
**Synthese unterschiedlich substituierter
guanidinatstabilisierter Diborane(4) und
Untersuchung ihrer Reaktivität**

Inauguraldissertation

Zur Erlangung der Doktorwürde
der Gesamtfakultät für Mathematik,
Ingenieur- und Naturwissenschaften
der Ruprecht-Karls Universität Heidelberg

vorgelegt von
M. Sc. Daniel Vogler
aus Weinheim

2024

**Synthese unterschiedlich substituierter
guanidinatstabilisierter Diborane(4) und
Untersuchung ihrer Reaktivität**

Inauguraldissertation

Zur Erlangung der Doktorwürde
der Gesamtfakultät für Mathematik,
Ingenieur- und Naturwissenschaften
der Ruprecht-Karls Universität Heidelberg

vorgelegt von
M. Sc. Daniel Vogler
aus Weinheim

Tag der Disputation: 18.03.2024

Gutachter: Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel
Prof. Dr. Lutz Greb

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Zeitraum von November 2018 bis November 2023 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 wurden von Nina Wolf, Tobias Kaczun, Gent Dulatahu, Lea Haas, Maximilian Schöner, Lilliana Flórido, Kim Ng und Maurice Schenker im Rahmen ihrer Forschungspraktika und Bachelorarbeiten unter meiner Anleitung erhalten. Wesentliche Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht. Eine Liste aller wissenschaftlicher Beiträge befindet sich im Anhang dieser Arbeit.

Für Laura und Marius

1000 Dinge gehen vorwärts,
999 zurück; das ist Fortschritt.

Henri-Frédéric Amiel

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Chemie von doppelt guanidinatstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen. Die Verbindungen weisen eine elektronenpräzise B–B-Bindung auf und besitzen aufgrund der guten Elektronendonoreigenschaften der Guanidinat-Liganden einen ausgeprägten nukleophilen Charakter. Die Nukleophilie und die Reaktivität der Verbindungen lassen sich durch die Variation der Bor-Substituenten weiter beeinflussen. Über die Umsetzung des bereits bekannten Ditriflato-Diborans mit Ammoniumsalzen gelang die Synthese einer Vielzahl neutraler Diborane(4) mit verschiedenen Substituenten. In mechanistischen Studien wurde gezeigt, dass der Austausch über einen S_N^1 -Mechanismus verläuft. Mit der Umsetzung von Dihalogen-Diboranen mit Trimethylsilylverbindungen konnte zudem eine alternative Route für die Funktionalisierung von neutralen Diboranen(4) gefunden werden.

Neben dem Ditriflato-Diboran weist vor allem das Dibromo-Diboran gute Abgangsgruppen auf. Die Reaktivität der beiden Diborane wurde anhand von Substitutionsreaktionen mit den Lewis-Basen Pyridin und DMAP miteinander verglichen. Während beim Ditriflato-Diboran beide Triflatgruppen bereits bei Raumtemperatur rasch abgegeben werden, findet beim Dibromo-Diboran unter analogen Bedingungen nur der Austausch von einem Substituenten statt. Der Austausch des verbliebenen Substituenten kann im Anschluss über eine Temperaturerhöhung initiiert werden. Anders als bei einfachen Stickstoffbasen ist bei der Umsetzung der beiden Diborane mit *ortho*-Chinonen kein Unterschied in der Reaktivität zu beobachten. Die Elektronen der B–B-Bindung werden jeweils auf das Chinon übertragen. Es entstehen monokationische Addukte mit zwei sp^3 -hybridisierten Boratomen. Neben den hpp-Liganden ist ein Boratom nur mit dem Chinon und das andere mit dem Chinon und einem Substituenten koordiniert. Durch die Umsetzung mit Ammoniumsalzen ist auch hier eine weitere Funktionalisierung möglich. Für die Elektronenübertragung wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen nicht nur die Ergebnisse der Umsetzung des Ditriflato-Diborans mit *ortho*-Chinonen, sondern auch die mit weiteren 1,2-Diketonen erklärt.

Die Reaktion des Ditriflato-Diborans mit dem Dihydrido-Diboran resultiert in der Bildung des dikationischen $[H_2B_4(hpp)_4]^{2+}$. Das Tetraboran(6) konnte bereits durch die Reaktion des Dihydrido-Diborans mit $B(C_6F_5)_3$ synthetisiert werden und weist mit zwei 3c-2e-Bindungen im B_4 -Kern eine interessante elektronische Struktur auf. Die in dieser Arbeit gefundene Route ermöglicht die Synthese mit einem alternativen Gegenion und legt zudem einen Mechanismus nahe, der über die Insertion von einem Wasserstoffatom in die B–B-Bindung verläuft. Die Umsetzung des Ditriflato-Diborans mit dem Diazido-Diboran führt ebenfalls zur Bildung einer dikationischen Verbindung mit vier Boratomen. Im synthetisierten $[N_2B_4(hpp)_4]^{2+}$ liegen die vier Boratome über zwei Stickstoffatome verbrückt vor, sodass zwei Boratome sp^3 - und zwei sp^2 -hybridisiert sind. Der für die Bildung vorgeschlagene Mechanismus berücksichtigt erneut die ausgeprägte Nukleophilie der B–B-Bindung, die auch eine Insertion der Stickstoffatome möglich erscheinen lässt.

Generell weist das Diazido-Diboran eine interessante elektronische Struktur und Reaktivität auf. So ist es von den untersuchten Diboranen das einzige, dessen HOMO nicht an der B–B-Bindung, sondern an den Substituenten lokalisiert ist. Zudem zeigt das Diboran eine für Azidoborane bemerkenswerte Stabilität, sodass thermisch induzierte 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktionen an beiden Azidgruppen möglich sind. Durch die Variation des als Reaktionspartner und Lösungsmittel fungierenden terminalen Alkins konnte daher eine Vielzahl neuer Bis-Triazol-Diboran-Verbindungen mit verschiedenen funktionellen Gruppen synthetisiert werden. Daneben zeichnet sich die Cycloaddition durch eine hohe Selektivität für das 1,4-Addukt aus. Das Addukt aus dem Diazido-Diboran und dem 2-Ethynylpyridin verfügt über zwei bidentate Koordinationsstellen, sodass eine Komplexierung der Übergangsmetalle Zink und Kobalt möglich ist. Hierbei entstehen cyclische Komplexe, bei denen jeweils zwei Metallzentren über zwei Bis-Triazol-Diborane verbrückt vorliegen und deren Größe mit dem Metall variiert.

Insgesamt ermöglicht die vorliegende Arbeit die Synthese einer Vielzahl von neutralen Diboranen(4) und macht diese für Anwendungen zugänglich. Zudem konnte die Reaktivität ausgewählter Diborane bereits näher untersucht werden. Die dabei erzielten Ergebnisse tragen zu einem tieferen Verständnis der Reaktivität von nukleophilen Diboranen bei und bieten vielseitige Ansätze für weitere Untersuchungen.

Abstract

This thesis deals with the chemistry of double guanidinate-stabilized diborane(4) compounds. The compounds have an electron-precise B–B bond and a pronounced nucleophilic character due to the strong electron donor properties of the guanidinate ligands. The nucleophilicity and reactivity of the compounds can be further influenced by varying the boron substituents. By reacting the already known ditriflate-diborane with ammonium salts, it was possible to synthesize a large number of neutral diboranes(4) with various substituents. Mechanistic studies have showed that the exchange occurs via an S_N^1 mechanism. With the reaction of dihalogeno-diboranes with trimethylsilyl compounds, an alternative route for the functionalization of neutral diboranes(4) was established.

Besides the ditriflate-diborane, the dibromo-diborane in particular has promising leaving groups. The reactivity of the two diboranes was compared on the basis of substitution reactions with the Lewis bases pyridine and DMAP. While with the ditriflate-diborane both triflate groups are rapidly released at room temperature, with the dibromo-diborane only one substituent is exchanged under analogous conditions. The exchange of the remaining substituent can then be initiated by increasing the temperature. In contrast to simple nitrogen bases, no difference in reactivity is observed when the two diboranes are reacted with *ortho*-quinones. The electrons of the B–B bond are transferred to the quinone. Monocationic adducts with two sp^3 -hybridized boron atoms are formed. In addition to the hpp ligands, one boron atom is coordinated only with the quinone and the other to the quinone and a substituent. Further functionalization is also possible by reaction with ammonium salts. A mechanism for electron transfer was proposed which, in combination with quantum chemical calculations, explains not only the results of the reaction of the ditriflate-diborane with *ortho*-quinones, but also those with other 1,2-diketones.

The reaction of the ditriflate-diborane with the dihydrido-diborane results in the formation of the dicationic tetraboron compound $[H_2B_4(hpp)_4]^{2+}$. The tetraborane(6) has already been synthesized by the reaction of dihydrido-diborane with $B(C_6F_5)_3$ and has an interesting electronic structure with two 3c-2e bonds in the B_4 core. The route found in this work allows the synthesis with an alternative counterion and suggests a mechanism involving the insertion of a hydrogen atom into the B–B bond. The reaction of the ditriflate-diborane with the diazido-diborane also leads to the formation of a dicationic compound with four boron atoms. In the synthesized $[N_2B_4(hpp)_4]^{2+}$, the four boron atoms are bridged via two nitrogen atoms, so that two boron atoms are sp^3 -hybridized and two are sp^2 -hybridized. The mechanism proposed for the formation again considers the pronounced nucleophilicity of the B–B bond, triggering an oxidative insertion of the nitrogen atoms.

