu sehen, stattdessen wird ein neues Signal bei $\delta = +44.05$ ppm beobachtet. Dieses kann im 2D-¹³C¹H-HSQC-NMR dem tertiären Kohlenstoffatom der gebildeten Amingruppe (N–CH) eindeutig zugeordnet werden. Es fand folglich eine erfolgreiche Hydrierung der N=C-Doppelbindung statt.

In der Massenspektrometrie (HR-ESI⁺) wurde das Produktsignal bei $m/z = 344.2903$ detektiert ([M]⁺, 100%) und stimmt sehr gut mit der berechneten exakten Masse für [A]

Ergebnisse und Diskussion

(C₁₆H₃₂B₂N₇, 344.28998) überein. Im IR-Spektrum (KBr) sind zwei neue N—H-Valenzschwingungen bei $\tilde{\nu} = 3303$ und 3264 cm^{-1} zu beobachten, die den berechneten (BP86/def2-SV(P)) von $\tilde{\nu} = 3325$ und 3271 cm^{-1} entsprechen. Die B—H-Valenzschwingungen ergaben ein Signal bei $\tilde{\nu} = 2399 \text{ cm}^{-1}$, welches sehr gut mit dem berechneten bei $\tilde{\nu} = 2427 \text{ cm}^{-1}$ übereinstimmt (Abbildung 2-49).

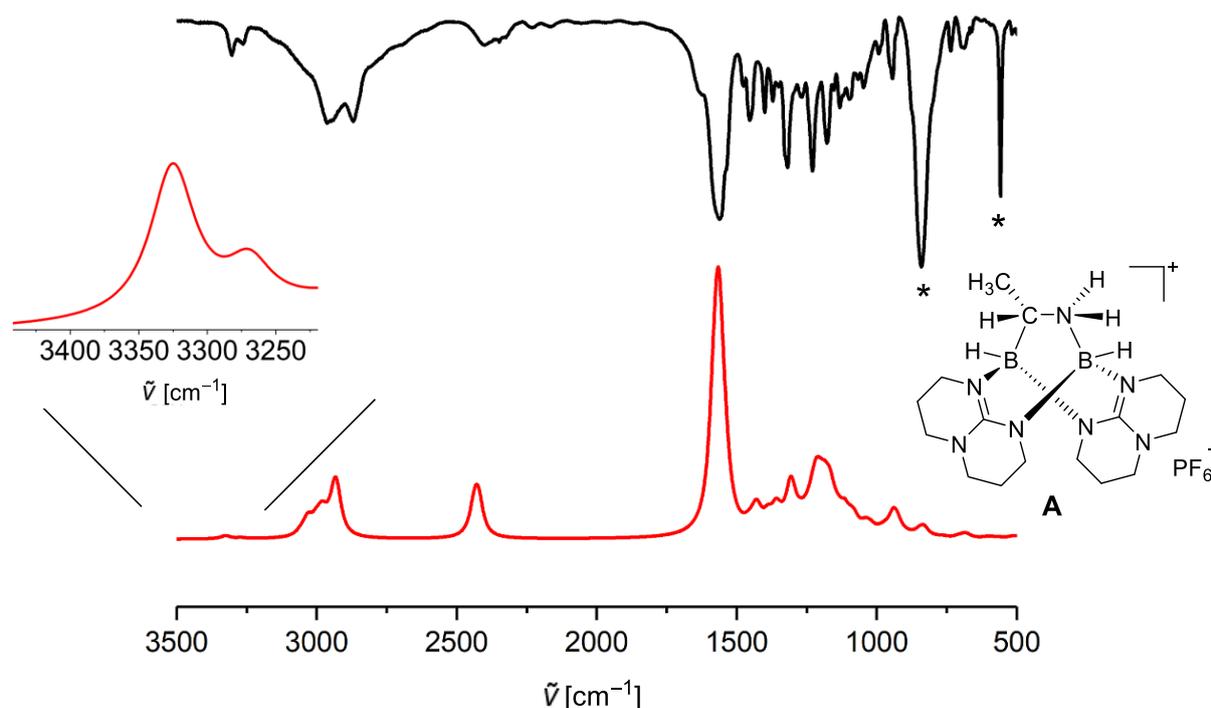


Abbildung 2-49: IR-Spektren der isolierten Verbindung **[A]**PF₆. KBr (oben, schwarz) und BP86/def2-SV(P) (unten, rot), mit Vergrößerung in den Bereich von 3250 bis 3400 cm^{-1} . Mit Stern (*) sind die PF₆-Schwingungen gekennzeichnet.

Zusammenfassend konnte durch Erhitzen von **[Im]**PF₆ eine intermolekulare Übertragung von einem hydridischen und protischen Wasserstoffatom auf ein weiteres Imin erreicht werden. Somit wurde eine Autohydrierung des Imins **[Im]**PF₆ zu dem Amin **[A]**PF₆ nachgewiesen. Das isolierte Amin **[A]**PF₆ ist wasser-, luft- und temperaturbeständig. Bei der Autohydrierung entsteht ein unbekanntes Nebenprodukt, welches nicht isoliert und charakterisiert werden konnte.

Wird diese Autohydrierungsreaktion (ausgehend von **[Im]**PF₆) in einem unpolaren Lösungsmittel, wie Fluorbenzol, bei +80 °C durchgeführt, wird nicht das Amin **[A]**PF₆ erhalten, sondern viele verschiedene Borverbindungen. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum konnten auch B—F-Verbindungen beobachtet werden, welche aus dem Zerfall des Anions PF₆⁻ herrühren. Dies ist erstaunlich, da die Verbindung **[A]**PF₆ beim Erhitzen in polaren Lösungsmitteln, wie Acetonitril, auch bei +80° C stabil bleibt und weder das

2.4 Dehydrierung des diborylierten Imins [Im]PF₆

Amin [A] noch das Anion PF₆⁻ zerfällt. Ein möglicher Grund für die Zersetzung von [Im]PF₆ in Fluorbenzol liefert das Lösungsmittel: Polare koordinierende Lösungsmittel (wie Acetonitril oder Tetrahydrofuran) können einen kationischen Borenium-Übergangszustand bzw. Zwischenprodukte des Typs [BR₃]⁺ stabilisieren. Dadurch wäre dieser langlebiger und eine kontrollierte Autohydrierung könnte ablaufen. In unpolaren Lösungsmitteln werden kationische Zwischenprodukte [BR₃]⁺ hingegen nicht stabilisiert, wodurch eine Kaskade von unkontrollierten Folgereaktionen stattfinden könnte.

Die Autohydrierung des Imins [Im]PF₆ kann in verschiedenen polaren Lösungsmitteln durchgeführt werden, auch in Wasser. Hier zeigte sich eine Besonderheit. Im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum, ebenso wie in der Massenspektrometrie, wurde die Bildung desamins [A]PF₆ in Wasser beobachtet. Im ¹H-NMR-Spektrum wurden hingegen zwei neue breite Signale bei $\delta = +3.96$ und $+4.81$ ppm detektiert. Diese konnten mithilfe des 2D-¹H¹H-NOESY-NMR den stickstoffgebundenen Wasserstoffatomen (H_N) im Amin zugeordnet werden. Die beiden Signale bei $\delta = +3.96$ und $+4.81$ ppm koppeln nicht nur miteinander, sondern auch mit dem Signal der CH₃-Gruppe ($\delta = +1.03$ ppm) und der CH-Gruppe ($\delta = +2.31$ ppm) (Abbildung 2-50b). Interessanterweise ist aus dem Quartett (Synthese in Tetrahydrofuran) bei $\delta = +2.31$ ppm ein Multiplett (Synthese in Wasser) entstanden. Dies könnte aus einer zusätzlichen Wechselwirkung von H_C mit den amingebundenen Wasserstoffatomen (H_N) herrühren.

Es wurde festgestellt, dass die H_N-Signale und deren Kopplungen bei der Autohydrierung von [Im]PF₆ in Wasser zu sehen sind und in anderen Lösungsmitteln nicht. Eine Erklärung ist eine mögliche Wechselwirkung der H_N-Wasserstoffatome mit Wassermolekülen, welche durch Wasserstoffbrücken an das Amin koordinieren (das wassergebundene Amin wird im Folgenden als [A+2 H₂O] bezeichnet). Dadurch wird die Rotationsbarriere eingeschränkt, wodurch die H_N-Kopplungen und H_N-Signale im ¹H-NMR-Spektrum sichtbar werden. Auch lieferte das borgebundene Wasserstoffatom im ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum (H_{BN}) bei $\delta = +2.41$ ppm kein Singulett mehr, sondern ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von ${}^3J({}^1H_{BN}{}^1H_N) = 2.6$ Hz. Dieses entsteht durch Wechselwirkung mit einem Wasserstoffatom der benachbarten NH₂-Gruppe.

Ergebnisse und Diskussion

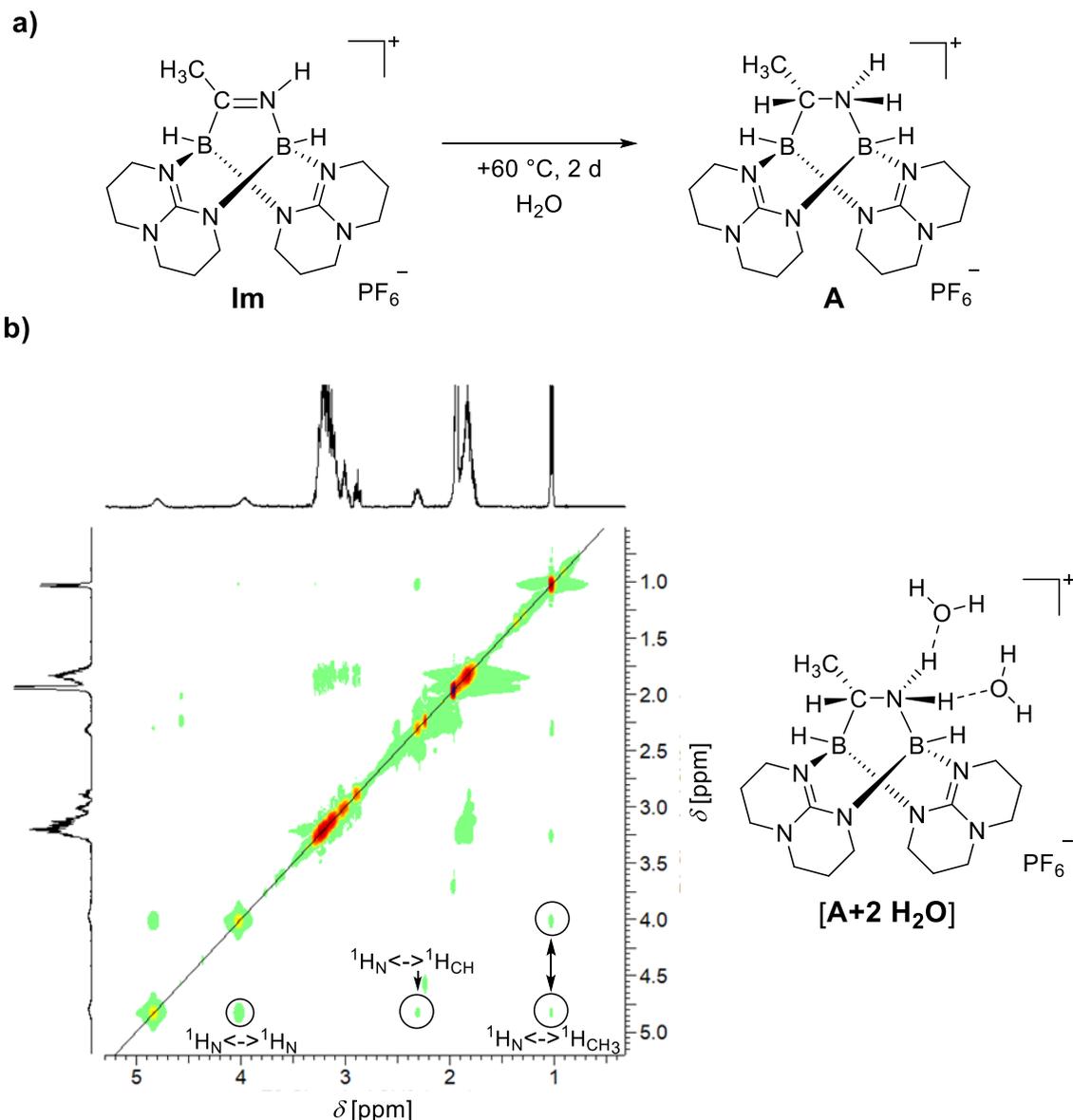


Abbildung 2-50: a) Schematische Darstellung der durchgeführten Autoreduktion von $[\text{Im}]\text{PF}_6$ in Wasser b) ^1H -NOESY-NMR (400 MHz, CD_3CN). Die Kreise heben die Wechselwirkung zwischen den neuen Peaks bei $\delta = +3.96$ und $+4.81$ ppm mit der CH_3 -Gruppe und der CH-Gruppe hervor. Sie gehören somit zu einer Verbindung. Eine mögliche Verbindung ist rechts postuliert.

Eine Wechselwirkung des amingebundenen (H_N) mit dem borgebundenen Wasserstoffatoms (H_B) wird ebenfalls beim starren Imin $[\text{Im}]\text{PF}_6$ beobachtet. Das spricht für eine eingeschränkte Rotationsbarriere im wassergebundenen Amin $[\text{A}+2 \text{H}_2\text{O}]$. Um zu klären, ob eine mögliche Wasserkoordination reversibel ist, wurde ein VT-NMR-Versuch durchgeführt. Dazu wurde die Verbindung $[\text{A}+2 \text{H}_2\text{O}]$ in d_3 -Acetonitril gelöst, auf $+80$ °C erhitzt und zu verschiedenen Reaktionszeiten NMR-Spektren aufgenommen.

2.4 Dehydrierung des diborylierten Imins [Im]PF₆

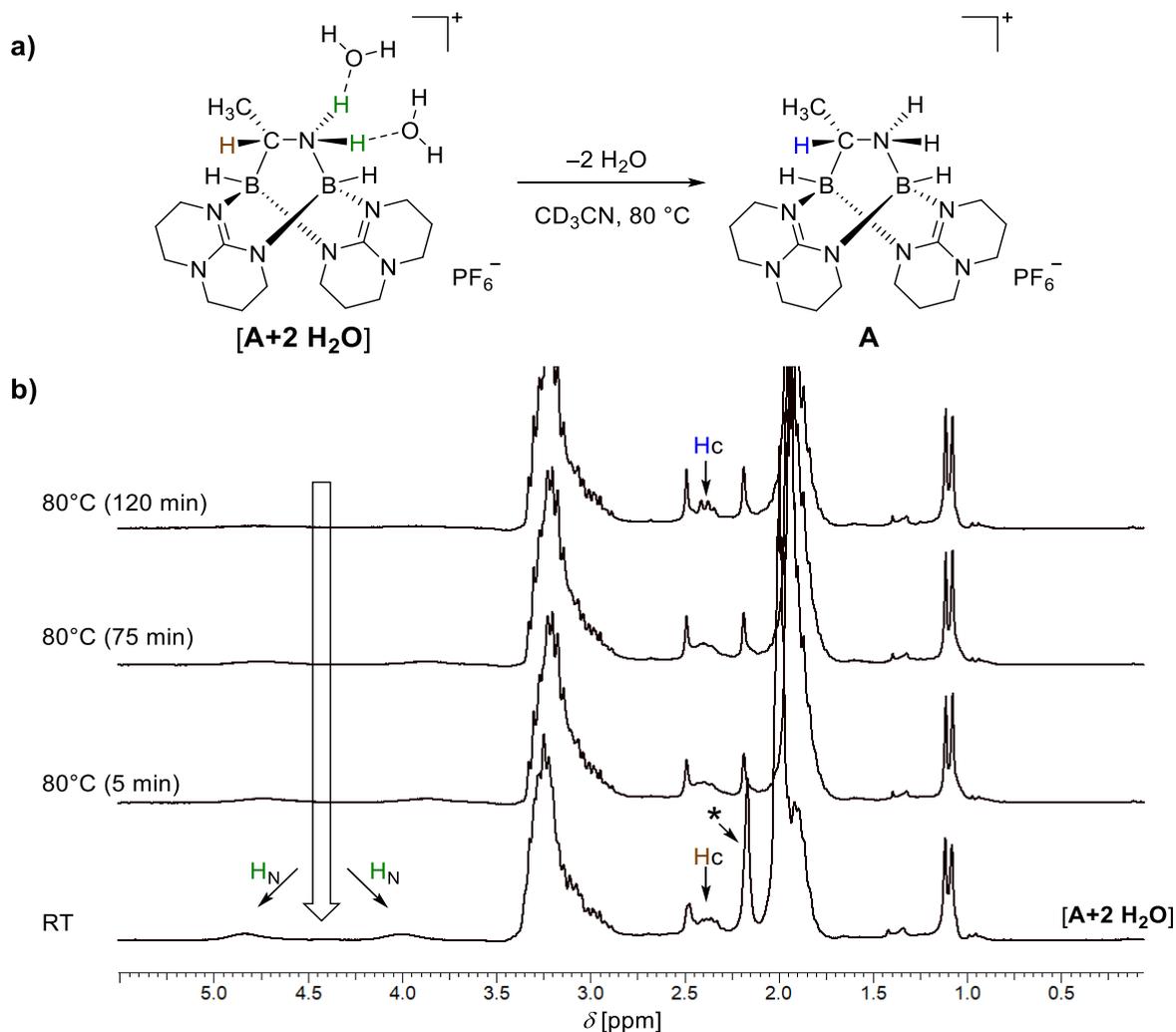


Abbildung 2-51: a) Durchgeführte Erhitzung von $[A+2 H_2O]PF_6$. b) $^1H\{^{11}B}$ -NMR-Spektren (400 MHz, CD_3CN) der Erhitzung des Amins $[A+2 H_2O]PF_6$ zu verschiedenen Reaktionszeiten. Mit Stern (*) ist Wasser gekennzeichnet. Die Wasserstoffatome sind zum besseren Verständnis farblich markiert und den jeweiligen chemischen Verschiebungen zugeordnet.

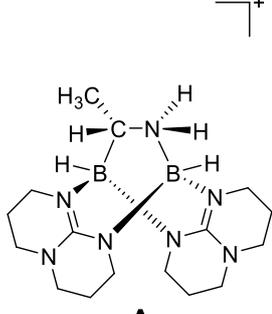
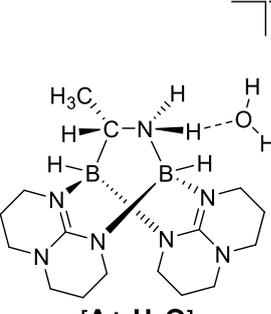
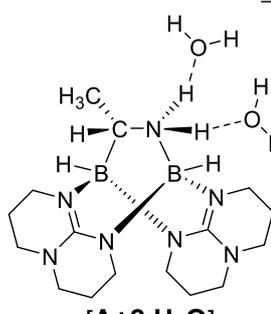
In Abbildung 2-51 sind die erhaltenen 1H -NMR-Spektren bei Raumtemperatur und bei $+80^\circ C$ nach jeweils 5, 75 und 120 Minuten abgebildet. Je länger die Reaktionszeit desto deutlicher nimmt die Intensität der beiden Signale bei $\delta = +3.96$ und $+4.81$ ppm ab und es bildet sich das Quartett aus dem Multipllett bei $\delta = +2.31$ ppm. Ebenfalls nimmt das Wassersignal bei $\delta = +2.17$ ppm ab, wobei es bei $+80^\circ C$ nicht mehr zu erkennen ist, sondern nur das H_{BC} -Signal bei $\delta = +2.12$ ppm. Es fand eine temperaturabhängige Änderung statt. Wird die Lösung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt ändern sich die $^1H\{^{11}B}$ -Spektren nicht mehr.

In Tabelle 2-11 sind die berechneten (BP86/def2-SV(P)) 1H -NMR-Verschiebungen der amingebundenen Wasserstoffatome (H_N) der Amine $[A+2 H_2O]$, $[A+ H_2O]$ und $[A]$ abgebildet. Wie bereits erwähnt, wurden in d_3 -Acetonitril im 1H -NMR-Spektrum die

Ergebnisse und Diskussion

NH₂-Signale (H_N) bei $\delta = +3.96$ und $+4.81$ ppm beobachtet. Die berechneten H_N-Verschiebungen für das freie Amin [**A**] weichen allerdings mit $\delta = +2.06$ und $+2.83$ ppm (Durchschnittswert $\delta = +2.44$ ppm) deutlich von den experimentellen Werten ab.

Table 2-11: Berechnete (BP86/def2-SV(P)) ¹H-NMR-Verschiebungen der amingebundenen Wasserstoffatome (H_N) im Vergleich für die Aminokation {H₂NC(H)Me[HB(hpp)]₂}⁺ mit keinem [**A**], einem [**A**+ H₂O] und zwei [**A**+2 H₂O] koordinierenden Wassermolekülen.

400 MHz, CD ₃ CN	 A	 [A+ H₂O]	 [A+2 H₂O]
	BP86/def2-SV(P)	BP86/def2-SV(P)	BP86/def2-SV(P)
¹ H-NMR: H _N +3.96 ppm	+2.06 ppm	+1.41 ppm	+5.10 ppm
+4.81 ppm	+2.83 ppm	+6.76 ppm	+5.90 ppm

Koordiniert nur ein Wassermolekül an die Amingruppe zu [**A**+ H₂O], wird eine sehr stark tieffeldverschobene chemische Verschiebung bei $\delta = +6.76$ ppm und eine hochfeldverschobene bei $\delta = +1.41$ ppm berechnet. Für ein dynamisches System müsste der Durchschnittswert genommen werden, welcher mit $\delta = +4.08$ ppm zu den experimentellen Werten ($\delta = +3.96$ und $+4.81$ ppm) passen würde. Allerdings wurden experimentell zwei Signale erhalten, wodurch eine hohe Rotationsbarriere postuliert wird. Werden die chemischen Verschiebungen für zwei koordinierende Wassermoleküle an die Amingruppe zu [**A**+2 H₂O] berechnet, betragen die berechneten Werte $\delta = +5.10$ und $+5.90$ ppm. Diese stimmen weitestgehend mit den experimentell erhaltenen chemischen Verschiebungen ($\delta = +3.96$ und $+4.81$ ppm) überein. Durch Annahme, dass beide stickstoffgebundenen Wasserstoffatome (H_N) nicht magnetisch äquivalent sind und somit im NMR unterscheidbar, kann es sich bei der erhaltenen Verbindung um [**A**+2 H₂O] handeln. Da Wasser allerdings im Überschuss vorhanden ist, sind auch Koordinationen mit mehr Wassermolekülen denkbar. In Abbildung 2-52 sind die ¹H{¹¹B}-NMR-Spektren von [**A**+2 H₂O] vor und nach der Erhitzung auf $+80^\circ\text{C}$ für einen Tag abgebildet. Nach der Erhitzung wird die chemische Verschiebung von Wasser ($\delta = +2.17$ ppm) nicht mehr beobachtet. Durch

2.4 Dehydrierung des diborylierten Imins [Im]PF₆

Die Abspaltung der Wassermoleküle sind einige Unterschiede im ¹H{¹¹B}-NMR zu erkennen. Das Signal des hydridischen Wasserstoffatoms (H_{BN}) bei $\delta = +2.41$ ppm änderte sich von einem Dublett zu einem Singulett nach der Erhitzung. Das Dublett

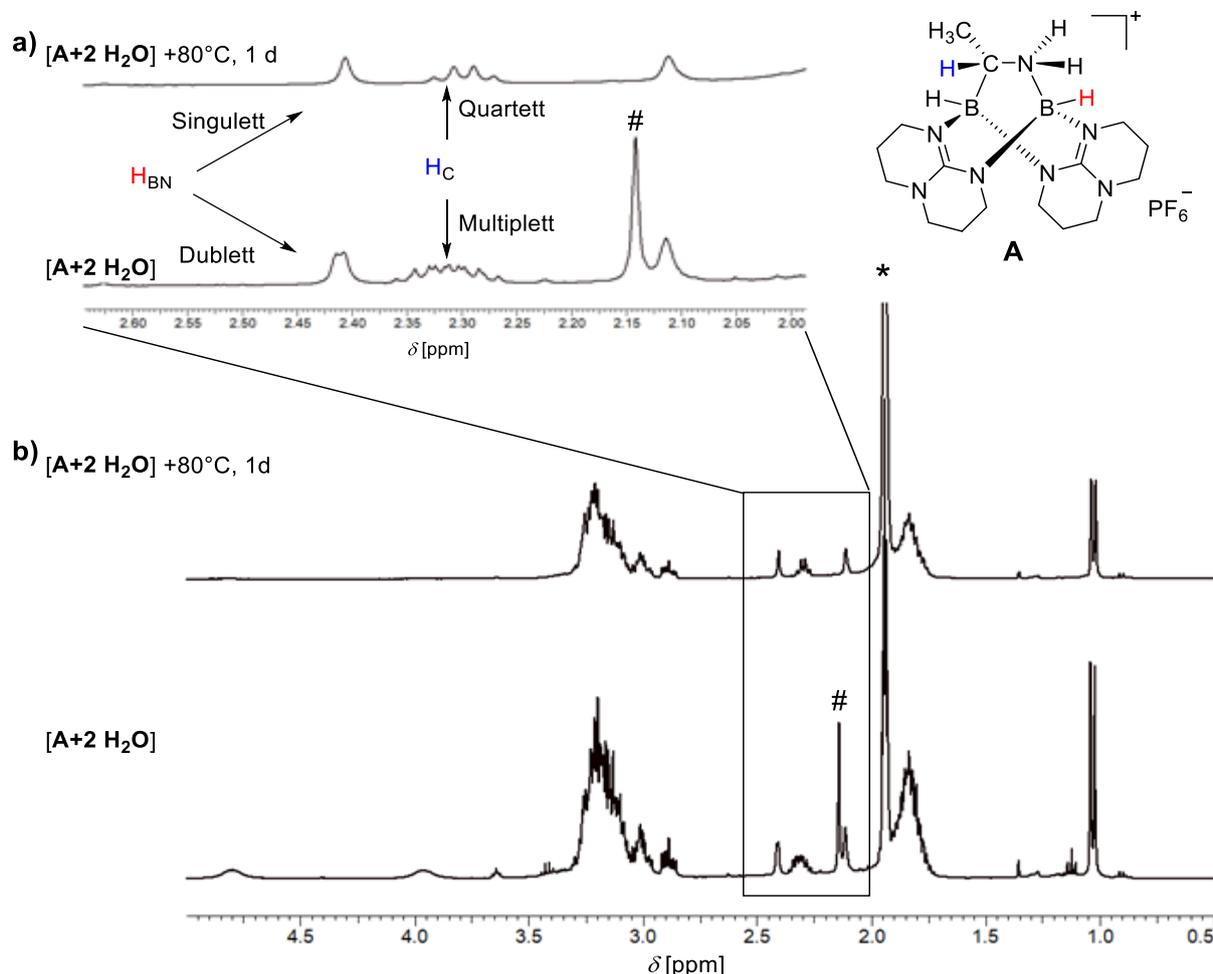


Abbildung 2-52: ¹H{¹¹B}-NMR-Spektren(400 MHz, CD₃CN) von [A+2 H₂O]PF₆ (unteres Spektrum) und Erhitzung von [A+2 H₂O]PF₆ auf +80 °C für 1 d zu [A]PF₆ (oberes Spektrum). Das Wassersignal bei $\delta = +2.17$ ppm und die beiden breiten Signale bei $\delta = +3.96$ und $+4.81$ ppm verschwinden nach der Erhitzung. Das Dublett des hydridischen Wasserstoffatoms (H_{BN}, rot) geht zum Singulett über und das Multipllett der CH-Gruppe (blau) wird zum Quartett. Das Lösungsmittelsignal CD₃CN ist mit Stern (*) und Wasser mit # gekennzeichnet. a) Vergrößerung in den Bereich von $\delta = +2.0$ bis $+2.6$ ppm. b) Spektrum von $\delta = 0.5$ bis 5.0 ppm.

liegt aufgrund der Wechselwirkung mit dem protischen Wasserstoffatom (H_N) der benachbarten Aminogruppe vor. Diese ist durch die Wassermoleküle allerdings so starr, dass keine magnetische Äquivalenz mehr zwischen den Aminprotonen (H_N) besteht. Die stickstoffgebundenen Wasserstoffatome (H_N) ergeben dadurch zwei Signale bei $\delta = +3.96$ und $+4.81$ ppm. Diese beiden Protonen zeigen eine Wechselwirkung mit der benachbarten CH- und CH₃-Gruppe, welche im ¹H¹H-NOESY-NMR nachgewiesen wurde (siehe Abbildung 2-50b). Dadurch ändert sich die Aufspaltung des Signals des kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatoms (H_C) der CH-Gruppe bei $\delta = +2.31$ ppm,

Ergebnisse und Diskussion

welches sich von einem Multiplett (mit Wasser) zu einem Quartett (nach Erhitzen, ohne Wasser) ändert. Interessanterweise zeigt das H_{BC} -Wasserstoffsignal ($\delta = +2.11$ ppm) keine Änderung in seiner Aufspaltung. Dies verstärkt die Annahme, dass im postulierten Produkt die Wassermoleküle an die Aminogruppe (NH_2) koordinieren und nicht an die $CH-CH_3$ -Gruppe.

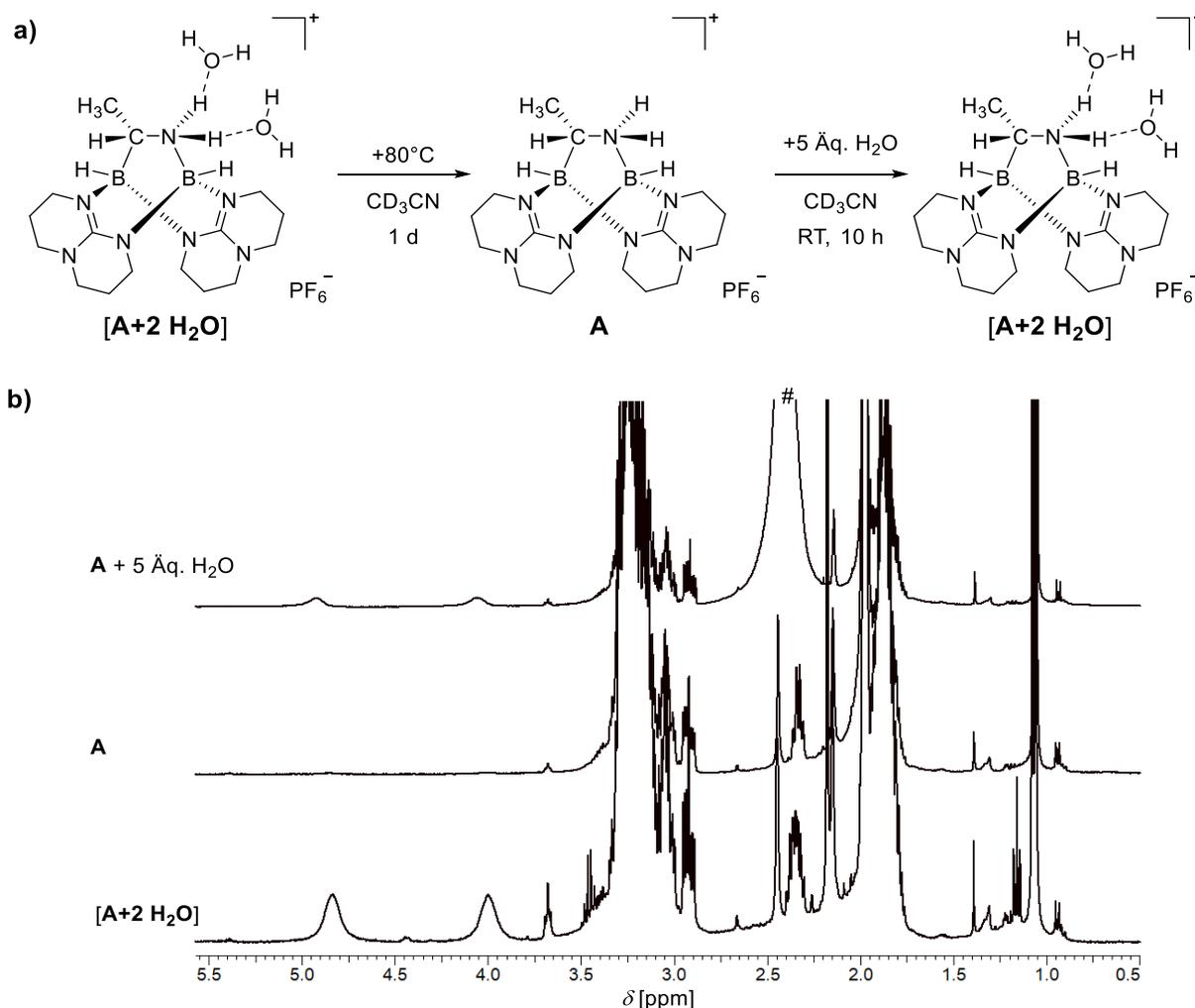


Abbildung 2-53: Überprüfung der Reversibilität der Umwandlung von $[A+2 H_2O]$ zu $[A]$ und wieder zu $[A+2 H_2O]$. a) Durchgeführtes Reaktionsschema. Zunächst wird das wassergebundene Amin $[A+2 H_2O]$ auf $+80^\circ C$ für 1 d erhitzt, wodurch $[A]$ erhalten wird. Anschließend werden 5 Äq. Wasser hinzugegeben und es kann wieder $[A+2 H_2O]$ beobachtet werden. Als Gegenion dient PF_6^- . b) $^1H\{^{11}B\}$ -NMR-Spektren (400 MHz, CD_3CN) von $[A+2 H_2O]$ (unten), nach Erhitzen auf $+80^\circ C$ (Mitte) und durch Zugabe von 5 Äq. Wasser (oben). Mit # ist das Wassersignal gekennzeichnet.

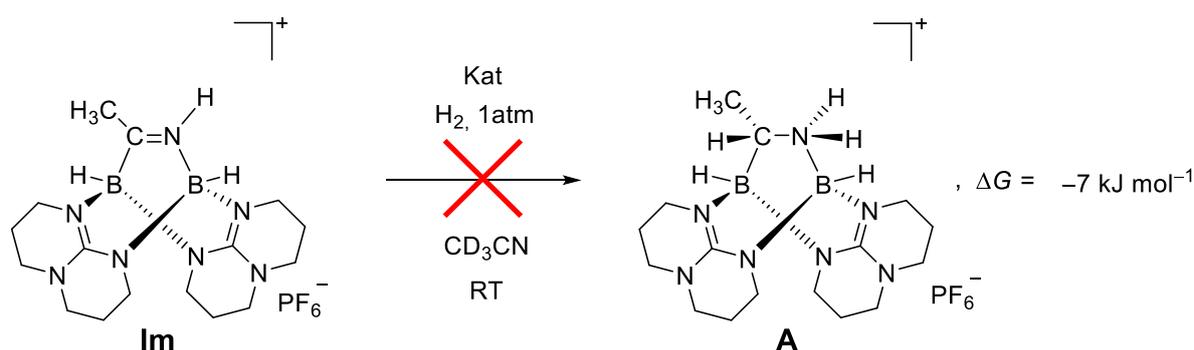
Es konnte eine Wechselwirkung zwischen Wasser und dem Amin festgestellt werden. Durch Erhitzen von $[A+2 H_2O]PF_6$ wird das Amin $[A]PF_6$ unter Wasserabstraktion erhalten. Um eine Reversibilität zu überprüfen, wurde zu dem wasserlosen Amin $[A]PF_6$ Wasser im fünffachen Überschuss in d_3 -Acetonitril hinzugegeben. Tatsächlich konnte im $^1H\{^{11}B\}$ -NMR-Spektrum nach zehn Stunden Reaktionszeit die Bildung der

2.4 Dehydrierung des diborylierten Imins [Im]PF₆

beiden stickstoffgebundenen Wasserstoffatome (H_N) (bei $\delta = +3.96$ und $+4.81$) wieder beobachtet werden. Aufgrund der hohen Wassermenge sind weitere Peaks nicht mehr erkennbar. Nichtsdestotrotz konnte diese Versuch zeigen, das Wasser reversibel an das synthetisierte Amin {H₂NC(H)Me[HB(hpp)]₂}PF₆ [A]PF₆ koordiniert und wieder durch Erhitzen abgespalten werden kann (Abbildung 2-53).

Zusammenfassend wurde eine schwache Koordination von Wasser an die Amingruppe (NH₂) im ¹H-NMR-Spektrum festgestellt. Allerdings konnte das Wasser nicht im IR-Spektrum und auch nicht in der EA beobachtet werden.

Es konnte gezeigt werden, dass ausgehend von dem Imin [Im]PF₆ durch Erhitzen ein Hydrid und Proton auf ein weiteres Imin [Im]PF₆ übertragen wird. Bei dieser Autohydrierung wird formal elementarer Wasserstoff „H₂“ übertragen, welcher allerdings nicht nachgewiesen werden konnte. Um die Bildung von elementarem Wasserstoff zu überprüfen wurden im Folgenden verschiedene Hydrierungsexperimente an [Im]PF₆ in Anwesenheit eines Katalysators durchgeführt (Schema 2-47). Eine DFT-Rechnung (B3LYP/def2-TZVP) für die Hydrierung von dem Imin [Im]PF₆ mit H₂ zu dem Amin [A]PF₆ ergibt eine leicht exergonische freie Reaktionsenthalpie ($\Delta G = -7 \text{ kJ mol}^{-1}$). Davon ausgehend wurde in einem luftdicht versiegelten NMR-Rohr [Im]PF₆ in d₃-Acetonitril gelöst und eine Wasserstoff-Umgebung (1 atm H₂) geschaffen. Als Katalysator wurde zunächst der Rhodiumkatalysator [Rh(μ -Cl)(cod)]₂ und anschließend ein Palladium-Kohlenstoff-



Kat = Pd/C, [Rh(μ -Cl)COD]₂

Schema 2-47. Durchgeführte und gerechnete (B3LYP/def2-TZVP) Hydrierungsversuch des Imins [Im]PF₆ in Anwesenheit von Katalysatoren und 1 atm elementarer Wasserstoff (H₂) bei Raumtemperatur und DFT-Rechnung (B3LYP/def2-TZVP). Es wurde keine Reaktion beobachtet.