In general the diazido-diborane has an interesting electronic structure and reactivity. Of the diboranes examined it is the only one whose HOMO is not located at the B–B bond but at the substituents. In addition, the diborane shows a remarkable stability for azidoboranes, enabling thermally induced 1,3-dipolar cycloaddition reactions are possible at both azide groups. By varying the terminal alkyne, which acts as a reactant and solvent, a large number of new bis-triazole-diborane compounds with different functional groups can be synthesized. In addition, the cycloaddition is characterized by a high selectivity for the 1,4-adduct. The adduct from the diazido-diborane and the 2-ethynylpyridine has two bidentate coordination sites, so that complexation of the transition metals zinc and cobalt is possible. In this way, cyclic complexes are formed in which two metal centers are bridged by two bis-triazole diboranes and whose size varies with the metal.

Overall, the present work enables the synthesis of a variety of neutral diboranes(4) and makes them accessible for applications. In addition, the reactivity of selected diboranes has already been examined in more detail. The results obtained contribute to a deeper understanding of the reactivity of nucleophilic diboranes and stimulate further investigations in this field.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Kenntnisstand	1
1.1 Motivation und Zielsetzung	1
1.2 Bor und seine Verbindungen	2
1.2.1 Boran- und Diboran-Verbindungen	2
1.2.2 Nukleophile Borverbindungen	7
1.2.3 Kationische Borverbindungen	10
1.2.4 Azidoborane	12
1.3 Guanidinatstabilisierte Diborane(4)	15
1.3.1 Chemie des Dihydrido-Diboran	15
1.3.2 Variation der Bor-Substituenten	17
1.3.3 Kationische Diborane(4)	19
2 Ergebnisse und Diskussion	23
2.1 Synthese und Beschreibung neutraler Diborane(4)	23
2.1.1 Synthesen über Substitutionsreaktionen	24
2.1.1.1 Halogenierte Diborane(4)	24
2.1.1.2 Pseudohalogenierte Diborane(4)	31
2.1.1.3 Mechanistische Studien	36
2.1.2 Alternative Syntheserouten	43
2.1.3 Vergleich quantenchemischer Parameter	47
2.2 Synthese und Beschreibung kationischer Diborane(4)	51
2.2.1 Untersuchung der Reaktivität des Dibromo-Diborans	53
2.2.2 Reaktionen unter Elektronentransfer	60
2.2.2.1 Umsetzung neutraler Diborane(4) mit <i>ortho</i> -Chinonen	60
2.2.2.2 Austausch des borgebundenen Substituenten	67
2.2.2.3 Mechanistische Studien	71
2.2.3 Synthese von Tetraborverbindungen über Diborane(4)	78
2.2.3.1 Umsetzung des Ditriflato-Diborans mit dem Dihydrido-Diboran	78
2.2.3.2 Umsetzung des Ditriflato-Diborans mit dem Diazido-Diboran	83
2.3 Chemie des Diazido-Diborans	89
2.4.1 Cycloadditionsreaktionen mit Alkinen	90
2.4.2 Synthese von Komplexverbindungen	100
3 Zusammenfassung	109

4 Experimenteller Teil.....	113
4.1 Allgemeine Angaben.....	113
4.2 Analytische Methoden.....	115
4.3 Quantenchemische Methoden und Programme.....	118
4.4 Synthesen.....	119
4.5 Versuchsbeschreibungen.....	160
5. Literaturverzeichnis.....	163
6. Anhang.....	171
A Abkürzungsverzeichnis.....	171
B Symbolverzeichnis.....	172
C Verbindungsverzeichnis.....	173
D Kristallstrukturdaten.....	177
Liste der wissenschaftlichen Beiträge.....	191
Danksagung.....	193
Eidesstattliche Versicherung.....	197

1 Einleitung und Kenntnisstand

1.1 Motivation und Zielsetzung

Borverbindungen sind in der modernen Chemie weit verbreitet und zeichnen sich vor allem durch ihre vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten aus. So sind Borhydride übliche Reduktionsmittel und auch Borhalogenide finden bereits seit längerem Verwendung als Katalysatoren in großtechnischen Synthesen.^[1,2] Ebenfalls hervorzuheben ist der Einsatz von Bor-Reagenzien bei der Hydroborierung und bei der von *Suzuki* etablierten Methode zur Kreuzkupplung.^[3-8] Die meisten Anwendungen von Borverbindungen basieren auf dem elektrophilen Charakter des Bors, sodass im Laufe der letzten Jahrzehnte zwar eine Vielzahl an elektrophilen Borverbindungen synthetisiert wurde, doch insgesamt nur wenige Beispiele für Borverbindungen mit nukleophilen Eigenschaften bekannt sind.^[9-11] Da nukleophile Borverbindungen sowohl bei der Synthese neuer Organobor-Verbindungen als auch im Bereich der Katalyse ein enormes Potenzial aufweisen, rücken sie immer mehr in den Fokus der aktuellen Forschung.

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Chemie von doppelt guanidinatstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen. Die Verbindungen weisen eine elektronenpräzise B-B-Bindung auf und besitzen aufgrund der guten Elektronendonoreigenschaften der Guanidinat-Liganden einen ausgeprägten nukleophilen Charakter.^[11,12] Zudem lässt sich die Nukleophilie und die Reaktivität der Verbindungen durch die Bor-Substituenten weiter beeinflussen.^[13,14]

Das primäre Ziel der Arbeit bestand in der Variation der Bor-Substituenten, wodurch neue Diboran(4)-Verbindungen mit vielversprechenden Funktionalitäten synthetisch zugänglich gemacht werden sollten. Als Substituenten standen hierbei die Halogene und Pseudohalogene im Vordergrund. Ausgehend von bereits bekannten und den halogenierten Diboranen sollten kationische Spezies erzeugt werden, die gleichzeitig als Lewis-Säuren und Elektronendonoren fungieren können.^[15,16] In diesem Zusammenhang stand vor allem der Elektronentransfer auf organische Substrate im Fokus, welcher durch eine Kombination von experimentellen und quantenchemischen Methoden näher untersucht werden sollte. Die Einführung von Pseudohalogenen in das System lässt wiederum eine gänzlich neue Folgechemie realistisch erscheinen. So sind hier Reaktionen direkt an den eingeführten Bor-Substituenten denkbar, wie beispielsweise 1,3-dipolare Cycloadditionen oder im Falle von Azid-Substituenten, Reaktionen unter Abspaltung von elementarem Stickstoff.

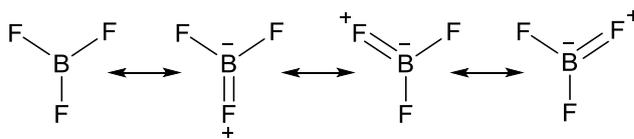
1.2 Bor und seine Verbindungen

1.2.1 Boran- und Diboran-Verbindungen

Bor ist das erste Element in der dritten Hauptgruppe und ein Halbmetall. Im Vergleich zu den anderen Elementen der Gruppe verhindert die hohe Ionisierungsenergie und relativ große Elektronegativität (2.04) des Bors die Ausbildung von metallischen Bindungen, sodass kovalente Bindungen bevorzugt sind. Das Bor besitzt vier Valenzorbitale aber nur drei Valenzelektronen und ist damit nicht in der Lage ausschließlich über elektronenpräzise Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen ein Elektronenoktett zu erreichen. Dies führt dazu, dass Bor Mehrzentrenbindungen eingeht, was wiederum die Bildung von Raumnetzstrukturen ermöglicht und die strukturelle Komplexität vieler Borverbindungen erklärt. So existieren bereits bei elementarem Bor mehrere kristalline Modifikationen, die alle aus B_{12} -Ikosaedern als Struktureinheit aufgebaut sind.^[1,2,17]

Die einfachsten Verbindungen des Bors weisen aufgrund der Elektronenkonfiguration die Struktur BR_3 auf. Die Boratome sind demnach sp^2 -hybridisiert. Da über die drei kovalenten Bindungen nur ein Elektronensextett am Bor erreicht wird, müssen sich die Verbindungen weiter stabilisieren, um den Elektronenmangel auszugleichen. Eine Möglichkeit ist die Bildung von π -Bindungen, was beispielsweise die Stabilität der Borhalogenide erklärt. Die Hybridisierung bleibt hierbei erhalten.^[1,2] Die Stabilisierung durch die Bildung von π -Bindungen ist am Beispiel des Bortrifluorids in Abbildung 1.1 gezeigt.

Bildung von π -Bindungen



Anlagerung von Donormolekülen

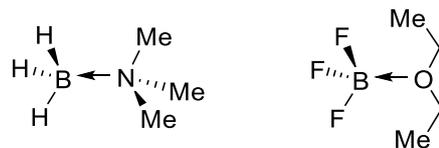


Abbildung 1.1: Stabilisierungsformen von Borverbindungen: Bildung von π -Bindungen (links); Anlagerung von Donormolekülen (rechts).

Eine weitere Form der Stabilisierung ist die Anlagerung von Donormolekülen, die mit einem freien Elektronenpaar über eine dative Bindung die Elektronenlücke am Bor schließen können. Hierbei findet ein Wechsel von einer sp^2 - zu einer sp^3 -Hybridisierung am Boratom statt.^[1,2] In diesem Zusammenhang ist die Verbindungsklasse der Aminborane zu nennen, die aufgrund ihrer potenziellen Anwendung als Wasserstoffspeicher in den Fokus der Forschung gerückt ist.^[18-21] Zudem fungiert mit dem Trimethylaminboran ein Vertreter dieser Klasse als Ausgangsverbindung für die in dieser Arbeit synthetisierten Borverbindungen. Die Absättigung

des freien Valenzorbitals des Bors kann auch über Sauerstoffatome erfolgen. So ist ein weiteres bekanntes Beispiel, das Bortrifluoriddiethyletherat, welches bei der ^{11}B -NMR-Spektroskopie als Referenz verwendet wird.^[22,23] Die Strukturen des Trimethylaminborans und des Bortrifluoriddiethyletherats sind ebenfalls in Abbildung 1.1 dargestellt.

Die dritte Option der Stabilisierung ist die im ersten Abschnitt bereits erwähnte Bildung von Mehrzentrenbindungen, welche auch die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Boranen ermöglicht. Als Borane werden generell die binären Verbindungen zwischen Bor und Wasserstoff bezeichnet, die zum Teil hochkomplexe Strukturen annehmen können.^[24–26] Ein Beispiel für eine in Boranen vorkommende Mehrzentrenbindung stellt die Dreizentren-Zweielektronen-Bindung dar, deren möglicher Aufbau anhand Atomorbital-Wechselwirkungen und Valenzstrichformeln in Abbildung 1.2 dargestellt ist.^[1]

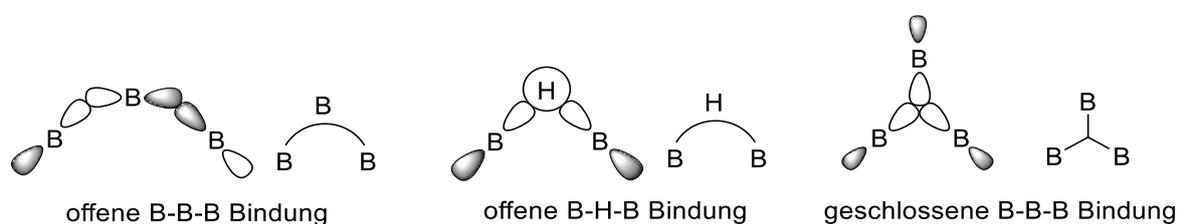


Abbildung 1.2: Darstellung von in Boranen vorkommenden Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen mittels Atomorbital-Wechselwirkungen und Valenzstrichformeln.

In den Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen stellt jedes der drei beteiligten Atome jeweils ein Orbital zur Verfügung. Die Atomorbitale überlappen derart, dass sie ein bindendes, ein nichtbindendes und ein antibindendes Molekülorbital bilden. Eine Besetzung mit zwei Elektronen ist daher besonders günstig. Auf diese Weise ermöglichen Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Verbindungen mit Elektronenmangel, die mehr Atomorbitale als Bindungselektronen besitzen. Beschrieben werden damit sowohl B–H–B-Bindungen als auch B–B–B-Bindungen. Die Aufspaltung der Molekülorbitale für die B–H–B-Bindung ist in Abbildung 1.3 schematisch dargestellt.^[1] Bei der B–B–B-Bindung kann zusätzlich zwischen einer offenen und einer geschlossenen Form unterschieden werden.^[27–29] Die offene Form entsteht durch die Überlappung von je einem sp^2 -Hybridorbital zweier Boratome mit einem p-Orbital des dritten Boratoms. Die geschlossene Form resultiert aus der Überlappung von drei sp^2 -hybridisierten Orbitalen.

Die Geometrie eines Boran-Gerüsts wird durch das Verhältnis der Anzahl der Gerüstelektronen zur Anzahl der Gerüstatome bestimmt, sodass mit Hilfe von Mehrzentrenbindungen Vorhersagen zur Struktur von höheren Boranen möglich sind. Der

Zusammenhang von Valenzelektronen und Gerüstbindungen lässt sich auch auf Boran-Anionen und Carborane übertragen. Die Regeln zur Vorhersage der Geometrie von Clusterverbindungen werden als „Wade-Mingos-Regeln“ zusammengefasst.^[30–32] Clusterverbindungen weisen eine interessante und vielseitige Chemie auf, welche für das Verständnis der vorliegenden Arbeit allerdings keine Relevanz besitzt.^[33–38] Auf eine nähere Betrachtung wird daher verzichtet.

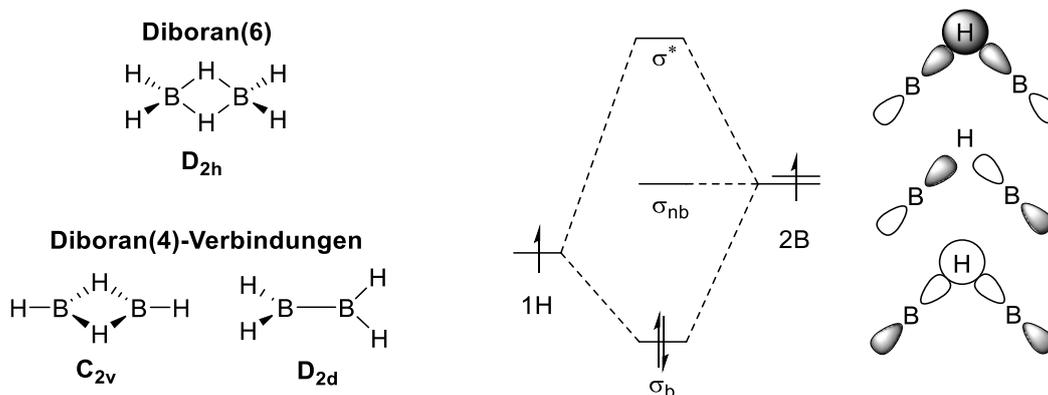
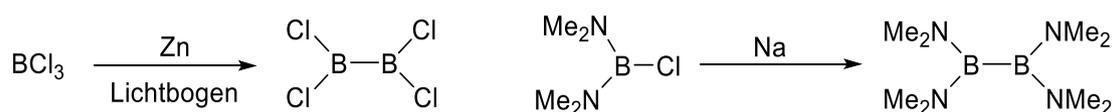


Abbildung 1.3: Molekülstruktur der Diboran(6)-Verbindung B_2H_6 und der Diboran(4)-Verbindung B_2H_4 . Gezeigt sind die zwei energetisch günstigsten Isomere des B_2H_4 . (links); Ausschnitt aus dem MO-Schema einer B–H–B-Dreizentren-Zweielektronen-Bindung (rechts).

Die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen leiten sich formal von den Borhydriden BH_3 und B_2H_4 ab. Das einfachste Hydrid BH_3 ist aufgrund seines Elektronenmangels instabil und dimerisiert daher zum Diboran(6) B_2H_6 . Wie in Abbildung 1.3 gezeigt, sind im Diboran(6) beide Boratome sp^3 -hybridisiert und tetraedrisch von jeweils zwei terminalen und zwei verbrückenden Wasserstoffatomen umgeben.^[39,40] Das Molekül weist demnach vier Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen und zwei Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen auf. Das Diboran(6) ist recht stabil und wurde daher schon früh als Hydroborierungsreagenz eingesetzt.^[3,4] Die Boratome liegen in der Oxidationsstufe +III vor. Durch die formale Eliminierung eines H_2 Moleküls kann Diboran(6) in Diboran(4) B_2H_4 überführt werden, in welchem beide Boratome in der Oxidationsstufe +II vorliegen. Das Diboran(4) ist eine Elektronenmangelverbindung und daher instabil. Strukturvorschläge auf Grundlage quantenchemischer Rechnungen ergaben zwei energetisch ähnliche Minimumstrukturen, die ebenfalls in Abbildung 1.3 gezeigt sind. Die Strukturen weisen unterschiedliche Symmetrien und Bindungsverhältnisse auf. Zwar wurde anhand der Photoionisations-Massenspektrometrie für das B_2H_4 die doppelt verbrückte, C_{2v} -symmetrische Struktur mit zwei B–H–B-Bindungen postuliert, doch weist bereits das energetisch nächst höher liegende B_2H_4 Isomer eine elektronenpräzise B–B-Bindung auf.^[41–44]

Die Knüpfung von elektronenpräzisen B–B-Bindungen stellt trotz der vergleichsweise hohen Bindungsenthalpien von $D_0 = 293 \text{ kJ/mol}^{-1}$ nach wie vor eine große Herausforderung in der präparativen Chemie dar. Ein Grund dafür sind die hohen Bindungsenthalpien von heteronuklearen Bindungen des Bors. So sind die Bindungen mit Sauerstoff (B–O: $D_0 = 536 \text{ kJ/mol}$), Stickstoff (B–N: $D_0 = 446 \text{ kJ/mol}$) oder Kohlenstoff (B–C: $D_0 = 372 \text{ kJ/mol}$) gegenüber der B–B-Bindungen energetisch klar bevorzugt.^[45] Zudem kann es auch ohne einen zusätzlichen Reaktionspartner zu Disproportionierungsreaktionen oder zur Bildung von Clusterverbindungen kommen. Ein weiterer Faktor ist die geringe kinetische Stabilität der B–B-Bindung. So weisen die Boratome der Bindung zwei leere p-Orbitale auf, welche einen guten Angriffspunkt für Nukleophile darstellen.^[45] Eine gängige Methode zur Stabilisierung von B–B-Bindungen ist daher der Einsatz von π -Donorsubstituenten, die in der Lage sind, die elektrophilen p-Orbitale abzusättigen.^[45–47]