Gemisch verwendet. Auch nach mehreren Tagen Reaktionszeit wurde keine Änderungen der Signale im ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektrum beobachtet. Durch Erhöhung

der Temperatur wurde zwar langsam die Aminbildung von $[A]PF_6$ registriert, welche allerdings aus der Autohydrierung von $[Im]PF_6$ herrührt. Es wurde auch keine schnellere Aminbildung festgestellt. Diese Hydrierungsexperimente mit elementarem Wasserstoff liefern ein Indiz dafür, dass durch Erhitzen von $[Im]PF_6$ kein elementarer Wasserstoff freigesetzt wird und dieser anschließend die Imingruppe zu $[A]PF_6$ hydriert. Wäre dies der Fall, hätte eine erhöhte Bildungsgeschwindigkeit in Gegenwart von H_2 beobachtet werden müssen. Deshalb lässt sich die Bildung von elementarem Wasserstoff weitestgehend ausschließen.

2.4.2 Postulierter Mechanismus der Autohydrierung

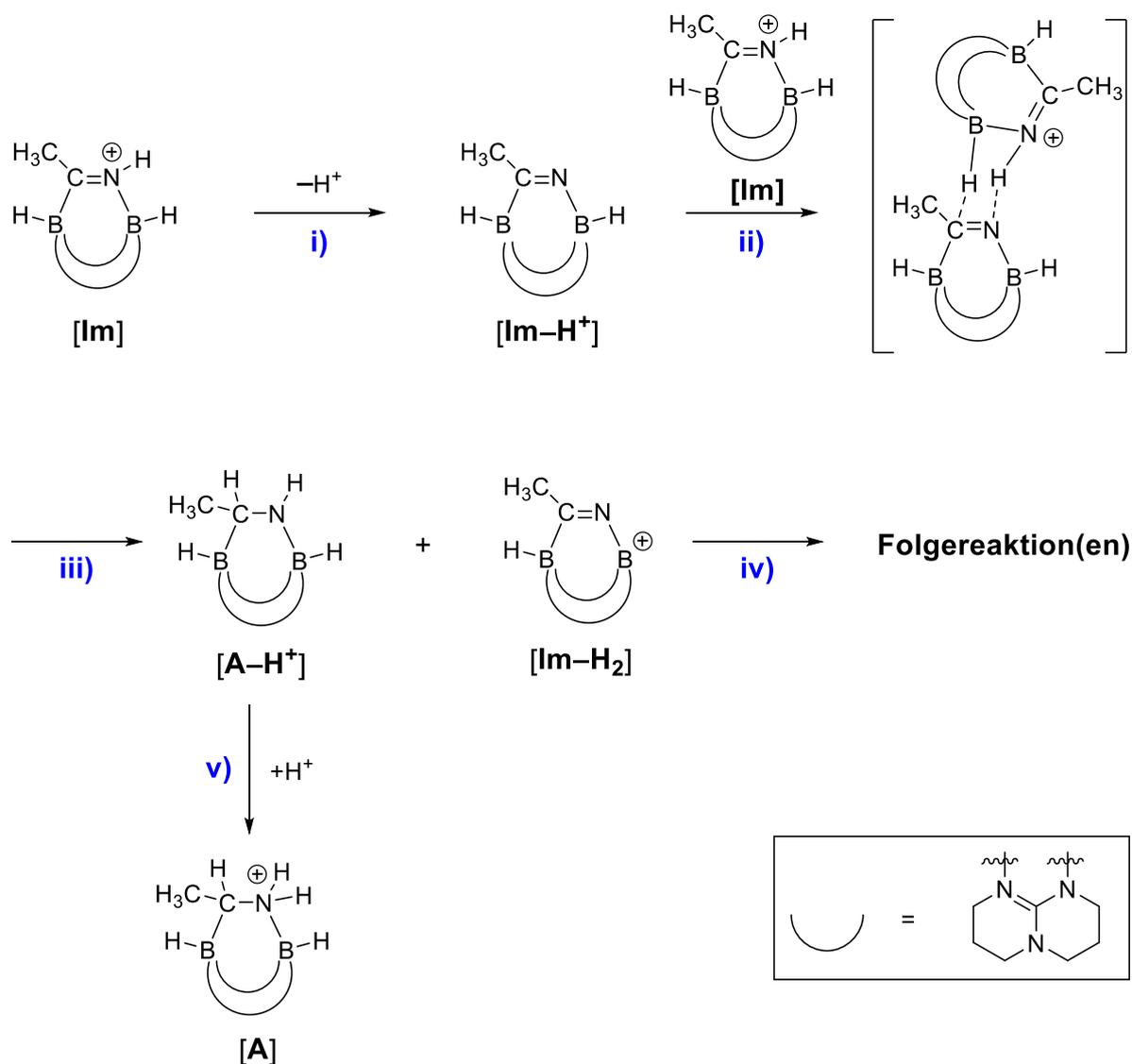
Um den Mechanismus der Autohydrierung des Imins $[Im]PF_6$ zum Amin $[A]PF_6$ genauer zu untersuchen, wurde versucht das H_N im Imin $[Im]PF_6$ mit einem Deuterium auszutauschen. Dabei wurde das borylierte Imin $[Im\{B(NMe_2)_2\}]PF_6$ mit D_2O umgesetzt, um $\{DNCMe[HB(hpp)]_2\}PF_6$ zu erhalten. Massenspektrometrische Analytik zeigten zwar eine erfolgreiche Deuterierung an, dennoch wurde ein schneller Protonen-Deuterium-Austausch in Lösung beobachtet. Dadurch konnten in den aufgenommenen 2D -NMR-Spektren keine zielführenden Signale beobachtet werden und der Versuch wurde abgebrochen.

Für das Arbeitsmodell eines Reaktionspfades sind folgende experimentelle Ergebnisse zu berücksichtigen:

- 1.) Es konnte keine H_2 -Bildung bei der Autohydrierung von dem Imin $[Im]PF_6$ zum Amin $[A]PF_6$ beobachtet werden. Auch direkte Hydrierungen mit elementarem Wasserstoff (H_2) führten zu keiner Reaktion. Somit kann eine H_2 -Abspaltung des Imins $[Im]PF_6$ weitestgehend ausgeschlossen werden.
- 2.) Durch Deprotonierungsversuche des Imins $[Im]PF_6$ mit bestimmten Basen, wie z. B. das Phosphazen P1, konnte eine beschleunigte Bildung des Amins $[A]PF_6$ schon bei Raumtemperatur festgestellt werden. Somit kann eine mögliche Deprotonierung als Initialschritt nicht ausgeschlossen werden.
- 3.) Wird die Autohydrierung nicht in polaren Lösungsmitteln durchgeführt, sondern in unpolaren, wie z. B. Fluorbenzol, wird ein Zerfall des PF_6^- Anions und des Eduktes festgestellt. Dabei werden neue nicht identifizierbare B–F-Verbindungen beobachtet. Dies lässt Rückschlüsse auf die Bildung eines reaktiven boreniumhaltigen Zwischenproduktes des Typs $[BR_3]^+$ zu. Borenium-Kationen sind bekannt für ihre hohe Fluoridaffinität.^[206]

2.4 Dehydrierung des diborylierten Imins [Im]PF₆

4.) Das zweite Hauptprodukt, welches zwangsläufig aus der Autohydrierung von [Im]PF₆ resultiert, konnte nicht isoliert und bestimmt werden. Dennoch wurde eine hohe Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln festgestellt. Aus den Verschiebungen im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = +19.35$ (br) und $+4.76$ ppm (s) kann folgendes abgeleitet werden: Das Signal bei $\delta = +19.35$ ppm deutet auf ein dreifach gebundenes Boratom hin, das bei $\delta = +4.76$ ppm hingegen auf ein vierfach gebundenes Boratom. Nach Waschen mit Wasser wurde eine Intensitätssteigerung beider Signale beobachtet, wodurch eine Hydrolyse zu diesem Produkt angenommen werden kann.



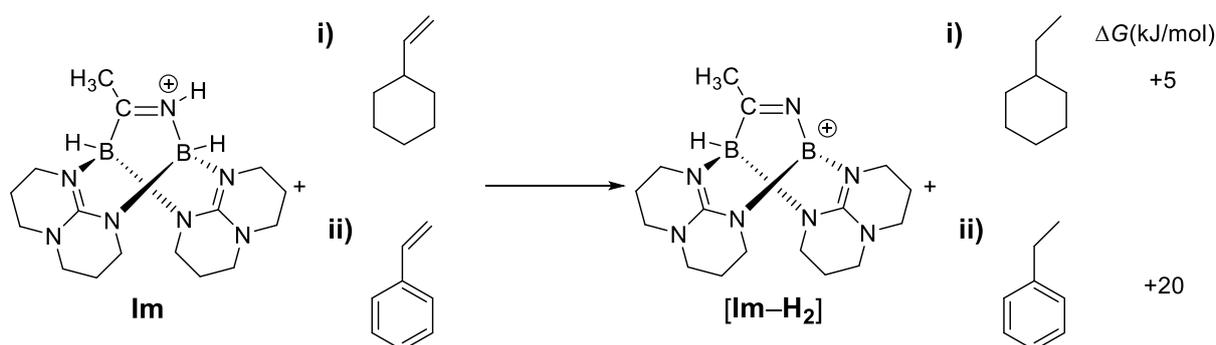
Schema 2-48: Postulierter Reaktionspfad für die Autohydrierung des Imins [Im]PF₆. i) Deprotonierung von [Im]. ii) Bildung des sechsgliedrigen Übergangszustandes für iii) die formale Wasserstoffübertragung. iv) Folgereaktion von [Im-H₂] und v) Protonierung von [A-H⁺]. Das Gegenion PF₆⁻ wird für eine bessere Übersicht weggelassen. Um die Lokalisierung der positiven Ladung hervorzuheben wurde diese an den entsprechenden Atomen gezeichnet.

Der postulierte Reaktionspfad ist in Schema 2-48 dargestellt. Im ersten Reaktionsschritt (i) spaltet sich ein Proton ab und es bildet sich das neutrale Imin **[Im-H⁺]**. Dieses kann mit einem weiteren Imin **[Im]** einen sechsgliedrigen Übergangszustand bilden (ii), wodurch konzertiert ein Hydrid und ein Proton (formal „H₂“) übertragen wird (iii). Als Zwischenprodukt werden das neutrale Amin **[A-H⁺]** und das dehydrierte Imin **[Im-H₂]** erhalten. **[Im-H₂]** reagiert zu einem oder mehreren unbekanntem Folgeprodukt(en) weiter (iv). Im letzten Schritt wird das neutrale Amin **[A-H⁺]** protoniert und es wird das Amin **[A]** erhalten (v).

Da das zweite Hauptprodukt (im ¹¹B-NMR-Spektrum den Signalen bei $\delta = +19.35$ und $+4.76$ ppm zugeordnet werden kann) nicht identifiziert werden konnte, fehlt ein wichtiger thermodynamischer Faktor, um die endgültige Reaktionsenthalpie zu berechnen. Da experimentell eine hohe Stabilität des zweiten Hauptproduktes festgestellt wurde, könnte die Bildung dessen eine mögliche Triebkraft für die Gesamtreaktion darstellen.

2.4.3 Hydrierung von Olefinen mit **[Im]PF₆**

Das Imin **[Im]PF₆** ist in der Lage, sich selbst zu hydrieren (Autohydrierung). Um weitere Anwendungen von **[Im]PF₆** als Hydrierungsreagenz zu untersuchen, wurden Reduzierungsversuche an ungesättigten organischen Verbindungen mit **[Im]PF₆** durchgeführt.



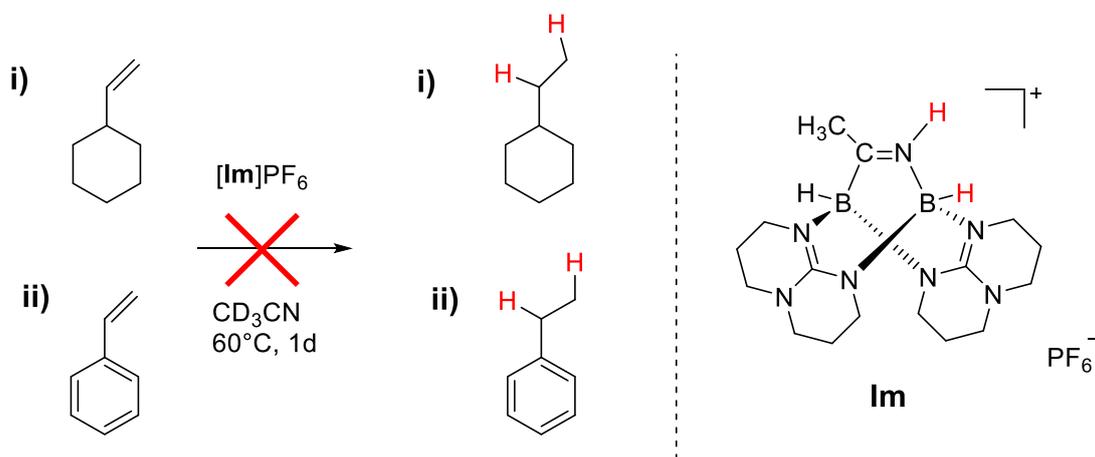
Schema 2-49: DFT-Rechnung (BP86/def2-SV(P)) einer möglichen Hydrierung von i) Vinylcyclohexan bzw. ii) Styrol ausgehend von dem Imin **[Im]**. Um die Lokalisierung der positiven Ladung hervorzuheben, wurde diese an den entsprechenden Atomen gezeichnet.

Als mögliches Hydrierungsziel eignen sich Olefine, für die bereits in der Literatur Hydrierungen beschrieben sind.^[207] Aufgrund der einfachen Erreichbarkeit wurden die folgenden Hydrierungsversuche auf Vinylcyclohexan und Styrol beschränkt. DFT-

2.4 Dehydrierung des diborylierten Imins [Im]PF₆

Rechnungen (BP86/def2-SV(P)) für die Hydridübertragung ausgehend von dem Imin [Im]PF₆, zeigen eine jeweils leicht positive freie Enthalpie ($\Delta G = +5 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Vinylcyclohexan bzw. $\Delta G = +20 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Styrol, Schema 2-49).

Zunächst wurden Hydrierungsversuche ohne Katalysator durchgeführt, da für die Autohydrierung von [Im]PF₆ ebenfalls keiner notwendig war. Dazu wurde in einem NMR-Rohr mit Schlenkaufsatz ein Äquivalent des Imins [Im]PF₆ zusammen mit einem Äquivalent des entsprechenden Olefins (Vinylcyclohexan, Styrol) in d₃-Acetonitril gelöst, das NMR-Rohr im Stickstoffbad bei -196°C abgeschmolzen und für ein Tag bei $+60^\circ\text{C}$ erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde jeweils NMR-spektroskopisch analysiert.



Schema 2-50: Durchgeführte Hydrierungsversuche an den Olefinen Cyclohexylvinyl und Styrol ohne Katalysator. Als Hydrierungsreagenz wurde das Imin [Im]PF₆ verwendet (die zur formalen „H₂“-Übertragung postulierten Wasserstoffatome sind rot markiert). Es konnte keine Hydrierung der Olefine beobachtet werden.

In den ¹H-NMR-Spektren wurden keine neuen Signale für die Olefine beobachtet, sondern nur die Eduktsignale. Allerdings wurde erwartungsgemäß das Autohydrierungsprodukt [A]PF₆ erhalten. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Autohydrierungsreaktion schneller als die Hydrierung der Olefine abläuft. Auch durch Zugabe des Olefins in großem Überschuss wurde keine Reaktion der Olefine beobachtet. Aus diesem Grund wurden die folgenden Versuche mit Katalysatoren durchgeführt, welche in der Literatur bereits zahlreich verwendet worden waren.^[207]

Zuerst wurden katalysierte Hydrierungsversuche mit dem Vinylcyclohexan durchgeführt. Als Katalysator wurde der weitverbreitete Wilkinson-Katalysator [RhCl(PPh₃)₃] ausgewählt (Abbildung 2-54a).^[208-209] Dazu wurde in einem NMR-Rohr

Ergebnisse und Diskussion

mit Schlenkaufsatz ein Äquivalent des Imins $[\text{Im}]\text{PF}_6$ zusammen mit zunächst 50 mol% von $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ und ein Äquivalent Vinylcyclohexan vorgelegt, in d_3 -Acetonitril gelöst, das NMR-Rohr im Stickstoffbad bei -196°C abgeschmolzen und die Lösung auf $+60^\circ\text{C}$ für einen Tag erhitzt. Die Reaktion wurde NMR-spektroskopisch verfolgt.

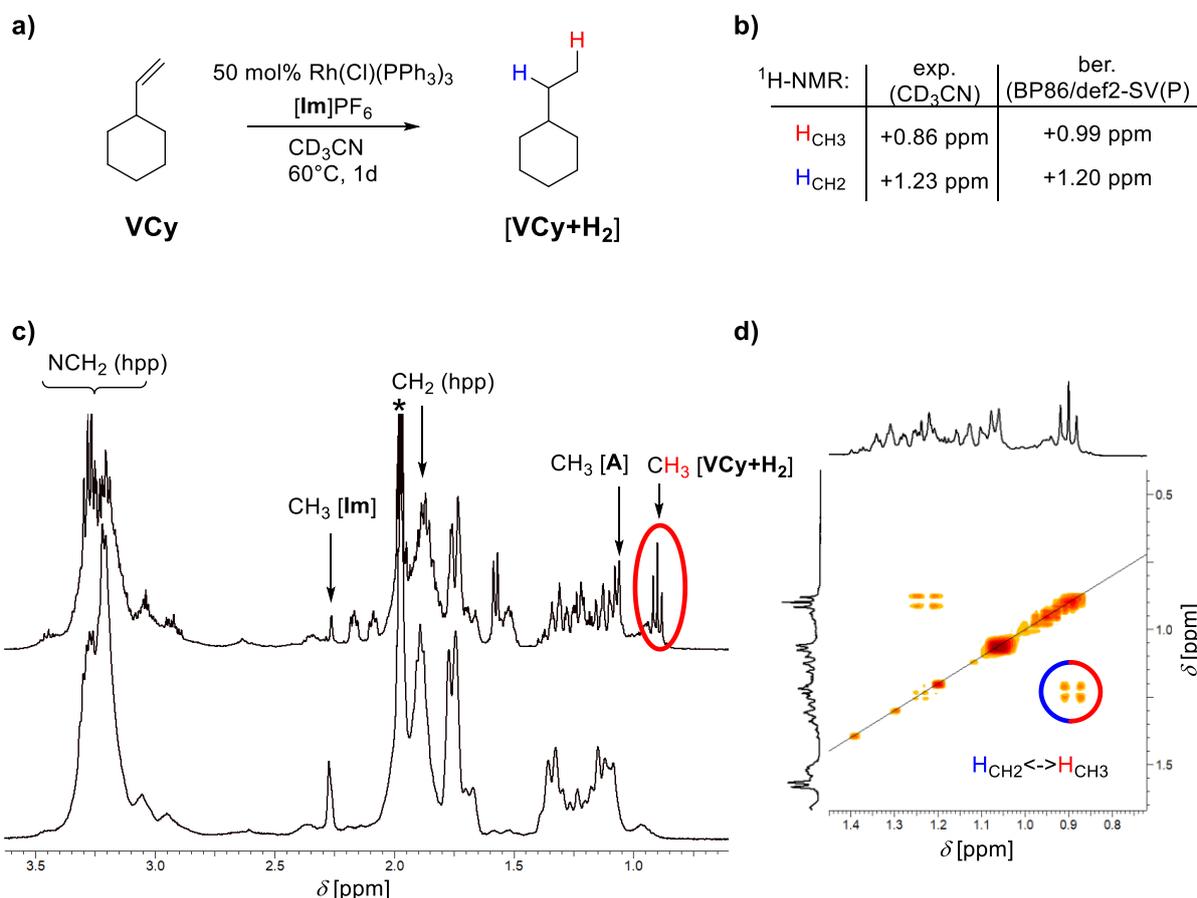


Abbildung 2-54: **a)** Katalysierte Hydrierungsreaktion an Vinylcyclohexan $[\text{VCy}]$ mit $[\text{Im}]\text{PF}_6$ **b)** Berechnete (BP86/def2-SV(P)) und experimentellen $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen für die addierten Wasserstoffatome in Ethylcyclohexan $[\text{VCy}+\text{H}_2]$. **c)** $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, CD_3CN) im Bereich von $\delta = +1.0$ bis $+3.5$ ppm der Edukte ($[\text{VCy}]$ und $[\text{Im}]\text{PF}_6$, unten) und der Umsetzung von $[\text{VCy}]$ mit $[\text{Im}]\text{PF}_6$ nach 24 h Reaktionszeit bei $+60^\circ\text{C}$ (oben). Der Rote Kreis hebt das neugebildete Triplettsignal in $[\text{VCy}+\text{H}_2]$ hervor. Mit Stern (*) ist das Lösungsmittelsignal CD_3CN gekennzeichnet. **d)** $^1\text{H}^1\text{H-COSY-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN) im Bereich von $\delta = +0.8$ bis $+1.4$ ppm. Der rot-blaue Kreis hebt die $^3J(^1\text{H}_{\text{CH}_2}^1\text{H}_{\text{CH}_3})$ Kopplung in $[\text{VCy}+\text{H}_2]$ hervor.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die Eduktsignale der ungesättigten $\text{HC}=\text{CH}_2$ -Gruppe bei $\delta = +4.90$ und $+5.84$ ppm zu erkennen. Dennoch hat sich die Intensität der Eduktsignale nach einen Tag Reaktionszeit halbiert. Ein Hinweis auf eine erfolgreiche Hydrierung ist das detektierte neue Triplettsignal bei $\delta = +0.86$ ppm (t , $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.15$ Hz), welches gut mit den berechneten (BP86/def2-SV(P)) chemischen Verschiebung der neugebildeten CH_3 -Gruppe von $\delta = +0.99$ ppm übereinstimmt (hervorgehoben in Abbildung 2-54b, c). Im 2D- $^1\text{H}^1\text{H-COSY-NMR}$ ist eine neue Wechselwirkung dieses Triplettsignals von $\delta = +0.86$ ppm mit einem Multiplettsignal

2.4 Dehydrierung des diborylierten Imins [Im]PF₆

bei $\delta = +1.23$ ppm zu erkennen, was ein Indiz für eine benachbarte CH₂-Gruppe ist (Abbildung 2-54d). Aufgrund der vielen Cyclohexansignale, die sowohl im Produkt als auch im Edukt eine sehr ähnliche chemische Verschiebung aufweisen, ist eine eindeutige Interpretation der erhaltenen ¹H-NMR Signale erschwert. Dennoch wurde der Umsatz des Olefins zum Alkan über den Vergleich der Integrale des Signals von $\delta = +4.90$ ppm im Edukt- bzw. Produktspektrum abgeschätzt. Die hpp-Signale bei $\delta = +3.16$ ppm (m, NCH₂, 16H) wurden als Standard verwendet. Dies ergab einen Umsatz von ca. 50% des Olefins. Als möglicher Grund für die unvollständige Umsetzung kann die Autohydrierung des Imins [Im]PF₆ angesehen werden, welche als Konkurrenzreaktion wirkt. Diese ist im ¹H-NMR-Spektrum am neugebildeten Dublett bei $\delta = +1.03$ ppm (CH₃-Gruppe in [A]PF₆) zu erkennen. Es konnte eine erfolgreiche Hydrierung der Doppelbindung im Vinylcyclohexan mit dem Imin [Im]PF₆ erreicht werden.

Im Weiteren wurden katalysierte Hydrierungsversuche an Styrol durchgeführt. Styrol hat im Vergleich zu Vinylcyclohexan den Vorteil, keine Signale im ¹H-NMR-Spektrum im Bereich von $\delta = +1$ bis +3 ppm zu besitzen. Deshalb werden übersichtlichere NMR-Spektren erwartet. Um die Konkurrenzreaktion der Autohydrierung des Imins [Im]PF₆ zu minimieren, wurde das Styrol in fünffachem Überschuss eingesetzt. Der Versuchsablauf folgte analog zur Hydrierung von Vinylcyclohexan und die Reaktion wurde NMR-spektroskopisch analysiert (Abbildung 2-55a).

Im ¹H-NMR-Spektrum konnten zwei neue Signale beobachtet werden, zum einen das Triplet bei $\delta = +1.21$ ppm (t, ³J(¹H¹H) = 7.63 Hz) und das Quartett bei $\delta = +2.63$ ppm (q, ³J(¹H¹H) = 7.63 Hz). Diese konnten jeweils der neugebildeten CH₃-(Triplet) und CH₂-(Quartett) Gruppe in dem gebildeten Phenylethan [Sty+H₂] zugeordnet werden, da die berechneten (BP86/def2-SV(P) NMR-Verschiebungen ($\delta = +1.18$ und +2.72 ppm) mit den experimentellen ($\delta = +1.21$ und +2.63 ppm) sehr gut übereinstimmen. (Abbildung 2-55b, c). Eine benachbarte Wechselwirkung zwischen diesen beiden Signalen konnte im 2D-¹H¹H-COSY-NMR bestätigt werden (Abbildung 2-55d). Der Vergleich der Integrale der Styrolsignale vor und nach der Reaktion (in Referenz auf das hpp-Signal bei $\delta = +3.16$ ppm) ergab einen Umsatz von ca. 50%. Allerdings wurde ebenfalls das Amin [A]PF₆ als Nebenreaktion erhalten. Auch weitere Versuche mit einem größeren Überschuss Styrol zeigten keine nennenswerte Steigerung des Umsatzes.

Ergebnisse und Diskussion

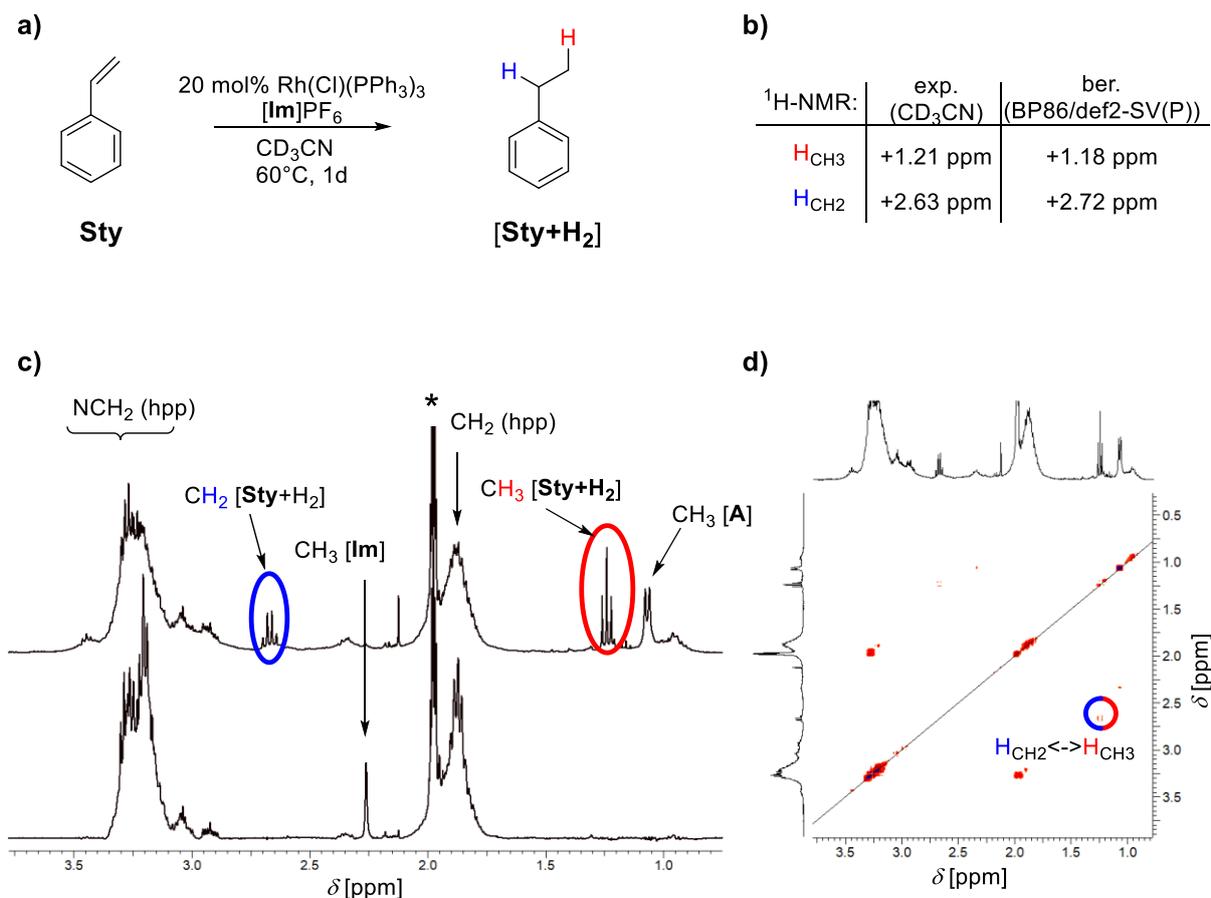
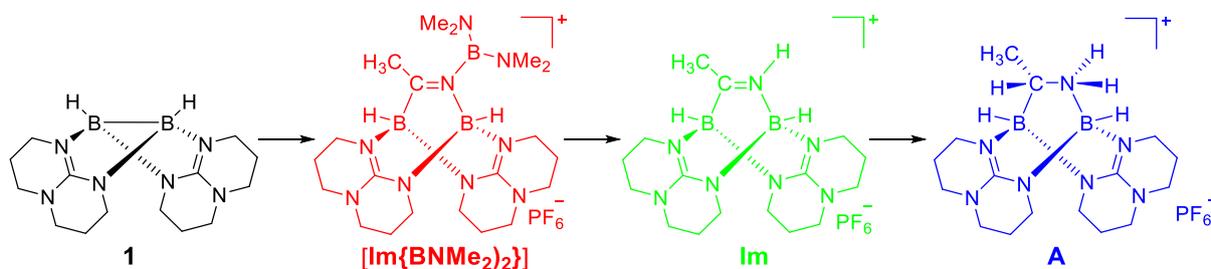


Abbildung 2-55: **a)** Katalysierte Hydrierungsreaktion an Styrol [**Sty**] mit [**Im**] PF_6 . **b)** Berechnete (BP86/def2-SV(P)) und experimentellen $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen für die addierten Wasserstoffatome in Phenylethan [**Sty+H₂**]. **c)** $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, CD_3CN) im Bereich von $\delta = +1.0$ bis $+3.5$ ppm der Edukte ([**Sty**] und [**Im**] PF_6 , unten) und der Umsetzung von [**Sty**] mit [**Im**] PF_6 nach 24 h Reaktionszeit bei $+60^\circ\text{C}$ (oben). Der rote Kreis hebt das neugebildete Triplett und der blaue Kreis das Quartett in [**Sty+H₂**] hervor. Mit Stern (*) ist das Lösungsmittelsignal CD_3CN gekennzeichnet. **d)** $^1\text{H-}^1\text{H-COSY-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN) im Bereich von $\delta = +1.0$ bis $+3.5$ ppm. Die $^3J(^1\text{H}_{\text{CH}_2}^1\text{H}_{\text{CH}_3})$ Kopplung zwischen dem Triplett (CH_3) und dem benachbarten Quartett (CH_2) ist blaurot markiert

Es wurden erfolgreich verschiedene ungesättigte Olefine mit dem hier synthetisierten Imin [**Im**] PF_6 zu gesättigten Kohlenwasserstoffen reduziert. Dabei dient das Imin [**Im**] PF_6 gleichzeitig als Hydrid und Protonenquelle. Dennoch wurde auch unter verschiedenen Reaktionsbedingungen der Umsatz kaum über 50% gesteigert, da die Autohydrierung des Imins als effektive Konkurrenzreaktion wirkt.

2.4.4 Vergleich der synthetisierten Imine und Amine

In diesem Kapitel werden die aus dem Diboran **1** synthetisierten Imine ([Im{B(NMe₂)₂}]PF₆ und [Im]PF₆) und das Amin [A]PF₆ auf ihre Eigenschaften untersucht und verglichen (Schema 2-51).



Schema 2-51: Die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen [HB(hpp)]₂ **1**, {(Me₂N)₂BNMe[HB(hpp)]₂}PF₆ [Im{B(NMe₂)₂}]PF₆, {HNCMe[HB(hpp)]₂}PF₆ [Im]PF₆ und das Amin {H₂NCHMe[HB(hpp)]₂}PF₆ [A]PF₆.

In Abbildung 2-56a sind die IR-Spektren (KBr) von dem Diboran **1**, dem diborylierten Imin [Im{B(NMe₂)₂}]PF₆, dem protonierten Imin [Im]PF₆ und dem Amin [A]PF₆ abgebildet. Im Diboran **1** wurden die symmetrischen und asymmetrischen B—H-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 2272$ und 2241 cm^{-1} gemessen (vgl. auch Tabelle 2-12). Durch die Diborierung von **1** mit Acetonitril und [(Me₂N)₂B]PF₆ fand ein signifikanter Shift zu höheren Wellenzahlen von ($\tilde{\nu} = 2412 \text{ cm}^{-1}$) statt. Dies lässt sich mit der erhöhten Oxidationszahl (von +II in **1** auf +III in [Im{B(NMe₂)₂}]PF₆) der Boratome erklären, was zu einer größeren Kraftkonstante der B—H-Bindung führt. Durch Abspaltung der Borylgruppe (zu [Im]PF₆) oder durch Hydrierung der N=C-Doppelbindung (zu [A]PF₆) wurden nur geringfügige Änderungen der B—H-Streckschwingung (für [Im]PF₆ $\tilde{\nu} = 2423/2393 \text{ cm}^{-1}$ und für [A]PF₆ $\tilde{\nu} = 2399 \text{ cm}^{-1}$) festgestellt. Dies lässt Rückschlüsse auf eine ähnliche Struktur mit einem ähnlichen elektronischen Charakter der Verbindungen zu. Des Weiteren ist eine geringfügige Blauverschiebung der N=C-Streckschwingung der Imingruppe von $\tilde{\nu} = 1625 \text{ cm}^{-1}$ in [Im{B(NMe₂)₂}]PF₆ zu $\tilde{\nu} = 1647 \text{ cm}^{-1}$ in [Im]PF₆ zu erkennen. Die Bildung der N—H-Valenzschwingung des protonierten Imins [Im]PF₆ bei $\nu = 3322 \text{ cm}^{-1}$ (HN) ist deutlich zu erkennen, welche sich in [A]PF₆ zu $\nu = 3303/3264 \text{ cm}^{-1}$ geringfügig rotverschiebt. Aufgrund der NH₂-Gruppe sind für [A]PF₆ zwei neue Schwingungssignale zu erkennen.

Wegen der ähnlichen geometrischen und elektronischen Struktur unterscheiden sich die NMR-Verschiebungen der Imine [Im{B(NMe₂)₂}]PF₆ und [Im]PF₆ nur geringfügig.

Ergebnisse und Diskussion

Eine Ausnahme ist im ^{11}B -NMR-Spektrum für das stickstoffgebundene Boratom (B_N) zu beobachten. So findet eine Hochfeldverschiebung von $\delta = -0.80$ ppm in $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$ zu $\delta = -2.51$ ppm in $[\text{Im}]\text{PF}_6$ statt (Abbildung 2-56b, Tabelle 2-12). Eine Erklärung liefert die Borylgruppe $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]$, welche Elektronendichte aus dem Boratom B_N entzieht, wodurch dieses leicht tieffeldverschoben wird. Wird die

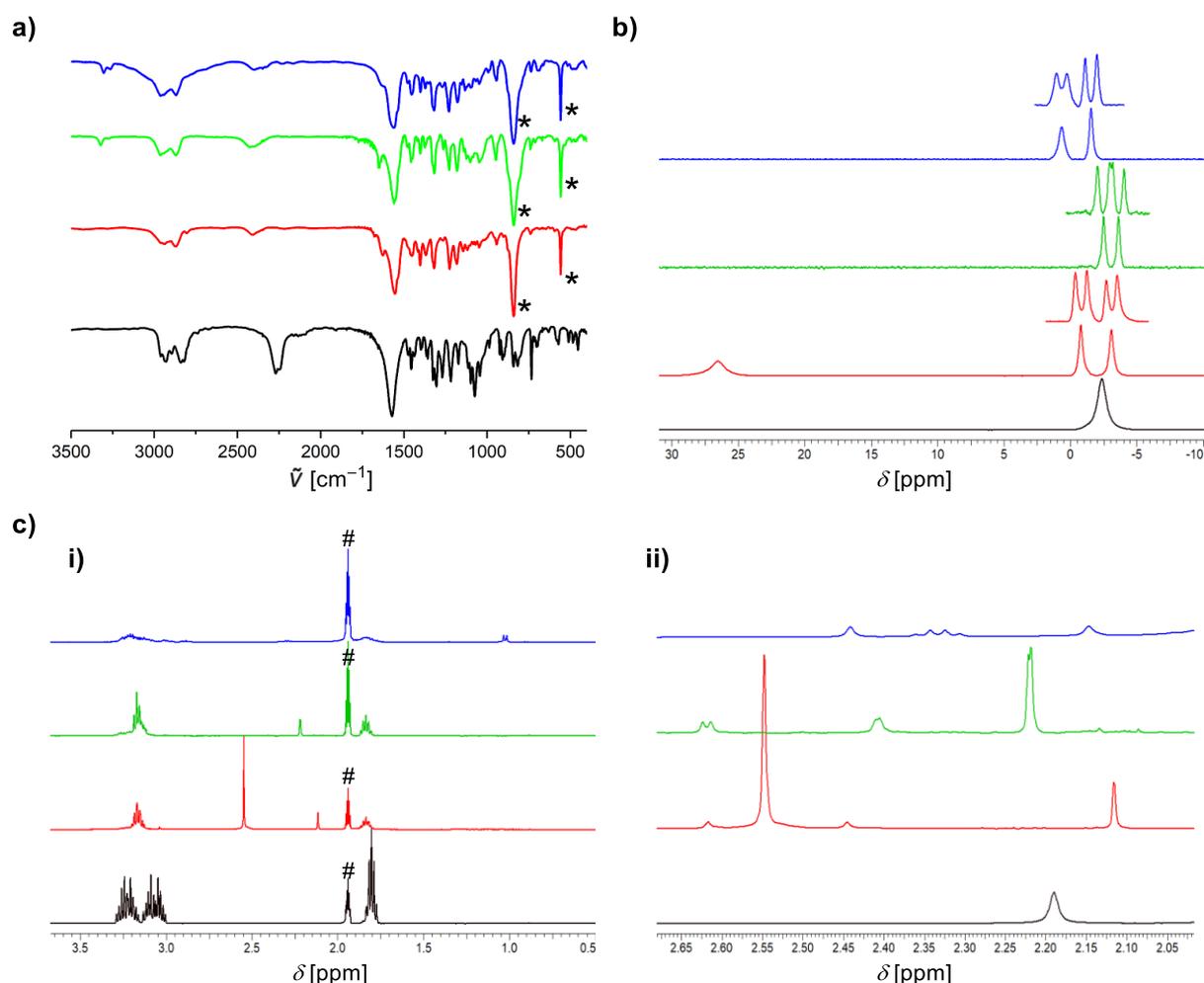


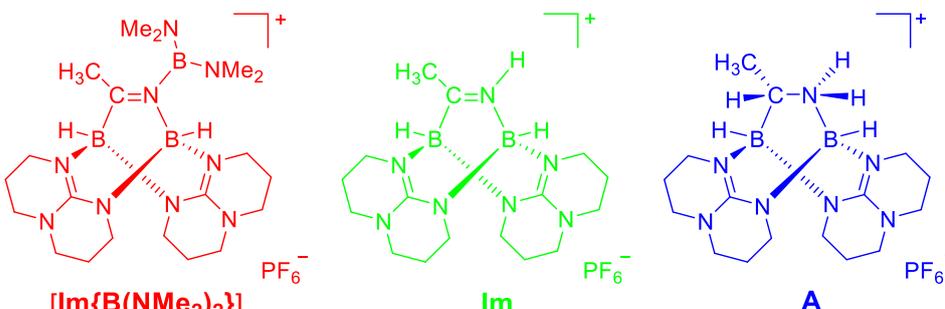
Abbildung 2-56: Analytik der synthetisierten Verbindungen **1** (schwarz), $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$ (rot), $[\text{Im}]\text{PF}_6$ (grün) und $[\text{A}]\text{PF}_6$ (blau). **a)** IR-Spektren (KBr). Mit Stern (*) sind die PF₆ Schwingungen gekennzeichnet. **b)** $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR-Spektren (128 MHz, CD₃CN). **c) i)** ^1H -NMR-Spektren (Bereich von $\delta = 0.9$ bis 3.6 ppm) und **ii)** $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren (400 MHz, CD₃CN) (Bereich von $\delta = 2$ bis 2.7 ppm). Mit # ist das Lösungsmittelsignal (CD₃CN) gekennzeichnet.