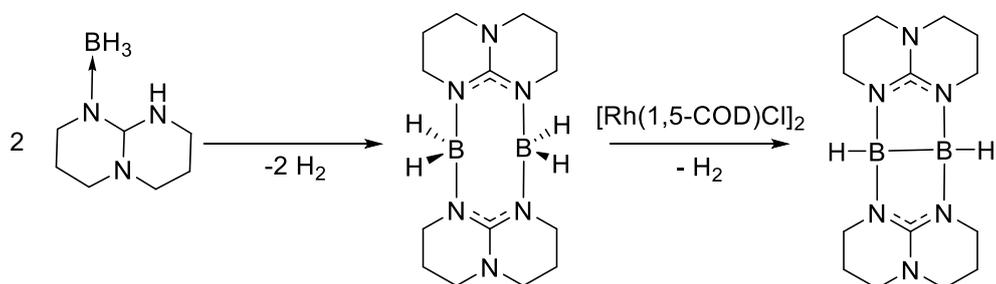
Das erste präparativ zugängliche Diboran(4) mit elektronenpräziser B–B-Bindung war das B_2Cl_4 , welches erstmals im Jahre 1925 von *Stock et al.* durch die Umsetzung von Bortrichlorid mit Zink in einem Lichtbogen hergestellt wurde.^[48] Eine Optimierung der Methode erfolgte wenig später durch *Schlesinger et al.*, der die Glimmentladung zwischen zwei Hg-Elektroden für seine reduktive Kupplung des Bortrichlorids nutzte.^[49] Aufgrund der geringen thermischen Stabilität des entstehenden Produkts sind die Einsatzmöglichkeiten der Methode allerdings stark limitiert.^[50–52] Diboran(4)-Verbindungen rückten daher erst mit der Synthese des stabilen $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ durch die von *Brotherton et al.* entwickelte Kupplung von Borhalogeniden mittels geschmolzenen und hoch dispersen Natriums in den Fokus der Forschung. Die Stabilität des entstehenden $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ kann mit den π -Donorfähigkeiten der Substituenten erklärt werden.^[46,47] Die reduktive Kupplung verläuft radikalisch und stellt aufgrund ihrer vielen Anwendungsmöglichkeiten nach wie vor eine der bedeutendsten Methoden zur B–B-Bindungsknüpfung dar.^[45,53] Die genannten Beispiele von *Stock et al.* und *Brotherton et al.* sind in Schema 1.1 dargestellt.



Schema 1.1: Synthese von Diboran(4)-Verbindungen über die reduktive Kupplung von Borhalogeniden nach Stock (links) und nach Brotherton (rechts).

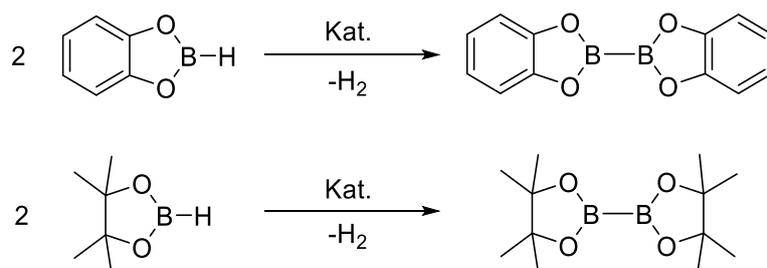
Neben der Reduktion von Borhalogeniden stellen heutzutage vor allem Dehydrokupplungen aufgrund ihrer guten Atomökonomie eine elegante Alternative zur Herstellung von Diboran(4)-

Verbindungen dar. So wird auch das in dieser Arbeit als Startsubstanz verwendete $B_2(hpp)_2H_2$ über eine Dehydrokupplung ausgehend von Trimethylamin-Boran und hppH (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2- α]pyrimidin) hergestellt. Im ersten Schritt der Synthese findet aufgrund der höheren Basizität des hppH ein Lewis-Basen-Austausch statt.^[54,55] Die im Produkt auftretenden inter- und intramolekularen H–H-Wechselwirkungen führen zur räumlichen Nähe zweier Moleküle, sodass eine anschließende thermische Wasserstoffabspaltung und damit die Dimerisierung zum Diboran(6) $B_2(hpp)_2H_4$ stark begünstigt ist.^[54,56] Mit Hilfe eines Rhodium(I)-Katalysators lässt sich in einem letzten Schritt das entstandene Diboran(6) über eine Dehydrokupplung in das Diboran(4) $B_2(hpp)_2H_2$ überführen.^[54,57–59] Die Synthese des $B_2(hpp)_2H_2$ ist in Schema 1.2 gezeigt.



Schema 1.2: Synthese des Diboran(4) $B_2(hpp)_2H_2$ über eine rhodiumkatalysierte Dehydrokupplung mit dem Diboran(6) $B_2(hpp)_2H_4$ als Zwischenstufe.

Ein weiteres aktuelles Beispiel für die Knüpfung einer B–B-Bindung, ist die von *Braunschweig et al.* entwickelte Dehydrokupplung des Catecholborans und des Pinakolborans.^[60–62] Die bei den Reaktionen jeweils entstehenden Diboran(4)-Verbindungen finden bereits eine breite Anwendung in der organischen Synthese, doch war ihre Darstellung bisher nur über eine reduktive Kupplung ausgehend von den entsprechenden Halogenboranen möglich.^[63] Bemerkenswert ist auch, dass die Dehydrokupplung als homogene Katalyse mit Übergangsmetallkatalysatoren der Gruppe 10, aber auch als heterogene Katalyse an Platin, Palladium oder Metallen der Gruppe 4 erfolgen kann.^[60–62] Die beschriebenen Dehydrokupplungen des Catecholborans und des Pinakolborans sind in Schema 1.3 dargestellt.



Schema 1.3: Dehydrokupplung von Catecholboran und Pinakolboran zu den jeweiligen Diboran(4)-Verbindungen.

1.2.2 Nukleophile Borverbindungen

Wie bereits in Kapitel 1.1 erwähnt, zeichnet sich ein Großteil der bekannten Borverbindungen durch ihren elektrophilen Charakter aus. Die Zahl der bekannten nukleophilen Borverbindungen ist trotz ihres enormen Potentials in der modernen Chemie allerdings nach wie vor überschaubar.^[9–11] Die Synthese und Untersuchung von neuen Bor-Reagenzien mit nukleophilen Eigenschaften ist daher ein elementarer Bestandteil der aktuellen Forschung. Allgemein lassen sich die nukleophilen Borverbindungen in vier Kategorien unterteilen. Zu nennen sind hierbei mononukleare Bor-Verbindungen, Diboran(4)-Verbindungen mit Mehrfachbindungen, sp^2 - sp^3 -hybridisierte Diboran(4)-Verbindungen und sp^3 - sp^3 -hybridisierte Diboran(4)-Verbindungen. In die letzte Kategorie fallen auch die guanidinatstabilisierten Diborane, sodass auf die Verwendung von Guanidin-Liganden zur Erzeugung von nukleophilen Borverbindungen am Ende dieses Kapitels ausführlich eingegangen wird. Ein Beispiel für jede genannte Kategorie ist in Abbildung 1.4 dargestellt. Entscheidend bei der Darstellung und Stabilisierung von nukleophilen Borverbindungen sind die eingesetzten Liganden, welche vor allem gute Elektronendonoreigenschaften aufweisen müssen.

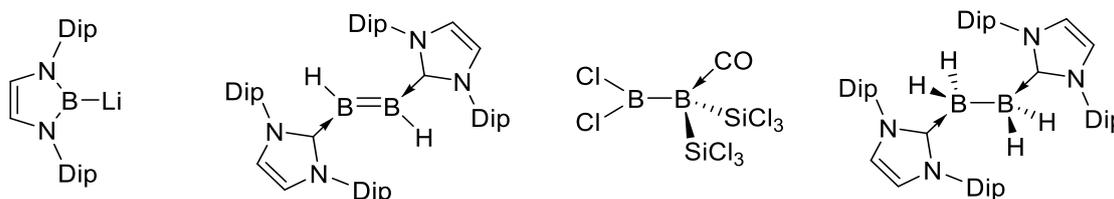


Abbildung 1.4: Beispiele für nukleophile Borverbindungen (von links nach rechts): Boryl-Lithium (Yamashita), $(\text{NHC})\text{HB}=\text{BH}(\text{NHC})$ (Robinson), $\text{Cl}_2\text{B}-\text{B}(\text{SiCl}_3)_2\text{CO}$ (Timms), $(\text{NHC})\text{H}_2\text{B}-\text{BH}_2(\text{NHC})$ (Robinson).

Im Bereich der mononuklearen Bor-Verbindungen ist das von *Yamashita et al.* synthetisierte Boryl-Lithium hervorzuheben, welches als erstes Boryl-Anion isoliert und vollständig charakterisiert werden konnten.^[64–66] Die negative Polarisierung des Boratoms ermöglicht vollkommen neue Reaktivitäten. So konnten durch die Verwendung des Boryl-Lithiums erstmals Boryl-Komplexe mit elektropositiven Metallen wie beispielsweise Magnesium, Aluminium oder Silizium synthetisiert werden.^[67–69]

N-heterocyclische Carbene (NHC) sind aufgrund ihrer σ -Donorfähigkeiten und chemischen Stabilität besonders gut zur Erzeugung von nukleophilen Borverbindungen geeignet.^[70–73] So gelang beispielsweise *Robinson et al.* die Synthese des ersten neutralen Diborens auch durch den Einsatz eines sterisch anspruchsvollen NHC-Liganden. Das Diboran $(\text{NHC})\text{HB}=\text{BH}(\text{NHC})$ wird über die Reduktion von $(\text{NHC})\text{BBr}_3$ mit KC_8 in Diethylether erzeugt. Interessant ist, dass

bei der Reduktion neben dem Diboran auch das Diboran $(\text{NHC})\text{H}_2\text{B}-\text{BH}_2(\text{NHC})$ gebildet wird.^[74] Im Diboran sind beide Boratome sp^3 -hybridisiert, sodass es sich bei diesem um einen Vertreter der nukleophilen sp^3 - sp^3 -hybridisierten Diboran(4)-Verbindungen handelt.

Eine weitere Methode zur Erzeugung von nukleophilen Bor-Reagenzien stellt die Umsetzung einer elektrophilen sp^2 - sp^2 -hybridisierten Diboran(4)-Verbindung mit einem oder zwei Äquivalenten einer Lewis-Base dar. Bei der Umsetzung mit einem Äquivalent koordiniert die Base an eines der beiden Boratome, was eine Polarisierung der B–B-Bindung zur Folge hat und die entstehende sp^2 - sp^3 -hybridisierte Diboran(4)-Verbindung zu einem milden Nukleophil macht. Durch die Variation der Ladung der eingesetzten Lewis-Base ist es zudem möglich sowohl neutrale als auch anionische sp^2 - sp^3 -hybridisierte Diboran(4)-Verbindungen zu synthetisieren.^[10,75–78] Bemerkenswert ist, dass die Existenz derartiger Diborane erst im Jahr 1972 durch die Arbeiten von *Timms et al.* endgültig bewiesen werden konnte.^[79,80] Die Anlagerung von zwei Äquivalenten einer Lewis-Basen an eine elektrophile sp^2 - sp^2 -hybridisierte Diboran(4)-Verbindung liefert wiederum eine einfache und effiziente Möglichkeit zur Synthese von nukleophilen sp^3 - sp^3 -hybridisierten Diboran(4)-Verbindungen.

Auch bei den in dieser Arbeit als Ausgangsverbindungen genutzten Diboran(4)-Verbindungen handelt es sich um sp^3 - sp^3 -hybridisierte Diborane mit einem besonders nukleophilen Charakter.^[11,12] Der nukleophile Charakter der Verbindungen ist auf die Verwendung von Guanidinen als stabilisierende Liganden zurückzuführen. Guanidine zeichnen sich allgemein durch ihre besonders starken Elektronendonoreigenschaften aus, sodass mittlerweile eine große Zahl azyklischer, zyklischer und bityklischer Guanidine in der Koordinationschemie eingesetzt werden.^[81–83] Bityklische Guanidine können sowohl in neutraler als auch in anionischer Form als Liganden fungieren. Analog zu Guanidin-Kationen sind auch die entsprechenden Anionen mesomeriestabilisiert. Aufgrund der starren Struktur von bityklischen Guanidinen ist die Rotation um die C–N-Bindung und damit eine Isomerisierung nicht möglich. Die Lewis-Strukturformeln eines bityklischen Guanidinats und dessen mesomere Grenzformeln sind zur Veranschaulichung in Abbildung 1.5 dargestellt.

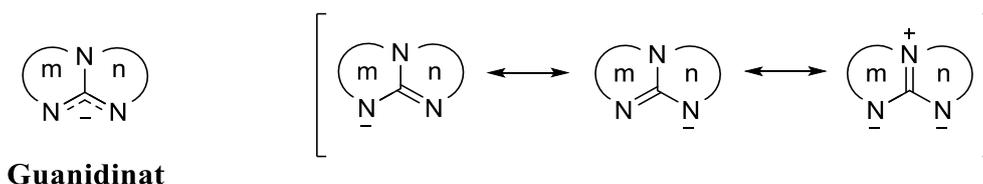


Abbildung 1.5: Strukturformeln eines bityklischen Guanidinats und dessen mesomere Grenzformeln (m und n gibt die Anzahl der Kohlenstoffatome im jeweiligen Ring wieder).

Die in dieser Arbeit relevanten Diboran(4)-Verbindungen werden allesamt durch das hppH stabilisiert, mit dem bereits eine umfangreiche Komplexchemie realisiert werden konnte.^[84–96] Neben dem hppH sind auch andere bityklische Guanidine in der Lage Diborane zu stabilisieren. Die Koordinationseigenschaften sind hierbei jedoch stark von der jeweiligen Größe der beteiligten Ringe abhängig. Grund hierfür ist, dass der N–C–N-Winkel wie in Abbildung 1.6 zu sehen, bei kleineren Ringen deutlich zunimmt. Durch die Veränderung der Winkelgröße ändert sich auch die Ausrichtung der freien Elektronenpaare. So sind die freien Elektronenpaare im {6,6}-bityklischen Guanidinat hpp[−] parallel ausgerichtet, während sie im {6,5}-Derivat tbn[−] (Htbn = 1,5,7-Triazabicyclo[4.3.0]non-6-en) und {5,5}-Derivat tbo[−] (Htbo = 1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-en) auseinander zeigen.^[58,97]

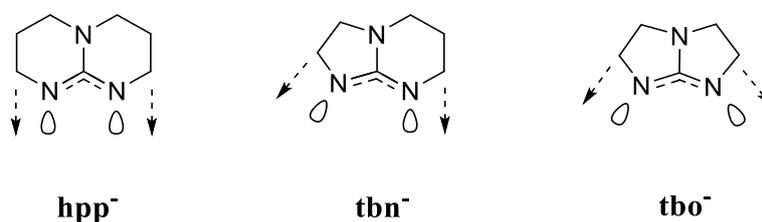
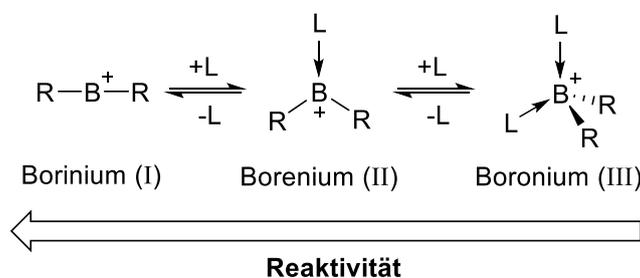


Abbildung 1.6: Ausrichtung der Orbitale der freien Elektronenpaare der Amidinat-Einheit in den bityklischen Guanidinen hpp[−] (links), tbn[−], (Mitte) und tbo[−] (rechts).

Durch die Wahl des Liganden und der resultierenden Koordinationseigenschaften lässt sich auch die im vorangegangenen Kapitel beschriebene Knüpfung der elektronenpräzisen B–B-Bindung beeinflussen. So ist die Bildung einer Diboran(6)-Verbindung auch mit den Guanidinat-Liganden tbn[−] und tbo[−] möglich, doch ließ sich in beiden Fällen keine anschließende Dehydrokupplung zu einer Diboran(4)-Verbindung realisieren.^[56,97] Das B₂(hpp)₂H₂ ist daher einzigartig und zeichnet sich durch eine vielseitige Chemie aus, auf die in den folgenden Kapiteln näher eingegangen wird.

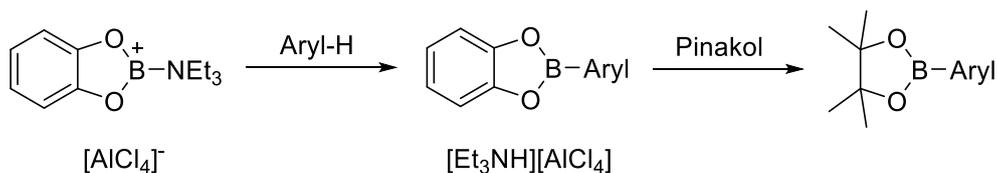
1.2.3 Kationische Borverbindungen

Kationische Borverbindungen sind analog zu den nukleophilen Borverbindungen eine sehr interessante, aber auch hoch reaktive Verbindungsklasse. Dies ist damit zu erklären, dass sie im Vergleich zu neutralen Borverbindungen, ein weitaus größeres Elektronendefizit aufweisen. Ihr elektrophiler Charakter ist daher deutlich ausgeprägter. Allgemein werden einfach positiv geladene Borverbindungen anhand ihrer Koordinationszahl in drei Klassen unterteilt: die Borinium-, die Borenium- und die Boronium-Kationen.^[98,99] Wie in Schema 1.4 gezeigt, sinkt die Reaktivität in der genannten Reihenfolge. Anzumerken ist, dass die Unterscheidung zwischen den verschiedenen Bor-Kationen teilweise schwierig ist. Dies liegt daran, dass oftmals ein Gleichgewicht zwischen den Kationentypen durch Anbindung beziehungsweise Freisetzung von Liganden vorliegt.^[100,101]



Schema 1.4: Schematische Darstellung der drei kationischen Borbindungstypen. Die Reaktivität nimmt mit sinkender Koordinationszahl des Borzentrums zu.