Borylgruppe durch ein Proton ersetzt, entfällt dieser Effekt und das Boratom verschiebt sich ins Hochfeld. Werden die ^{11}B -NMR-Verschiebungen von dem Imin $[\text{Im}]\text{PF}_6$ zu dem Amin $[\text{A}]\text{PF}_6$ verglichen, so ist eine Tieffeldverschiebung der beiden Boratome bei $\delta = -1.58$ (B_N) und $+0.64$ ppm (B_C) in $[\text{A}]\text{PF}_6$ (B_N) im Vergleich zu $\delta = -3.64$ (B_C) und -2.51 ppm in $[\text{Im}]\text{PF}_6$ zu erkennen. Im ^1H -NMR-Spektrum verschiebt sich das Signal der Methylgruppe (CH₃) von $\delta = +2.22$ im Imin $[\text{Im}]\text{PF}_6$ zu $+1.03$ ppm im Amin $[\text{A}]\text{PF}_6$

2.4 Dehydrierung des diborylierten Imins [Im]PF₆

(Abbildung 2-56c, Tabelle 2-12). Da das benachbarte Kohlenstoffatom die Hybridisierung von sp^2 ($C=N$) zu sp^3 ($C-N$) ändert (von [Im]PF₆ zu [A]PF₆), wird weniger Elektronendichte der Methylgruppe entzogen, womit diese besser in [A]PF₆ abgeschirmt ist und eine Hochfeldverschiebung stattfindet. Dieser Effekt ist ebenso im

Tabelle 2-12: Ausgewählte experimentell erhaltene NMR- und IR-Daten der synthetisierten Verbindungen.



NMR (CD ₃ CN) [ppm]	[Im{B(NMe ₂) ₂ }] ⁺ PF ₆ ⁻	Im PF ₆ ⁻	A PF ₆ ⁻
¹¹ B (128 MHz): B _C	-3.10	-3.64	+0.64
B _N	-0.80	-2.51	-1.58
¹ H (400 MHz) H _{BC}	+2.44	+2.40	+2.12
H _{BN}	+2.65	+2.62	+2.41
H _{CH₃}	+2.15	+2.22	1.03
H _N	-	+9.66	mit H ₂ O: +3.96, +4.86
H _C	-	-	+2.31
¹³ C (100 MHz) C _N	+213.8	+214.7	+44.04
C _{H₃}	+29.90	+28.78	+20.13
IR (KBr) [cm ⁻¹]			
BH	2412	2423, 2393	2399
N=C	1625	1647	-
CN _{hpp}	1558	1558	1560
HN	-	3322	3303, 3264

¹³C-NMR-Spektrum sichtbar, da sich die Methylgruppe (CH₃) von $\delta = +28.78$ ppm im Imin [Im]PF₆ zu $\delta = +20.13$ ppm im Amin [A]PF₆ ins Hochfeld verschiebt. Die Änderung der Hybridisierung des Imin-Kohlenstoffatoms ($C=N$, sp^2) wird durch die drastische Verschiebung von $\delta = +214.78$ in [Im]PF₆ zu $+44.04$ ppm ($C-N$, sp^3) in [A]PF₆ deutlich (Tabelle 2-12).

Um weitere elektronische Eigenschaften zu untersuchen, wurden die Elektronendichten der HOMO und LUMO der Verbindungen des Diboran **1**, des

Ergebnisse und Diskussion

diborylierten Imins [$\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}$], des Imins [Im] und des Amins [A] visualisiert (Abbildung 2-57). Das HOMO in Diboran **1** hat die größte Elektronendichte an der B–B-Bindung. Die hochgelegene Energie des HOMO mit $E_{\text{HOMO}} = -4.757$ eV bestärkt die hohe Nukleophilie des Diborans **1**. Durch die Diborierungsreaktion von Acetonitril mit der Borylgruppe [$\text{B}(\text{NMe}_2)_2$] mit **1** ändert sich die Lokalisierung des HOMO von der B–B-Bindung zur Borylgruppe in [$\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}$]. Das LUMO ist hingegen an der π^* -Doppelbindung (N=C) lokalisiert. Die Nukleophilie ist deutlich geringer als im Edukt **1**, was das sehr tief gelegene HOMO ($E_{\text{HOMO}} = -8.343$ eV) belegt. Wird die Borylgruppe von [$\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}$]⁺ mit einem Proton ersetzt, ist die Elektronendichte des HOMO hauptsächlich im hpp-Liganden in [Im] lokalisiert. Zusätzlich senkt sich die HOMO-Energie leicht ab auf $E_{\text{HOMO}} = -9.068$ eV. Das LUMO dagegen bleibt in [Im] am π^* -Orbital der Imingruppe (N=C) lokalisiert. Durch Hydrierung von [Im] wird das Amin [A] erhalten. Hierbei ändert sich der Energiewert des HOMO $E_{\text{HOMO}} = -9.013$ eV nur gering, da die Elektronendichte weiterhin im Grundgerüst des hpp-Liganden lokalisiert ist. Allerdings befindet sich ein gewisser Anteil in den H–B–C-Bindungen. Das LUMO befindet sich aufgrund des fehlenden π^* -Orbitals nun hauptsächlich in der Guanidinat-Bindung des hpp-Liganden, wobei ein kleiner Teil auf das Amin-Stickstoffatom fällt.

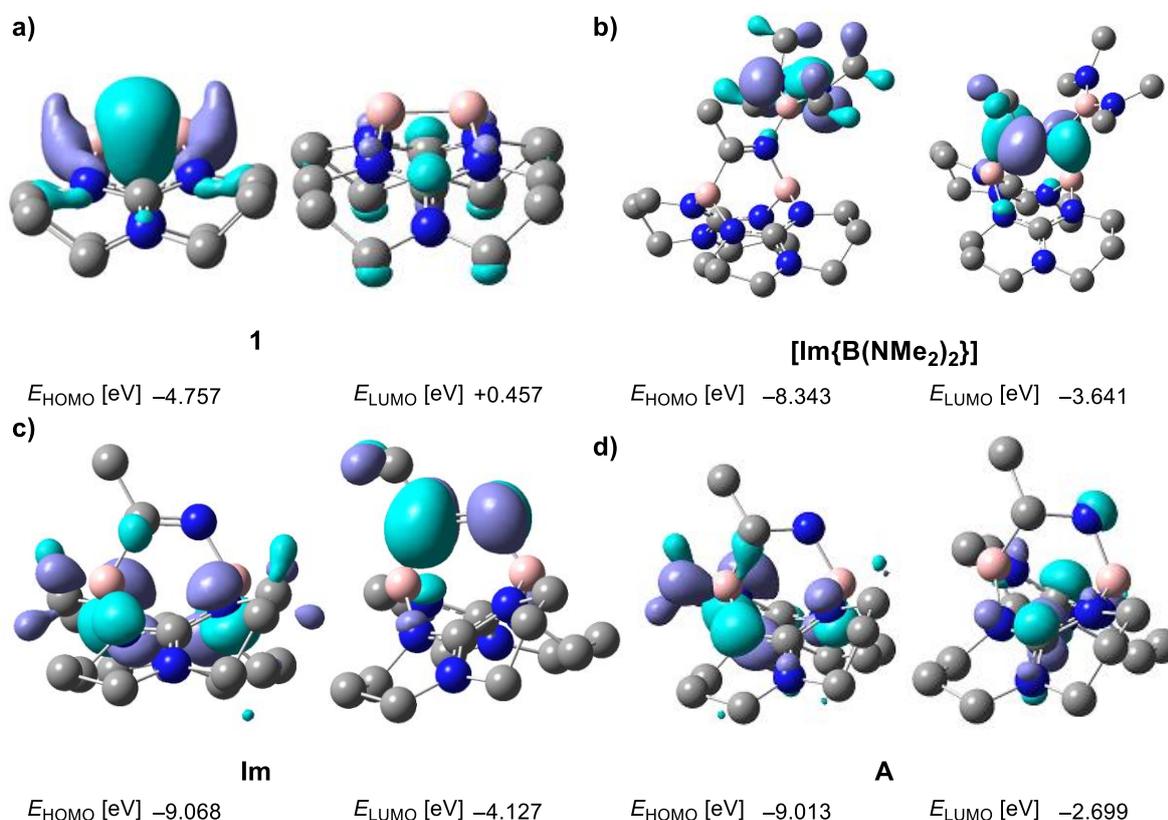


Abbildung 2-57.: Visualisierung der Isoflächen der Elektronendichte für das HOMO (links) und LUMO (rechts) (B3LYP/def2-TZVP) von a) **1**, b) [$\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}$], c) [Im] und d) [A].

2.4 Dehydrierung des diborylierten Imins [Im]PF₆

Zusammenfassend wird durch die Visualisierung der Isoflächen der Elektronendichte für das HOMO und LUMO die Elektronenverschiebung von dem elektronenreichen Diboran zu der NC-Bindung deutlich. Durch diese Elektronenverschiebung wird die Nucleophilie in den Iminen bzw. Aminen im Vergleich zu **1** gesenkt, was durch die niedrigeren HOMO von [**Im**{**B**(**NMe**₂)₂}], [**Im**] und [**A**] im Vergleich zu **1** deutlich wird. Dies erklärt die außerordentliche Stabilität der Verbindungen [**Im**]PF₆ und [**A**] PF₆ gegenüber Wasser und Sauerstoff. Das Amin [**A**]PF₆ bindet zwar Wasser, kann dieses aber reversibel abstoßen.

3. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ermöglicht neue Einblicke in die Aktivierung von ungesättigten organischen Molekülen, welche durch Verwendung eines sp^3 - sp^3 -hybridisierten, nukleophilen, doppeltbasenstabilisierten Diborans(4) **1** realisiert werden konnte. Dabei konnte je nach Wahl der organischen Substrate entweder Hydroborierungs- oder Diborierungsreaktionen unter milden Bedingungen durchgeführt werden.

Der Anwendungsbereich von nukleophilen Diboranen in der organischen Synthese ist auf wenige Beispiele beschränkt. Stattdessen wird häufig von sp^2 -hybridisierten Bor-elektrophilen Boranen (Hydroborierungen) oder sp^2 - sp^2 -hybridisierten Bor-elektrophilen Diboranen (Diborierungen) ausgegangen, wobei Metallkatalysatoren oder Zusatzreagenzien eingesetzt werden (Abbildung 3-1).

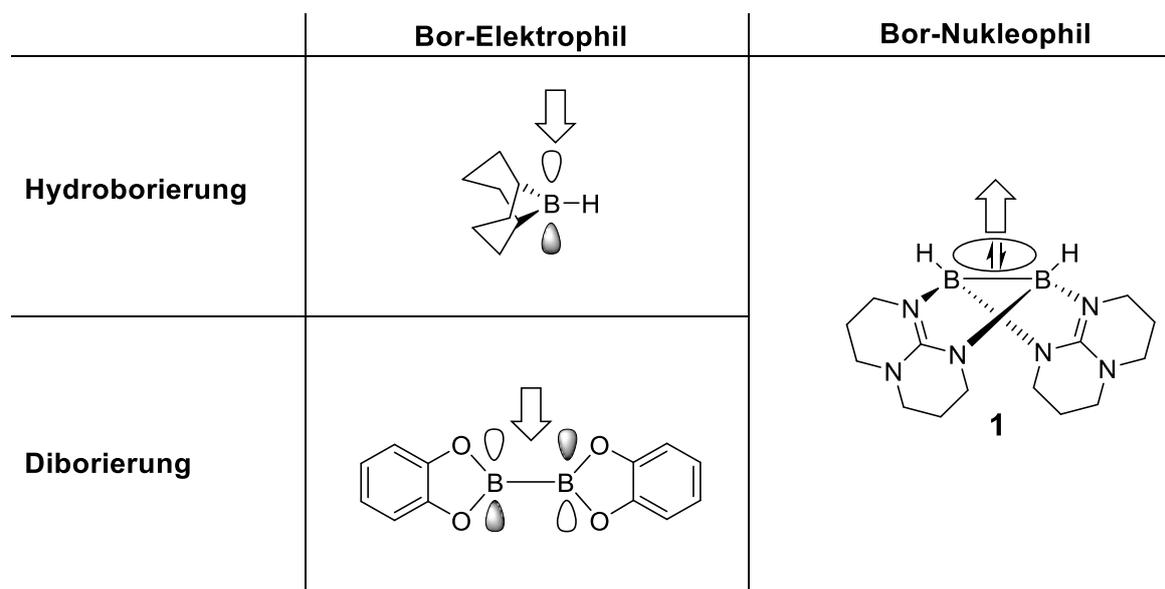
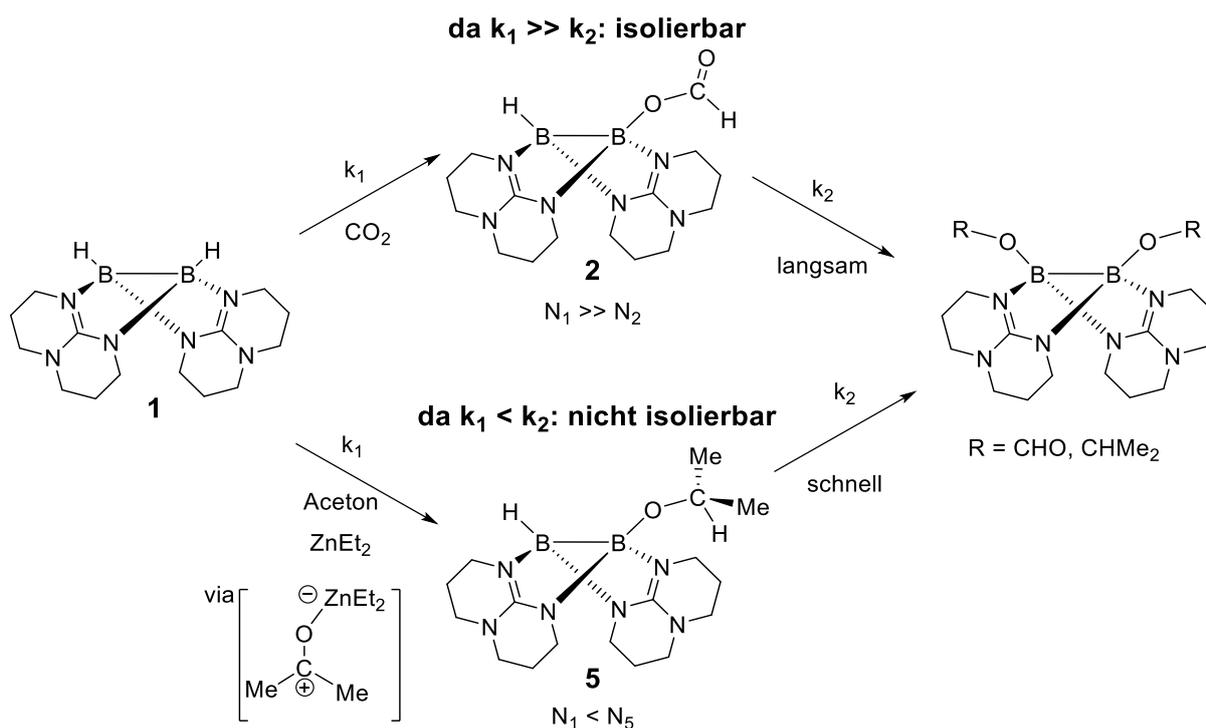


Abbildung 3-1: Ausgewählte elektrophile Borane und Diborane (links) mit graphischer Darstellung der nicht besetzten p_z -Orbitale. In dieser Arbeit verwendetes nukleophiles Diboran(4) **1** (rechts) mit Darstellung des HOMO, welches in der B—B-Bindung liegt.

Wird hingegen das nukleophile Diboran **1** verwendet, kann bei Hydroborierungen von Carbonyl-Verbindungen, wie CO_2 , welche ein stark elektrophiles Kohlenstoffatom enthalten, auf Zugabe von Zusatzreagenzien oder Metallkatalysatoren verzichtet werden. Die Reaktion erfolgt spontan bei Raumtemperatur und einem Atmosphärendruck CO_2 . Im ersten Reaktionsschritt findet ein nukleophiler Angriff des

Zusammenfassung

Diborans am Kohlenstoffatom von CO_2 statt. In Folgeschritten wird das borgebundene Wasserstoffatom auf das Kohlenstoffatom übertragen und das Hydroborierungsprodukt **2** erhalten (Schema 3-1). Zusätzlich kann durch Wahl des Lösungsmittels entweder das einseitig (in Dichlormethan) oder das zweiseitig (in Acetonitril) hydroborierte Produkt isoliert werden. Werden hingegen Carbonyl-Verbindungen, die weniger elektrophile Kohlenstoffatome enthalten, wie Aceton, mit dem Diboran **1** umgesetzt, sind Lewis-Säuren notwendig, um eine Hydroborierung zu erreichen. Dabei koordiniert die eingesetzte Lewis-Säure Diethylzink (ZnEt_2) an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe, wodurch der elektrophile Charakter des Kohlenstoffatoms der Carbonylgruppe gesteigert wird. Jedoch wird durch Einsatz von einem Äquivalent ZnEt_2 zwar das einseitig hydroborierte Diboran **5** beobachtet, allerdings wird ebenso das zweiseitig hydroborierten Diboran mitgebildet. So wird ein großer Überschuss ZnEt_2 benötigt, um das zweiseitig mit Aceton hydroborierte



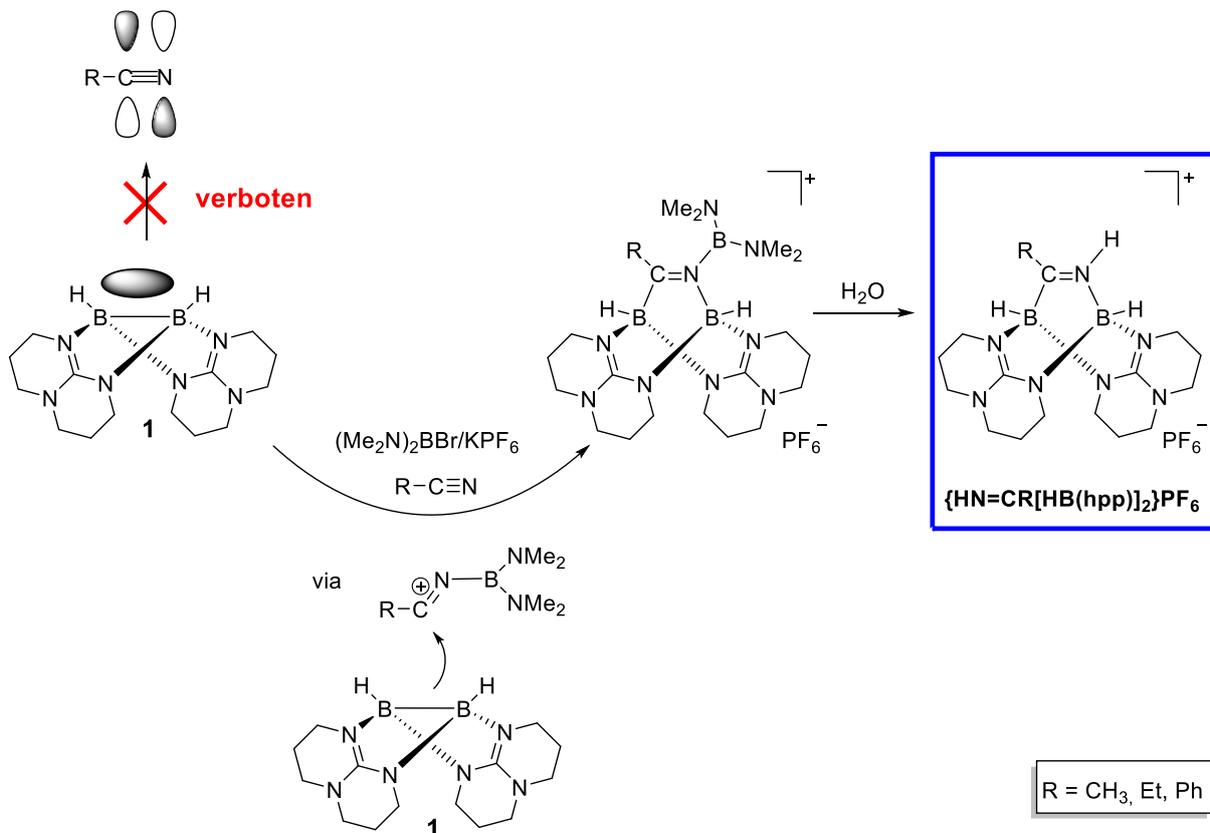
Schema 3-1: Hydroborierungsreaktionen ausgehend von dem nukleophilen Diboran **1**. Unter Verwendung von stark elektrophilen Kohlenstoffatomen, wie in CO_2 , findet spontan eine Reaktion statt. Für weniger elektrophile Kohlenstoffatome, wie in Aceton, sind Lewis-Säuren notwendig, um eine Reaktion zu ermöglichen. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroborierung ist von der Nukleophilie (N) der Diborane abhängig.

Diboran zu isolieren. In DFT-Studien wurden die Protonenaffinität (PA), die HOMO-Energie (E_{HOMO}) und die erste adiabatische Ionisationsenergie (I_1) berechnet, um die Nukleophilie der Diborane(4) der Form $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BR}]$ abzuschätzen. Dabei steigt die

Zusammenfassung

Nukleophilie in Abhängigkeit der Reste (R) von R = HCO₂ über R = H zu R = Me₂HCO an. Mit der steigenden Nukleophilie der Diborane konnte eine steigende Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroborierungsreaktion festgestellt werden. So wurde durch kinetische Untersuchungen für die Umsetzung von CO₂ mit **1** eine 100-fach höhere Geschwindigkeitskonstante für die erste Hydroborierung im Vergleich zur zweiten in Acetonitril ermittelt, da die Nukleophilie des Diborans **2** im Vergleich zum Diboran **1** geringer ausfällt (Schema 3-1). Aufgrund der höheren Nukleophilie von R = Me₂HCO im Vergleich zu R = H, läuft die zweite Hydroborierung von Aceton etwas schneller als die erste ab, wodurch das zweiseitig hydroborierte Diboran stets mit dem einseitigen mitgebildet wird.

Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit zum ersten Mal von einer erfolgreichen Nitril-Diborierung berichtet. Diese Reaktion ist metallfrei (die Kaliumionen des KPF₆-Salzes spielen bei der Reaktion keine aktive Rolle) und unter relativ milden Bedingungen durchführbar. In dem eingesetzten elektronenreichen sp³-sp³-hybridisierten Diboran ist

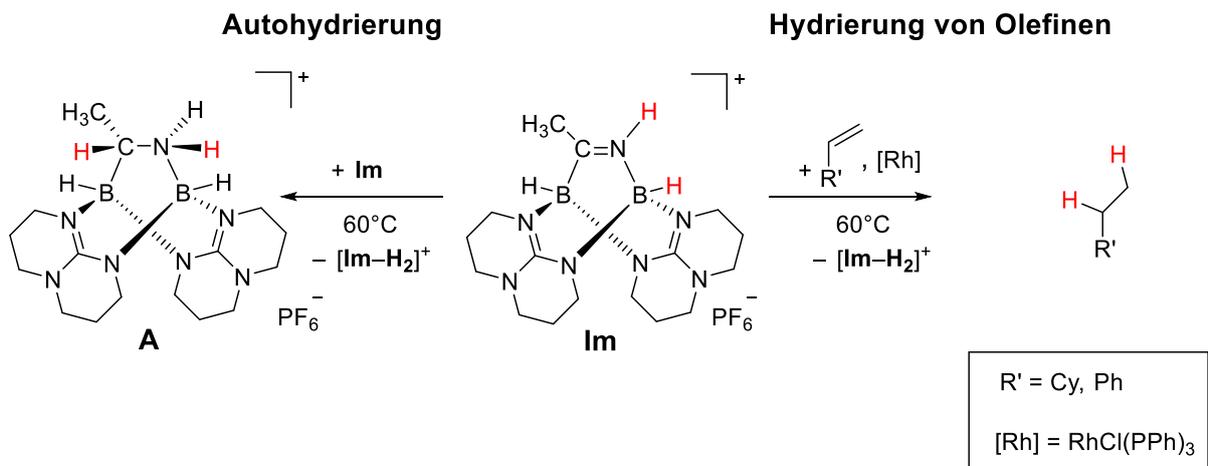


Schema 3-2: Diborierungsreaktion von Nitrilen mit dem Diboran(4) **1**. Die direkte [2+2]-Cycloaddition ist orbitalsymmetrisch verboten. Durch Zugabe eines Elektrophils kann diese umgangen werden. Die Borylgruppe im diborylierten Borylimin kann durch Zugabe von Wasser abgespalten werden.

Zusammenfassung

das HOMO in der B–B-Bindung lokalisiert. Eine direkte Reaktion des Diborans **1** mit Nitrilen findet nicht statt, da die notwendige [2+2]-Cycloaddition mit dem π^* -Molekülorbital des Nitrils orbitalsymmetrisch verboten ist. Um diese verbotene [2+2]-Cycloaddition zu umgehen, kann ein kationisches Boran $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]^+$ eingesetzt werden, welches das Nitril $\text{RC}\equiv\text{N}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{Et}, \text{Ph}$) stark polarisiert und für einen nukleophilen Angriff des Diborans an das Kohlenstoffatom zugänglich macht (Schema 3-2). Anschließend bindet das Stickstoffatom an das zweite Boratom unter Bildung des diborylierten Imins. Die an das Imin gebundene Borylgruppe kann mit Wasser unter milden Bedingungen abgespalten werden. Das resultierende isolierbare, protonierte, diborylierte Imin $\{\text{HN}=\text{CR}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}^+$ ist luft- und feuchtigkeitsstabil (Schema 3-2).

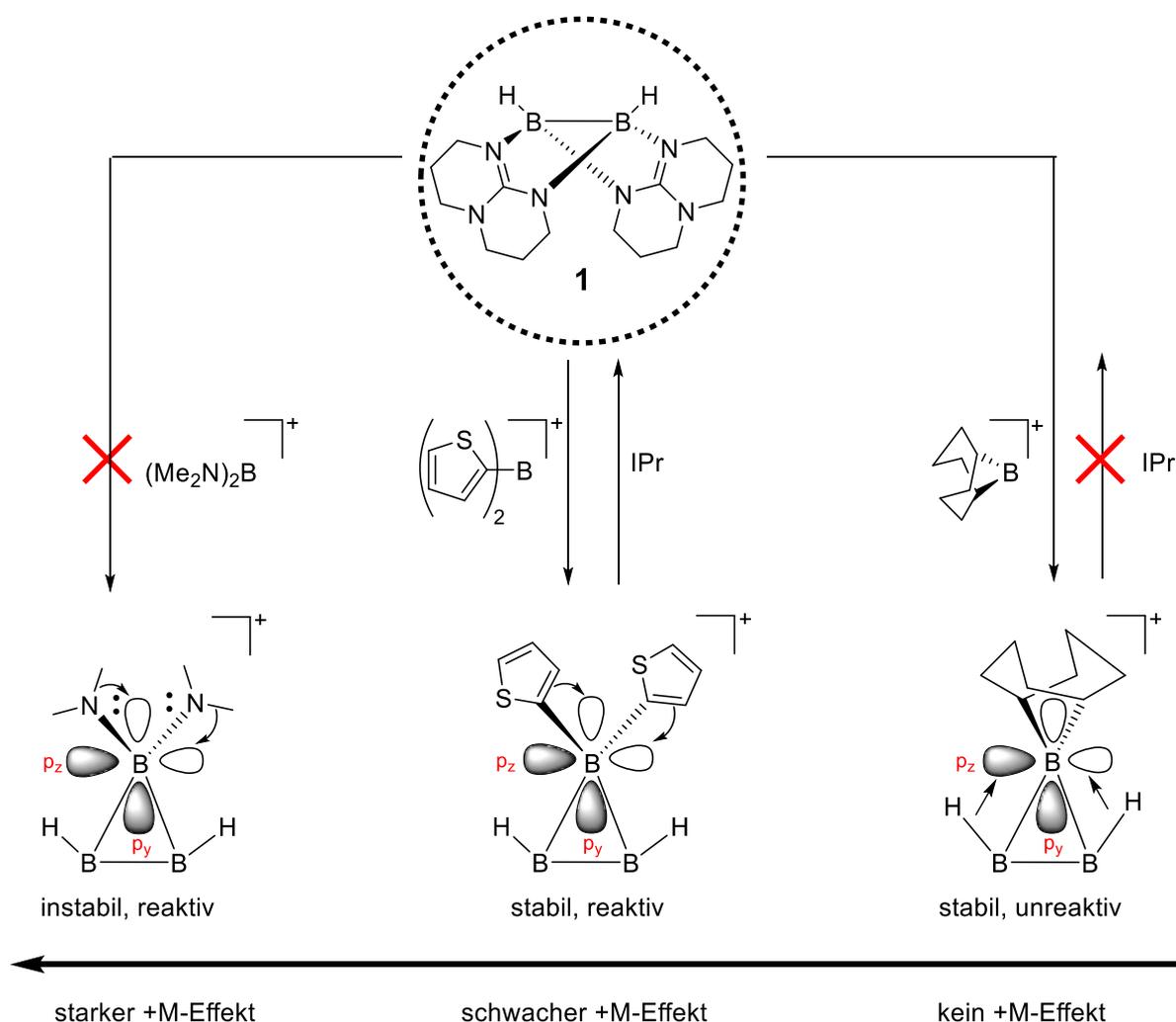
Aufgrund der geometrischen Nähe der protischen und hydridischen Wasserstoffatome des protonierten diborylierten Imins $\{\text{HN}=\text{CCH}_3[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}^+$ **Im** gelingt es formal, elementaren Wasserstoff (H_2) thermisch auf ein weiteres Imin zu übertragen. Das daraus resultierende synthetisierte Amin **A** der Form $\{\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})\text{CH}_3[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}^+$ ist dabei ebenso luft- und feuchtigkeitsstabil und kann durch Wasserstoffbrücken reversibel Wassermoleküle binden. Diese gefundene Hydrierungsreaktion ausgehend vom Imin **Im** ist dabei nicht nur als Autohydrierung möglich, sondern kann auch für Olefine wie Styrol oder Vinylcyclohexan verwendet werden. Dabei wird allerdings der Wilkinson-Katalysator benötigt (Schema 3-3).



Schema 3-3: Hydrierungsreaktionen ausgehend vom protonierten diborylierten Imin **[Im]PF₆**. Dabei kann das Imin sich selbst hydrieren (links) oder in Anwesenheit eines Katalysators werden Olefine hydriert (rechts).

Zusammenfassung

Wird das kationische Boran $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]^+$ durch andere kationische Borane $[\text{R}_2\text{B}]^+$ ersetzt und mit dem nukleophilen Diboran **1** umgesetzt, werden zyklische kationische Triborane der Form $\{[\text{R}_2\text{B}][\text{HB}(\text{hpp})]_2\}^+$ erhalten (Schema 3-4). Diese weisen zwar eine Drei-Zentren-Zwei-Elektronenbindung auf, können erweitert jedoch als Säure-Base-Komplex nach Lewis beschrieben werden. Bei den erhaltenen Triboranen lässt sich die Reaktivität durch die Wahl der Substituenten (R) in den zugesetzten kationischen Boranen $[\text{R}_2\text{B}]^+$ steuern. Besitzt der Substituent kein freies Elektronenpaar ($\text{R} = \text{B}_{9\text{BBN}}$), kann das leere p_z -Orbital der Borylgruppe zusätzlich mit der B—H-Bindung des Diborans wechselwirken. Dadurch wird das Triboran so stabilisiert, dass es vollständig



Schema 3-4: Steuerung der Reaktivität des Diborans **1** durch Variation der kationischen Borane $[\text{R}_2\text{B}]^+$. Je stärker der +M-Effekt der Substituenten desto reaktiver das Triboran. Für $\text{R} = \text{Me}_2\text{N}$ konnte das Triboran nicht erhalten werden. Im Falle für $\text{R} = 2$ -thiophen kann das Triboran isoliert werden. Durch Zugabe der Lewis-Base IPr (1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene) wird dieses reversibel zu dem Edukt **1** aufgespalten. Das Triboran für $\text{R} = 9\text{BBN}$ zeigt eine enorme Stabilität und somit keine Reaktivität; auch nicht mit starken Basen. In den Darstellungen der Triborane $\{[\text{R}_2\text{B}][\text{HB}(\text{hpp})]_2\}^+$ wurde aufgrund der Übersichtlichkeit auf die Abbildung der hpp-Liganden verzichtet.

Zusammenfassung

unreaktiv ist. Für einen Substituenten mit einem schwachen +M-Effekt (R = 2-thiophen) resultieren daraus eine schwächere B–H- und eine schwächere Boryl-Diboran-Wechselwirkung. Das kationische Triboran wird somit reaktiver und kann durch Zugabe einer starken Base, wie das N-heterozyklische Carben IPr (1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene), in die Edukte aufgespalten werden. Wird der +M-Effekt in der Borylgruppe durch R = Me₂N gesteigert, erfolgt keine Bildung des Triborans. Stattdessen wird in Anwesenheit eines Nitrils eine Diborierung beobachtet, wie bereits in Schema 3-2 gezeigt wurde. So kann durch Wahl des kationischen Borans [R₂B]⁺ eine selektive Steuerung zwischen einer Diborierung (R = Me₂N) und einem zyklischen kationischen Triboran (R = 2-thio) erreicht werden.

Die im Rahmen dieser vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse liefern einen tiefen Einblick in das mechanistische Verständnis der Reaktivität von nukleophilen Diboranen. Durch die experimentellen und theoretischen Untersuchungen wurden die unterschiedlichen Reaktivitäten des nukleophilen Diborans **1** in Abhängigkeit der eingesetzten ungesättigten organischen Verbindungen herausgearbeitet. Die erstmalig gelungene Diborierung von Nitrilen schafft die Grundlage für neue Synthesestrategien in der organischen Chemie und ebnet somit den Weg für weitere Anwendungen.

4. Experimenteller Teil

Die in Kapitel 2 vorgestellten synthetisierten Verbindungen und durchgeführten Synthesen, sowie die analytischen Daten und Arbeitsmethoden werden im Folgenden aufgeführt. Zusätzlich sind Details zu den analytischen und quantenchemischen Untersuchungen angegeben.