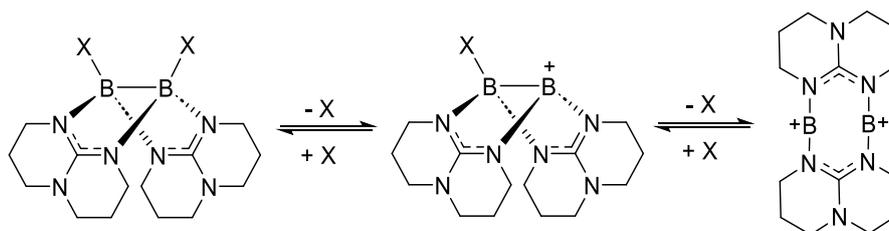
Borinium-Ionen besitzen zwei Substituenten sind sp -hybridisiert und linear aufgebaut. Durch die zwei freien p -Orbitale des Boratoms sind sie besonders reaktiv. Bor-Kationen mit drei Substituenten werden als Borenium-Ionen bezeichnet. Sie sind sp^2 - hybridisiert und bilden eine trigonal planare Struktur. Sie besitzen im Vergleich zu den Borinium-Ionen nur ein freies p -Orbital, wodurch ihre Reaktivität geringer ist. Aufgrund der geringeren Reaktivität sind sie leichter zu isolieren, was sie für synthetische Anwendungen interessant macht.^[98,99] So konnte beispielsweise *Ingleson et al.* durch die Verwendung eines Catecholoborenium-Kations eine direkte Arenborylierung verwirklichen. Die Reaktion ist in Schema 1.5 dargestellt und erinnert an eine Friedel-Crafts-Alkylierung.^[102]



Schema 1.5: Beispiel für die Verwendung eines Borenium-Kations für eine direkte Arenborylierung.

Boronium-Ionen weisen eine sp^3 -Hybridisierung am Boratom auf und sind tetraedrisch koordiniert. Durch die vierfache Koordination des Borzentrums besitzen sie kein leeres p-Orbital. Sie sind vollständig abgesättigt und zeigen im Vergleich zu den anderen Bor-Kationen die geringste Reaktivität.^[99,103]

Allgemein betrachtet werden kationische Borverbindungen vor allem durch starke π -Donorsubstituenten stabilisiert. Zusätzlich können große sterische Reste an den Substituenten helfen das Boratom vor nukleophilen Angriffen zu schützen.^[98,99] Eine Möglichkeit zur Erzeugung von Bor-Kationen stellt ausgehend von einer Verbindung mit sp^3 -hybridisierten Boratom, der Austausch eines Substituenten mit elektronenpräziser Bindung mit einem Substituenten, welcher über eine dative Bindung an das Boratom koordiniert ist, dar. In diesem Zusammenhang kommen nukleophilen Borverbindungen eine besondere Rolle zu. Dies ist damit zu erklären, dass sie ohnehin Liganden mit guten Donoreigenschaften aufweisen, die nach einem Substituentenaustausch auch das entstehende Kation stabilisieren können.



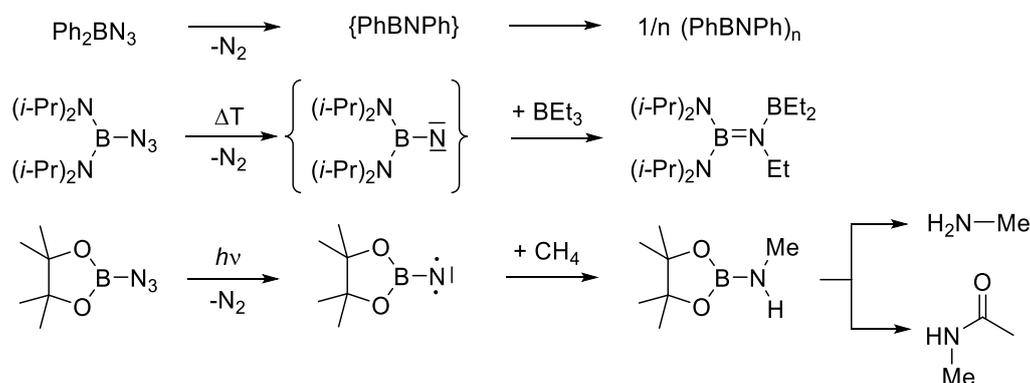
Schema 1.6: Schematische Darstellung der Abspaltung der borgebundenen Substituenten ausgehend von einem symmetrischen Diboran der Form $B_2(hpp)_2X_2$ unter Entstehung von kationischen Borspezies.

In der Arbeitsgruppe Himmel wurde in den letzten Jahren bereits eine große Zahl an kationischen Borverbindungen ausgehend von dem doppelt guanidinatstabilisierten $B_2(hpp)_2H_2$ synthetisiert.^[11,12] Gerade in neuerer Zeit gelang die Synthese von kationischen Borverbindungen auch über die Reaktionen von weiteren neutralen Diboranen(4) der Form $B_2(hpp)_2X_2$ ($X = Cl, OTf$).^[15,104–107] Interessant ist, dass es sich bei dem Substituenten X um eine gute Abgangsgruppen handelt, die im Falle des Triflats in Lösung sogar spontan abgegeben wird und einen Austausch ohne Abstraktionsmittel ermöglicht. Aufgrund des symmetrischen Aufbaus der Verbindungen ist wie in Schema 1.6 gezeigt, formal nicht nur die Entstehung von einfachen Borenium-Kationen, sondern auch die von Doppelten durch die Abgabe beider Substituenten denkbar. Im Anschluss werden die freien Koordinationsstellen durch zugegebene Lewis-Basen abgesättigt.^[15,105–107] Kationische Spezies des gezeigten Diborans ohne Lewis-Base konnten noch nicht isoliert werden. Es ist daher davon auszugehen, dass sie aufgrund ihrer hohen Reaktivität nur *in situ* vorliegen. Reaktionen auf Grundlage dieses Schemas werden in Kapitel 1.3.3 ausführlich behandelt und sind auch in dieser Arbeit von großer Bedeutung.

1.2.4 Azidoborane

Wie in der Einleitung erwähnt, stellt die Synthese neutraler guanidinatstabilisierter Diboran(4)-Verbindungen mit unterschiedlichen Bor-Substituenten ein elementares Ziel dieser Arbeit dar. Neben den Halogenen steht hierbei auch die Klasse der Pseudohalogene im Fokus. Ein besonders vielversprechendes Pseudohalogen ist aufgrund seiner außergewöhnlichen Reaktivität das Azid.^[108] Allgemein werden Verbindungen, bei denen mindestens eine Azidgruppe über eine kovalente Bindung an ein Boratom gebunden ist, als Azidoboran oder Borazid bezeichnet.

Das einfachste binäre Azidoboran ist das Bortriazid, welches erstmals durch *Wiberg et al.* über die Reaktion des B_2H_6 mit Stickstoffwasserstoffsäure synthetisiert werden konnte. Bei dem Bortriazid handelt es sich um eine sehr labile Verbindung, sodass bei Temperaturen oberhalb von -35 °C ein explosionsartiger Zerfall eintreten kann.^[109] Nicht viel minder reaktiv sind die einfachen Azidoborane wie beispielsweise das Dichloroborazid oder das Dimethylborazid, die ebenfalls bei der Entfernung des Lösungsmittels oder Sublimation explodieren können.^[110,111] Im Gegensatz dazu weisen vor allem Dialkyl- und Diarylborazide eine gewisse thermische Stabilität auf. Als Beispiele sind hier das Diphenylborazid und das Dibutylborazid zu nennen. Die Synthese der meisten Azidoborane erfolgt über die Umsetzung von Boranen der Form R_2BCl mit Lithiumazid oder Trimethylsilylazid, wobei R ein organischer Rest darstellt.^[112–116]

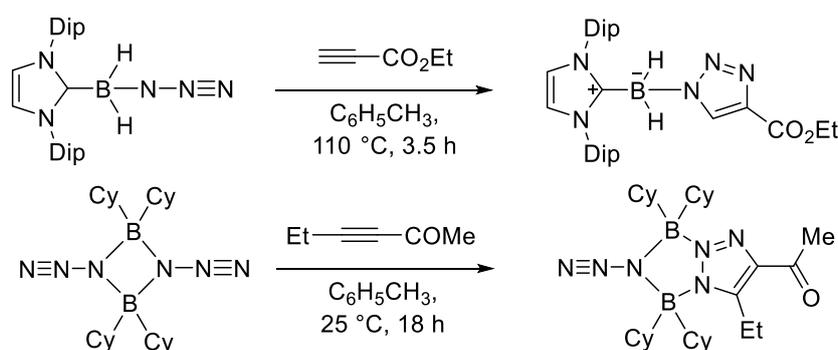


Schema 1.7: Reaktionen von Azidoboranen unter Abspaltung von elementarem Stickstoff: Zerfall von Azidoboranen zu Borimiden (oben); Thermisch induzierter Zerfall eines Diamino-Borazid unter Entstehung eines Borylnitren und anschließende Reaktion mit BEt_3 (mittig); Photochemisch induzierter Zerfall des $pinBN_3$ unter Entstehung eines Borylnitren und anschließende Reaktion zu Aminen oder Amiden (unten).