Inhalt des Kapitels

4.1 Allgemeine Angaben	171
4.2 Analytische Methoden.....	172
4.3 Quantenchemische Methoden und Programme	175
4.4 Synthesevorschriften	176
4.4.1 Synthese von Diboran(4).....	176
4.4.2 Hydroborierungssynthesen.....	177
4.4.3 Reduzierungsversuche an HB(hpp) ₂ BO ₂ CH	184
4.4.4 Synthese von B ₃ -Ringen	187
4.4.5 Diborierungssynthesen.....	190
4.4.6 Hydrolysereaktionen an {[Me ₂ N) ₂ B]NCR[HB(hpp)] ₂ }PF ₆	198
4.4.7 Hydrierungen mit [Im]PF ₆	202

4.1 Allgemeine Angaben

Arbeitstechniken

Alle präparativen Arbeiten wurden, sofern nicht anders angegeben, unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre unter Verwendung der Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Als Inertgas diente Argon. Lösungsmitteltransfer erfolgte mittels Septum-Kanülentechnik. Das verwendete Argon wurde vor Benutzung durch eine beheizte Kupferkatalysator-Säule ^[210] zum Entfernen von Sauerstoffspuren und je eine Phosphorpentoxid mit Indikatorfarbstoff- und Molekularsieb-Säule (Porengröße 4 Å) zum Entfernen von Wasserdampf geleitet. Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor ihrem Gebrauch im Feinvakuum (ca. 10⁻² mbar) ausgeheizt, mit heißem Trimethylsilylchlorid behandelt und mit Argon begast. Empfindliche Chemikalien wurden in einer MBRAUN LABmaster DP (MB-20-G) bzw. MBRAUN LABstar (MB-10-G) Glovebox unter Inertgas (LABmaster = Argon, LABstar = Stickstoff) gelagert und dort in die jeweiligen Reaktionsgefäße eingewogen. Reaktionen im NMR Maßstab wurden in abschmelzbaren oder mit einem Drehverschluss bestückten (Young) NMR-Röhrchen durchgeführt. Alle angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf isolierte und aufgereinigte Produkte.

Lösungsmittel und Chemikalien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den entsprechenden Trockenmitteln destilliert oder aus einer MBRAUN MB-SPS-800 Lösungsmitteltrockenanlage entnommen. Anschließend wurden sie nach der Freeze-Pump-Thaw-Methode dreimalig entgast, unter Argon-Atmosphäre gelagert und über 4 Å Molekularsieb (für *n*-Pentan und Methanol 3 Å) der Firma Sigma-Aldrich getrocknet. Die für NMR-Proben verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden von Deutero GmbH bzw. Euriso-Top GmbH bezogen und vor ihrer Verwendung ebenfalls entgast und über Molekularsieb gelagert. Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel wurden, sofern nicht anders vermerkt, von der Chemikalienausgabe der Universität Heidelberg bezogen oder kommerziell von den entsprechenden Unternehmen der chemischen Industrie (Sigma-Aldrich Co. LLC., Strem Chemicals Inc., Acros Organics, Apollo Scientific Ltd. und abcr GmbH) erworben.

Trimethylaminboran (H₃B-NMe₃), 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2- α]pyrimidin (hppH) und Trispentafluorphenylboran (B(C₆F₅)₃) wurden vor ihrer Benutzung

4.2 Analytische Methoden

sublimiert und unter Argon gelagert. Das verwendete CO₂ (N48 Fla-S reg 10/99) wurde von der Firma Air Liquide bezogen und vor der Verwendung durch Molsieb, Phosphorpentoxid und eine beheizte Kupferkatalysator-Säule ^[210] geleitet.

Strukturformeln und Nomenklatur

Die abgebildeten Strukturformeln wurden mit ChemDraw Ultra 14.0.117 von CambridgeSoft dargestellt.^[211] Trotz verwendeter Keilstrichformeln geben die Strukturen keine absoluten Konfigurationen wieder, sondern lediglich den räumlichen Aufbau der Moleküle. Dargestellte Bindungsstriche zeigen die atomaren Konnektivitäten und müssen nicht immer einer elektronenpräzisen Zweizentrenbindung entsprechen. Die Benennung der Verbindungen erfolgte nach den aktuell gültigen IUPAC-Richtlinien.^[212-213]

4.2 Analytische Methoden

Kernresonanzspektroskopie

Für die NMR-Spektren wurden folgende, Spektrometer des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg aufgenommen: Bruker DPX200 (Feldstärke: 4.7 Tesla, ¹H: 199.92 MHz), Bruker Avance II 400 (Feldstärke: 9.4 Tesla, ¹H: 399.89 MHz), Bruker Avance III 600 (Feldstärke: 14.1 Tesla, ¹H: 600.13 MHz). Sofern nicht anders angegeben wurden die Messungen unter Normalbedingungen (Raumtemperatur (298.15 K), Atmosphärendruck (0.101325 MPa)) durchgeführt. VT-NMR Messungen wurden am Bruker Avance DPX200 gemessen. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, nach den verbleibenden Signalen der deuterierten Lösungsmittel referenziert.^[214] Die chemische Verschiebung δ [in ppm] ist auf TMS (¹H, ¹³C, ²⁹Si), BF₃·Et₂O (¹¹B), CFCl₃ (¹⁹F) oder 85 % H₃PO₄ (³¹P) als externer Standard referenziert. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden breitbandenkoppelt aufgenommen. Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte unter Zuhilfenahme von 2D-Korrelationsspektren (¹H¹H-COSY, ¹H¹³C-HSQC, ¹H¹³C-HMBC und ¹H¹¹B-HMQC) sowie ¹³C-DEPT-135-NMR-Spektren. Die Kopplungskonstanten ⁿJ(^mA^pB) sind in Hertz (Hz) angegeben, wobei die entsprechenden Kerne mit A und B (m und p jeweils die Nukleonenzahl der Kerne anzeigt) gekennzeichnet sind und n die Anzahl an Bindungen zwischen diesen Kernen angibt. Die Multiplizitäten der einzelnen NMR Signale wurden mit s (Singulett), d

(Dublett), t (Triplett), q (Quartett), quin (Quintett), sxt (Sextett), sept (Septett), m (Multiplett), bs (breites Singulett) und Kombinationen davon abgekürzt. In manchen Fällen wird auch die Intensität angegeben, wobei st (stark), m (mittelstark) und w (schwach) steht. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software NMR Processor 12.0.1 von ACDLabs.^[215]

Massenspektrometrie

Massenspektren der Analysesubstanzen wurden vom MS-Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg mit den folgenden Geräten aufgenommen: Bruker Apex-Qe FT-ICR 9.4T (HR-ESI), JEOL AccuTOF GCx (HR-EI), Finnigan LCQ quadrupole ion trap (ESI) und JEOL JMS-700 (EI). Für ESI wurde die zu analysierende Substanz in Dichlormethan, Aceton, Acetonitril oder Methanol gelöst. Es sind die intensivsten Signale der Isotopenmuster, normiert auf das Basissignal des jeweiligen Spektrums, angegeben. Als Abkürzung für Molekül-Ionen wird M verwendet. Isotopenmuster wurden mithilfe von ChemCalc simuliert und auf eine Übereinstimmung zwischen gemessenem und simuliertem Signal überprüft.^[216]

Schwingungsspektroskopie

Die Infrarot (IR) -Messungen wurden mit einem FT-IR-Gerät Merlin Excalibur FTS 3000 der Firma Bio-Rad durchgeführt. Die Analysesubstanzen wurden standardmäßig als KBr-Pressling unter Argonatmosphäre in einer Glovebox angefertigt. In Ausnahmefällen wurde die Analysesubstanz in Aceton oder Toluol gelöst und in CaF₂-Küvetten vermessen. Die Absorptionsbanden werden mit der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] angegeben. Schwingungsbanden deren Zuordnung möglich ist werden als Deformationsschwingungen (def) und Valenzschwingungen (val) gekennzeichnet. Die Intensitäten der Banden werden mit s (stark), m (mittel) und w (schwach) angegeben. Besonders breite Signale sind durch ein vorangestelltes br gekennzeichnet. Die Zuordnung der Banden erfolgte aufgrund von Literaturdaten, Referenzverbindungen und quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen.

Elementaranalyse

Zur Bestimmung des C-, H- und N-Gehalts mittels Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg auf

4.2 Analytische Methoden

einem vario EL und vario MICRO cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Es wurden zwischen 1 und 5 mg der Analysesubstanz eingewogen.

Kristallstrukturanalyse

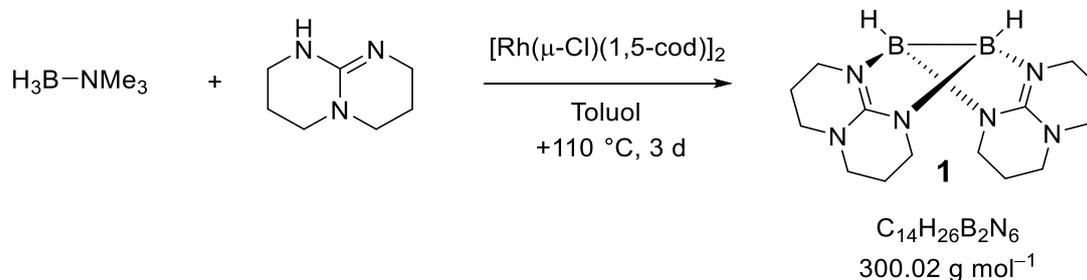
Für die Röntgenstrukturanalyse wurden geeignete Kristalle aus der Mutterlauge entnommen, in perfluoriertes Polyetheröl aufbewahrt und auf einer Nylonschleife fixiert. Die Probe wird auf 100 K im Stickstoffstrom des Goniometers gekühlt. Zur Messung diente ein AXS Kappa CCD Einkristalldiffraktometer der Firma Bruker-Nonius mit Mo-K α -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software Denzo-SMN von Bruker-Nonius. Aus den Datensätzen wurden die Strukturen mit direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung von Atomkoordinaten und thermischen Parametern erfolgte mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden isotropisch auf idealisierten Positionen mit einbezogen, die Koordinaten für borgebundene Wasserstoffe wurden aus den Fourier Differenzelektronendichten bestimmt und verfeinert. Geometrische Einflüsse, Polarisierungseffekte und Absorption der Röntgenstrahlung wurden unter Lorentz- und Polarisationsfaktoren, sowie durch Absorptionskorrekturen berücksichtigt. Mit den Programmen SHELXL und SHELXS aus dem SHELXT-PLUS Softwarepaket wurde diese Rechnungen durchgeführt.^[217-218] Während des Lösungs- und Verfeinerungsprozesses wurde die Software XPMA für graphische Auswertung der Strukturdaten genutzt. Bereits veröffentlichte kristallographische Daten können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) unter den im Anhang angegebenen CCDCNummern abgerufen werden.^[219] Die Auswertung und graphische Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit Mercury.^[220] Anisotrope Verschiebungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Wasserstoffatome sind als Kugeln mit willkürlichem Radius von 0.135 \AA dargestellt.

4.3 Quantenchemische Methoden und Programme

Rechnungen quantenchemischer Art wurden mit der Software Turbomole V7.1 durchgeführt, welche von dem Karlsruher Institut für Technologie entwickelt worden ist.^[221-222] Geometrieoptimierungen fanden auf einem RIDFT- Niveau statt.^[222] Die Ausgangspunkte der Strukturen für die Geometrieoptimierung wurden mit GaussView generiert.^[223] Als Funktionale wurden BP86^[224] und B3LYP^[226] und als Basissätze def2-SV(P) und def2-TZVP verwendet.^[227-228] Nach erfolgreichem Abschluss der Geometrieoptimierung wurden Frequenzanalysen an den erhaltenen Strukturen angeschlossen. Werden keine negativen Frequenzen erhalten wurde ein globales Energieminimums der Potentialenergiehyperfläche erhalten. Berechnet wurden die elektronische Energie E und das chemische Potential μ . Die ΔG -Werte beziehen sich auf Normbedingungen von $T = 273.15$ K und $p = 0.101325$ MPa. Dabei ist zu berücksichtigen dass alle Rechnungen ohne Lösungsmiteleinfluss berechnet wurden. Nach der von R. Bader entwickelten AIM-Methode wurden die bindungskritischen Punkten und deren Elektronendichten berechnet.^[229] Um die die mit Turbomole berechneten Wellenfunktionen auszuwerten, wurde die Software AIM2000 von Innovative Software verwendet.^[230] Mit der ADF-Softwaresuite wurde der Fukui-Dual-Deskriptors berechnet und visualisiert.^[231-232] Die Protonenaffinitäten und adiabatische Ionisationsenergien wurden aus der Differenz der elektronischen Energie nach der DFT Geometrieoptimierung vor und nach der Protonierung bzw. Ionisierung berechnet. Die Orbitalgrenzflächen wurden mit IBOView oder Gaussview visualisiert. ^[233-234]

4.4 Synthesevorschriften

4.4.1 Synthese von Diboran(4)



In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Ar-Atmosphäre 3.680 g (0.026 mol) hppH, 1.928 g (0.026 mol) H_3BNMe_3 und 7.6 mg (0.156 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(1,5\text{-cod})]_2$ vorgelegt, in 100 ml Toluol gelöst und für 92 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Lösung heiß filtriert und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die entstandenen Kristalle wurden von der Lösung abgetrennt, mit (3 x 10 ml) *n*-Pentan gewaschen und getrocknet. Es wurde ein weißes Pulver mit einer Ausbeute von 55 % (1.35 g, 4.51 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = +3.27$ (t, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 5.9$ Hz, 8H, NCH_2), $+3.11$ (m, 4H, NCH_2), $+3.01$ (m, 4H, NCH_2), 2.18 (s, 2H, BH), 1.85 (m, 8H, CH_2) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = -2.46$ (bs, 2B) ppm.

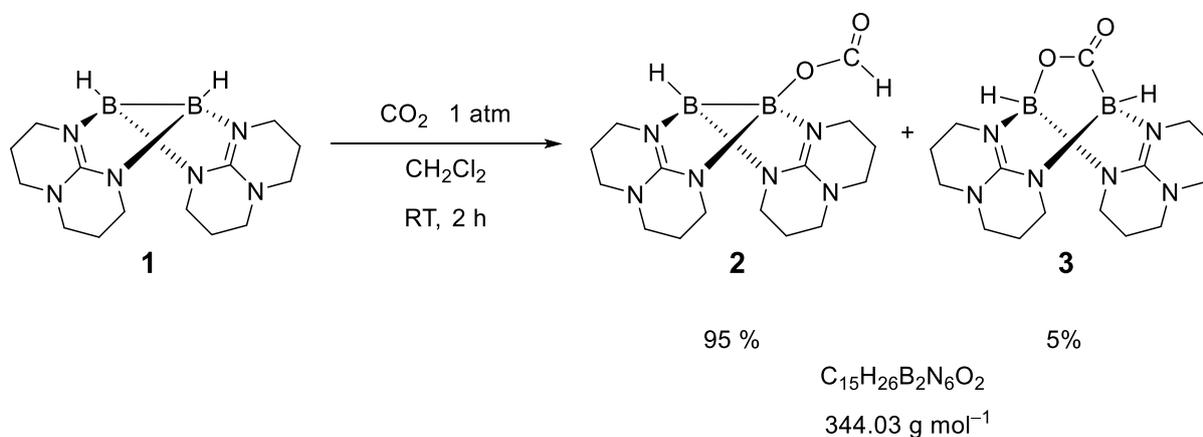
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = +157.14$ (C_q), $+47.72$ (NCH_2), $+45.60$ (NCH_2), $+23.49$ (CH_2) ppm.

Weitere analytischen Daten können der Literatur entnommen werden.^[63]

4.4.2 Hydroborierungssynthesen

4.4.2.1 Synthese von [HB(hpp)₂BO₂CH]



In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurde 180 mg (0.599 mmol) von **1** vorgelegt, in 3 ml Dichlormethan gelöst und dazu CO₂ durchgeleitet. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die farblose Lösung filtriert, das Lösungsmittel im Filtrat unter vermindertem Druck entfernt und den Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 2 ml) gewaschen. Ein weißes Pulver mit einer Ausbeute von 70 % (134 mg, 0.389 mmol) wurde isoliert. Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturaufklärung wurden aus seiner Fluorbenzol-*n*-Hexan Mischung (1:1) bei -20 °C erhalten

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta = +8.43$ (s, 1H, OCHO), $+3.02$ - 3.37 (m, 16H, NCH₂), $+2.27$ (s, 1H, BH), $+1.81$ - 1.91 (m, 8H, CH₂) ppm.

¹¹B NMR (128 MHz, CD₂Cl₂):

Verbindung **2** (95%): $\delta = +6.66$ (br, 1B, B_O), -5.21 (br, 1B, B_H) ppm

Verbindung **3** (5%): $\delta = +2.28$ (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 119 \text{ Hz}$, 1B_O), -2.93 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 112 \text{ Hz}$, 1B_C) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta = +168.24$ (HCO₂), $+156.98$ (C_q, NCN), $+47.84$ (NCH₂), $+47.52$ (NCH₂), $+45.06$ (NCH₂), $+39.70$ (NCH₂), $+23.11$ (CH₂) ppm.

4.4 Synthesevorschriften

Massenspektrometrie (EI⁺):

m/z (%) = 344.2287 ([M]⁺, 15%), 315.2287 ([M-HCO]⁺, 100%).

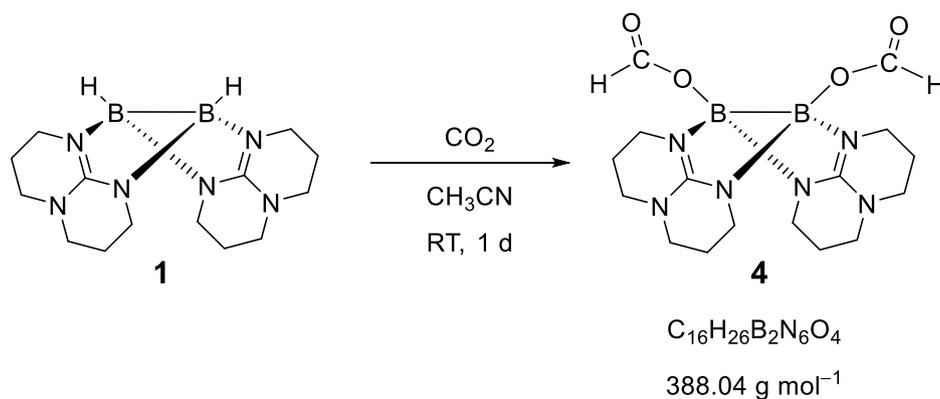
IR-Spektrum: (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2961(w) (C_{hpp}-H), 2935 (w) (C_{hpp}-H), 2275 (m) (B-H), 1693 (s) (C=O), 1573 (s) (C-N_{hpp}), 1458 (w), 1394 (m), 1367 (w), 1321 (w), 1305 (m), 1270 (m), 1252 (m), 1222 (m), 1183 (m), 1102 (w), 1084(w), 1051 (m), 940 (m), 889 (s), 860 (s), 821 (w), 734 (m), 716 (w), 691 (w), 642 (w), 582 (w), 481 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: (C₁₅H₂₆B₂N₆O₂, MW = 344.03 g mol⁻¹)

ber.:	C 52.06	H 7.62	N 24.43 %
exp.:	C 51.75	H 7.93	N 24.41 %.

4.4.2.2 Synthese von $\text{HCO}_2\text{B(hpp)}_2\text{BO}_2\text{CH}$



In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurde 100 mg (0.333 mmol) von **1** vorgelegt, in 3 ml Acetonitril gelöst und dazu CO_2 durchgeleitet. Nach 1 d Rühren bei Raumtemperatur wurde die farblose Lösung filtriert, das Lösungsmittel im Filtrat unter vermindertem Druck entfernt und den Rückstand mit Benzol (3 x 2 ml), Diethylether (3 x 2 ml) und *n*-Hexan (3 x 2 ml) gewaschen. Ein weißes Pulver mit einer Ausbeute von 40 % (51.6 mg, 0.133 mmol) wurden erhalten. Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturaufklärung wurden aus seiner Fluorbenzol-*n*-Hexan Mischung (1:1) bei -20°C hergestellt.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = +8.20$ (s, 2H, HCO_2), $+3.05$ - 3.31 (m, 16H, NCH_2), $+1.81$ - 1.91 (m, 8H, CH_2) ppm.

$^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = +2.76$ (s, 2B, B_O) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = +165.37$ (HCO_2), $+156.65$ (C_q , NCN), $+47.71$ (NCH_2), $+39.20$ (NCH_2), $+22.66$ (CH_2) ppm.

Massenspektrometrie (EI^+):

m/z (%) = 388.2186 ($[\text{M}]^+$, 48%), 359.2186 ($[\text{M}-\text{HCO}]^+$, 100%).

4.4 Synthesevorschriften

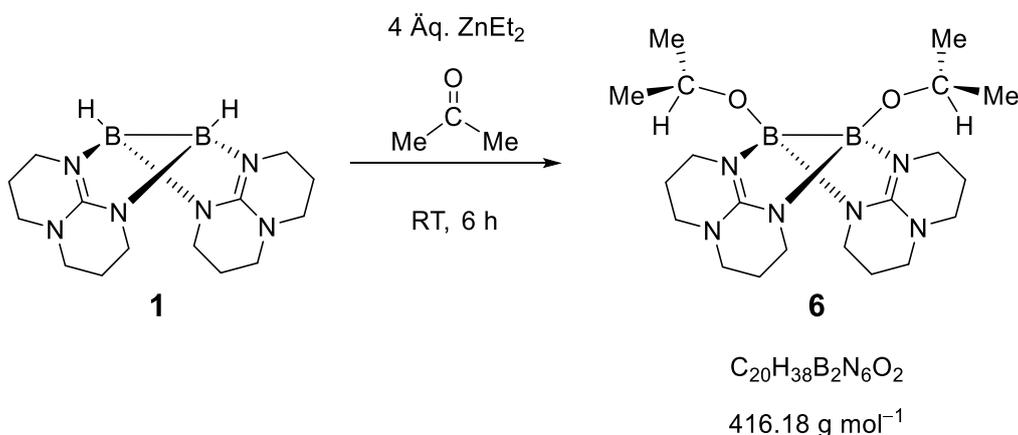
IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2951(w) (C_{hpp}-H), 2862 (w) (C_{hpp}-H), 1686 (s) (C=O), 1566 (s) (C-N_{hpp}), 1460 (w), 1439 (w), 1395 (m), 1370 (w), 1322 (m), 1278 (s), 1220 (m), 1185 (w), 1117 (w), 1097 (w), 1046 (m), 936 (m), 910 (w), 868 (w), 833 (w), 821 (w), 794 (w), 734 (w), 677 (w), 587 (w), 482 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: (C₁₆H₂₆B₂N₆O₄, MW = 388.04 g mol⁻¹)

ber.:	C 49.52	H 6.75	N 21.66 %
exp.:	C 49.61	H 7.19	N 20.97 %.

4.4.2.3 Synthese von $[\text{Me}_2(\text{H})\text{COB}(\text{hpp})_2\text{BOC}(\text{H})\text{Me}_2]$



In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 100 mg (0.333 mmol) $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ vorgelegt, in 4 ml Aceton gelöst und dazu 1.137 ml (1.264 mmol) einer 1.11 M ZnEt_2 -Lösung langsam bei Raumtemperatur hinzugegeben. Nach 6 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die farblose Lösung filtriert, vom Filtrat das Lösungsmittel unter vermindertem Druck auf die Hälfte eingengt und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt. Farblose, zur Röntgenstrukturaufklärung geeignete Kristalle wurden erhalten. Das Lösungsmittel wurde anschließend filtriert und die Kristalle wurden mit Acetonitril (3 x 3 ml) und *n*-Hexan (3 x 5 ml) gewaschen. Ein weißes Pulver mit einer Ausbeute von 42% (58.1 mg, 0.139 mmol) wurden erhalten.

^1H NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{CD}_3$):

$\delta = +4.37$ (sept, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.02$ Hz, 2H, HCO), $+3.62$ - 3.68 (m, 4H, NCH₂), $+3.01$ - 3.08 (m, 4H, NCH₂), $+2.52$ - 2.60 (m, 4H, NCH₂), $+2.38$ - 2.43 (m, 4H, NCH₂), $+1.55$ - 1.68 (m, 4H, CH₂), $+1.48$ (d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.02$ Hz, 12H, CH₃), $+1.39$ - 1.47 (m, 4H, CH₂) ppm.

^{11}B NMR (128 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{CD}_3$):

$\delta = +3.45$ (s, 2B, B₀) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{CD}_3$):

$\delta = +65.84$ (CHO), $+47.49$ (NCH₂), $+38.70$ (NCH₂), $+26.97$ (CH₃), $+23.08$ (CH₂) ppm.0

4.4 Synthesevorschriften

Massenspektrometrie (EI⁺):

m/z (%) = 416.3247 ([M]⁺, 25%), 373.2699 ([M-C₃H₇]⁺, 100%), 357.2740 ([M-OC₃H₇]⁺, 10%), 331.2238 ([M-C₃H₇-C₃H₆]⁺, 28%).

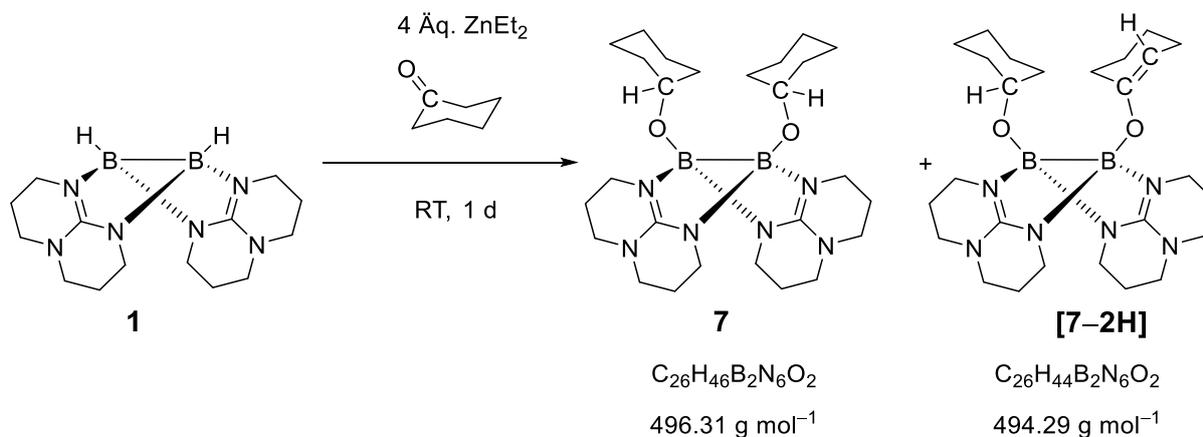
IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2956(w) (C_{hpp}-H), 2853(w) (C_{hpp}-H), 1636 (s) (C-N_{hpp}), 1590 (s) (C-N_{hpp}), 1458 (w), 1443 (w), 1368 (m), 1317 (m), 1303 (m), 1219 (m), 1166 (m), 1140 (w), 1117 (w), 1103 (w), 1040 (w), 983 (w), 926 (w), 911 (w), 847 (w), 812 (w), 758 (w), 723 (w), 676 (w), 597 (w), 505 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: (C₂₀H₃₈B₂N₆O₂ (416.18 g mol⁻¹))

ber.:	C 57.72	H 9.20	N 20.19 %
exp.:	C 55.96	H 8.88	N 20.31 %.

4.4.2.4 Hydroborierungsversuch an Cyclohexanon



In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 100 mg (0.333 mmol) [HB(hpp)]₂ vorgelegt, in 2 ml Cyclohexanon gelöst und dazu 1.137 ml (1.264 mmol) einer 1.11 M ZnEt₂-Lösung langsam bei Raumtemperatur hinzugegeben. Nach 6 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die farblose Lösung filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Acetonitril (3 x 3ml) und *n*-Hexan (3 x 5 ml) gewaschen. Ein gelbliches Pulver wurden erhalten. Das gewünschte Produkt konnte nicht in reiner Form isoliert werden.

¹H NMR (400 MHz, C₅D₅CD₃):

δ = +4.30 (t, ³J(1H¹H) = 3.14 Hz, HCO), +3.38 (m, CHO), +2.94-3.24 (m, 16H, NCH₂), +1.97 (m), +1.91 (m), +1.74-1.80 (m, 8H, CH₂_{hpp}), +1.55-1.64 (m), +1.47 (m) (d), +1.07-1.19 (m) ppm.

¹¹B NMR (128 MHz, C₅D₅CD₃):

δ = + δ = +2.68 ppm (s, 2B, B_O) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, C₅D₅CD₃):

δ = +155.48 (C_q), +155.39 (C_q), +154.31 (C_q, NCN), +153.45 (C_q, NCN), +93.77 (HC=CO), +71.28 (CHO), +68.3 (C_q), +48.04 (NCH₂), +48.00 (NCH₂), +39.10 (NCH₂), +39.03 (NCH₂), +37.22, +31.10, +27.73 (CH₂), +27.47(CH₂), 25.91 (CH₂), +25.64 (CH₂), +24.89 (CH₂), +24.55 (CH₂), +23.50 (CH₂_{hpp}), +23.33 (CH₂_{hpp}) ppm.

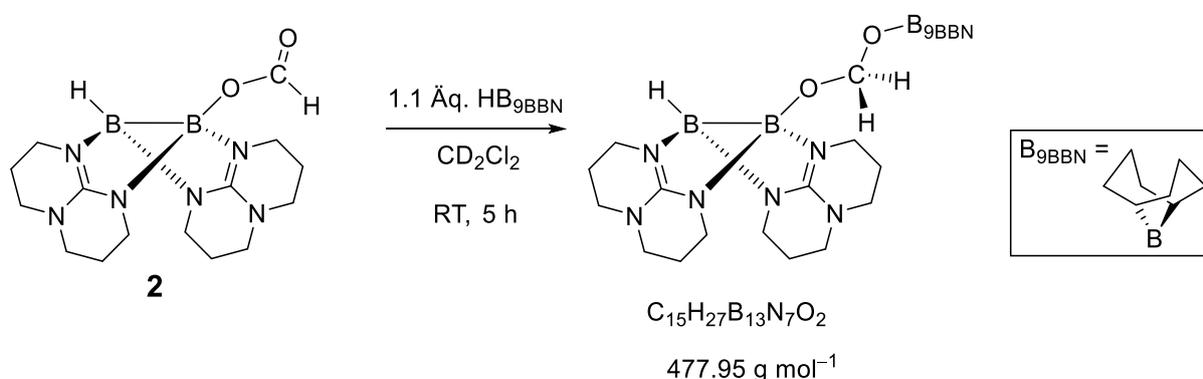
Massenspektrometrie (EI⁺):

m/z (%) = 494.3722 ([M-2H]⁺, 100%)

4.4 Synthesevorschriften

4.4.3 Reduzierungsversuche an HB(hpp)₂BO₂CH

4.4.3.1 Reduzierung von HB(hpp)₂BO₂CH mit HB_{9BBN} zum Diol (NMR-Versuch)



In einem ausgeheizten NMR-Rohr mit Schlenkaufsatz wurden 29.1 mg (0.084 mmol) von HB(hpp)₂BO₂CH **2** und 9.8 mg (0.080 mmol) von HB_{9BBN} vorgelegt und in 0.5 ml d₂-Dichlormethan gelöst; die Lösung eingefroren und unter vermindertem Druck bei -196 °C das NMR-Rohr abgeschmolzen. Nach 15 h wurde das Produkt HBhpp₂BOCH₂OB_{9BBN} mit einer Umsetzung von 80 % erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂):

δ = +5.20 (s, 2H, H₂CO₂), +3.01-3.41 (m, 16H, NCH₂), +2.16 (s, 1H, BH), +1.27-2.01 (m, 8H, CH₂_{hpp} und 14H, CH_{B_{9BBN}}, CH₂_{B_{9BBN}}) ppm.

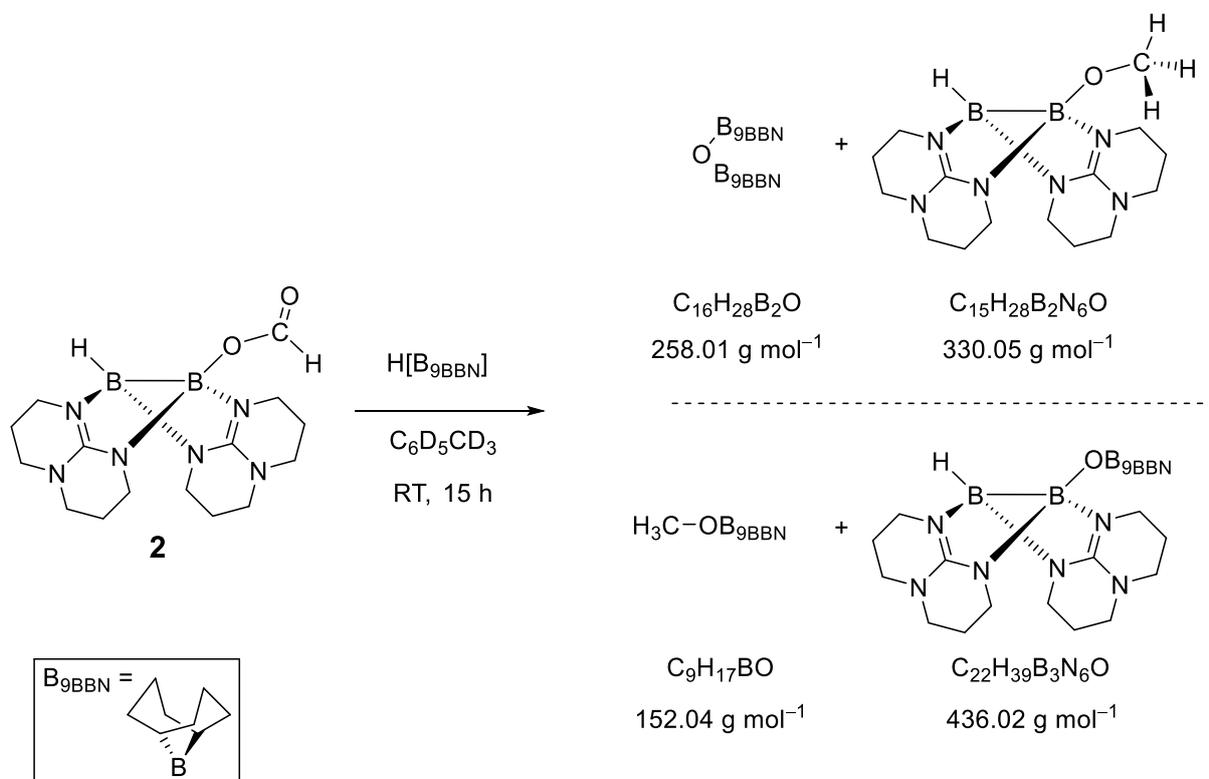
¹¹B NMR (128 MHz, CD₂Cl₂):

δ = +55.5 (br, 1B, HB_{9BBN}), +6.78 (s, 1B, B_O), -5.38 (s, 1B, B_H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂):

δ = +156.45 (C_q, NCN), +91.34 (s, H₂CO₂), +47.98 (NCH₂), +47.58 (NCH₂), +45.28 (NCH₂), +39.36 (NCH₂), +33.73 (CH₂, HB_{9BBN}), +23.92 (CH₂, HB_{9BBN}), +23.28 (CH₂), +23.18 (CH₂) ppm.

4.4.3.2 Reduzierung von $\text{HB(hpp)}_2\text{BO}_2\text{CH}$ mit $\text{HB}_{9\text{BBN}}$ zum Methanolat (NMR-Versuch)



In einem ausgeheizten NMR-Rohr mit Schlenkaufsatz wurden 22.2 mg (0.064 mmol) von $\text{HB(hpp)}_2\text{BO}_2\text{CH}$ **2** und 8.5 mg (0.070 mmol) von $\text{HB}_{9\text{BBN}}$ vorgelegt und in 0.5 ml d_8 -Toluol gelöst; die Lösung eingefroren und unter vermindertem Druck bei -196°C das NMR-Rohr abgeschmolzen. Nach 15 h Reaktionszeit wurde die Probe NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H NMR (400 MHz, C_7D_8):

$\delta = +3.63$ (s, $\text{H}_3\text{COB}_{9\text{BBN}}$), $+3.44$ (s, $\text{H}_3\text{COB}_{\text{hpp}}$), $+3.01$ - 3.71 (m, NCH_2), $+2.84$ (s, BH), $+2.20$ - 2.54 (m), $+1.27$ - 2.01 (m, CH_2_{hpp} und $\text{CH}_{\text{B}_{9\text{BBN}}}$, $\text{CH}_2_{\text{B}_{9\text{BBN}}}$) ppm.

^{11}B NMR (128 MHz, C_7D_8):

$\delta = +58.84$ (w), $+56.9$ (br, st), $+53.81$ (w), $+27.93$ (st), $+13.56$ (w), $+5.70$ (m, B_O), $+3.56$ (m, B_O) und -2.97 ppm (m, BH)

4.4 Synthesevorschriften

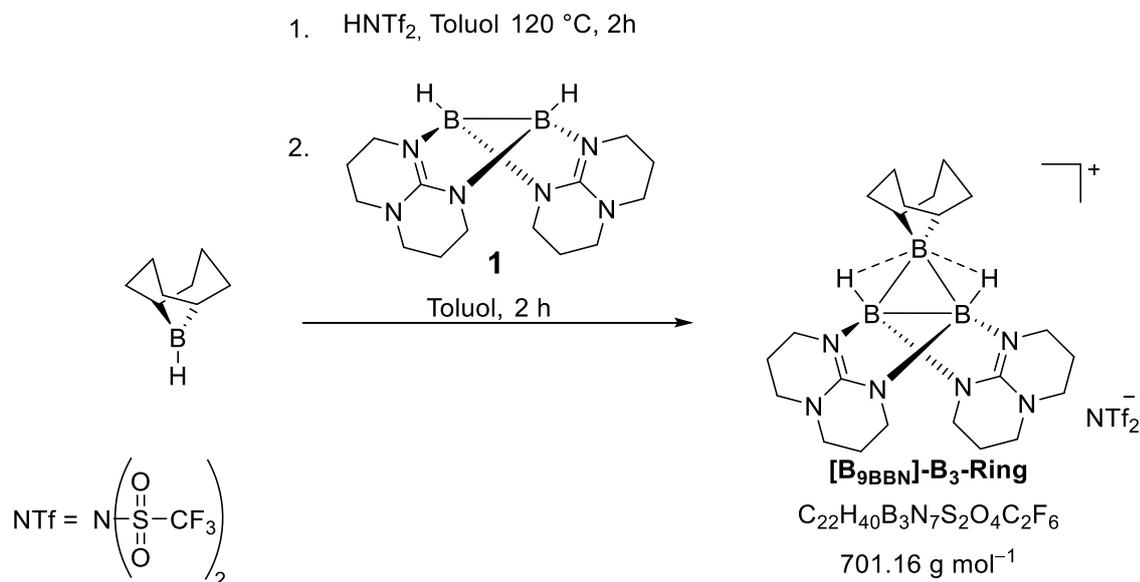
^{13}C NMR (100 MHz, C_7D_8):*

$\delta = +155.99$ (C_q , NCN), $+155.25$ (C_q , NCN), $+53.04$ ($\text{H}_3\text{COB}_{9\text{BBN}}$), $+52.75$ ($\text{H}_3\text{COB}_{\text{hpp}}$),
 $+47.46$ (NCH_2), $+47.40$ (NCH_2), $+47.29$ (NCH_2), $+47.29$ (NCH_2), $+47.04$ (NCH_2),
 $+45.43$ (NCH_2), 43.54 , $+38.96$ (CH_2), $+38.66$ (CH_2), $+38.44$ (CH_2), $+34.53$ (CH_2),
 $+34.41$ (CH_2), $+33.77$ (w, CH_2), $+33.59$ (st, CH_2), $+33.45$ (w, CH_2), $+27.04$ (br, $\text{CH}_{9\text{BBN}}$),
 $+26.91$ (br, $\text{CH}_{9\text{BBN}}$), $+24.61$ (CH_2), $+24.48$ (CH_2), $+24.31$ (CH_2), $+23.67$ (CH_2), $+23.16$
(CH_2), $+23.12$ (CH_2), $+23.04$ (CH_2), $+22.89$ (CH_2) ppm

* Wird keine Intensität angegeben wurde eine mittelstarke Intensität beobachtet.

4.4.4 Synthese von B₃-Ringen

4.4.4.1 Synthese von {B₉BBN[HB(hpp)]₂}NTf₂



In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Ar-Atmosphäre 40.67 mg (0.333 mmol) HB₉BBN und 93.6 mg (0.333 mmol) HNTf₂ vorgelegt, in 2 ml Toluol gelöst und die Lösung für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde zu einer Suspension aus 100 mg (0.333 mmol) [HB(hpp)]₂ in 10 ml Toluol zugetropft. Gegen Ende des Zutropfens klärte sich die Lösung auf und ein braunes Öl scheidete sich ab. Der Ansatz wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert und zum Kristallisieren in den Gefrierschrank gestellt. Es wurden klare Kristalle mit einer Ausbeute von 30% (70.1 mg, 0.100 mmol) erhalten.

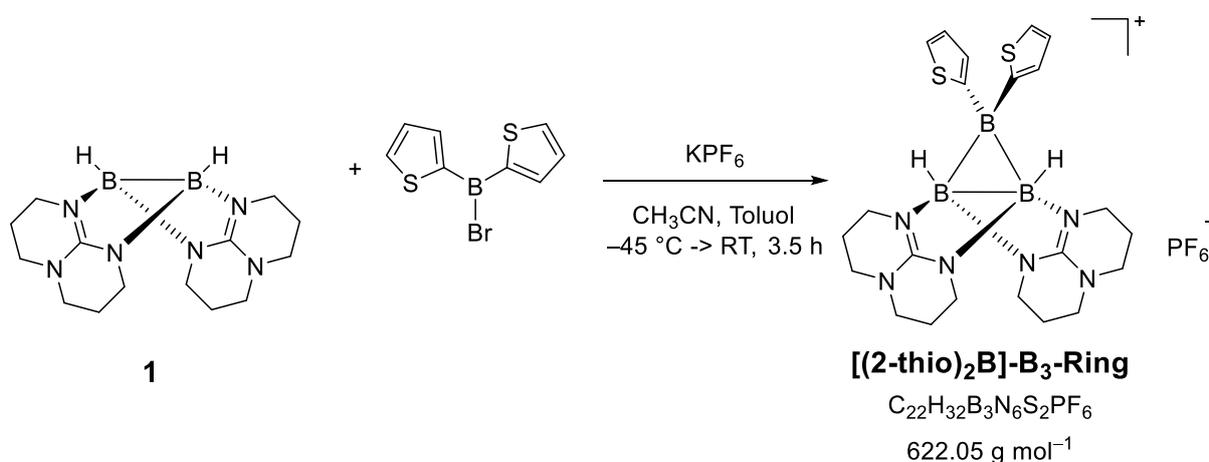
¹¹B-NMR (128 MHz, C₇D₈):

δ = +38.61 (bs, 1 B, B₉-BBN), -1.86 (d, ¹J(¹¹B¹H) = 80.4 Hz, 2B, B_{hpp}) ppm.

Da die analytischen Daten mit den publizierten übereinstimmen wurde auf weitere Analytik verzichtet.^[8]

4.4 Synthesevorschriften

4.4.4.2 Synthese von $\{(2\text{-thio})_2\text{B}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$



In einem Schlenkrohr wurden 100.0 mg des Diborans $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ (0.333 mmol) und KPF_6 (67.5 mg, 0.367 mmol) in 3 ml Toluol und 3 ml Acetonitril gelöst. Das Gemisch wurde in einem Isopropanol-Stickstoff-Kältebad auf $-95 \text{ } ^\circ\text{C}$ gekühlt und dazu eine 1 M Lösung von $(2\text{-thio})_2\text{BBr}$ in Toluol (0.33 ml, 0.333 mmol, 1.0 Äq) zugetropft. Das Kältebad wurde anschließend entfernt und das Reaktionsgemisch langsam unter Rühren für 3 h aufgetaut. Nach weiteren 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde der entstandene Feststoff von der Reaktionslösung abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das verbliebene gelbe Öl wurde in der angegebenen Reihenfolge jeweils mit (3 x 2ml) n-Pentan, Benzol, Diethylether und n-Pentan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet und ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 35 % (71.8 mg, 0.115 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN)

$\delta = +7.56\text{-}7.58$ (m, 2H, CH), $+7.10\text{-}7.12$ (m, 2H, CH), $7.05\text{-}7.06$ (m, 2H, CH), 4.00 (br, 2H, BH), $3.10\text{-}3.30$ (m, 16H, NCH_2), $1.76\text{-}1.91$ (m, 8H, CH_2_{hpp}) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CD_3CN)

$\delta = +21.34$ (s, 1B, $\text{B}(2\text{-thio})_2$), $+2.12$ (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 80.9 \text{ Hz}$, 2B) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3CN)

$\delta = +129.56$ (CH_{thio}), $+130.29$ (CH_{thio}), $+126.63$ (CH_{thio}), 621.12 (CH_2_{hpp}), $+44.4$ (NCH_2), $+46.8$ (NCH_2), ppm.

Experimenteller Teil

^{19}F -NMR (376 MHz, CD_3CN)

$\delta = -72.9$ (d, $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 706$ Hz, PF_6) ppm.

^{31}P -NMR (162 MHz, CD_3CN)

$\delta = -144.6$ (sept, $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 707$ Hz, PF_6) ppm.

IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu} = 3421(\text{w}), 3282(\text{w}), 3069(\text{w}), 2944(\text{m}), 2869(\text{m}), 2365(\text{w}), 1612(\text{s}), 1573(\text{s}), 1478(\text{m}), 1445(\text{m}), 1441(\text{m}), 1374(\text{m}), 1322(\text{s}), 1277(\text{m}), 1234(\text{m}), 1182(\text{m}), 1104(\text{m}), 1050(\text{m}), 986(\text{m}), 954(\text{w}), 840(\text{s}), 727(\text{m}), 685(\text{m}), 589(\text{w}), 557(\text{s}), 455(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$.

Massenspektrum (ESI⁺, CH_3CN):

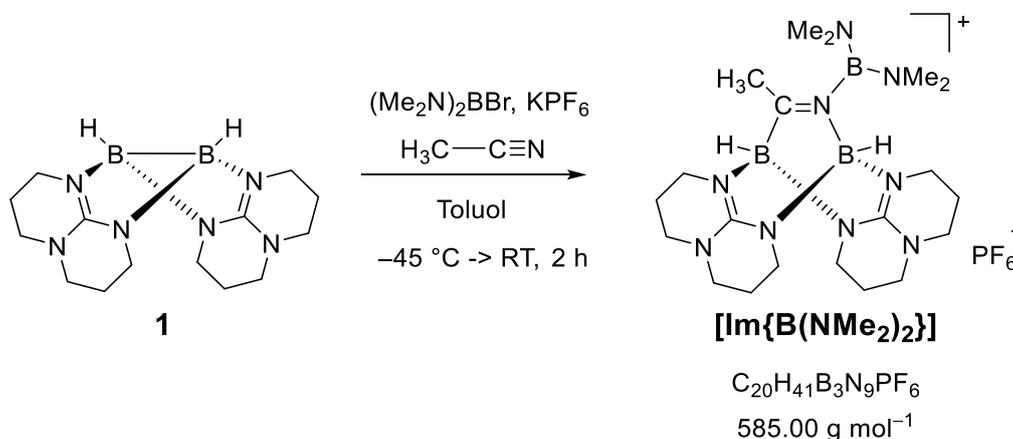
$m/z = 477.24$ ($[\text{M}]^+$, 100%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{B}_3\text{F}_6\text{N}_6\text{PS}_2$, MW = 622.05 g mol⁻¹):

ber.: C: 42.48% H: 5.19% N: 13.51 %

exp.: C: 43.47% H: 5.52% N: 13.41 %.

4.4.5 Diborierungssynthesen

4.4.5.1. Synthese von $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCMe}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}^+\text{PF}_6^-$ 

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 100 mg (0.33 mmol) des Diborans $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und 61.3 mg (0.33 mmol) von KPF_6 vorgelegt, in 2 ml Acetonitril und 2 ml Toluol gelöst und die Lösung auf $-45\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt. Zu dieser Suspension wurden 0.333 ml (0.33 mmol) einer 1 M Lösung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ in Toluol langsam hinzugegeben. Das Gemisch wurde langsam in einem Zeitraum von 2 h bis $-10\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Beim Erwärmen färbte sich die Lösung gelb und ein farbloser Feststoff wurde gebildet. Anschließend wurde die gelbe Lösung filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand mit Benzol (3 x 5 ml) und *n*-Pentan (3 x 5 ml) gewaschen. Das gelbe Produkt ergab eine Ausbeute von 65 % (165 mg, 0.215 mmol). Kristalle wurden aus einer Fluorbenzol-*n*-Hexan-Mischung (1:2) bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

 ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN):

$\delta = +3.16$ (m, 16H, NCH_2), $+2.65$ (s, 1H, B_N H), $+2.58$ (s, 12H, $+2.44$ (s, 1H, B_C H), CH_3), $+2.15$ (s, 3H, CH_3CN), $+1.81$ - 1.87 (m, 8H, CH_2) ppm.

 ^{11}B NMR (128 MHz, CD_3CN):

$\delta = +26.67$ (br, 1B, B_{NMe_2}) -0.80 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 110\text{ Hz}$, 1B_N), -3.10 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 106\text{ Hz}$, 1B_C) ppm.

Experimenteller Teil

^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN):

$\delta = +213.84$ ($\text{C}_q, \text{N}=\text{C}_{\text{Me}}$), $+156.55$ (C_q, NCN), $+49.15$ (NCH_2), $+49.00$ (NCH_2), $+48.73$ (NCH_2), $+48.58$ (NCH_2), $+39.40$ (NCH_3), $+29.90$ (br, CH_3), $+23.91$ (CH_2), $+23.86$ (CH_2) ppm.

^{19}F NMR (376 MHz, CD_3CN):

$\delta = -72.94$ (d, $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 706$ Hz, PF_6) ppm.

^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN):

$\delta = -144.63$ (sept, $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 706$ Hz, PF_6) ppm.

Massenspektrum: (ESI⁺):

$m/z = 440.37559$ ($[\text{M}]^+$, 100%), 342.27414 ($[\text{M}-(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]^+$, 19%).

IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu} = 2963$ (w) ($\text{C}_{\text{hpp}}-\text{H}$), 2871 (w) ($\text{C}_{\text{hpp}}-\text{H}$), 2412 (m) ($\text{B}-\text{H}$), 1625 (s) ($\text{C}-\text{N}_{\text{Me}}$ val.), 1558 (s) ($\text{C}-\text{N}_{\text{hpp}}$), 1454 (w), 1403 (m), 1372 (w), 1371 (w), 1320 (m), 1270 (w), 1226 (m), 1183 (m), 1146 (w), 1120 (w), 1050 (w), 945 (m), 841 (s) ($\text{P}-\text{F}$ val.), 558 (s, ($\text{P}-\text{F}$ def.)) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ($\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{B}_3\text{N}_9\text{PF}_6$; MW = 585.00 g mol^{-1})

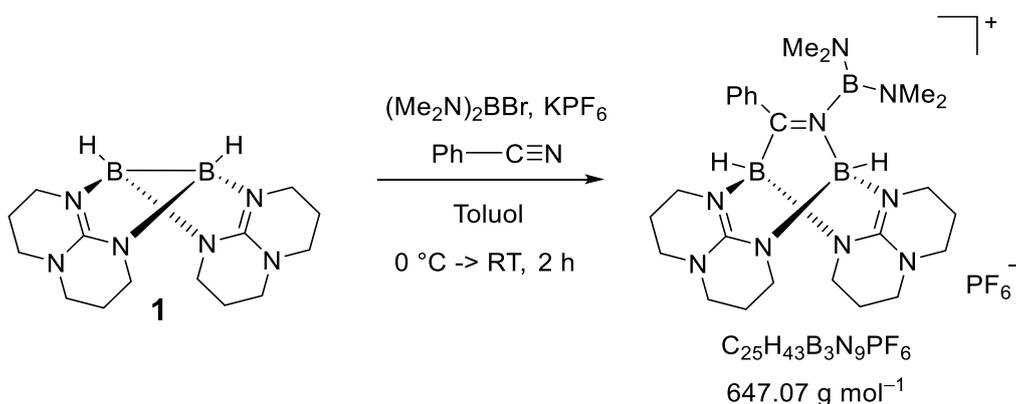
ber.: C 41.06, H 7.06 N 21.55 %

exp.: C 41.27 H 7.31 N 20.52 %.

* ^{13}C -NMR bei 273.15 K und Bestimmung des borgebundenen Kohlenstoffatoms ($\delta = +213.84$ ppm) durch $^{13}\text{C}^1\text{H}$ -HSQC- und $^{13}\text{C}^1\text{H}$ -HMQC NMR

4.4 Synthesevorschriften

4.4.5.2 Synthese von $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCPH}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$.



In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 57.7 mg (0.192 mmol) des Diborans $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und 35.4 mg (0.192 mmol) von KPF_6 vorgelegt, in 0.4 ml Benzonitril (PhCN) und 2 ml Toluol gelöst und die Lösung auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt. Zu dieser Suspension wurden 0.192 ml (0.192 mmol) einer 1 M Lösung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ in Toluol langsam hinzugegeben. Das Gemisch wurde langsam in einem Zeitraum von 2 h bis Raumtemperatur erwärmt. Beim Erwärmen färbte sich die Lösung gelb und ein farbloser Feststoff wurde gebildet. Anschließend wurde die gelbe Lösung filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand mit Benzol (2 x 2 ml) und *n*-Pentan (3 x 5 ml) gewaschen. Das gewünschte Produkt konnte nicht in reiner Form isoliert werden.

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = +7.61\text{--}7.68$ (m, 2H, $\text{CH}_{\text{ortho-phenyl}}$), $+7.35\text{--}7.51$ (m, 3H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), $+3.14\text{--}3.34$ (m, 16H, NCH_2), $+2.82$ (s, 1H, BH), $+2.52$ (s, 1H, BH), $+2.49$ (s, 12H, CH_3), $+1.87\text{--}2.03$ (m, 8H, CH_2) ppm.

^{11}B NMR (128 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = +27.24$ (br, 1B, B_{NMe_2}), -0.19 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 115\text{ Hz}$, 1B_N), -2.48 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 109\text{ Hz}$, 1B_C) ppm.

^{11}B NMR (128 MHz, CD_3CN):

$\delta = +27.39$ (br, 1B, B_{NMe_2}), -0.23 (d, 1B_N), -2.51 (d, 1B_C) ppm.

^{19}F NMR (376 MHz, CD_3CN):

$\delta = -72.94$ (d, $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 706\text{ Hz}$, PF_6) ppm.

Experimenteller Teil

^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN):

$\delta = -144.63$ (sept, $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 706$ Hz, PF_6) ppm.

Massenspektrum: (ESI⁺):

m/z (%) = 502.3905 ($[\text{M}]^+$, 77%), 404.2894 ($[\text{M}-(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{H}^+$, 100%).

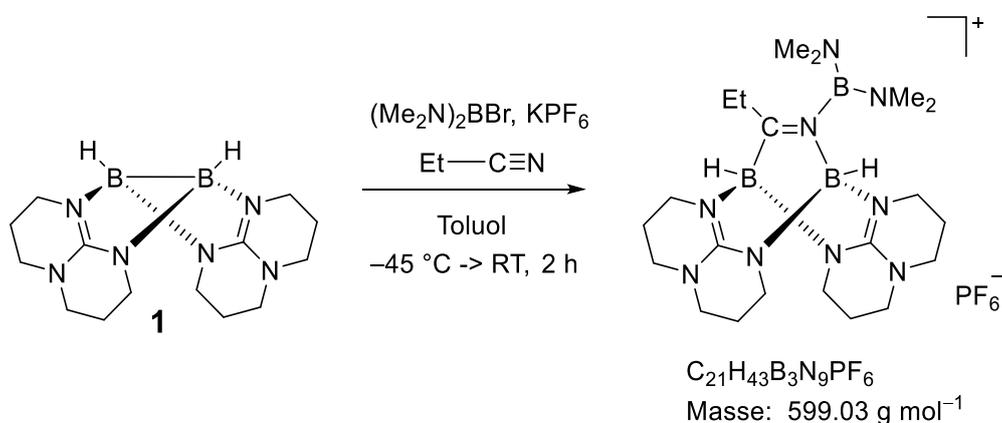
Elementaranalyse: ($\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{B}_3\text{N}_9\text{PF}_6$; MW = 647.07 g mol⁻¹)

ber: C 46.40 H 6.70 N 19.48 %

exp: C 47.24 H 7.37 N 17.35 %.

4.4 Synthesevorschriften

4.4.5.3 Synthese von $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCEt}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$.



In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 120 mg (0.399 mmol) des Diborans $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und 73.4 mg (0.399 mmol) von KPF_6 vorgelegt, in 2 ml Propionitril (EtCN) und 2 ml Toluol gelöst und die Lösung auf $-45\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt. Zu dieser Suspension wurden 0.399 ml (0.399 mmol) einer 1 M Lösung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ in Toluol langsam hinzugegeben. Das Gemisch wurde langsam in einem Zeitraum von zwei Stunden bis Raumtemperatur erwärmt. Beim Erwärmen färbte sich die Lösung gelb und ein farbloser Feststoff wurde gebildet. Anschließend wurde die gelbe Lösung filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand mit Benzol (2 x 2 ml) und *n*-Pentan (3 x 5 ml) gewaschen. Das gewünschte Produkt konnte nicht in reiner Form isoliert werden.

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = +3.14\text{--}3.21$ (m, 16H, NCH_2), $+2.62$ (s, 1H, BH), $+2.55$ (s, 12H, CH_3), $+2.51$ (s, 1H, BH), $+2.26$ (q, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.5\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-Et}$), $+1.81\text{--}1.87$ (m, 8H, CH_2), $+1.11$ (t, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.5\text{ Hz}$, 3H, CH_3) ppm.

^{11}B NMR (128 MHz, CD_3CN):

$\delta = +26.44$ (br, 1B, B_{NMe_2}), -0.73 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 110\text{ Hz}$, 1 B_{N}), -3.82 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 106\text{ Hz}$, 1 B_{C}) ppm.

Experimenteller Teil

^{13}C NMR* (100 MHz, CD_3CN):

$\delta = +47.88$ (s, NCH_2), $+38.40$ (s, NCH_2), $+35.54$ (s, CH_2_{Et}), $+22.67$ (s, CH_2), $+8.23$ (s, CH_3) ppm

^{19}F NMR (376 MHz, CD_3CN):

$\delta = -72.94$ (d, $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 706$ Hz, PF_6) ppm.

^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN):

$\delta = -144.63$ (sept, $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 706$ Hz, PF_6) ppm.

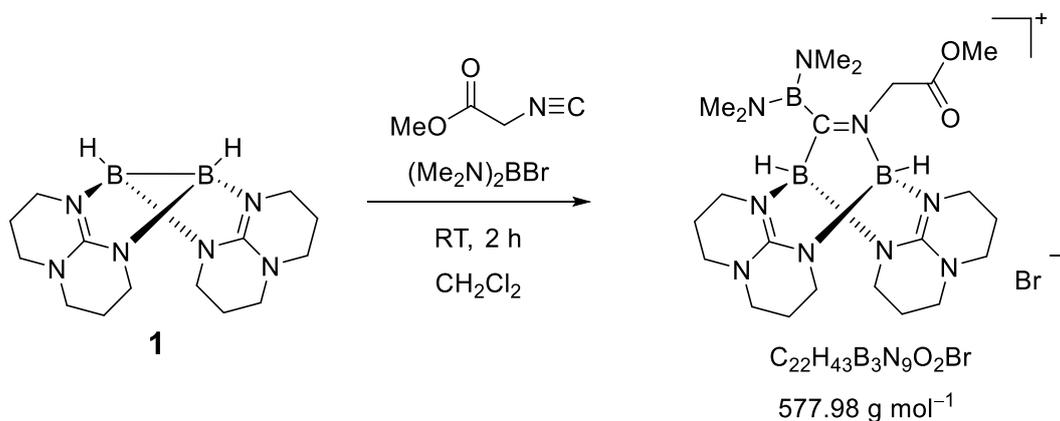
Massenspektrum: (ESI⁺):

m/z (%) = 454.3912 ($[\text{M}]^+$, 100%), 356.2899 ($[\text{M}-(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{H}^+$, 2%)

* ^{13}C -NMR Daten wurden aus $^{13}\text{C}^1\text{H}$ -HSQC-NMR entnommen.

4.4 Synthesevorschriften

4.4.5.4 Diborierungsversuch am Isonitril [(MeO₂CH₂)CN]



In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 50 mg (0.167 mmol) Diboran **1** zusammen mit 15.2 μl (16.5 mg, 0.17 mmol) [(MeO₂CH₂)CN] vorgelegt, in 2 ml Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur langsam 0.170 ml (0.17 mmol) einer 1 M (Me₂N)₂BBr-Lösung in Toluol langsam hinzugegeben. Nach 3 h Rühren wurde die Lösung filtriert, das Lösungsmittel eingeeengt und der Rückstand mit (3 x 2 ml) Toluol und (3 x 4 ml) *n*-Pentan gewaschen. Es wurde ein schwarzes Pulver erhalten. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Produktes konnte das gewünschte Produkt nicht in reiner Form isoliert und charakterisiert werden.

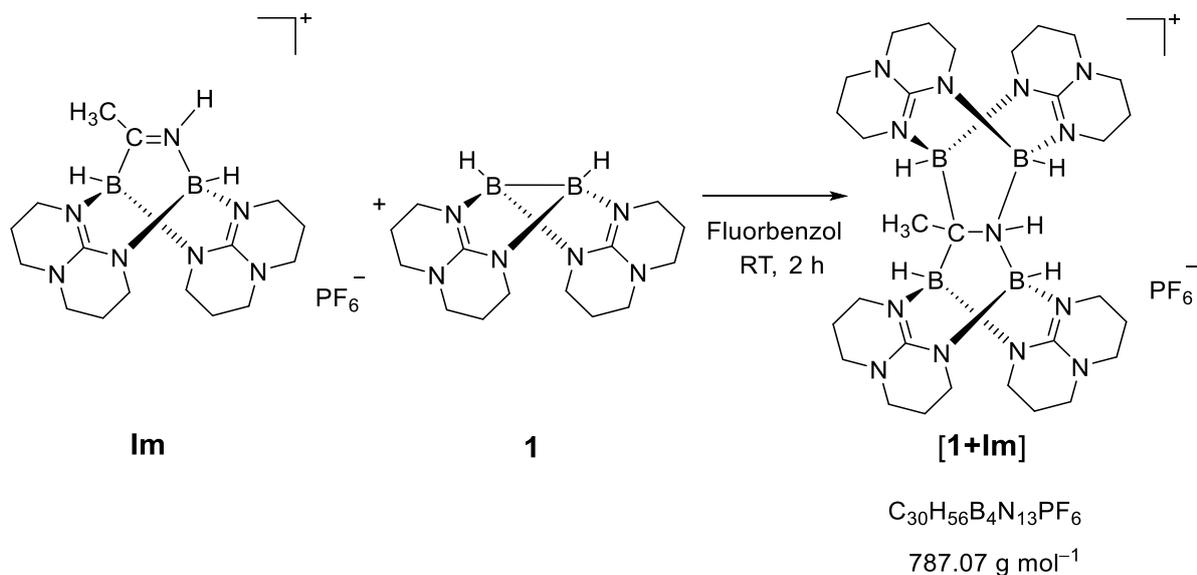
IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu} = 2956$ (m) (C_{hpp}-H), 2857 (m) (C_{hpp}-H), 2418 (w) (B-H), 2361 (w) (B-H), 1752 (m) (C=O), 1627 (s) (C-N_{Me} val.), 1570 (s) (C-N_{hpp}), 1457 (m), 1405 (w), 1374 (m), 1322 (s), 1231 (w), 1182 (w), 1182 (w), 1047 (w), 932 (w), 734 (w) cm^{-1} .

Massenspektrum: (ESI⁺):

m/z (%) = 516.3946 ([M+H₂O]⁺ 100%), 489.3829 ([M]⁺ 15%)

4.4.5.5 Diborierungsversuch am Imin [Im]PF₆



In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 100 mg (0.205 mmol) **[Im]**PF₆ und 61.6 mg (0.205 mmol) **1** vorgelegt und in 2 ml Fluorbenzol (oder THF) gelöst. Nach 2 h rühren bei Raumtemperatur wurde die gelbliche Lösung filtriert, unter verminderten Druck das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff mit (3 x 2 ml) Benzol und (3 x 5 ml) *n*-Pentan gewaschen. Das gewünschte Produkt ist nicht in Lösung stabil und konnte nicht in reiner Form isoliert werden.

Massenspektrometrie (ESI⁺): (MF.416.07)

m/z (%) = 642.5152 ([M]⁺, 100%), 344.2901 ([M+H₂-[HB(hpp)₂]]⁺, 4%).

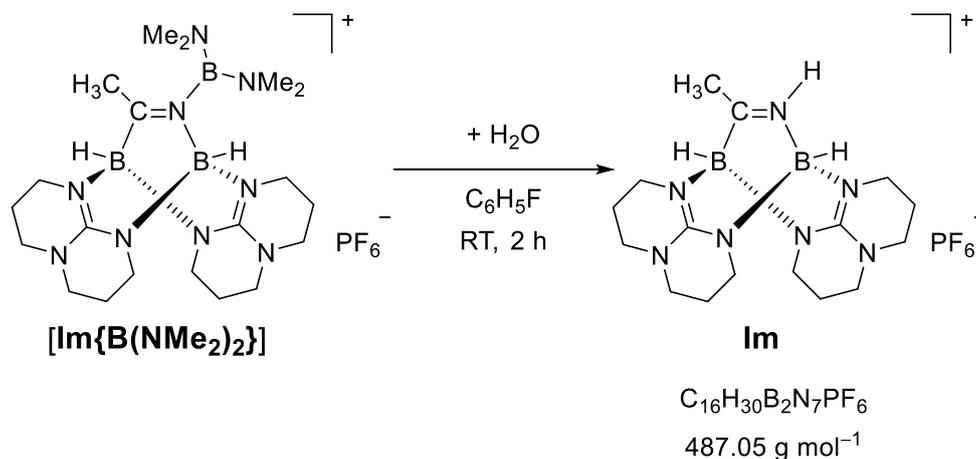
Elementaranalyse (C₃₀H₅₆B₄N₁₃PF₆, MW = 787.06 g mol⁻¹)

ber.:	C 45.78	H 7.17	N 23.14 %
exp.:	C 45.83	H 7.55	N 21.31 %.

4.4 Synthesevorschriften

4.4.6 Hydrolysereaktionen an $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCR}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$

4.4.6.1 Synthese von $\{\text{HNCMe}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$



In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 220 mg (0.376 mmol) von $[\text{Im}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{PF}_6$ in 3 ml Fluorbenzol gelöst und langsam bei Raumtemperatur 8 μl (0.451 mmol) H_2O hinzugegeben. Nach 6 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert, das Lösungsmittel auf 0.3 ml eingedunstet, dazu die Lösung mit 1 ml *n*-hexane überschichtet und zum Kristallisieren für 1 d bei -20°C gelagert. Farblose Kristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignete sind, wurden erhalten. Die Kristalle wurden mit Tetrahydrofuran (3 x 3 ml) extrahiert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und mit Benzol (3 x 1 ml) und *n*-Pentan (3 x 5 ml) gewaschen. Das farblose Produkt ergab eine Ausbeute von 41 % (75.1 mg, 0.215 mmol).

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN):

$\delta = +9.66$ (br, 1H, NH), $+3.16$ (m, 16H, NCH_2), $+2.62$ (d, $^3J(^1\text{H}_{\text{BN}}^1\text{H}_{\text{N}}) = 4.02$ Hz, 1H, $\text{B}_\text{N}\text{H}$), $+2.40$ (m, 1H, $\text{B}_\text{C}\text{H}$), $+2.22$ (d, $^4J(^1\text{H}_{\text{CH}_3}^1\text{H}_{\text{BC}}) = 2.05$ Hz, 3H, CH_3CN), $+1.81$ - 1.87 (m, 8H, CH_2) ppm.

^{11}B NMR (128 MHz, CD_3CN):

$\delta = -2.51$ (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 121$ Hz, 1B_N), -3.64 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 109$ Hz, 1B_C) ppm.

Experimenteller Teil

^{13}C NMR* (100 MHz, CD_3CN):

$\delta = +214.78$ (C_q , $\text{N}=\text{C}_{\text{Me}}$), $+156.72$ (C_q , NCN), $+49.00$ (NCH_2), $+48.82$ (NCH_2), $+47.95$ (NCH_2), $+28.78$ (br, CH_3), $+24.06$ (CH_2), $+23.89$ (CH_2) ppm.

^{19}F NMR (376 MHz, CD_3CN):

$\delta = -72.95$ (d, $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 706$ Hz, PF_6) ppm.

^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN):

$\delta = -144.63$ (sept, $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 706$ Hz, PF_6) ppm.

Massenspektrometrie (ESI⁺):

$m/z = 342.27414$ ($[\text{M}]^+$, 100%).

IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu} = 3322$ (w) ($\text{N}-\text{H}$ val.), 2963 (w) ($\text{C}_{\text{hpp}}-\text{H}$), 2870 (w) ($\text{C}_{\text{hpp}}-\text{H}$), 2423 (m) ($\text{B}-\text{H}_{\text{NB}}$ val.), 2393 (m) ($\text{B}-\text{H}_{\text{CB}}$ val.), 1647 (s) ($\text{C}-\text{N}_{\text{MeCN}}$ val.), 1558 (s) ($\text{C}-\text{N}_{\text{hpp}}$), 1473 (w), 1455 (m), 1401 (w), 1372 (w), 1372 (w), 1318 (m), 1262 (w), 1228 (m), 1180 (m), 1123 (w), 1101 (m), 1045 (m), 945 (m), 837 (s) ($\text{P}-\text{F}$ val.), 558 (s, ($\text{P}-\text{F}$ def.) cm^{-1}).

Elementaranalyse ($\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_7\text{PF}_6$ MW = 487.05 g mol^{-1})

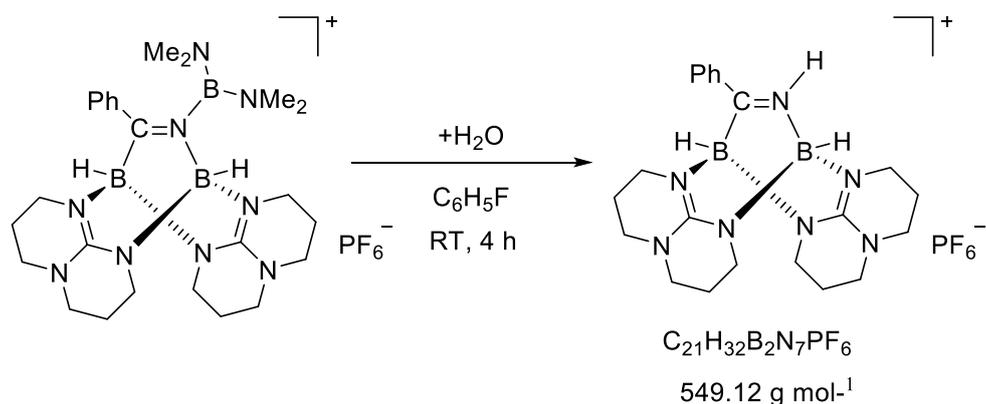
ber.: C 39.46 H 6.21 N 20.13 %

exp.: C 39.60 H 6.46 N 19.67 %.

* ^{13}C -NMR bei 273.15 K und Bestimmung des borgebundenen Kohlenstoffatoms ($\delta = +214.78$ ppm) durch $^{13}\text{C}^1\text{H}$ -HSQC- und $^{13}\text{C}^1\text{H}$ -HMQC NMR

4.4 Synthesevorschriften

4.4.6.2 Hydrolyseversuch von $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCPH}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$.



In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 50 mg (0.077 mmol) von $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCPH}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$ in 5 ml Fluorbenzol gelöst und bei Raumtemperatur 2 μl (0.115 mmol) H_2O hinzugegeben. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Benzol (3 x 1 ml) und *n*-Pentan (3 x 5 ml) gewaschen. Das gewünschte Produkt konnte nicht in reiner Form isoliert werden.

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN)

$\delta = +1.81\text{-}1.87$ (m, 8H, CH_2), $+3.11\text{-}3.27$ (m, 16H, NCH_2), $+7.53\text{-}7.86$ (m, 5H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), $+9.96$ (br, 1H, NH) ppm.

^{11}B NMR (128 MHz, CD_3CN):

$\delta = -3.87$ (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 103$ Hz, 1 B_C), -2.40 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 115$ Hz, 1 B_N) ppm.

^{19}F NMR (376 MHz, CD_3CN):

$\delta = -72.95$ (d, $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 706$ Hz, PF_6) ppm.

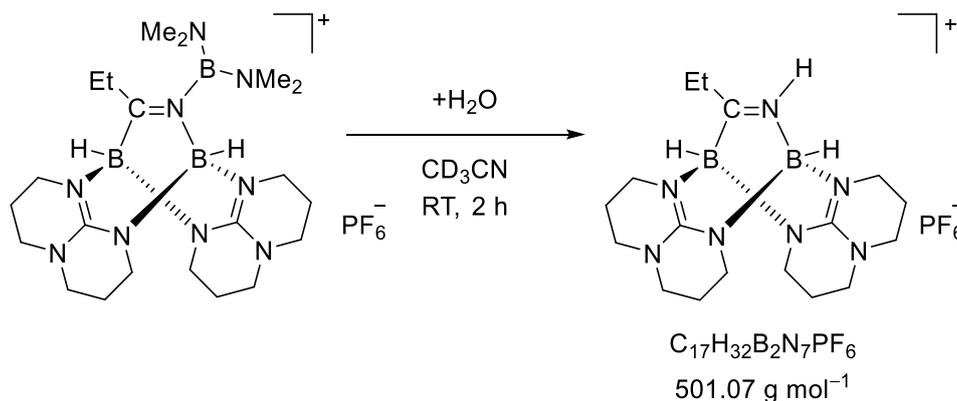
^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN):

$\delta = -144.63$ (sept, $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 706$ Hz, PF_6) ppm.

Massenspektrometrie (ESI⁺)

m/z (%) = 404.2894 ($[\text{M}]^+$, 100%).

4.4.6.3 Hydrolyseversuch von $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCEt}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$ (NMR-Versuch)



Zu einer NMR-Rohr wurden 10 mg (0.016 mmol) $\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCEt}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$ in d_3 -Acetonitril gelöst, dazu 0.3 μl (0.016 mmol) H_2O hinzugegeben und nach 2 h Reaktionsverlauf die Lösung analysiert.

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN)

$\delta = +9.65$ (br, 1H, NH), $+3.13$ - 3.19 (m, 16H, NCH_2), $+2.67$ (d, $^3J(^1\text{H}_{\text{BN}}^1\text{H}_{\text{N}}) = 3.80$ Hz, 1H, BNH), $+2.51$ (1H, BcH), $+2.33$ (m, 2H, CH_2_{Et}), $+1.80$ - 1.87 (m, 8H, CH_2), $+1.05$ (t, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.4$ Hz, 3H, CH_3) ppm.

^{11}B NMR (128 MHz, CD_3CN):

$\delta = -2.43$ (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 114$ Hz, 1B_N), -3.76 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 108$ Hz, 1B_C) ppm.

^{19}F NMR (376 MHz, CD_3CN):

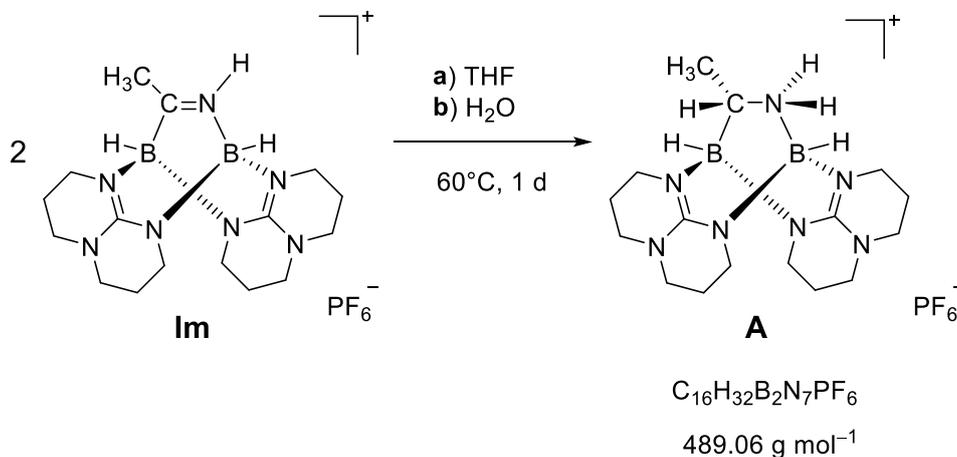
$\delta = -72.95$ (d, $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 706$ Hz, PF_6) ppm.