Der thermisch oder photochemisch induzierte Zerfall der Azidoborane führt oftmals zur Bildung von Borimiden der allgemeinen Form $RBNR$. Hierbei wird zuerst elementarer Stickstoff abgespalten, bevor es zu einer Umlagerung von einem der Reste auf das verbliebene Stickstoffatom kommt. Die entstehenden Borimide neigen zu einer anschließenden

Dimerisierung oder Oligomerisierung. So entsteht beispielsweise aus dem Ph_2BN_3 das $(\text{PhBNPh})_2$.^[113,117] *Pätzold et al.* konnten nicht nur Diamino-Borazide synthetisieren, sondern auch deren Zerfall beobachten. Interessant ist, dass bei der thermisch induzierten Abspaltung von Stickstoff reaktive Borylnitrene entstehen. Diese können beispielsweise mit Triethylboran abgefangen werden, wobei das Borylnitren in die B–C-Bindung insertiert.^[118,119] *Bettinger et al.* zeigten wiederum, dass es auch bei dem photochemischen Zerfall des 2-Azido-4,4,5,5-tetramethyl-1,3-dioxaborolan (pinBN₃) zur Bildung eines Borylnitren kommt, welches keinen Singulett- sondern einen Triplett-Grundzustand aufweist.^[115,120,121] Durch die Reaktion des Borylnitren mit Methan und Cycloalkanen gelang im Anschluss die Synthese verschiedener Amine und Amide.^[115] Die genannten Beispiele für Reaktionen unter Abspaltung von elementarem Stickstoff sind in Schema 1.7 zusammengefasst.

Aufgrund ihres enormen Potentials in der präparativen Chemie sind auch 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktionen zwischen Azidoboranen und Alkinen von großem Interesse. Die Reaktionen weisen einige Parallelen zu Cycloadditionsreaktion von organischen Aziden auf, die sich grundsätzlich in zwei Kategorien einteilen lassen. Die unkatalysierte Variante nach *Huisgen* und die kupferkatalysierte Form (CuAAC), die als Vertreter der sogenannten „Click-Chemie“ angesehen wird. Die unkatalysierte Cycloaddition muss in der Regel bei hohen Temperaturen durchgeführt werden und verläuft unselektiv. Es resultiert ein Produktgemisch, das zu gleichen Teilen aus dem 1,4- und dem 1,5-disubstituierten 1,2,3-Triazol besteht.^[122–124] Im Gegensatz dazu weist die später entwickelte, kupferkatalysierte Variante der Cycloaddition eine hohe Selektivität auf. Es entsteht nahezu ausschließlich das 1,4-disubstituierte 1,2,3-Triazol. Zudem kann sie bei deutlich milderen Bedingungen durchgeführt werden.^[125–127] Durch den Katalysator verläuft die Reaktion über mehrere Schritte, während die rein thermisch induzierte Cycloaddition in nur einem Schritt vollzogen wird. Durch ihre vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten hat sich die CuAAC in den letzten Jahren zu einem wichtigen Werkzeug in der synthetischen Chemie entwickelt.^[128–132]



Schema 1.8: Beispiele für 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktionen zwischen Boraziden und elektronenarmen Alkinen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

In der Literatur sind bereits einige Beispiele für Cycloadditionen zwischen Azidoboranen und Alkinen zu finden. So gelang beispielsweise durch die Reaktion von Addukten des $B(N_3)_3$ mit Nitrilen die Synthese verschiedener Tetrazol-Verbindungen.^[133] Weitere Beispiele sind die Reaktionen des in Schema 1.8 gezeigten Borylazid mit diversen elektronenarmen Alkinen. Erwähnenswert ist hierbei vor allem die hohe Selektivität der Reaktion. So liefert die dargestellte Cycloaddition des Azidoboran mit Ethylpropiolat das entsprechende 1,4-disubstituierte 1,2,3-Triazol mit einer Ausbeute von 94%.^[134,135] Die Cycloadditionsreaktionen von Azidoboranen haben gemein, dass sie bei hohen Temperaturen von 80 – 120 °C durchgeführt werden müssen. Zwar gibt es auch Beispiele für Reaktionen, die unter milderen Bedingungen durchgeführt werden können, doch sind diese auf wenige Ausnahmen begrenzt. So berichteten *Melen* und *Stephan* von den Cycloadditionsreaktionen eines Dimers des Dicyclohexylborazids (Cy_2BN_3)₂, die bereits bei einer Temperatur von 25 °C stattfinden können.^[136,137] Ein Beispiel ist in Schema 1.8 dargestellt. In diesem Zusammenhang zu erwähnen ist auch die von *Bettinger et al.* beschriebene Cycloaddition des pinBN₃ mit Cyclooctin, die ebenfalls bei Raumtemperatur erfolgt.^[138] Eine katalysierte Variante der Cycloaddition von Azidoboranen mit Alkinen konnte bisher noch nicht gefunden werden. Die meisten Cycloadditionsreaktionen sind daher auf thermisch stabile Azidoborane limitiert.

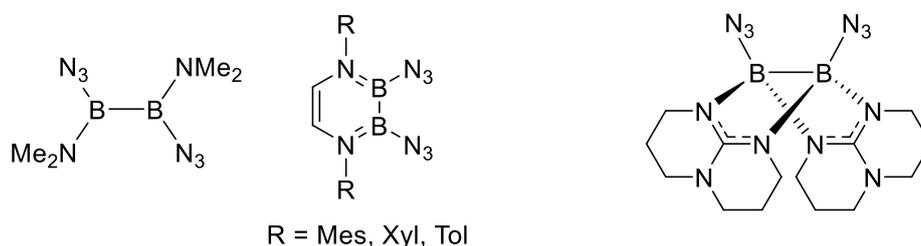


Abbildung 1.7: Beispiele für bereits bekannte Diazido-Diboran(4)-Verbindungen (links) und Struktur des als Zielmolekül ausgegebenen guanidinatstabilisierten Diazido-Diborans $B_2(hpp)_2(N_3)_2$ (rechts).

Cycloadditionsreaktionen von Diazido-Diboran(4)-Verbindungen sind bislang noch nicht bekannt. Dies ist damit zu begründen, dass es insgesamt nur wenig Beispiele für stabile Diborane(4) mit borgebundenen Azidogruppen gibt. Zwei Beispiele für Diazido-Diboran(4)-Verbindungen konnten von *Braunschweig et al.* vorgestellt werden und sind in Abbildung 1.7 gezeigt.^[116,139] Eine Substitution der beiden borgebundenen Wasserstoffatome des $B_2(hpp)_2H_2$ mit Azidgruppen könnte den Zugang zu einem weiteren Vertreter dieser seltenen Verbindungsklasse ermöglichen. Das in der Theorie entstehende guanidinatstabilisierte Diazido-Diboran ist ebenfalls in Abbildung 1.7 dargestellt.

1.3 Guanidinatstabilisierte Diborane(4)

1.3.1 Chemie des Dihydrido-Diboran

Die Arbeitsgruppe Himmel befasst sich seit einem guten Jahrzehnt mit der Synthese und Untersuchung von guanidinatstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen. Der Ausgangspunkt hierfür stellt das im Jahr 2007 erstmals erzeugte $B_2hpp_2H_2$ dar, dessen Synthese bereits in Kapitel 1.2.1 beschrieben wurde. Die Reaktivität der Verbindung wird stark durch ihren nukleophilen Charakter bestimmt, der vor allem auf die guten Elektronendonoreigenschaften der verwendeten Guanidinatliganden zurückzuführen ist.^[11,12]

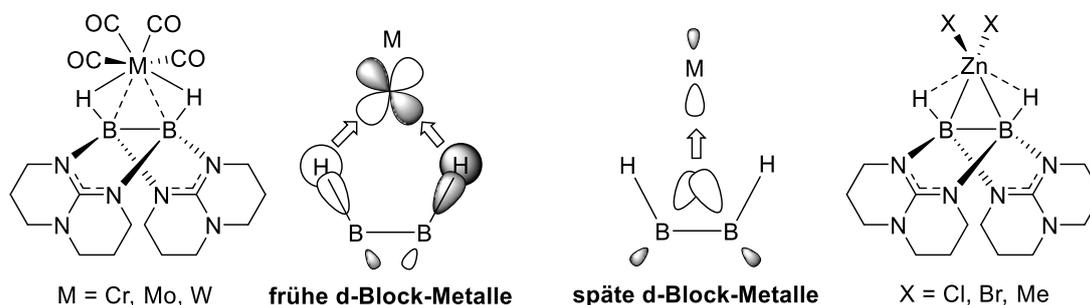


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung der Orbitalwechselwirkungen in Metallkomplexen des $B_2hpp_2H_2$ mit Beispielen: Links für Metalle des frühen d-Blocks, rechts für Metalle des späten d-Blocks.