^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN):

$\delta = -144.63$ (sept, $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 706$ Hz, PF_6) ppm.

Massenspektrometrie (HR-ESI⁺)

m/z (%) = 356.2898 ($[\text{M}]^+$, 100%).

4.4.7 Hydrierungen mit [Im]PF₆4.4.7.1 Synthese von {H₂NCHMe[HB(hpp)]₂}PF₆

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 100 mg (0.205 mmol) von [Im]PF₆ vorgelegt, in 5 ml a) THF b) H₂O gelöst und auf +60 °C für 1 d gerührt. Anschließend wurde das Gemisch filtriert, mit Benzol (2 x 2 ml), *n*-Pentan (3 x 2ml), heißem H₂O (+60 °C, 4 x 3 ml) gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Der Rückstand wurde wieder Benzol (2 x 2 ml) und *n*-Pentan (3 x 2ml) gewaschen und für 7 d bei a) +80°C b) +60 °C im Feinvakuum (10⁻² mbar) getrocknet, um Lösungsmittelrückstände zu entfernen. Das farblose Produkt ergab eine Ausbeute von 62 % (62.1 mg, 0.127 mmol).

Im NMR unterscheiden sich die Moleküle der Reaktion a) ohne und b) mit H₂O lediglich im ¹H-NMR

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN):

a) Reaktion in THF:

$\delta = +2.85\text{-}3.31$ (m, 16H, NCH₂), +2.41 (s, 1H, B_NH), +2.31 (q, ³J(¹H¹H) = 7.3 Hz, 1H, CH), 2.12 (s, 1H, B_CH), +1.74-1.92 (m, 8H, CH₂), +1.03 (d, ³J(¹H¹H) = 7.3 Hz, 3H, CH₃) ppm.

b) Reaktion in H₂O:

$\delta = +4.81$ (br, 1H, NH), +3.96 (br, 1H, NH), +2.85-3.31 (m, 16H, NCH₂), +2.41 (d, ³J(¹H_BN¹H_N) = 2.6 Hz, 1H, B_NH), +2.31 (m, 1H, CH), 2.11 (s, 1H, B_CH), +1.74-1.92 (m, 8H, CH₂), +1.03 (d, ³J(¹H¹H) = 7.3 Hz, 3H, CH₃) ppm.

Experimenteller Teil

^{11}B NMR (128 MHz, CD_3CN):

$\delta = +0.64$ (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 106$ Hz, 1B_C), -1.58 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 115$ Hz, 1B_N) ppm.

^{13}C NMR* (100 MHz, CD_3CN):

$\delta = +157.16$ (C_q , NCN), $+156.43$ (C_q , NCN), $+49.02$ (NCH_2), $+48.93$ (NCH_2), $+48.78$ (NCH_2), $+48.57$ (NCH_2), $+48.51$ (NCH_2), $+47.76$ (NCH_2), $+46.65$ (NCH_2), $+46.35$ (NCH_2), $+44.05$ (CH), $+24.08$ (CH_2), $+23.91$ (CH_2), $+23.89$ (CH_2), $+23.59$ (CH_2), $+20.16$ (CH_3) ppm.

^{19}F NMR (376 MHz, CD_3CN):

$\delta = -72.93$ (d, $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 706$ Hz, PF_6) ppm.

^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN):

$\delta = -144.63$ (sept, $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 706$ Hz, PF_6) ppm.

Massenspektrometrie (ESI⁺):

$m/z = 344.2903$ ($[\text{M}]^+$, 100%).

IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu} = 3303$ (w) (N-H val.), 3264 (w) (N-H val.), 2964 (m) ($\text{C}_{\text{hpp}}\text{-H}$), 2869 (m) ($\text{C}_{\text{hpp}}\text{-H}$), 2399 (m) (B-H_{CB} val.), 1560 (s) (CN_{hpp}), 1476 (w), 1452 (m), 1400 (w), 1371 (w), 1318 (m), 1268 (w), 1229 (m), 1177 (m), 1131 (w), 1097 (m), 1046 (m), 944 (m), 840 (s) (P-F val.), 558 (s, (P-F def.) cm^{-1}).

Elementaranalyse ($\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_7\text{PF}_6$, $\text{MW} = 489.06$ g mol⁻¹)

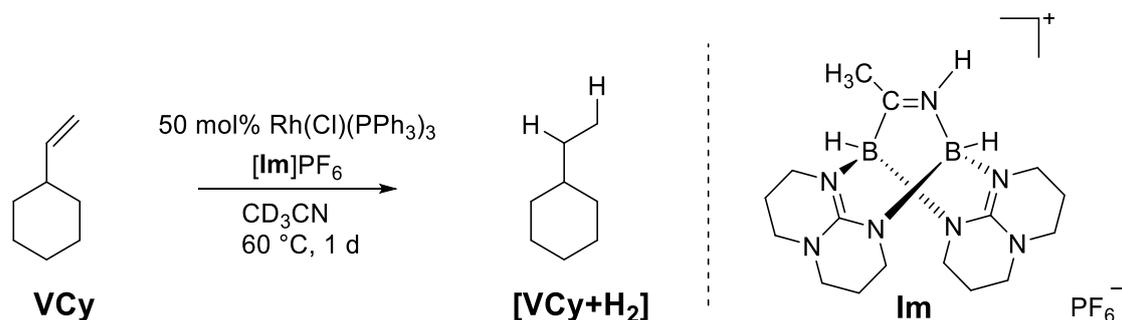
ber.: C 39.29 H 6.60 N 20.05 %

exp.: C 40.41 H 6.50 N 20.47 %.

* ^{13}C -NMR bei 273.15 K und Bestimmung des borgebundenen Kohlenstoffatoms ($\delta = +44.04$ ppm) durch $^{13}\text{C}^1\text{H}$ -HSQC-NMR

4.4 Synthesevorschriften

4.4.7.2 Hydrierung von Vinylcyclohexan mit [Im]PF₆ (NMR-Versuch)



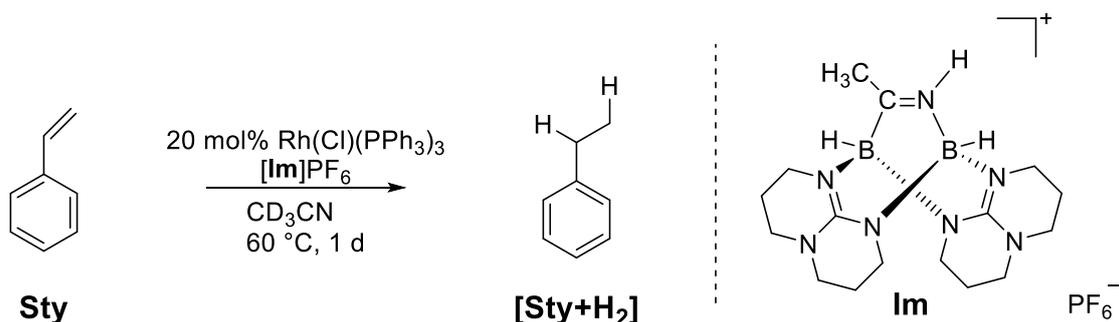
In einem ausgeheizten NMR-Rohr mit Schlenkaufsatz wurden 20.9 mg (0.043 mmol) vom Hydrierungsreagenz [Im]PF₆ und 7.9 mg (0.008 mmol, 20 mol %) [RhCl(PPh₃)₃] vorgelegt, in 0.5 ml CD₃CN gelöst und dazu 6.0 µl (4.7 mg, 0.043 mmol) Vinylcyclohexan hinzugegeben, die Lösung eingefroren und unter vermindertem Druck bei -196 °C das NMR-Rohr abgeschmolzen. Das abgeschmolzene NMR Rohr wurde anschließend für 1 d bei +60 °C erhitzt und analysiert.

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN):

$\delta = +1.71$ (m, 6H, CH₂-äquatorial, CH-äquatorial), $+0.86$ (t, $^3J(^1H^1H) = 7.5$ Hz, 3H, CH₃), $+1.20$ (m, 7H, CH₂-Methyl, CH₂-axial_alle) ppm.

Die erhaltenen Analytischen Daten für das erhaltene Produkt (Ethylcyclohexan) stimmen mit der Literatur ^[179] überein, somit wurde auf weitere Analytik verzichtet.

4.4.7.3 Hydrierung von Styrol mit [Im]PF₆ (NMR-Versuch)



In einem ausgeheizten NMR-Rohr mit Schlenkaufsatz wurden 19.5 mg (0.040 mmol) vom Hydrierungsreagenz [Im]PF₆ und 7.4mg (0.008 mmol, 20 mol%) [RhCl(PPh₃)₃] vorgelegt, in 0.5 ml CD₃CN gelöst und dazu 22.8 µl (20.8 mg, 0.2 mmol) Styrol hinzugegeben, die Lösung eingefroren und unter vermindertem Druck bei -196 °C das NMR-Rohr abgeschmolzen. Das abgeschmolzene NMR Rohr wurde anschließend für 1d bei +60 °C erhitzt.

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN):

$\delta = +7.20 -7.55$ (m, 5H, CH_{phenyl}), $+2.67$ (q, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.53$ Hz, 2H, CH₂), $+1.24$ (t, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.65$ Hz, 3H, CH₃) ppm.

Die erhaltenen Analytischen Daten für das erhaltene Produkt (Ethylbenzol) stimmen mit der Literatur ^[235] überein, somit wurde auf weitere Analytik verzichtet.

5. Literaturverzeichnis

- [1] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chemical Reviews*, **1995**, *95*, 2457-2483. doi: 10.1021/cr00039a007
- [2] D. Männig, H. Nöth, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1985**, *24*, 878-879. doi: 10.1002/anie.198508781
- [3] C. C. Chong, R. Kinjo, *ACS Catalysis*, **2015**, *5*, 3238-3259. doi: 10.1021/acscatal.5b00428
- [4] Zerong Wang, in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, John Wiley & Sons, Inc., **2010**, pp. 536-543. doi: 10.1002/9780470638859.conrr118
- [5] D. A. Evans, G. C. Fu, A. H. Hoveyda, *Journal of the American Chemical Society*, **1992**, *114*, 6671-6679. doi: 10.1021/ja00043a009
- [6] A.-M. Carroll, T. P. O'Sullivan, P. J. Guiry, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2005**, *347*, 609-631. doi: 10.1002/adsc.200404232
- [7] Y. Wu, C. Shan, J. Ying, J. Su, J. Zhu, L. L. Liu, Y. Zhao, *Green Chemistry*, **2017**, *19*, 4169-4175. doi: 10.1039/C7GC01632H
- [8] M. B. Ansell, O. Navarro, J. Spencer, *Coordination Chemistry Reviews*, **2017**, *336*, 54-77. doi: 10.1016/j.ccr.2017.01.003
- [9] H. E. Burks, J. P. Morken, *Chemical Communications*, **2007**, 4717-4725. doi: 10.1039/B707779C
- [10] K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, *625*, 47-53. doi: 10.1016/S0022-328X(00)00826-3
- [11] M. L. McIntosh, C. M. Moore, T. B. Clark, *Organic Letters*, **2010**, *12*, 1996-1999. doi: 10.1021/ol100468f
- [12] T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, *Tetrahedron Letters*, **1998**, *39*, 155-158. doi: 10.1016/S0040-4039(97)10474-9
- [13] C. Pubill-Ulldemolins, E. Fernández, C. Bo, J. M. Brown, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2015**, *13*, 9619-9628. doi: 10.1039/C5OB01280E
- [14] C. Sandford, V. K. Aggarwal, *Chemical Communications*, **2017**, *53*, 5481-5494. doi: 10.1039/C7CC01254C
- [15] J. W. B. Fyfe, A. J. B. Watson, *Chem*, **2017**, *3*, 31-55. doi: 10.1016/j.chempr.2017.05.008
- [16] S. E. Hooshmand, B. Heidari, R. Sedghi, R. S. Varma, *Green Chemistry*, **2019**, *21*, 381-405. doi: 10.1039/C8GC02860E
- [17] E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. I. Mkhaliid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chemical Reviews*, **2016**, *116*, 9091-9161. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00193
- [18] A. Stock, K. Friederici, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1913**, *46*, 1959-1971. doi: 10.1002/cber.191304602110
- [19] R. S. Mulliken, *Chemical Reviews*, **1947**, *41*, 207-217. doi: 10.1021/cr60129a002
- [20] S. H. Bauer, *Journal of the American Chemical Society*, **1937**, *59*, 1096-1103. doi: 10.1021/ja01285a041

Literaturverzeichnis

- [21] D. S. Jones, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallographica Section A*, **1970**, *26*, 196-207. doi: 10.1107/S0567739470000554
- [22] K. Hedberg, V. Schomaker, *Journal of the American Chemical Society*, **1951**, *73*, 1482-1487. doi: 10.1021/ja01148a022
- [23] B. M. Gimarc, *Journal of the American Chemical Society*, **1973**, *95*, 1417-1421. doi: 10.1021/ja00786a010
- [24] A. B. B. H. I. Schlesinger, *Journal of the American Chemical Society* **1937**, *59*, 780-787
- [25] R. E. Williams, *Inorganic Chemistry*, **1971**, *10*, 210-214. doi: 10.1021/ic50095a046
- [26] T. E. Berry, F. N. Tebbe, M. F. Hawthorne, *Tetrahedron Letters*, **1965**, *6*, 715-720. doi: 10.1016/S0040-4039(01)83970-8
- [27] F. Klanberg, E. L. Muetterties, *Inorganic Chemistry*, **1966**, *5*, 1955-1960. doi: 10.1021/ic50045a027
- [28] K. Wade, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, **1971**, 792-793. doi: 10.1039/C29710000792
- [29] R. W. Rudolph, *Accounts of Chemical Research*, **1976**, *9*, 446-452. doi: 10.1021/ar50108a004
- [30] D. M. P. Mingos, *Accounts of Chemical Research*, **1984**, *17*, 311-319. doi: 10.1021/ar00105a003
- [31] S. G. Shore, R. W. Parry, *Journal of the American Chemical Society*, **1955**, *77*, 6084-6085. doi: 10.1021/ja01627a103
- [32] S. H. Bauer, *Journal of the American Chemical Society*, **1937**, *59*, 1804-1812. doi: 10.1021/ja01289a006
- [33] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chemical Reviews*, **2010**, *110*, 4079-4124. doi: 10.1021/cr100088b
- [34] N. E. Stubbs, A. P. M. Robertson, E. M. Leitao, I. Manners, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2013**, *730*, 84-89. doi: 10.1016/j.jorganchem.2012.10.010
- [35] W. J. Shaw, J. C. Linehan, N. K. Szymczak, D. J. Heldebrant, C. Yonker, D. M. Camaioni, R. T. Baker, T. Autrey, *Angewandte Chemie*, **2008**, *120*, 7603-7606. doi: 10.1002/ange.200802100
- [36] L. H. Rude, T. K. Nielsen, D. B. Ravnsbæk, U. Bösenberg, M. B. Ley, B. Richter, L. M. Arnbjerg, M. Dornheim, Y. Filinchuk, F. Besenbacher, T. R. Jensen, *physica status solidi (a)*, **2011**, *208*, 1754-1773. doi: 10.1002/pssa.201001214
- [37] R. O. Hutchins, K. Learn, B. Nazer, D. Pytlewski, A. Pelter, *Organic Preparations and Procedures International*, **1984**, *16*, 335-372. doi: 10.1080/00304948409457891
- [38] A. D. Sutton, A. K. Burrell, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, T. Nakagawa, K. C. Ott, J. P. Robinson, M. Vasiliu, *Science*, **2011**, *331*, 1426-1429. doi: 10.1126/science.1199003
- [39] K. Wang, Z. Pan, X. Yu, *Journal of Alloys and Compounds*, **2019**, *794*, 303-324. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.04.240
- [40] C. J. Wallis, H. Dyer, L. Vendier, G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Angewandte Chemie*, **2012**, *124*, 3706-3708. doi: 10.1002/ange.201108874
- [41] H. Helten, A. P. M. Robertson, A. Staubitz, J. R. Vance, M. F. Haddow, I. Manners, *Chemistry – A European Journal*, **2012**, *18*, 4665-4680. doi: 10.1002/chem.201103241
- [42] H. Helten, B. Dutta, J. R. Vance, M. E. Sloan, M. F. Haddow, S. Sproules, D. Collison, G. R. Whittell, G. C. Lloyd-Jones, I. Manners, *Angewandte Chemie*, **2013**, *125*, 455-458. doi: 10.1002/ange.201207903

Literaturverzeichnis

- [43] W. Luo, P. G. Campbell, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *Journal of the American Chemical Society*, **2011**, *133*, 19326-19329. doi: 10.1021/ja208834v
- [44] A. Prokofjevs, A. Boussonnière, L. Li, H. Bonin, E. Lacôte, D. P. Curran, E. Vedejs, *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, *134*, 12281-12288. doi: 10.1021/ja305061c
- [45] P. Eisenberger, B. P. Bestvater, E. C. Keske, C. M. Crudden, *Angewandte Chemie International Edition*, **2015**, *54*, 2467-2471. doi: 10.1002/anie.201409250
- [46] J. M. Farrell, J. A. Hatnean, D. W. Stephan, *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, *134*, 15728-15731. doi: 10.1021/ja307995f
- [47] E. Fernández, A. Whiting, *Synthesis and Application of Organoboron Compounds*, Springer, Cham, **2015**. doi: 10.1007/978-3-319-13054-5
- [48] P. Eisenberger, C. M. Crudden, *Dalton Transactions*, **2017**, *46*, 4874-4887. doi: 10.1039/C6DT04232E
- [49] P. Koelle, H. Noeth, *Chemical Reviews*, **1985**, *85*, 399-418. doi: 10.1021/cr00069a004
- [50] H. Noeth, R. Staudigl, H. U. Wagner, *Inorganic Chemistry*, **1982**, *21*, 706-716. doi: 10.1021/ic00132a048
- [51] Y. Hayashi, J. J. Rohde, E. J. Corey, *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, *118*, 5502-5503. doi: 10.1021/ja960766s
- [52] G. Dolcetti, N. W. Hoffman, *Inorganica Chimica Acta*, **1974**, *9*, 269-303. doi: 10.1016/S0020-1693(00)89918-1
- [53] D. Wang, D. Astruc, *Chemical Reviews*, **2015**, *115*, 6621-6686. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00203
- [54] T. M. Lowry, *Journal of the Society of Chemical Industry*, **1924**, *43*, 17-17. doi: 10.1002/jctb.5000430107
- [55] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science*, **2006**, *314*, 1124-1126. doi: 10.1126/science.1134230
- [56] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chemical Communications*, **2007**, 5072-5074. doi: 10.1039/B710475H
- [57] G. Erker, D. W. Stephan, *Frustrated Lewis Pairs I, Uncovering and Understanding, Vol. 1*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2013**. doi: 10.1007/978-3-642-36697-0
- [58] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, *52*, 3574-3583. doi: 10.1002/anie.201208189
- [59] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, **1925**, *58*, 643-657. doi: 10.1002/cber.19250580402
- [60] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, *Journal of the American Chemical Society*, **1960**, *82*, 6242-6245. doi: 10.1021/ja01509a009
- [61] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, *Journal of the American Chemical Society*, **1960**, *82*, 6245-6248. doi: 10.1021/ja01509a010
- [62] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angewandte Chemie International Edition*, **2002**, *41*, 1359-1361. doi: 10.1002/1521-3773(20020415)41:8%3C1359::AID-ANIE1359%3E3.0.CO;2-J
- [63] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2007**, *2007*, 4530-4534. doi: 10.1002/ejic.200700507

Literaturverzeichnis

- [64] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angewandte Chemie International Edition*, **2011**, *50*, 12613-12616. doi: 10.1002/anie.201104854
- [65] K. Nozaki, Y. Aramaki, M. Yamashita, S.-H. Ueng, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, *132*, 11449-11451. doi: 10.1021/ja105277u
- [66] A. Yagi, H. Kisu, M. Yamashita, *Dalton Transactions*, **2019**, *48*, 5496-5499. doi: 10.1039/C9DT01117J
- [67] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angewandte Chemie*, **2014**, *126*, 3305-3308. doi: 10.1002/ange.201309325
- [68] J. Elias, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry – A European Journal*, **2019**, *25*, 6553-6561. doi: 10.1002/chem.201900671
- [69] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, A. B. Burg, *Journal of the American Chemical Society*, **1939**, *61*, 673-680. doi: 10.1021/ja01872a041
- [70] H. C. Brown, B. C. S. Rao, *Journal of the American Chemical Society*, **1956**, *78*, 5694-5695. doi: 10.1021/ja01602a063
- [71] R. S. Dhillon, *Hydroboration and Organic Synthesis - 9-Borabicyclo[3.3.1]nonane (9-BBN)*, Springer, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2007**. doi: 10.1007/978-3-540-49076-0
- [72] R. Köster, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1958**, *618*, 31-43. doi: 10.1002/jlac.19586180105
- [73] R. Köster, *Angewandte Chemie*, **1960**, *72*, 626-627. doi: 10.1002/ange.19600721705
- [74] R. Köster, G. G. Griaznov, *Angewandte Chemie*, **1961**, *73*, 171-171. doi: 10.1002/ange.19610730509
- [75] R. Köster, G. Griasnow, W. Larbig, P. Binger, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1964**, *672*, 1-34. doi: 10.1002/jlac.19646720102
- [76] A. C. Fernandes, C. C. Romão, *Tetrahedron Letters*, **2007**, *48*, 9176-9179. doi: 10.1016/j.tetlet.2007.10.106
- [77] G. C. Andrews, T. C. Crawford, *Tetrahedron Letters*, **1980**, *21*, 693-696. doi: 10.1016/S0040-4039(00)71448-1
- [78] L. J. Sewell, A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Dalton Transactions*, **2011**, *40*, 7499-7501. doi: 10.1039/C1DT10819K
- [79] X. Yang, T. Fox, H. Berke, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 7121-7127. doi: 10.1016/j.tet.2011.06.104
- [80] C. F. Lane, G. W. Kabalka, *Tetrahedron*, **1976**, *32*, 981-990. doi: 10.1016/S0040-4020(01)83219-1
- [81] H. C. Brown, G. Zweifel, *Journal of the American Chemical Society*, **1960**, *82*, 4708-4712. doi: 10.1021/ja01502a063
- [82] G. D. Graham, S. C. Freilich, W. N. Lipscomb, *Journal of the American Chemical Society*, **1981**, *103*, 2546-2552. doi: 10.1021/ja00400a010
- [83] M. J. S. Dewar, M. L. McKee, *Inorganic Chemistry*, **1978**, *17*, 1075-1082. doi: 10.1021/ic50182a055
- [84] C. Gunanathan, M. Hölscher, F. Pan, W. Leitner, *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, *134*, 14349-14352. doi: 10.1021/ja307233p
- [85] B. Sundararaju, A. Fürstner, *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, *52*, 14050-14054. doi: 10.1002/anie.201307584
- [86] H. Kono, K. Ito, Y. Nagai, *Chemistry Letters*, **1975**, *4*, 1095-1096. doi: 10.1246/cl.1975.1095

Literaturverzeichnis

- [87] C. W. Lindsley, M. DiMare, *Tetrahedron Letters*, **1994**, *35*, 5141-5144. doi: 10.1016/S0040-4039(00)77048-1
- [88] A. Kaithal, B. Chatterjee, C. Gunanathan, *Organic Letters*, **2015**, *17*, 4790-4793. doi: 10.1021/acs.orglett.5b02352
- [89] R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1995**, *498*, 109-117. doi: 10.1016/0022-328X(95)05499-F
- [90] T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, *136*, 3028-3031. doi: 10.1021/ja5006477
- [91] K. A. Nolin, J. R. Krumper, M. D. Pluth, R. G. Bergman, F. D. Toste, *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, *129*, 14684-14696. doi: 10.1021/ja074477n
- [92] L. W. Chung, H. G. Lee, Z. Lin, Y.-D. Wu, *The Journal of Organic Chemistry*, **2006**, *71*, 6000-6009. doi: 10.1021/jo060654b
- [93] M. José Calhorda, P. Jorge Costa, *Dalton Transactions*, **2009**, 8155-8161. doi: 10.1039/B910207H
- [94] L. Huang, H. Wei, *New Journal of Chemistry*, **2014**, *38*, 5421-5428. doi: 10.1039/C4NJ01188K
- [95] P. Eisenberger, A. M. Bailey, C. M. Crudden, *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, *134*, 17384-17387. doi: 10.1021/ja307374j
- [96] M. Arrowsmith, M. S. Hill, T. Hadlington, G. Kociok-Köhn, C. Weetman, *Organometallics*, **2011**, *30*, 5556-5559. doi: 10.1021/om2008138
- [97] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, *47*, 9079-9083. doi: 10.1002/anie.200803960
- [98] S. Duttwyler, S. Chen, C. Lu, B. Q. Mercado, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, *53*, 3877-3880. doi: 10.1002/anie.201310517
- [99] H. Mizoguchi, H. Oikawa, H. Oguri, *Nature Chemistry*, **2013**, *6*, 57. doi: 10.1038/nchem.1798
- [100] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chemical Reviews*, **2007**, *107*, 2365-2387. doi: 10.1021/cr068357u
- [101] I. Omae, *Catalysis Today*, **2006**, *115*, 33-52. doi: 10.1016/j.cattod.2006.02.024
- [102] R. Zevenhoven, S. Eloneva, S. Teir, *Catalysis Today*, **2006**, *115*, 73-79. doi: 10.1016/j.cattod.2006.02.020
- [103] R. Sahki, O. Benlounes, O. Chérifi, R. Thouvenot, M. M. Bettahar, S. Hocine, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **2011**, *103*, 391-403. doi: 10.1007/s11144-011-0311-6
- [104] S. Bontemps, *Coordination Chemistry Reviews*, **2016**, *308*, 117-130. doi: 10.1016/j.ccr.2015.06.003
- [105] R. Shintani, K. Nozaki, *Organometallics*, **2013**, *32*, 2459-2462. doi: 10.1021/om400175h
- [106] C. Das Neves Gomes, E. Blondiaux, P. Thuéry, T. Cantat, *Chemistry – A European Journal*, **2014**, *20*, 7098-7106. doi: 10.1002/chem.201400349
- [107] M. J. Sgro, D. W. Stephan, *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, *51*, 11343-11345. doi: 10.1002/anie.201205741
- [108] Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, M. Beller, *Nature Communications*, **2015**, *6*, 5933. doi: 10.1038/ncomms6933
- [109] S. Chakraborty, J. Zhang, J. A. Krause, H. Guan, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, *132*, 8872-8873. doi: 10.1021/ja103982t

Literaturverzeichnis

- [110] H.-W. Suh, L. M. Guard, N. Hazari, *Chemical Science*, **2014**, *5*, 3859-3872. doi: 10.1039/C4SC01110D
- [111] M. D. Anker, M. Arrowsmith, P. Bellham, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. Liptrot, M. F. Mahon, C. Weetman, *Chemical Science*, **2014**, *5*, 2826-2830. doi: 10.1039/C4SC00885E
- [112] C. M. Mömning, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angewandte Chemie International Edition*, **2009**, *48*, 6643-6646. doi: 10.1002/anie.200901636
- [113] T. Wang, D. W. Stephan, *Chemical Communications*, **2014**, *50*, 7007-7010. doi: 10.1039/C4CC02103G
- [114] Z. Lu, H. Hausmann, S. Becker, H. A. Wegner, *Journal of the American Chemical Society*, **2015**, *137*, 5332-5335. doi: 10.1021/jacs.5b02905
- [115] F. J. Fernández-Alvarez, A. M. Aitani, L. A. Oro, *Catalysis Science & Technology*, **2014**, *4*, 611-624. doi: 10.1039/C3CY00948C
- [116] I. Knopf, C. C. Cummins, *Organometallics*, **2015**, *34*, 1601-1603. doi: 10.1021/acs.organomet.5b00190
- [117] G. Urry, J. Kerrigan, T. D. Parsons, H. I. Schlesinger, *Journal of the American Chemical Society*, **1954**, *76*, 5299-5301. doi: 10.1021/ja01650a011
- [118] R. W. Rudolph, *Journal of the American Chemical Society*, **1967**, *89*, 4216-4217. doi: 10.1021/ja00992a043
- [119] R. Chadha, N. K. Ray, *The Journal of Physical Chemistry*, **1982**, *86*, 3293-3294. doi: 10.1021/j100214a006
- [120] R. Chadha, N. K. Ray, *Theoretica chimica acta*, **1982**, *60*, 573-578. doi: 10.1007/bf00549612
- [121] M. Atoji, P. J. Wheatley, W. N. Lipscomb, *The Journal of Chemical Physics*, **1957**, *27*, 196-199. doi: 10.1063/1.1743668
- [122] K. Kuchitsu, *The Journal of Chemical Physics*, **1966**, *44*, 906-911. doi: 10.1063/1.1726840
- [123] L. Ahmed, J. Castillo, D. A. Saulys, J. A. Morrison, *Inorganic Chemistry*, **1992**, *31*, 706-710. doi: 10.1021/ic00030a033
- [124] J. A. Morrison, *Chemical Reviews*, **1991**, *91*, 35-48. doi: 10.1021/cr00001a003
- [125] P. Ceron, A. Finch, J. Frey, J. Kerrigan, T. Parsons, G. Urry, H. I. Schlesinger, *Journal of the American Chemical Society*, **1959**, *81*, 6368-6371. doi: 10.1021/ja01533a007
- [126] G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *Journal of the American Chemical Society*, **1954**, *76*, 5293-5298. doi: 10.1021/ja01650a010
- [127] N. R. Anastasi, K. M. Waltz, W. L. Weerakoon, J. F. Hartwig, *Organometallics*, **2003**, *22*, 365-369. doi: 10.1021/om0208016
- [128] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaoura, A. Suzuki, *Journal of the American Chemical Society*, **1993**, *115*, 11018-11019. doi: 10.1021/ja00076a081
- [129] R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, P. Nguyen, T. B. Marder, *Journal of the American Chemical Society*, **1993**, *115*, 4367-4368. doi: 10.1021/ja00063a067
- [130] T. Ishiyama, N. Miyaoura, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2000**, *611*, 392-402. doi: 10.1016/S0022-328X(00)00470-8
- [131] J. Ramírez, V. Lillo, A. M. Segarra, E. Fernández, *Comptes Rendus Chimie*, **2007**, *10*, 138-151. doi: 10.1016/j.crci.2006.09.019
- [132] J. F. Hartwig, *Chemical Society Reviews*, **2011**, *40*, 1992-2002. doi: 10.1039/C0CS00156B

Literaturverzeichnis

- [133] D. M. Kalendra, J. P. Morken, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, **2006**. doi: 10.1002/047084289X.rn00591
- [134] F. J. Lawlor, N. C. Norman, N. L. Pickett, E. G. Robins, P. Nguyen, G. Lesley, T. B. Marder, J. A. Ashmore, J. C. Green, *Inorganic Chemistry*, **1998**, *37*, 5282-5288. doi: 10.1021/ic980425a
- [135] W. Clegg, M. R. J. Elsegood, F. J. Lawlor, N. C. Norman, N. L. Pickett, E. G. Robins, A. J. Scott, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, *Inorganic Chemistry*, **1998**, *37*, 5289-5293. doi: 10.1021/ic9804317
- [136] L. Dang, H. Zhao, Z. Lin, T. B. Marder, *Organometallics*, **2008**, *27*, 1178-1186. doi: 10.1021/om700999w
- [137] S. Sakaki, T. Kikuno, *Inorganic Chemistry*, **1997**, *36*, 226-229. doi: 10.1021/ic951504e
- [138] K.-s. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, *131*, 7253-7255. doi: 10.1021/ja902889s
- [139] A. Bonet, H. Gulyás, E. Fernández, *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, *49*, 5130-5134. doi: 10.1002/anie.201001198
- [140] C. N. Iverson, M. R. Smith, *Organometallics*, **1997**, *16*, 2757-2759. doi: 10.1021/om970199x
- [141] Q. Cui, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics*, **1998**, *17*, 742-751. doi: 10.1021/om970277g
- [142] D. S. Laitar, P. Müller, J. P. Sadighi, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, *127*, 17196-17197. doi: 10.1021/ja0566679
- [143] V. Alcázar, J. R. Morán, J. de Mendoza, *Tetrahedron Letters*, **1995**, *36*, 3941-3944. doi: 10.1016/0040-4039(95)00647-U
- [144] K. S. Van Horn, W. N. Burda, R. Fleeman, L. N. Shaw, R. Manetsch, *Journal of Medicinal Chemistry*, **2014**, *57*, 3075-3093. doi: 10.1021/jm500039e
- [145] A. Magri, R. Reilly, N. Scalacci, M. Radi, M. Hunter, M. Ripoll, A. H. Patel, D. Castagnolo, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2015**, *25*, 5372-5376. doi: 10.1016/j.bmcl.2015.09.029
- [146] C.-Y. Sun, S. Shen, C.-F. Xu, H.-J. Li, Y. Liu, Z.-T. Cao, X.-Z. Yang, J.-X. Xia, J. Wang, *Journal of the American Chemical Society*, **2015**, *137*, 15217-15224. doi: 10.1021/jacs.5b09602
- [147] N. R. A. Chemical Review Section, *NRA Special Review of(Dihydro) Streptomycin/ Penicillin Combination Products and(Dihydro) Streptomycin Products*, Cranberra Australia, **1999**
- [148] G. Enderlin, L. Morales, R. F. Jacobs, J. T. Cross, *Clinical Infectious Diseases*, **1994**, *19*, 42-47. doi: 10.1093/clinids/19.1.42
- [149] A. Strecker, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1861**, *118*, 151-177. doi: 10.1002/jlac.18611180203
- [150] R. G. S. Berlinck, A. F. Bertonha, M. Takaki, J. P. G. Rodriguez, *Natural Product Reports*, **2017**, *34*, 1264-1301. doi: 10.1039/C7NP00037E
- [151] R. Berlinck, *Natural product reports*, **1996**, *13*, 377-409. doi: 10.1002/chin.200548261
- [152] P. Selig, *Synthesis*, **2013**, *45*, 703-718. doi: 10.1055/s-0032-1318154
- [153] M. P. Coles, *Chemical Communications*, **2009**, 3659-3676. doi: 10.1039/B901940E
- [154] J. Fuchs, K. F. Jahr, G. Heller, *Chemische Berichte*, **1963**, *96*, 2472-2484. doi: 10.1002/cber.19630960926
- [155] N. Schulenberg, M. Jäkel, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2009**, *2009*, 4809-4819. doi: 10.1002/ejic.200900646

Literaturverzeichnis

- [156] O. Ciobanu, F. Allouti, P. Roquette, S. Leingang, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2008**, 2008, 5482-5493. doi: 10.1002/ejic.200800564
- [157] O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie International Edition*, **2009**, 48, 5538-5541. doi: 10.1002/anie.200901842
- [158] N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, 2010, 5201-5210. doi: 10.1002/ejic.201000637
- [159] A. Wagner, S. Litters, J. Elias, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry – A European Journal*, **2014**, 20, 12514-12527. doi: 10.1002/chem.201402648
- [160] O. Ciobanu, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2007**, 2007, 3565-3572. doi: 10.1002/ejic.200700336
- [161] J. Horn, A. Widera, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Transactions*, **2018**, 47, 2009-2017. doi: 10.1039/C7DT04433J
- [162] N. Schulenberg, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2011**, 2011, 2657-2661. doi: 10.1002/ejic.201100372
- [163] Arne Wagner, *Synthese und Koordinationschemie guanidinatstabilisierter Diboranverbindungen*, Dissertation, Karl Ruprecht Universität Heidelberg, **2015**. doi: 10.11588/heidok.00019018
- [164] N. Schulenberg, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie International Edition*, **2011**, 50, 10444-10447. doi: 10.1002/anie.201104834
- [165] Nikola Schulenberg, *Synthese und Chemie Guanidinat-stabilisierter Borane*, Doktorwürde, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2011**
- [166] A. Prokofjevs, J. W. Kampf, E. Vedejs, *Angewandte Chemie International Edition*, **2011**, 50, 2098-2101. doi: 10.1002/anie.201005663
- [167] S. Litters, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Nature Chemistry*, **2013**, 5, 1029. doi: 10.1038/nchem.1776
- [168] S. Litters, M. Ganschow, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2015**, 2015, 5188-5195. doi: 10.1002/ejic.201500861
- [169] H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2018**, 2018, 2139-2154. doi: 10.1002/ejic.201800031
- [170] J. Horn, *Synthese guanidinatstabilisierter Diboran(4)-Verbindungen und Untersuchung ihrer Nukleophilie*, Dissertation, Universität Heidelberg, **2018**
- [171] A. Widera, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chemistry – A European Journal*, **2018**, 24, 1209-1216. doi: 10.1002/chem.201705028
- [172] A. Widera, D. Vogler, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie International Edition*, **2018**, 57, 11456-11459. doi: 10.1002/anie.201806135
- [173] L. L. Cao, D. W. Stephan, *Organometallics*, **2017**, 36, 3163-3170. doi: 10.1021/acs.organomet.7b00522
- [174] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angewandte Chemie*, **2014**, 126, 5797-5801. doi: 10.1002/ange.201311110
- [175] A. J. Kosanovich, L. P. Press, O. V. Ozerov, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2017**, 845, 19-24. doi: 10.1016/j.jorganchem.2016.12.006
- [176] P. Paetzold, J. Kiesgen, S. Luckert, T. Spaniol, U. Englert, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2002**, 628, 1631-1635. doi: 10.1002/1521-3749(200207)628:7%3C1631::AID-ZAAC1631%3E3.0.CO;2-F

Literaturverzeichnis

- [177] D. S. Laitar, E. Y. Tsui, J. P. Sadighi, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, *128*, 11036-11037. doi: 10.1021/ja064019z
- [178] A. Gennaro, A. A. Isse, E. Vianello, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **1990**, *289*, 203-215. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)87217-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)87217-8)
- [179] T.Saito, T.Yamaji, K.Hayamizu, M.Yanagisawa, O.Yamamoto, *AIST: Integrated Spectral Database System of Organic Compounds.*, <https://sdfs.db.aist.go.jp>, a) für Diacetonalkohol <https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/landingpage?sdfsno=10287>, b) für Ethylcyclohexan <https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/landingpage?sdfsno=2395>
- [180] J. Thussek, J. Horn, *Stabilisierung doppelt basenstabilisierter Diboranyl(4)-Kationen*, Praktikumsbericht in Arbeitsgruppe Prof. Dr. Dr. Himmel, Universität Heidelberg, **2016**
- [181] A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **1928**, *176*, 372-384. doi: 10.1002/zaac.19281760131
- [182] W. Ostwald, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie : in zwei Bänden*, Engelmann, Leipzig
- [183] J. H. Espenson, *Chemical kinetics and reaction mechanisms*, 2. ed. ed., McGraw-Hill, New York [u.a.], **1995**
- [184] S. A. Weicker, D. W. Stephan, *Chemistry – A European Journal*, **2015**, *21*, 13027-13034. doi: 10.1002/chem.201501904
- [185] S. Lakhdar, "Quantitative Treatment of Nucleophilicity and Carbon Lewis Basicity", chapter 4 (p. 85) in "Lewis Base Catalysis in Organic Synthesis", Wiley
- [186] L. R. Domingo, P. Pérez, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2011**, *9*, 7168-7175. doi: 10.1039/C1OB05856H
- [187] S. Pratihari, S. Roy, *The Journal of Organic Chemistry*, **2010**, *75*, 4957-4963. doi: 10.1021/jo100425a
- [188] P. W. Ayers, C. Morell, F. De Proft, P. Geerlings, *Chemistry – A European Journal*, **2007**, *13*, 8240-8247. doi: 10.1002/chem.200700365
- [189] A. Cerda-Monje, R. Ormazábal-Toledo, C. Cárdenas, P. Fuentealba, R. Contreras, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2014**, *118*, 3696-3701. doi: 10.1021/jp5009994
- [190] N. Otero, M. Mandado, R. A. Mosquera, *The Journal of Chemical Physics*, **2007**, *126*, 234108. doi: 10.1063/1.2741263
- [191] W. Yang, W. J. Mortier, *Journal of the American Chemical Society*, **1986**, *108*, 5708-5711. doi: 10.1021/ja00279a008
- [192] S. Arulmozhiraja, P. Kolandaivel, *Molecular Physics*, **1997**, *90*, 55-62. doi: 10.1080/002689797172868
- [193] O. Ciobanu, *Synthesis and Characterization of New Binuclear Boron Compounds with Bridging Guanidinate Ligands*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2009**
- [194] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1969**, *8*, 781-853. doi: 10.1002/anie.196907811
- [195] G. Mann, K. D. John, R. T. Baker, *Organic Letters*, **2000**, *2*, 2105-2108. doi: 10.1021/ol006008v
- [196] G. D. P. Roger P. Bates, *Journal of Research* **1949**, *42*, 149-151. doi: 10.6028/jres.042.037
- [197] J. Foropoulos, D. D. DesMarteau, *Inorganic Chemistry*, **1984**, *23*, 3720-3723. doi: 10.1021/ic00191a011
- [198] L. Lipping, I. Leito, I. Koppel, I. Krossing, D. Himmel, I. A. Koppel, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2015**, *119*, 735-743. doi: 10.1021/jp506485x

Literaturverzeichnis

- [199] B. Dhakal, L. Bohé, D. Crich, *The Journal of Organic Chemistry*, **2017**, *82*, 9263-9269. doi: 10.1021/acs.joc.7b01850
- [200] E. Raamat, K. Kaupmees, G. Ovsjannikov, A. Trummal, A. Kütt, J. Saame, I. Koppel, I. Kaljurand, L. Lipping, T. Rodima, V. Pihl, I. A. Koppel, I. Leito, *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2013**, *26*, 162-170. doi: 10.1002/poc.2946
- [201] O. Beeck, *Discussions of the Faraday Society*, **1950**, *8*, 118-128. doi: 10.1039/DF9500800118
- [202] F. Zaera, *The Journal of Physical Chemistry*, **1990**, *94*, 5090-5095. doi: 10.1021/j100375a061
- [203] A. Bondi, *The Journal of Physical Chemistry*, **1964**, *68*, 441-451. doi: 10.1021/j100785a001
- [204] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan, I. Manners, *Chemical Reviews*, **2010**, *110*, 4023-4078. doi: 10.1021/cr100105a
- [205] A. Rossin, M. Peruzzini, *Chemical Reviews*, **2016**, *116*, 8848-8872. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00043
- [206] T. S. De Vries, A. Prokofjevs, E. Vedejs, *Chemical Reviews*, **2012**, *112*, 4246-4282. doi: 10.1021/cr200133c
- [207] Y. Jiang, O. Blacque, T. Fox, C. M. Frech, H. Berke, *Organometallics*, **2009**, *28*, 5493-5504. doi: 10.1021/om900458e
- [208] A. Jourdan, E. González-Zamora, J. Zhu, *The Journal of Organic Chemistry*, **2002**, *67*, 3163-3164. doi: 10.1021/jo025595q
- [209] Z. Wang, in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, **2010**, pp. 3011-3017. doi: 10.1002/9780470638859.conrr671
- [210] M. Schütze, *Angewandte Chemie*, **1958**, *70*, 697-699. doi: 10.1002/ange.19580702206
- [211] ChemBioDraw_V14.0.0.117, in *PerkinElmer (1998–2014)*, **2014**.
- [212] N. G. Connolly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, **2005**
- [213] H. A. Favre, W. H. Powell, *Nomenclature of Organic Chemistry*, **2013**. doi: 10.1039/9781849733069
- [214] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics*, **2010**, *29*, 2176-2179. doi: 10.1021/om100106e
- [215] ACD_NMR_Processor_Academic_Edition_V12.01, **2010**.
- [216] L. Patiny, A. Borel, *Journal of Chemical Information and Modeling*, **2013**, *53*, 1223-1228. doi: 10.1021/ci300563h
- [217] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section C*, **2015**, *71*, 3-8. doi: 10.1107/S2053229614024218
- [218] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A*, **2008**, *64*, 112-122. doi: 10.1107/S0108767307043930
- [219] F. Allen, *Acta Crystallographica Section B*, **2002**, *58*, 380-388. doi: 10.1107/S0108768102003890
- [220] Mercury_4.1.0, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/support-and-resources/downloads/>
- [221] TURBOMOLE_7.1, University_of_Karlsruhe_and_Forschungszentrum, Karlsruhe_GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE_GmbH_since_2007.
- [222] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters*, **1995**, *240*, 283-290. doi: 10.1016/0009-2614(95)00621-A

Literaturverzeichnis

- [223] R. D. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, GaussView_V5.0.9_2008, G. Inc._(2000–2008).
- [224] A. D. Becke, *Physical Review A*, **1988**, *38*, 3098-3100. doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098
- [225] J. P. Perdew, *Physical Review B*, **1986**, *34*, 7406-7406. doi: 10.1103/PhysRevB.34.7406
- [226] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B*, **1988**, *37*, 785-789. doi: 10.1103/PhysRevB.37.785
- [227] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics*, **1992**, *97*, 2571-2577. doi: 10.1063/1.463096
- [228] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters*, **1998**, *294*, 143-152. doi: 10.1016/S0009-2614(98)00862-8
- [229] R. F. W. Bader, *Chemical Reviews*, **1991**, *91*, 893-928. doi: 10.1021/cr00005a013
- [230] F. Biegler-König, J. Schönbohm, AIM2000-V2.04.
- [231] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Journal of Computational Chemistry*, **2001**, *22*, 931-967. doi: 10.1002/jcc.1056
- [232] S. f. C. Amsterdam Density Functional (ADF) V2016.106 2016, M. (1995–2018).
- [233] G. Knizia, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **2013**, *9*, 4834-4843. doi: 10.1021/ct400687b
- [234] I. V. G. Knizia, <http://www.iboview.org/>.
- [235] V. K. Ratheesh Kumar, K. R. Gopidas, *Tetrahedron Letters*, **2011**, *52*, 3102-3105. doi: 10.1016/j.tetlet.2011.04.011

Literaturverzeichnis

6. Anhänge

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen und Symbole erläutert, sowie die ausführlichen Messdaten der röntgenkristallographisch vermessenen Strukturen angegeben. Des Weiteren werden die synthetisierten Verbindungen aufgeführt und deren spektroskopische und strukturelle Parameter tabellarisch zusammengefasst.

Inhalt des Kapitels

A1 Abkürzungsverzeichnis.....	219
A2 Symbolverzeichnis.....	220
A3 Verbindungsverzeichnis.....	221
A4 Kristallstrukturdaten.....	224
A5 Strukturelle Parameter.....	228
A6 Spektroskopische Daten	231

A1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
9-BBN 9-	Borabicyclo[3.3.1]nonan
abs.	absolut
Äq.	Äquivalent
Aim	Atoms in Molecules
Asym.	Asymmetrisch
B3LYP	Becke, drei Parameter, Lee-Yang-Parr
ber.	berechnet
BP86	Becke88-Perdew86
bu	Butyl
Bzw.	Beziehungsweise
CAAC	Cyclo(alkyl)(amino)carben
ca.	circa
Cat	Catecholat (O ₂ C ₆ H ₄)
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
cy	Cyclohexyl
cod	Cyclooctadienyl
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en
DCM	Dichlormethan
DCE	1,2 Dichlorethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dipp	2,6-Di(<i>iso</i> -propyl)phenyl
Dmpm	Bis(dimethylphosphin)-methan
Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl
EI	Electron Ionisation
ESI	Electrospray Ionisation
<i>et al.</i>	Et alii (und andere)
Et	Ethyl
exp.	experimentell
hpp	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2Hpyrimido[1,2- α]pyrimidinat
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Höchst besetztes Molekülorbital)
HR	High Resolution (höchst aufgelöst)
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Htbd	1,4,6-Triazabicyclo[3.5.0]-dec-4-en

Abkürzung	Bedeutung
Htbn	1,5,7-Triazabicyclo-[4.3.0]non-6-en
Htbo	1,4,6-Triazabicyclo-[3.3.0]oct-4-en
Htbu	1,5,6-Triazabicyclo-[3.5.0]undec-5-en
<i>i</i> -(Al))	<i>iso</i> - (Alkylketten vorangestellt)
IR	Infrarot
IPr	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene
M	Molekül
Me	Methyl
Mes	1,3,5-Trimethylbenzyl-Gruppe
MNDO	(Modified Neglect of Diatomic Overlap)
<i>n</i> -	<i>n</i> - (lineare Alkylkette)
NBO	Natural-Bond Orbital
NHC	N-heterocyclisches Carbene
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanzspektroskopie)
NTf ₂	Bis(trifluoromethanesulfonyl)imid
OTf	Trifluormethansulfonat
Pin	Pinakolat (OCMe ₂ CMe ₂ O)
Ph	Phenyl
Ppm	Parts per million (10 ⁻⁶ , Anteile pro Million)
Pr	Propyl
Rel.	Relativ
Sym.	Symmetrisch
SV(P)	Split Valence Polarization
<i>t</i> -	<i>tertiär</i>
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TZVP	Triple-Zeta Valence polarization
VT	Variable Temperature, Temperaturabhängig
Verb.	Verbindung

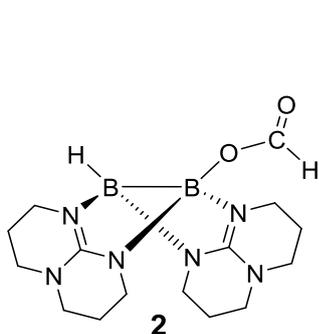
A2 Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit	Bezeichnung
α	Winkel	°	Grad
d	Bindungsabstand	Å	Ångström
D_0	Standardbindungsdissoziationsenthalpie	kJ mol^{-1}	Kilojoule pro Mol
δ	Chemische Verschiebung (im NMR)	ppm	Parts per million
$f_B-(qq)$	Fukui-Minus-Funktion der Mulliken-Ladung	e	Elementarladung
$f^-_{B-B}(\rho)$	Fukui-Minus-Funktion der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt der B–B-Bindung	$e \cdot \text{Å}^{-3}$	Elementarladung pro Kubik-Ångström
E_{HOMO}	HOMO-Energie	eV	Elektronenvolt
G_0	Standard Gibbs-Energie	kJ mol^{-1}	Kilojoule pro Mol
$G(\rho)$	Lagrange kinetische Energie	$e \cdot \text{Å}^{-3}$	Elementarladung pro Kubik-Ångström
I	Kernspin		
${}^nJ(\text{AB})$	Kopplungskonstante	Hz	Hertz
k	Geschwindigkeitskonstante	$(\text{l/mol})^{n-1} \text{s}^{-1}$	Abhängig von Reaktionsordnung n
$L(\rho)$	Laplace-Operator der Elektronendichte	Au	Atomare Einheit
μ	Chemisches Potential	kJ mol^{-1}	Kilojoule pro Mol
PA	Protonenaffinität	kJ mol^{-1}	Kilojoule pro Mol
q	Elektrische Ladung	e	Elementarladung
ρ	Elektronendichte	$e \cdot \text{Å}^{-3}$	Elementarladung pro Kubik-Ångström
t	Zeit	min h d	Minute Stunde Tage
T	Temperatur	K °C	Kelvin Grad Celsius
V	Volumen	ml μl	Mililiter Mikroliter
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl im IR	cm^{-1}	Schwingungen pro Zentimeter

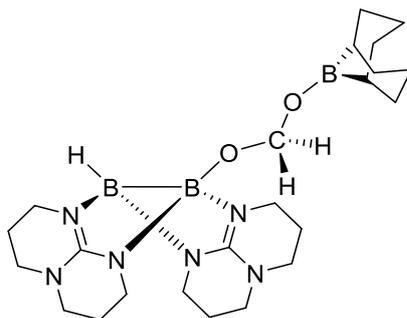
A3 Verbindungsverzeichnis

Hydroborierte Verbindungen

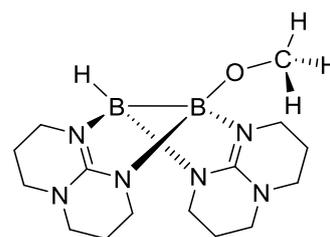
Einseitig hydroborierte Diborane (Asymmetrisch)



[HB(hpp)₂BO₂CH]
344.03 g mol⁻¹

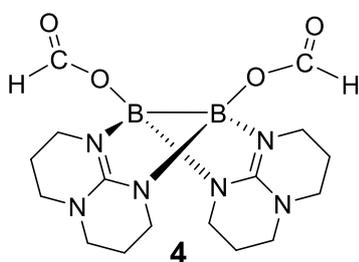


[HB(hpp)₂BOC(H)OB₉BBN]
477.95 g mol⁻¹

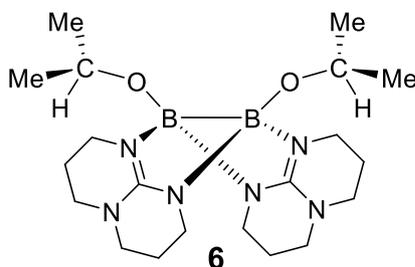


[HB(hpp)₂BOCH₃]
330.05 g mol⁻¹

Zweiseitig hydroborierte Diborane (Symmetrisch)



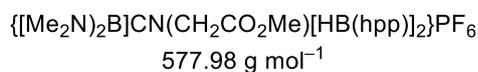
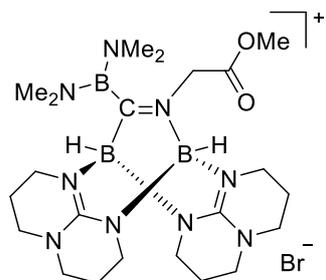
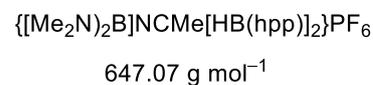
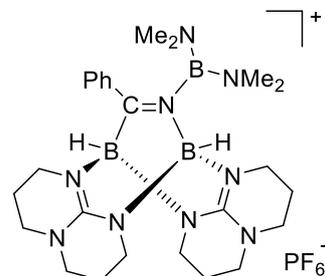
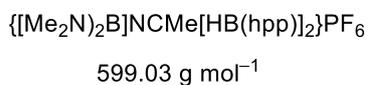
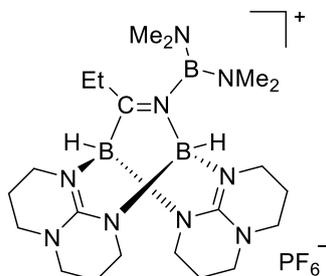
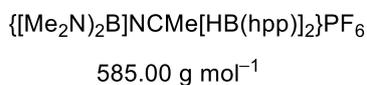
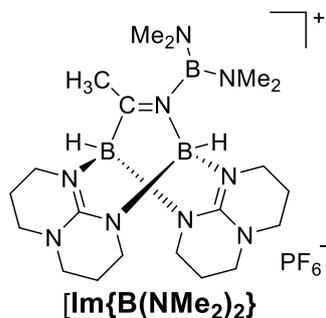
[HCO₂B(hpp)]₂
388.04 g mol⁻¹



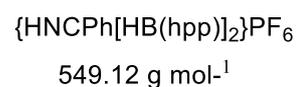
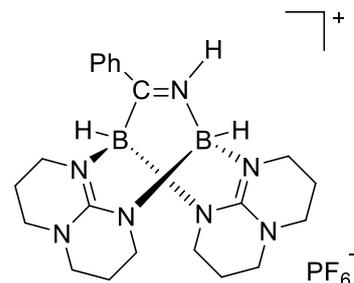
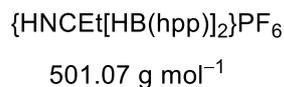
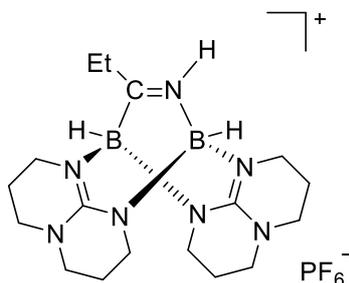
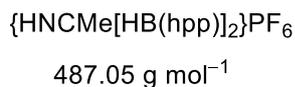
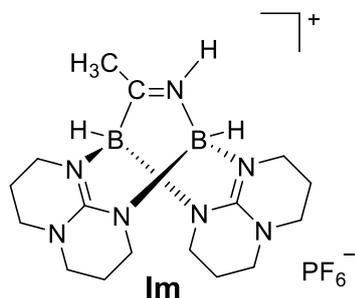
[Me₂(H)COB(hpp)]₂
416.18 g mol⁻¹

Diborylierte Verbindungen

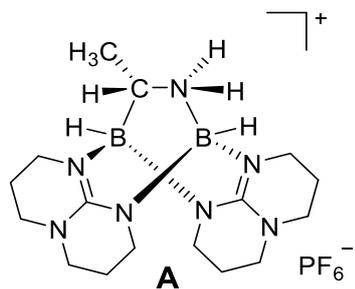
Diborylierte boryl-Imine



Protonierte diborylierte Imine

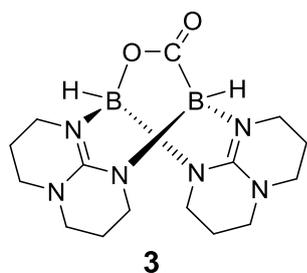


Diboryliertes Amin



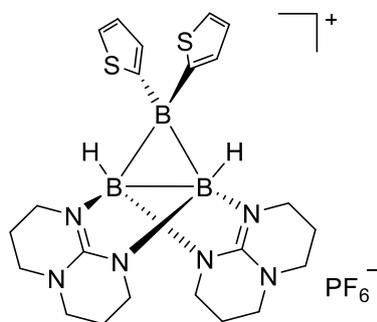
489.06 g mol⁻¹

Diboryliertes CO₂

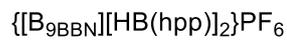
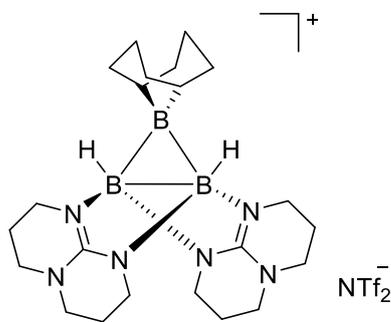


344.03 g mol⁻¹

Kationische zyklische Triborane



622.05 g mol⁻¹



701.16 g mol⁻¹

A4 Kristallstrukturdaten

Verbindung	HB(hpp) ₂ BO ₂ CH	HCO ₂ B(hpp) ₂ BO ₂ CH
Ansatznummer	Mf.352.01	Mf.340.02
CCDC-Nr.	1861159	1861160
Summenformel	C ₁₅ H ₂₆ B ₂ N ₆ O ₂	C ₁₆ H ₂₆ B ₂ N ₆ O ₄
Molmasse / g mol ⁻¹	344.04	388.05
Messtemperatur /K	120(1)	120(1)
Wellenlänge λ/Å	Cu-Kα, 1.54184	Cu-Kα, 1.54184
Kristallsystem	orthorhombic	triclinic
Raumgruppe	<i>P bca</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	14.55709(7)	8.4233(3)
<i>b</i> /Å	14.11882(9)	9.4065(3)
<i>c</i> /Å	16.92367(7)	12.5644(6)
α /°	90	97.389(3)
β /°	90	98.880(3)
γ /°	90	109.243(3)
Zellvolumen <i>V</i> /Å ³	3478.31(3)	911.29(6)
Formeleinheit Pro Zelle (<i>Z</i>)	8	2
Berechnete Dichte δ /Mg×m ⁻³	1.314	1.414
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	0.712	0.832
<i>F</i> (000)	1472	412
Kristalldimension	0.191 x 0.093 x 0.041	
Messbereich 2θ /°	5.1 bis 71.5	
Indexbereich <i>h, k, l</i>	-17 < <i>h</i> < 17 -17 < <i>k</i> < 17 -20 < <i>l</i> < 20	-10 < <i>h</i> < 10 -11 < <i>k</i> < 11 -15 < <i>l</i> < 13
Gemessene Reflexe	151252	27478
unabhängige [<i>R</i> _{int}]	3362 [0.0367]	3491 [0.0423]
Daten / Beschränkungen / Parameter	3362 / 0 / 234	3491 / 0 / 333
Anpassungsgüte (<i>F</i> ²)	1.086	1.129
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>F</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0467 <i>wR</i> ₂ = 0.1191	<i>R</i> ₁ = 0.0522 <i>wR</i> ₂ = 0.1542
<i>R</i> Indizes(Alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0471 <i>wR</i> ₂ = 0.1194	<i>R</i> ₁ = 0.0614 <i>wR</i> ₂ = 0.1597
Maximale Restelektronendichte /exÅ ⁻³	0.651 und -0.238	0.321 und -0.338

A4 Kristallstrukturdaten

Verbindung	Me ₂ (H)COB(hpp) ₂ BOC(H) Me ₂	Zn(Et)L[HB(hpp)] ₂
Ansatznummer	Mf.8701	Mf.103b
CCDC-Nr.	1861162	1861161
Summenformel	C ₂₀ H ₃₈ B ₂ N ₆ O ₂	C ₂₀ H ₃₈ B ₂ N ₈ Zn
Molmasse / g mol ⁻¹	416.180	475.56
Messtemperatur /K	100(1)	100(1)
Wellenlänge λ/Å	Mo-K _α , 0.71073	Mo-K _α , 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	P-1	Cc
a /Å	8.7790(18)	12.460(3)
b /Å	8.7830(18)	9.2810(19)
c /Å	15.053(3)	20.416(4)
α /°	80.49(3)	90
β /°	89.02(3)	101.78(3)
γ /°	73.97(3)	90
Zellvolumen V /Å ³	1099.7(4)	2311.2(8)
Formeleinheit Pro Zelle (Z)	2	4
Berechnete Dichte δ /Mg×m ⁻³	1.257	1.367
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	0.082	1.087
F(000)	452	1008
Kristalldimension mm ³	0.60 x 0.40 x 0.30	0.35 x 0.25 x 0.20
Messbereich 2θ /°	4.9 bis 59.0	2.76 bis 29.99
Indexbereich h,k,l	-12 < h < 12 -11 < k < 12 -20 < l < 20	-17 < h < 17 -13 < k < 13 -28 < l < 28
Gemessene Reflexe	18951	6635
unabhängige [R _{int}]	6112 [0.0631]	6443 [0.0190]
Daten / Beschränkungen / Parameter	6112 / 0 / 276	6443 / 2 / 295
Anpassungsgüte (F ²)	1.019	1.028
Endgültige R Indizes [I>2σ (I)]	R ₁ = 0.0690 wR ₂ = 0.1659	R ₁ = 0.0429 wR ₂ = 0.0979
R Indizes(Alle Daten)	R ₁ = 0.1105 wR ₂ = 0.1916	R ₁ = 0.0561 wR ₂ = 0.1056
Maximale Restelektronendichte /exÅ ⁻³	0.455 und -0.473	0.843 und -0.504

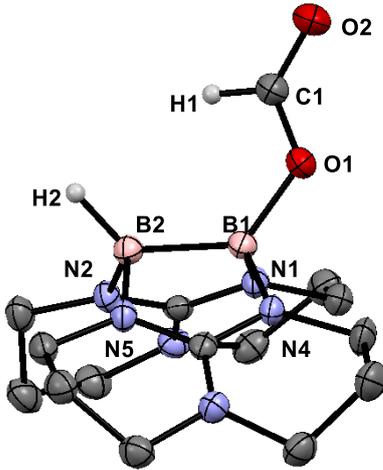
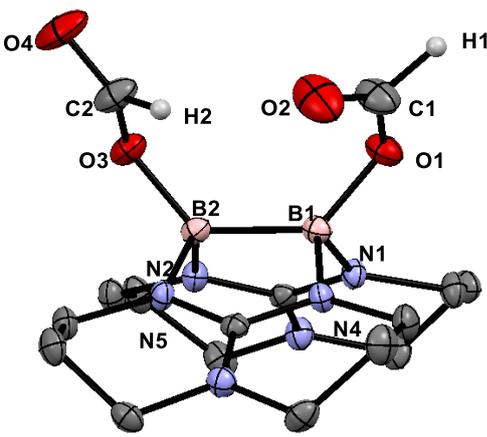
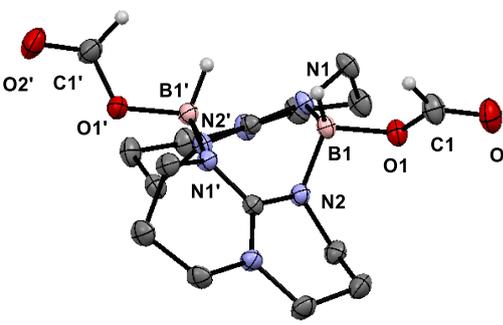
Anhänge

Verbindung	{[(Me ₂ N) ₂ B]NCMe [HB(hpp)] ₂ }PF ₆	{HNCMe[HB(hpp)] ₂ }PF ₆
Ansatznummer	Mf.229.03	mf264_04
CCDC-Nr.	1550259	1550260
Summenformel	C ₂₀ H ₄₁ B ₃ N ₉ PF ₆ x C ₆ H ₅ F	C ₁₆ H ₃₀ B ₂ N ₇ PF ₆ x 0.5 C ₆ H ₅ F
Molmasse / g mol ⁻¹	681.120	534.61
Messtemperatur /K	120(1)	120(1)
Wellenlänge λ/Å	Mo-K _α , 0.71073	Mo-K _α , 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 21/ <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	15.411(3)	8.8130(18)
<i>b</i> /Å	13.007(3)	9.1510(18)
<i>c</i> /Å	16.490(3)	15.523(3)
<i>α</i> /°	90	76.22(3)
<i>β</i> /°	98.58(3)	80.38(3)
<i>γ</i> /°	90	83.32(3)
Zellvolumen <i>V</i> /Å ³	3268.40	1194.9(4)
Formeleinheit Pro Zelle (<i>Z</i>)	4	2
Berechnete Dichte <i>δ</i> /Mg×m ⁻³	1.384	1.486
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> /mm ⁻¹	0.158	0.190
<i>F</i> (000)	1432	557
Kristalldimension mm ³	0.40 x 0.20 x 0.15	0.35 x 0.15 x 0.10
Messbereich 2 <i>θ</i> /°	4.1-60.0°	
Indexbereich <i>h, k, l</i>	-21 < <i>h</i> < 21 -18 < <i>k</i> < 17 -23 < <i>l</i> < 23	-12 < <i>h</i> < 12 -12 < <i>k</i> < 12 -21 < <i>l</i> < 21
Gemessene Reflexe	54285	20662
unabhängige [<i>R</i> _{int}]	9533 [0.1208]	7025 [0.0642]
Daten / Beschränkungen / Parameter	9533 / 0 / 420	7025 / 0 / 330
Anpassungsgüte (<i>F</i> ²)	1.027	1.007
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2 <i>σ</i> (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.072 <i>wR</i> ₂ = 0.1687	<i>R</i> ₁ = 0.0600 <i>wR</i> ₂ = 0.1126
<i>R</i> Indizes(Alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.1463 <i>wR</i> ₂ = 0.2062	<i>R</i> ₁ = 0.1476 <i>wR</i> ₂ = 0.1389
Maximale Restelektronendichte /e×Å ⁻³	0.333 und -0.516	0.309 and -0.291

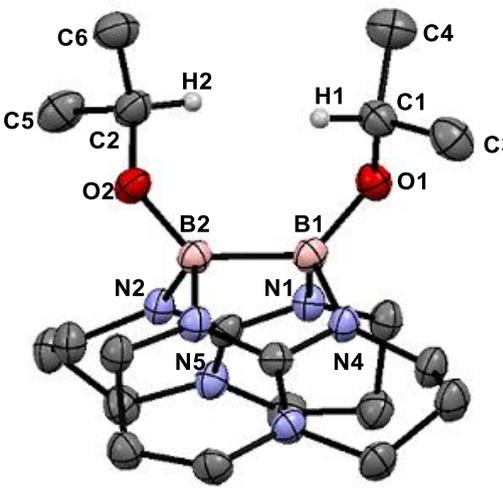
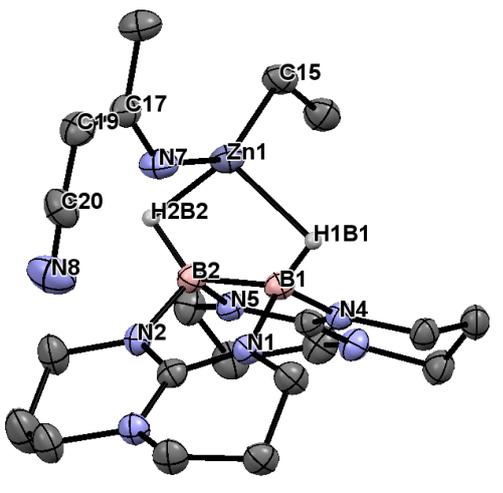
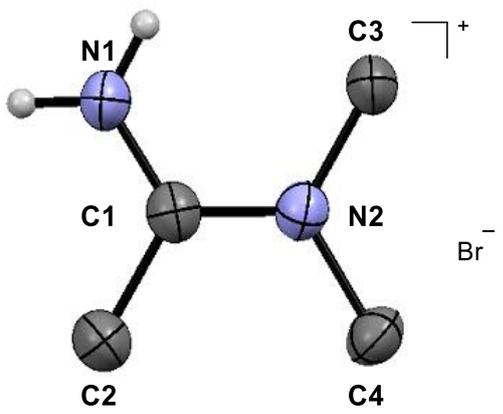
A4 Kristallstrukturdaten

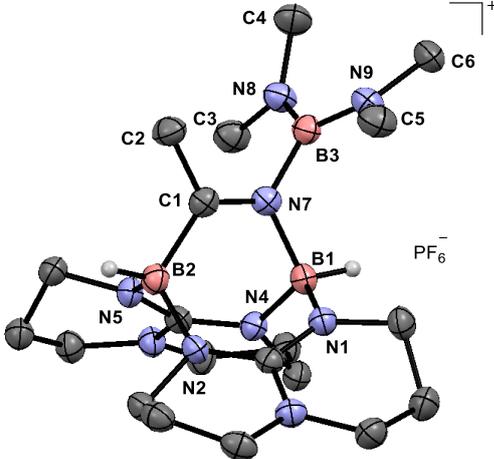
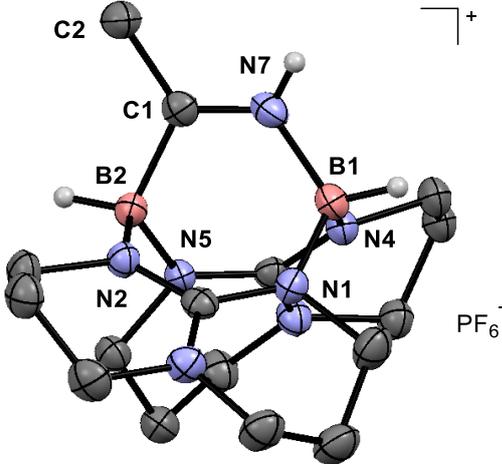
Verbindung	$([\text{H}_2\text{NCMe=NMe}_2]\text{Br})$	$\text{HCO}_2(\text{H})\text{B}(\text{hpp})_2\text{B}(\text{H})\text{O}_2\text{C}$ H
Ansatznummer	mf236_04	mf340_02
CCDC-Nr.	1552036	-
Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_4$
Molmasse / g mol^{-1}	167.06	390.06
Messtemperatur /K	120(1)	120(1)
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	Mo- K_α , 0.71073	Cu K_α , 1.54184 \AA
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)2(1)	P b c n
$a / \text{\AA}$	6.5230(13)	11.96636(10)
$b / \text{\AA}$	9.904(2)	10.03760(9)
$c / \text{\AA}$	10.978(2)	16.48703(12)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	90	90
$\gamma / ^\circ$	90	90
Zellvolumen $V / \text{\AA}^3$	709.2(2)	1980.31(3)
Formeleinheit Pro Zelle (Z)	4	4
Berechnete Dichte $\delta / \text{Mg}\times\text{m}^{-3}$	1.565	1.308
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	5.692	0.766
$F(000)$	336	832
Kristalldimension mm^3	0.20 x 0.20 x 0.10	0.125 x 0.072 x 0.044
Messbereich $2\theta / ^\circ$	2.77 bis 30.06	5.366 bis 70.810
Indexbereich h, k, l	-9 < h < 9 -13 < k < 13 -15 < l < 15	-14 < h < 14 -12 < k < 12 -20 < l < 20
Gemessene Reflexe	11960	51751
unabhängige [R_{int}]	2065 [0.0681]	1907 [0.0234]
Daten / Beschränkungen / Parameter	2065 / 0 / 68	1907 / 0 / 183
Anpassungsgüte (F^2)	1.058	1.057
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0296$ $wR_2 = 0.0628$	$R_1 = 0.0327$ $wR_2 = 0.0897$
R Indizes(Alle Daten)	$R_1 = 0.0348$ $wR_2 = 0.0650$	$R_1 = 0.0344$ $wR_2 = 0.0913$
Maximale Restelektronendichte $/\text{ex}\text{\AA}^{-3}$	0.523 und -0.544	0.266 und -0.184

A5 Strukturelle Paramter

Molekülstruktur	Strukturparamter														
 <p style="text-align: center;">2 [HB(hpp)₂BO₂CH]</p>	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>d_{B-B} [Å]</td> <td>B1–B2 1.739(2)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-O} [Å]</td> <td>B1–O1 1.522(2)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-N} [Å]</td> <td>B1–N1 1.551(2), B1–N4 1.542(2), B2–N2 1.565(2), B2–N5 1.568(2)</td> </tr> <tr> <td>d_{C-O} [Å]</td> <td>O1–C1 1.295(2), O2–C1 1.208(2)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{B-B-O} [°]</td> <td>B2–B1–O1 127.65(13)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{B-B-H} [°]</td> <td>B1–B2–H2 130.4(9)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{O-C-O} [°]</td> <td>O1–C1–O2 125.5(7)</td> </tr> </tbody> </table>	d_{B-B} [Å]	B1–B2 1.739(2)	d_{B-O} [Å]	B1–O1 1.522(2)	d_{B-N} [Å]	B1–N1 1.551(2), B1–N4 1.542(2), B2–N2 1.565(2), B2–N5 1.568(2)	d_{C-O} [Å]	O1–C1 1.295(2), O2–C1 1.208(2)	\angle_{B-B-O} [°]	B2–B1–O1 127.65(13)	\angle_{B-B-H} [°]	B1–B2–H2 130.4(9)	\angle_{O-C-O} [°]	O1–C1–O2 125.5(7)
d_{B-B} [Å]	B1–B2 1.739(2)														
d_{B-O} [Å]	B1–O1 1.522(2)														
d_{B-N} [Å]	B1–N1 1.551(2), B1–N4 1.542(2), B2–N2 1.565(2), B2–N5 1.568(2)														
d_{C-O} [Å]	O1–C1 1.295(2), O2–C1 1.208(2)														
\angle_{B-B-O} [°]	B2–B1–O1 127.65(13)														
\angle_{B-B-H} [°]	B1–B2–H2 130.4(9)														
\angle_{O-C-O} [°]	O1–C1–O2 125.5(7)														
 <p style="text-align: center;">[HCO₂B(hpp)]₂</p>	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>d_{B-B} [Å]</td> <td>B1–B2 1.729(4)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-O} [Å]</td> <td>B1–O1 1.511(3), B2–O3 1.512(3),</td> </tr> <tr> <td>d_{B-N} [Å]</td> <td>B1–N1 1.542(3), B1–N4 1.560(3), B2–N2 1.547(3), B2–N5 1.562(3)</td> </tr> <tr> <td>d_{C-O} [Å]</td> <td>O1–C1 1.295(3), O2–C1 1.207(4), O3–C2 1.297(3), O4–C2 1.210(3),</td> </tr> <tr> <td>\angle_{B-B-O} [°]</td> <td>B2–B1–O1 130.5(2), B1–B2–O3 129.0(2),</td> </tr> <tr> <td>\angle_{O-C-O} [°]</td> <td>O1–C1–O2 127.5(5), O3–C2–O4 124.4(8)</td> </tr> </tbody> </table>	d_{B-B} [Å]	B1–B2 1.729(4)	d_{B-O} [Å]	B1–O1 1.511(3), B2–O3 1.512(3),	d_{B-N} [Å]	B1–N1 1.542(3), B1–N4 1.560(3), B2–N2 1.547(3), B2–N5 1.562(3)	d_{C-O} [Å]	O1–C1 1.295(3), O2–C1 1.207(4), O3–C2 1.297(3), O4–C2 1.210(3),	\angle_{B-B-O} [°]	B2–B1–O1 130.5(2), B1–B2–O3 129.0(2),	\angle_{O-C-O} [°]	O1–C1–O2 127.5(5), O3–C2–O4 124.4(8)		
d_{B-B} [Å]	B1–B2 1.729(4)														
d_{B-O} [Å]	B1–O1 1.511(3), B2–O3 1.512(3),														
d_{B-N} [Å]	B1–N1 1.542(3), B1–N4 1.560(3), B2–N2 1.547(3), B2–N5 1.562(3)														
d_{C-O} [Å]	O1–C1 1.295(3), O2–C1 1.207(4), O3–C2 1.297(3), O4–C2 1.210(3),														
\angle_{B-B-O} [°]	B2–B1–O1 130.5(2), B1–B2–O3 129.0(2),														
\angle_{O-C-O} [°]	O1–C1–O2 127.5(5), O3–C2–O4 124.4(8)														
 <p style="text-align: center;">[HCO₂(H)B(hpp)]₂</p>	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>$d_{B...B}$ [Å]</td> <td>B1'...B1 2.918(6)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-O} [Å]</td> <td>B1–O1 1.501(7),</td> </tr> <tr> <td>d_{B-N} [Å]</td> <td>B1–N1 1.570(4), B1–N2 1.545(1)</td> </tr> <tr> <td>d_{C-O} [Å]</td> <td>O1–C1 1.303(2), O2–C1 1.206(5)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{O-C-O} [°]</td> <td>O1–C1–O2 123.81(9).</td> </tr> </tbody> </table>	$d_{B...B}$ [Å]	B1'...B1 2.918(6)	d_{B-O} [Å]	B1–O1 1.501(7),	d_{B-N} [Å]	B1–N1 1.570(4), B1–N2 1.545(1)	d_{C-O} [Å]	O1–C1 1.303(2), O2–C1 1.206(5)	\angle_{O-C-O} [°]	O1–C1–O2 123.81(9).				
$d_{B...B}$ [Å]	B1'...B1 2.918(6)														
d_{B-O} [Å]	B1–O1 1.501(7),														
d_{B-N} [Å]	B1–N1 1.570(4), B1–N2 1.545(1)														
d_{C-O} [Å]	O1–C1 1.303(2), O2–C1 1.206(5)														
\angle_{O-C-O} [°]	O1–C1–O2 123.81(9).														

A5 Strukturelle Paramter

Molekülstruktur	Strukturparamter																
 <p data-bbox="343 884 574 918">[Me₂(H)COB(hpp)]₂</p>	<table border="1" data-bbox="734 448 1394 828"> <tbody> <tr> <td>d_{B-B} [Å]</td> <td>B1–B2 1.760(3)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-O} [Å]</td> <td>B1–O1 1.463(3), B2–O2 1.468(2)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-N} [Å]</td> <td>B1–N1 1.565(3), B1–N4 1.594(3), B2–N2 1.593(3), B2–N5 1.563(3)</td> </tr> <tr> <td>d_{C-O} [Å]</td> <td>O1–C1 1.413(2), O2–C2 1.419(2)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{B-B-O} [°]</td> <td>B1–B2–O1 131.1(2), B2–B1–O2 131.1(2)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{O-C-O} [°]</td> <td>O1–C1–C3 111.3(2), O1–C1–C4 108.2(2), O2–C2–C5 107.9(2), O1–C1–C6 111.8(2)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{C-C-C} [°]</td> <td>C3–C1–C4 111.2(2), C5–C2–C6 110.3(2).</td> </tr> </tbody> </table>	d_{B-B} [Å]	B1–B2 1.760(3)	d_{B-O} [Å]	B1–O1 1.463(3), B2–O2 1.468(2)	d_{B-N} [Å]	B1–N1 1.565(3), B1–N4 1.594(3), B2–N2 1.593(3), B2–N5 1.563(3)	d_{C-O} [Å]	O1–C1 1.413(2), O2–C2 1.419(2)	\angle_{B-B-O} [°]	B1–B2–O1 131.1(2), B2–B1–O2 131.1(2)	\angle_{O-C-O} [°]	O1–C1–C3 111.3(2), O1–C1–C4 108.2(2), O2–C2–C5 107.9(2), O1–C1–C6 111.8(2)	\angle_{C-C-C} [°]	C3–C1–C4 111.2(2), C5–C2–C6 110.3(2).		
d_{B-B} [Å]	B1–B2 1.760(3)																
d_{B-O} [Å]	B1–O1 1.463(3), B2–O2 1.468(2)																
d_{B-N} [Å]	B1–N1 1.565(3), B1–N4 1.594(3), B2–N2 1.593(3), B2–N5 1.563(3)																
d_{C-O} [Å]	O1–C1 1.413(2), O2–C2 1.419(2)																
\angle_{B-B-O} [°]	B1–B2–O1 131.1(2), B2–B1–O2 131.1(2)																
\angle_{O-C-O} [°]	O1–C1–C3 111.3(2), O1–C1–C4 108.2(2), O2–C2–C5 107.9(2), O1–C1–C6 111.8(2)																
\angle_{C-C-C} [°]	C3–C1–C4 111.2(2), C5–C2–C6 110.3(2).																
 <p data-bbox="343 1500 574 1534">{ZnEt(L)[HB(hpp)]₂}</p>	<table border="1" data-bbox="734 1019 1394 1366"> <tbody> <tr> <td>d_{B-B} [Å]</td> <td>B1–B2 1.807(5),</td> </tr> <tr> <td>d_{B-Zn} [Å]</td> <td>B1–Zn1 2.324(3), B2–Zn1 2.317(3)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-N} [Å]</td> <td>B1–N1 1.550(4), B1–N4 1.535(4), B2–N2 1.547(4), B2–N5 1.543(4)</td> </tr> <tr> <td>d_{Zn-N} [Å]</td> <td>Zn1–N7 1.953(3)</td> </tr> <tr> <td>d_{Zn-C} [Å]</td> <td>Zn1–C15 1.983(3)</td> </tr> <tr> <td>d_{N-C} [Å]</td> <td>N7–C17 1.328(5), N8–C20 1.160(5)</td> </tr> <tr> <td>d_{N-C} [Å]</td> <td>C17–C19 1.384(5), C19–C20 1.404(5)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{B-B-Zn} [°]</td> <td>B1–B2–Zn1 67.28(14), B2–B1–Zn1 66.88(14).</td> </tr> </tbody> </table>	d_{B-B} [Å]	B1–B2 1.807(5),	d_{B-Zn} [Å]	B1–Zn1 2.324(3), B2–Zn1 2.317(3)	d_{B-N} [Å]	B1–N1 1.550(4), B1–N4 1.535(4), B2–N2 1.547(4), B2–N5 1.543(4)	d_{Zn-N} [Å]	Zn1–N7 1.953(3)	d_{Zn-C} [Å]	Zn1–C15 1.983(3)	d_{N-C} [Å]	N7–C17 1.328(5), N8–C20 1.160(5)	d_{N-C} [Å]	C17–C19 1.384(5), C19–C20 1.404(5)	\angle_{B-B-Zn} [°]	B1–B2–Zn1 67.28(14), B2–B1–Zn1 66.88(14).
d_{B-B} [Å]	B1–B2 1.807(5),																
d_{B-Zn} [Å]	B1–Zn1 2.324(3), B2–Zn1 2.317(3)																
d_{B-N} [Å]	B1–N1 1.550(4), B1–N4 1.535(4), B2–N2 1.547(4), B2–N5 1.543(4)																
d_{Zn-N} [Å]	Zn1–N7 1.953(3)																
d_{Zn-C} [Å]	Zn1–C15 1.983(3)																
d_{N-C} [Å]	N7–C17 1.328(5), N8–C20 1.160(5)																
d_{N-C} [Å]	C17–C19 1.384(5), C19–C20 1.404(5)																
\angle_{B-B-Zn} [°]	B1–B2–Zn1 67.28(14), B2–B1–Zn1 66.88(14).																
 <p data-bbox="343 2016 574 2049">[Me₂N=C(Me)NH₂]⁺Br⁻</p>	<table border="1" data-bbox="734 1612 1394 1870"> <tbody> <tr> <td>d_{C-N} [Å]</td> <td>C1–N1 1.323(1), C1–N2 1.312(5), C3–N2 1.471(3), C4–N2 1.457(0),</td> </tr> <tr> <td>d_{C-C} [Å]</td> <td>C2–C1 1.485(4).</td> </tr> <tr> <td>\angle_{C-N-C} [°]</td> <td>C3–N2–C1 120.2(3), C3–N2–C4 118.9(3), C4–N2–C1 120.5(3)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{N-C-N} [°]</td> <td>N1–C1–N2 121.4(3)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{C-C-N} [°]</td> <td>C2–C1–N1 118.5(3), C2–C1–N2 120.1(3)</td> </tr> </tbody> </table>	d_{C-N} [Å]	C1–N1 1.323(1), C1–N2 1.312(5), C3–N2 1.471(3), C4–N2 1.457(0),	d_{C-C} [Å]	C2–C1 1.485(4).	\angle_{C-N-C} [°]	C3–N2–C1 120.2(3), C3–N2–C4 118.9(3), C4–N2–C1 120.5(3)	\angle_{N-C-N} [°]	N1–C1–N2 121.4(3)	\angle_{C-C-N} [°]	C2–C1–N1 118.5(3), C2–C1–N2 120.1(3)						
d_{C-N} [Å]	C1–N1 1.323(1), C1–N2 1.312(5), C3–N2 1.471(3), C4–N2 1.457(0),																
d_{C-C} [Å]	C2–C1 1.485(4).																
\angle_{C-N-C} [°]	C3–N2–C1 120.2(3), C3–N2–C4 118.9(3), C4–N2–C1 120.5(3)																
\angle_{N-C-N} [°]	N1–C1–N2 121.4(3)																
\angle_{C-C-N} [°]	C2–C1–N1 118.5(3), C2–C1–N2 120.1(3)																

Molekülstruktur	Strukturparameter																								
 <p data-bbox="261 869 655 898">$\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NMe}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}^+\text{PF}_6^-$</p>	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>$d_{\text{B}\dots\text{B}}$ [Å]</td> <td>B1...B2 2.836(4)</td> </tr> <tr> <td>$d_{\text{B}-\text{C}}$ [Å]</td> <td>B2-C1 1.620(4)</td> </tr> <tr> <td>$d_{\text{B}-\text{N}}$ [Å]</td> <td>B1-N1 1.545(4), B1-N4 1.551(4), B2-N2 1.544(4), B2-N5 1.560(4), B1-N7 1.575(3), B3-N7 1.522(3), B3-N8 1.412(4), B3-N9 1.414(4)</td> </tr> <tr> <td>$d_{\text{C}-\text{N}}$ [Å]</td> <td>N7-C1 1.292(3), N8-C3 1.463(4), N8-C4 1.459(3), N9-C5 1.459(4), N9-C6 1.450(4)</td> </tr> <tr> <td>$d_{\text{C}-\text{C}}$ [Å]</td> <td>C1-C2 1.495(3)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{\text{B}-\text{N}-\text{B}}$ [°]</td> <td>B1-N7-B3 118.9(2)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{\text{B}-\text{N}-\text{C}}$ [°]</td> <td>B1-N7-C1 116.6(2)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{\text{B}-\text{C}-\text{N}}$ [°]</td> <td>B2-C1-N7 119.9(2)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{\text{B}-\text{C}-\text{C}}$ [°]</td> <td>B2-C1-C2 118.8(2)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{\text{N}-\text{C}-\text{C}}$ [°]</td> <td>N7-C1-C2 120.4(2)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{\text{C}-\text{N}-\text{B}-\text{N}}$ [°]</td> <td>C1-N7-B3-N9 85.0(3), C1-N7-B3-N8 96.1(3),</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{\text{C}-\text{C}-\text{B}-\text{N}}$ [°]</td> <td>C2-C1-N7-B3 4.9(4),</td> </tr> </tbody> </table>	$d_{\text{B}\dots\text{B}}$ [Å]	B1...B2 2.836(4)	$d_{\text{B}-\text{C}}$ [Å]	B2-C1 1.620(4)	$d_{\text{B}-\text{N}}$ [Å]	B1-N1 1.545(4), B1-N4 1.551(4), B2-N2 1.544(4), B2-N5 1.560(4), B1-N7 1.575(3), B3-N7 1.522(3), B3-N8 1.412(4), B3-N9 1.414(4)	$d_{\text{C}-\text{N}}$ [Å]	N7-C1 1.292(3), N8-C3 1.463(4), N8-C4 1.459(3), N9-C5 1.459(4), N9-C6 1.450(4)	$d_{\text{C}-\text{C}}$ [Å]	C1-C2 1.495(3)	$\angle_{\text{B}-\text{N}-\text{B}}$ [°]	B1-N7-B3 118.9(2)	$\angle_{\text{B}-\text{N}-\text{C}}$ [°]	B1-N7-C1 116.6(2)	$\angle_{\text{B}-\text{C}-\text{N}}$ [°]	B2-C1-N7 119.9(2)	$\angle_{\text{B}-\text{C}-\text{C}}$ [°]	B2-C1-C2 118.8(2)	$\angle_{\text{N}-\text{C}-\text{C}}$ [°]	N7-C1-C2 120.4(2)	$\angle_{\text{C}-\text{N}-\text{B}-\text{N}}$ [°]	C1-N7-B3-N9 85.0(3), C1-N7-B3-N8 96.1(3),	$\angle_{\text{C}-\text{C}-\text{B}-\text{N}}$ [°]	C2-C1-N7-B3 4.9(4),
$d_{\text{B}\dots\text{B}}$ [Å]	B1...B2 2.836(4)																								
$d_{\text{B}-\text{C}}$ [Å]	B2-C1 1.620(4)																								
$d_{\text{B}-\text{N}}$ [Å]	B1-N1 1.545(4), B1-N4 1.551(4), B2-N2 1.544(4), B2-N5 1.560(4), B1-N7 1.575(3), B3-N7 1.522(3), B3-N8 1.412(4), B3-N9 1.414(4)																								
$d_{\text{C}-\text{N}}$ [Å]	N7-C1 1.292(3), N8-C3 1.463(4), N8-C4 1.459(3), N9-C5 1.459(4), N9-C6 1.450(4)																								
$d_{\text{C}-\text{C}}$ [Å]	C1-C2 1.495(3)																								
$\angle_{\text{B}-\text{N}-\text{B}}$ [°]	B1-N7-B3 118.9(2)																								
$\angle_{\text{B}-\text{N}-\text{C}}$ [°]	B1-N7-C1 116.6(2)																								
$\angle_{\text{B}-\text{C}-\text{N}}$ [°]	B2-C1-N7 119.9(2)																								
$\angle_{\text{B}-\text{C}-\text{C}}$ [°]	B2-C1-C2 118.8(2)																								
$\angle_{\text{N}-\text{C}-\text{C}}$ [°]	N7-C1-C2 120.4(2)																								
$\angle_{\text{C}-\text{N}-\text{B}-\text{N}}$ [°]	C1-N7-B3-N9 85.0(3), C1-N7-B3-N8 96.1(3),																								
$\angle_{\text{C}-\text{C}-\text{B}-\text{N}}$ [°]	C2-C1-N7-B3 4.9(4),																								
 <p data-bbox="316 1570 603 1599">$\{\text{HNMe}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}^+\text{PF}_6^-$</p>	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>$d_{\text{B}\dots\text{B}}$ [Å]</td> <td>B1...B2 2.829(1)</td> </tr> <tr> <td>$d_{\text{B}-\text{C}}$ [Å]</td> <td>B2-C1 1.609(3)</td> </tr> <tr> <td>$d_{\text{B}-\text{N}}$ [Å]</td> <td>B1-N1 1.542(3), B1-N4 1.543(3), B2- N2 1.549(3), B2-N5 1.553(3), B1-N7 1.549(3),</td> </tr> <tr> <td>$d_{\text{C}-\text{N}}$ [Å]</td> <td>N7-C1 1.289(3),</td> </tr> <tr> <td>$d_{\text{C}-\text{C}}$ [Å]</td> <td>C1-C2 1.491(3)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{\text{B}-\text{N}-\text{C}}$ [°]</td> <td>B1-N7-C1 120.5(2)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{\text{B}-\text{C}-\text{N}}$ [°]</td> <td>B2-C1-N7 117.3(2)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{\text{B}-\text{C}-\text{C}}$ [°]</td> <td>B2-C1-C2 121.7(2)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{\text{N}-\text{C}-\text{C}}$ [°]</td> <td>N7-C1-C2 119.9(2)</td> </tr> </tbody> </table>	$d_{\text{B}\dots\text{B}}$ [Å]	B1...B2 2.829(1)	$d_{\text{B}-\text{C}}$ [Å]	B2-C1 1.609(3)	$d_{\text{B}-\text{N}}$ [Å]	B1-N1 1.542(3), B1-N4 1.543(3), B2- N2 1.549(3), B2-N5 1.553(3), B1-N7 1.549(3),	$d_{\text{C}-\text{N}}$ [Å]	N7-C1 1.289(3),	$d_{\text{C}-\text{C}}$ [Å]	C1-C2 1.491(3)	$\angle_{\text{B}-\text{N}-\text{C}}$ [°]	B1-N7-C1 120.5(2)	$\angle_{\text{B}-\text{C}-\text{N}}$ [°]	B2-C1-N7 117.3(2)	$\angle_{\text{B}-\text{C}-\text{C}}$ [°]	B2-C1-C2 121.7(2)	$\angle_{\text{N}-\text{C}-\text{C}}$ [°]	N7-C1-C2 119.9(2)						
$d_{\text{B}\dots\text{B}}$ [Å]	B1...B2 2.829(1)																								
$d_{\text{B}-\text{C}}$ [Å]	B2-C1 1.609(3)																								
$d_{\text{B}-\text{N}}$ [Å]	B1-N1 1.542(3), B1-N4 1.543(3), B2- N2 1.549(3), B2-N5 1.553(3), B1-N7 1.549(3),																								
$d_{\text{C}-\text{N}}$ [Å]	N7-C1 1.289(3),																								
$d_{\text{C}-\text{C}}$ [Å]	C1-C2 1.491(3)																								
$\angle_{\text{B}-\text{N}-\text{C}}$ [°]	B1-N7-C1 120.5(2)																								
$\angle_{\text{B}-\text{C}-\text{N}}$ [°]	B2-C1-N7 117.3(2)																								
$\angle_{\text{B}-\text{C}-\text{C}}$ [°]	B2-C1-C2 121.7(2)																								
$\angle_{\text{N}-\text{C}-\text{C}}$ [°]	N7-C1-C2 119.9(2)																								

A6 Spektroskopische Daten

NMR-Daten sind in der Einheit ppm und IR-Daten sind in der Einheit cm^{-1} angegeben.

Diboran(4)	$\delta(^1\text{H}\{^{11}\text{B}\})$ (CD_2Cl_2)	$\delta(^1\text{H})$ (CD_2Cl_2)	$\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\})$ (CD_2Cl_2)	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ (CD_2Cl_2)
Symmetrisch				
[HB(hpp)] ₂ 1	+2.17	—	-2.70	—
[HCO ₂ B(hpp)] ₂ 4	—	+8.20	+2.76	+165.3
[Me ₂ (H)COB(hpp)] ₂ 6	—	+3.75	+2.93	+65.84
Asymmetrisch				
[HB(hpp) ₂ BO ₂ CH] 2	+2.27	+8.43	+6.66 (B _O) -5.21 (B _H)	+168.24
[HB(hpp) ₂ BOC(H ₂)OB ₉ BBN]	+2.16	+5.06	+6.78 (B _O) -5.38 (B _H)	+91.34
[HB(hpp) ₂ BOCH ₃]	+2.84	+3.44	—	+52.75

B ₃ -Ringe	$\delta(^1\text{H}\{^{11}\text{B}\})$ (CD_3CN)	$\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\})$ (CD_3CN)	$\tilde{\nu} = (\text{BH})$
{B ₉ BBN[HB(hpp)] ₂ }NTf ₂	+2.33	+38.61 -1.86 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 80$ Hz)	1614
{(2-thio) ₂ B[HB(hpp)] ₂ }NTf ₂	+4.00	+21.34, +2.12 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 81$ Hz)	2365

Anhänge

Diborierungsprodukte	$\delta(^1\text{H}\{^{11}\text{B}\})$ (CD_3CN)	$\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\})$ (CD_3CN)
Diborylierte boryl-Imine		
$\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCMe}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$	+2.65 (H_{BN})	+26.57
	+2.44 (H_{BC})	-0.79 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 110$ Hz, B_{N}) -3.10 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 106$ Hz, B_{C})
$\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCEt}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$	+2.62 (H_{BN})	+26.44
	+2.51 (H_{BC})	-0.73 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 110$ Hz, B_{N}) -3.82 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 106$ Hz, B_{C})
$\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]\text{NCPH}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$	+2.82 (H_{BN})	+27.56
	+2.52 (H_{BC})	-0.18 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 113$ Hz, B_{N}) -2.47 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 112$ Hz, B_{C})
Protonierte diborylierte Imine		
$\{\text{HNCMe}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$	+2.62 (H_{BN})	-2.51 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 120$ Hz, B_{N})
	+2.44 (H_{BC})	-3.64 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 107$ Hz, B_{C})
$\{\text{HNCEt}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$	+2.67 (H_{BN})	-2.43 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 114$ Hz, B_{N})
	+2.51 (H_{BC})	-3.76 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 108$ Hz, B_{C})
$\{\text{HNCPh}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$	—	-2.27 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 110$ Hz, B_{N})
	—	-3.87 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 110$ Hz, B_{C})
Diborylierte Amine		
$\{\text{H}_2\text{NC}(\text{H})\text{Me}[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}\text{PF}_6$	+2.41 (H_{BN})	+0.64 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 110$ Hz, B_{C})
	+2.12 (H_{BC})	-1.58 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 115$ Hz, B_{N})
Diboryliertes CO_2		
$\{\text{CO}_2[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}$ 3	+2.76 (H_{BO})	+2.28 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 119$ Hz, B_{O})
	+2.51 (H_{BC})	-2.93 (d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 112$ Hz, B_{C})

7. Liste wissenschaftlicher Beiträge

Teile der vorliegenden Dissertation wurden bereits in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht, beziehungsweise auf Tagungen vorgestellt.

Publikationen:

- I. „Catalyst-Free Hydroboration of CO₂ with a Nucleophilic Diborane(4)“
M. Frick, J. Horn, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 16983-16986, DOI: 10.1002/chem.201804612.
- II. „Metal-Free Nitrile Diboration through Activation by an Electron-Rich Diborane“
M. Frick, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 11804-11807; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 1645-164, DOI: 10.1002/anie.201706001

Vorträge auf Tagungen:

- I. „Wasserstoffabspaltung an Imin-fixierten Diboranen“
Vortrag im Rahmen der Skiliziumtagung – Lantsch, **2019**
- II. „Fixierung von kleinen Molekülen an elektronenreichen Diboranen“
Vortrag im Rahmen der Deutschen Borchemikertagung – Reimlingen, **2018**
- III. „Fixierung von kleinen Molekülen an elektronenreichen Diboranen“
Vortrag im Rahmen der Skiliziumtagung – Les Crosets, **2018**
- IV. „Aktivierung und Diborierung von Nitrilen durch guanidinatstabilisierte Diborane“
Vortrag im Rahmen der Deutschen Borchemikertagung – Lichtenfels, **2017**
- V. *Metal-free Nitril Diboration*
Poster im Rahmen der Summerschool „Catalysis and Organometallic Synthesis“ – Würzburg, **2017**
- VI. „Aktivierung guanidinatstabilisierter Diborane mit Lewis-Säuren“
Vortrag im Rahmen der Skiliziumtagung – Andermatt, **2017**
- VII. „Aktivierung guanidinatstabilisierter Diborane mit Lewis-Säuren“
Vortrag im Rahmen der Deutschen Borchemikertagung – Hirschberg, **2016**
- VIII. „Aktivierung von Diboranen mit Lewis-Säuren“
Vortrag im Rahmen der Skiliziumtagung – Engelsberg, **2016**
- IX. „Aktivierung von kationischen zyklischen Triboranen“
Vortrag im Rahmen der Deutschen Borchemikertagung – Blaubeuren, **201**

8. Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel* für die Aufnahme in den Arbeitskreis, seine großartige Unterstützung und die mir gewährte Freiheit bei meinen Untersuchungen bedanken. Durch seine Fähigkeit mich die Chemie des Bors näher zu bringen sprang seine Begeisterung auf mich ab. Auch möchte ich mich für die Möglichkeit an der Teilnahme zahlreicher Tagungen bedanken, wie die Borchemikertreffen, die Summer-School in Würzburg oder die Skilizium-Tagungen.

Priv.-Doz. Dr. Joachim Ballmann danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Große Beiträge zu dieser Arbeit haben die Werkstätten und Analytik-Abteilungen des Chemischen Instituts geleistet: Einen Großen Dank geht an *Beate Termin*. Ihr danke ich besonders für ihren großen Einsatz an der NMR-Automation, für ihre Geduld und Bereitschaft neue Messungen auszuprobieren. Dank ihres Engagements war es möglich 2D-¹¹B¹H-HMQC- und ¹H¹¹B-NMR-Messungen durchzuführen, die mir immens weitergeholfen haben.

Weiterhin Danke ich *Cornelia Vetter*, *Ute Gärtner* und *Irene Gruber* von der Elementaranalyse, den Mitarbeitern der OCI-Masseabteilung, *Dr. Jürgen Gross*, *Iris Mitsch*, *Norbert Nieth* und *Doris Lang* und unseren Glasbläsern *Silke Bender* und *Manuel Kaufmann* danke ich für die zügigen Reparaturarbeiten (sofern mein Stück nicht aus Weichglas war). *Martin Dörner* und *Heidrun Haungs* bin ich für die stete Versorgung mit Chemikalien dankbar.

Karin Gissmann danke ich nicht nur für ihre fortwährende Unterstützung für uns Doktoranden, sondern auch für das Abnehmen des ganzen bürokratischen Dschungels von Institut und Dekanat. Auch für die lustigen, angenehmen Gespräche und Ihre Unterstützung, besonders in schweren Zeiten (Stichwort→ Kapitän).

Ohne die ständigen Bemühungen von *Dr. Elisabeth Kaifer* und *Ute Wild* am Röntgendiffraktometer hätte es die Strukturen dieser Arbeit nie gegeben. Viel zu oft konnten (und mussten) sie aus öligem Pulver noch brauchbaren Kristall finden, um am Ende doch nur Schliff fett oder Glas festzustellen. Unseren erfahrenen Laboranten

Danksagung

Petra Walter und *Simone Leingang* bin ich für ihre hilfreichen Tipps zur praktischen Arbeitsweise dankbar, durch die ich letztlich die Schutzgas-Chemie meistern konnte. Auch vielen Dank an Ute und Petra für die vielen morgendlichen Gespräche. Dank dir (Ute) weiß ich jetzt wie „Ich jemanden die Hörner aufsetze“; oder es besser bleiben soll. Vielen Dank Thomas auch für seine mürrische, aber dennoch gutmütige Art mir meine morgendliche Wurst im Kaffee zu versüßen, und für die heiteren Gespräche in der Mittagspause 😊.

Ein Dankeschön geht an meine Forschungspraktikanten, *Frederike Menke*, *Yannic Werling*, *Blaise Mullenix* und *Daniel Vogler*, denen ich unter meiner Anleitung die Chemie des Bors näherbrachte. Bei Daniel war ich so überzeugend, dass er sogar zu uns in den Arbeitskreis kam.

Julian Horn; oder wars Julian Rohr? Ach, ich weiß es nicht mehr. Ist im Endeffekt ja auch egal 😊. Als mein langjähriger Laborpartner habe ich natürlich eine besondere Beziehung zu dir. Als ich in den Arbeitskreis gekommen bin, hast du mich, trotz der ein oder anderen Besonderheit von mir, wohlwollend aufgenommen. Von dir lernte ich, dass sich ein Mensch nur von Luft und Liebe ernähren kann, weswegen ich versuchte so viel nährstoffreiche Luft wie möglich in unserer Laborbox zu kreieren, was nicht immer auf Nächstenliebe stieß. Auch brachtest du mir die wunderbare Musik von Rise Against näher, woraufhin ich deine täglichen Musikwiederholungen perfektionierte und einfach die Repeat-Taste erfand. Julian, wir zwei sind gemeinsam durch dick und dünn gelaufen, hatten wunderbare Gespräche über Gott und die Welt, wobei die IT-Welt eher so dein Gebiet war. Hiermit möchte ich mich nochmal ausdrücklich für deine unglaubliche Geduld, Lockerheit und Gelassenheit bedanken, mit der du meine musikalische und auch so verrückte Eigenheit lässig trotzen konntest. Auch der wissenschaftliche Austausch mit dir hatte mir die Möglichkeit gegeben tiefere Einblicke in die Chemie des Bors....Blablabla 😊. Unvergesslich sind natürlich unsere Techtelmechtel beim Borchemikertreffen. Aber zum Glück gilt der Satz: Was beim Borchemikertreffen passiert, dass.... Dankeschön für diese unglaublich schöne Zeit. Ich werde es zwar nachher nochmal erwähnen, aber vielen Dank auch für dein ruhiges Korrekturlesen, vor allem für deine unglaublich schnellen Antworten auf meine Sachfragen. Ohne dich hätte die vorliegende Arbeit sicherlich länger gedauert.

Danksagung

Jana Elias, von Anbeginn der Zeit (als wir uns kennenlernten) erinnertest du mich an meine Schwester 😊. Es war stets eine Freude sich mit dir zu unterhalten, rumzuhängen und mit dir nach dem Umzug auch ein Labor zu teilen. Auch dich möchte ich für deine Geduld danken, wobei du, wenn dir die Ballermann-Playlist zu sehr nervte, mir die wunderbare Musik der Dixie Chicks näherbrachtest. Ein weiteres Dankeschön an deine Unterstützung für die Arbeit und die stetige Motivation. Mit dir und Julian zusammen kreierte wir das LaBor was uns noch stärker zusammenwachsen ließ. Auch danke für dein großer Aufbau und psychologische Beratung in allen Zeiten, besonders als ich dachte ich könnte Kapitän spielen. Vielen Dank auch für das Korrekturlesen.

Daniel Vogler, als mein junger Padawan führte ich dich erfolgreich in diesen Arbeitskreis ein. Ich bin sehr froh, dass du zu mir ins LaBor gekommen bist, teilst du doch (teilweise) meinen schrägen Musikgeschmack. Die vielen lustigen, verrückten stets spannenden Diskussionen mit dir erhellten den Laboralltag um ein Vielfaches. Auch fachlich konnten wir uns gegenseitig stets gut beraten. Du gehörst auch zu unsere LaBor-Essens-Gang und brachtest mir die ein oder andere kulinarische Besonderheit bei, wie „Nudeln kann man auch ohne Ketchup essen“. Auch als Julian Ersatz beim Borchemikertreffen machtest du mir alle Ehre. Ich teile immer gerne mit dir ein Zimmer. Vielen Dank dafür. Hiermit auch nochmal ein Dankeschön für das viele viele Korrekturlesen. Besonders die ersten Versionen verlangten einiges von dir ab. Danke für deine großen Mühen.

Erik Filbeck, als Greenhorn, Frischling, Newbie oder wie man sonst unser „jüngstes“ LaBor Mitglied bezeichnen kann. Ich bin froh, dass du unsere Box mit mir teilst. Dadurch fiel mir der Abschied vom Julian leichter. Auch an dich muss ich mich für deine Ruhe und deinen trockenen Humor bedanken. Dank den zahlreichen Domian-Stunden bin ich nun über das Verhalten der Menschen zutiefst verstört. Danke für das Platzen meiner rosa-roten Seifenblase.

Lena Steuer, vielen Dank für dein Erscheinen in diesen Arbeitskreis. Du versüßte den Aufenthalt in den Skiseminaren und hast diesen gleich eine andere Note verliehen. Vielen Dank für die lustigen Unterhaltungen, die langen, witzigen ausufernde Abende und die vielen lustigen Youtube Videos. Durch deine Motivation mich zum Quidditch

Danksagung

zu bringen, kam ich dem Sport näher und lernte ihn lieben. Vielen Dank dafür. Auch bei jeglichen Turnieren (Beer-Pong) warst du eine stets verlässliche gute Partnerin, die nur das Haligali verlieren noch lernen muss :P. Vielen Dank für diese herrliche Zeit in diesem Arbeitskreis.

Ana Martin-Martinez, un especial gracia a mi querido amorcita. Muchas gracias para acompañarme todos los años. Me has apoyado de la primera minuto en ese grupo de investigación, en tiempos malos y buenos estabas siempre aquí para mí y me ayudaste mucho en tiempos difíciles. Gracias por estar conmigo desde hace ya 5 años. Un besito grande a ti.

Ein riesengroßer Dank geht natürlich an meine *Familie*, die mich in allen Lebenssituationen stets begleitet haben. Dadurch danke ich natürlich meinen *Eltern*, meinen Schwestern *Christina* und *Michaela* und meinen kleinen Bruder *Stephan*. Eine große Freude bereiten mir auch meine kleinen Nichten *Layla* und *Maxi*. Mal schauen ob ihr euch auch für eine Chemie Karriere in 20 Jahren begeistern könnt. 😊

Ein riesen Dankeschön geht an alle Korrekturleser, die sich durch meine Kommasetzung und Grammatik Inspierieren ließen. Vielen Dank für eure Zeit und Geduld. Wie bereits erwähnt danke ich *Julian Horn*, *Daniel Vogler*, *Jana Elias* und *Erik Filbeck*. Nicht zu vergessen, auch *Johanna Osterbrink* und *Lena Steuer* halfen mir beim Korrekturlesen. Auch *Elisabeth Kaifer* muss ich hiermit danken für das Lesen einiger wichtiger Ausschnitte. Auch danke ich *Blaise Mullenix* für das Korrekturlesen der englischen Übersetzung. Ebenso danke ich *Anette Krämer* für das Korrekturlesen. Zuletzt möchte ich für das große Engagement noch bei meiner Schwester *Christina Schöll* und meinem Schwager *Friedrich Ossenbühl* bedanken mit welchen ich komplette Wochenenden von früh morgens bis spät abends mit Korrekturlesen und angleichen von Schaubildern verbrachte. Vielen Dank für euren Zeitaufwand und die große Geduld. Danke natürlich auch an meine Nichte Layla die diese harten Stunden mit ihrem Lächeln versüßte.

Conrad Wagner und *Johanna Osterbrink*, vielen Dank für die erfrischende Abwechslung durch das Begleiten in den heißen Sommertagen beim Schwimmen im Neckar. Besonders Johanna, die mich fleißig mit Badeutensilien ausstattete.

Danksagung

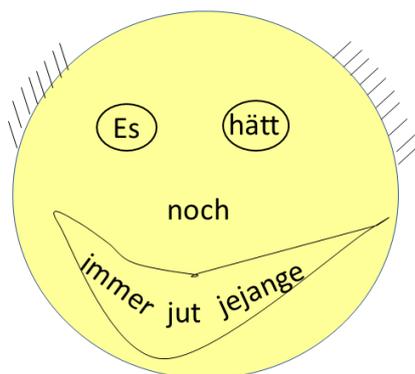
Unvergesslich sind natürlich die vielen heißen Kartoffelmomente, bei denen wir vier (+*Lena Steuer*) uns oft die Hände verbrannten.

Und natürlich auch vielen Dank an den Rest des Arbeitskreises inkl. die Arbeitsgruppe um *Lutz Greb* für die herzliche Aufnahme, weswegen ich eine unglaublich schöne Zeit hatte. Besonders muss ich hiermit *Arne Wagner* und *Sven Wiesner* hervorheben, welche mich in der Anfangszeit in allen Bereichen tatkräftig unterstützen.

Auch einen nicht zu vernachlässigenden Dank geht an mein *Quidditch Team*, den Heidelberger Hellhounds oder Quidditch Verein Heidelberg e.V.. Vielen Dank für die Aufnahme und das Näherbringen dieses wunderbaren Sportes.

Emmanuel Meindl, mein bärtiger Kumpel aus dem Wohnheim. Vielen Dank für deine Art mich nach einem langen Labortag bei dir aufzunehmen und mich mit deinen kulinarischen Köstlichkeiten zu verköstigen. Dir danke ich besonders für deine breite Schultern an denen ich mich an schlechten Tagen (→ Kapitän) schön gemütlich machen konnte. Danke für deine Unterstützung.

Auch ein Dankeschön an meinen langjährigen Studienbegleiter *Jan-Michael-Menke* welcher mich im Studium und anfangs der Doktorzeit in allen Bereichen des Lebens und der Chemie tatkräftig unterstützte. Nachdem es dich nach München gezogen hatte, waren meine Besuche bei deiner nun schon-nicht-mehr-so-kleinen-Familie stets eine willkommene Abwechslung. Vielen Dank dafür.



Ein Dankeschön geht an die „Project X“ Gruppe, besonders an *Matthias Wimmy* durch deren jährliche Besuche eine schöne Abwechslung ins triste Doktoralltag brachten.

Zuletzt möchte ich auch meine Freunde aus der Heimat, an *Marius, Timm, Raphael, Michael, Dominik* und *Jannik* bedanken, die mich ab und zu besuchten („kommt einfach mal vorbei“), mein Gejammer von Zeit zu Zeit ertragen mussten, und mich stets durch lustige Abenteuer aufheiterten. Wow, wir kennen uns jetzt schon seit fast 20 Jahre! Die Zeit vergeht so schnell 😊 Vielen Dank für eure Unterstützung!

9. Eidesstattliche Versicherung

Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg.

- I. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „*Aktivierung von ungesättigten organischen Verbindungen durch nukleophile Diborane*“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
- II. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
- III. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
- IV. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
- V. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen und Gewissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

.....
Datum, Ort

.....
Unterschrift (Markus Frick)