Dank des nukleophilen Charakters gelang beispielsweise die Darstellung verschiedener Metallkomplexe.^[140–142] Interessant hierbei ist, dass das Metall über zwei unterschiedliche Bindungsmodi an das Diboran koordinieren kann. Während bei den Komplexen der Form $[M(CO)_4\{HB(hpp)\}_2]$ ($M = Cr, Mo, W$) das Metallzentrum ausschließlich an die B–H-Bindungen koordiniert, wird bei den Komplexen der Form $[ZnX_2\{HB(hpp)\}_2]$ ($X = Cl, Br, Me$) eine Koordination über die elektronenreiche B–B-Bindung beobachtet. Wie in Abbildung 1.8 gezeigt, ist vor allem die d-Orbitalbeteiligung entscheidend welcher Koordinationsmodus bevorzugt ist.^[140]

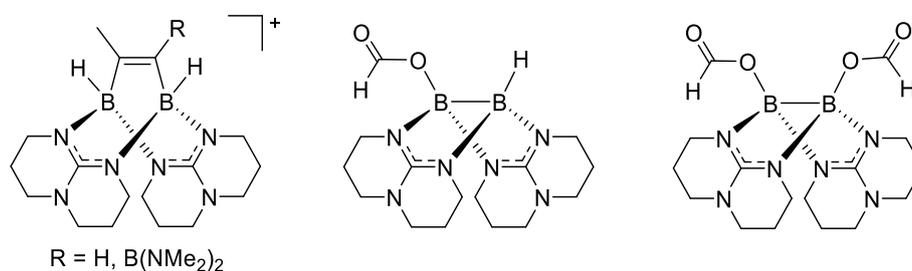
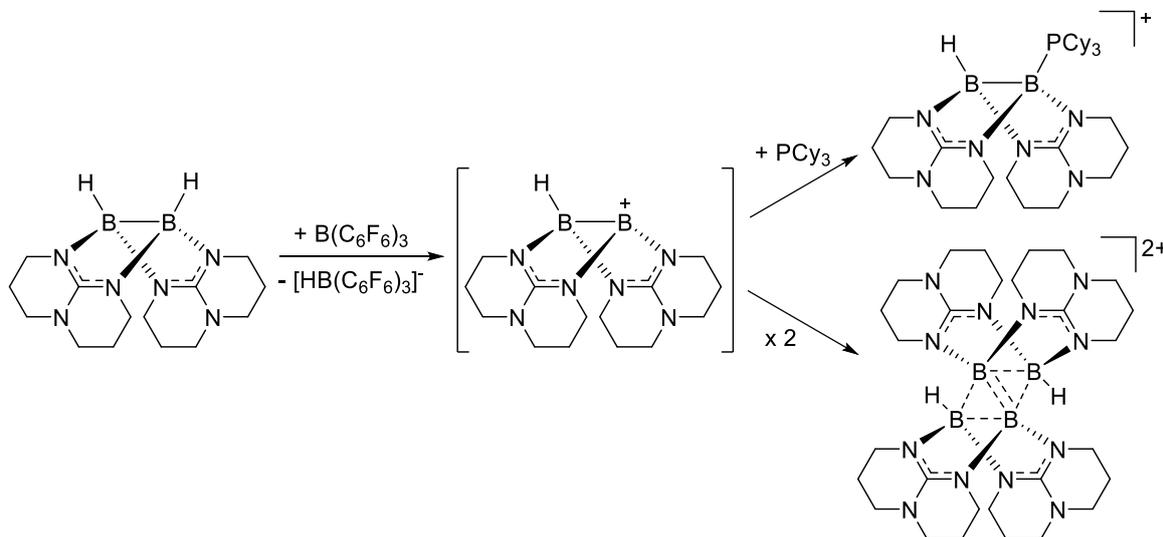


Abbildung 1.9: Reaktionsprodukte der Aktivierung kleiner Moleküle mit $B_2hpp_2H_2$ (von links nach rechts): Diborierungsprodukt von Acetonitril ($R = H, B(NMe_2)_2$); Produkte der CO_2 Aktivierung, Mono- und Bis(boryl)acetal.

Eine weitere Besonderheit stellt die Aktivierung kleiner Moleküle dar. So führt die Reaktion des $B_2hpp_2H_2$ mit Nitrilen in Anwesenheit eines zweiten elektrophilen Borans zur Diborierung

der Nitrilgruppe.^[143] Zudem ist mit CO₂ die katalysatorfreie Darstellung von Mono- oder Bis(boryl)acetalen im Zuge einer Hydroborierung möglich. Das Hydrid wird hierbei vom Borzentrum auf die CO₂ Einheit übertragen.^[144] Die bei den beschriebenen Reaktionen erhaltenen Verbindungen sind in Abbildung 1.9 dargestellt.

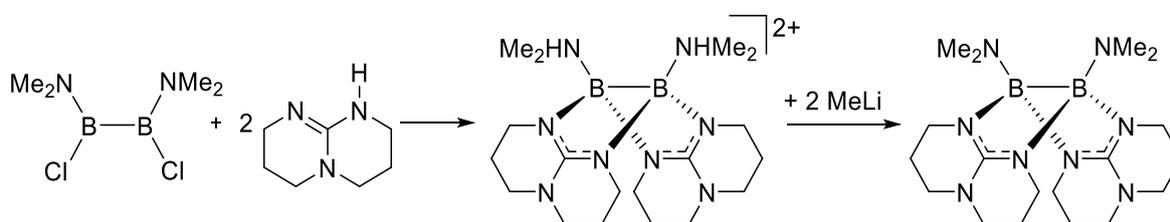


Schema 1.9: Hydridabstraktion von B₂hpp₂H₂ mit B(C₆F₅)₃ in Anwesenheit der Lewis-Base PCy₃ (oben) und ohne zusätzliche Lewis-Base (unten).

Für diese Arbeit ist vor allem die Hydridabstraktion von B₂hpp₂H₂ mit der Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ von größerem Interesse. Wie in Schema 1.9 gezeigt, entsteht bei der Reaktion in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen entweder ein Lewis-basenstabilisiertes Monokation oder ein Dikation mit rhomboedrischer B₄-Einheit. So ist bei der Durchführung unter Anwesenheit der Lewis-Base PCy₃ die Bildung des Monokations [B₂(hpp)₂H(PCy₃)]⁺ zu beobachten, während die Reaktion ohne zusätzliche Lewis-Base mit einem Äquivalent B(C₆F₅)₃ in der Bildung des Dikations [H₂B₄(hpp)₄]²⁺ resultiert.^[145,146] Das Dikation weist eine planare B₄-Einheit mit vier Gerüstelektronen verteilt auf zwei Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen auf.^[146] Der Mechanismus, der zur Bildung des Dikations führt, ist nach wie vor Gegenstand der Forschung. Diskutiert werden hauptsächlich zwei mögliche Reaktionswege. Der erste Mechanismus geht von einer direkten Dimerisierung der intermediär durch die Abstraktion eines Hydrids entstehenden Monokationen aus. Beim zweiten Mechanismus findet zunächst eine Reaktion des intermediären Monokations mit einem noch intakten Dihydrido-Diboran statt. Hierbei kommt es zur B–H-Insertion in die B–B-Bindung und Bildung einer monokationischen Tetraborverbindung. Eine zweite Hydridabstraktion an dieser, durch unverbrauchtes B(C₆F₅)₃ resultiert schließlich in der Bildung des [H₂B₄(hpp)₄]²⁺.^[12,105,147] Eine nähere Betrachtung über die Wahrscheinlichkeit beider Mechanismen und die im Rahmen von dieser Arbeit durchgeführten Versuche zu diesem Thema werden in Kapitel 2.3.4 beschrieben.

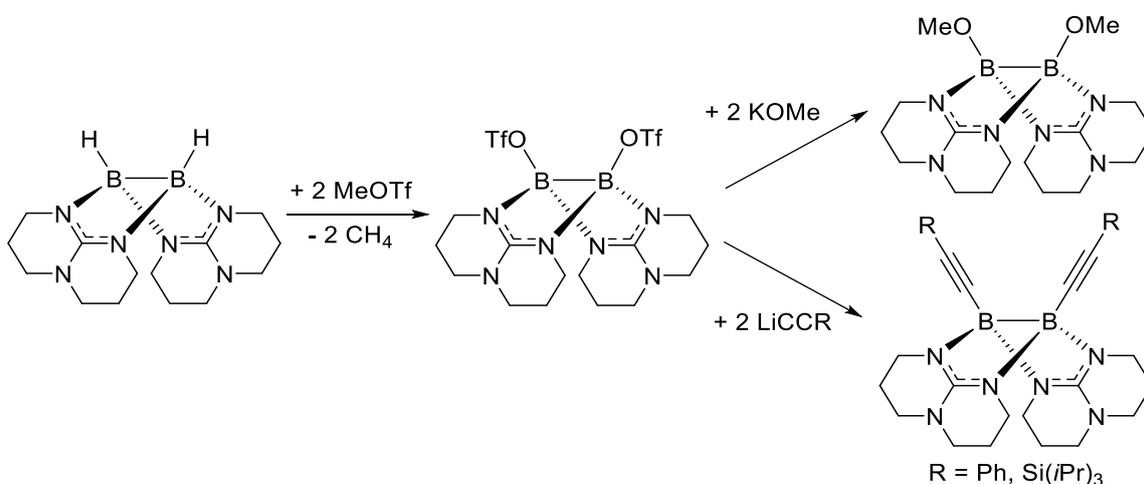
1.3.2 Variation der Bor-Substituenten

Aufgrund der vielfältigen Chemie, die ausgehend von dem Dihydrido-Diboran realisiert werden konnte bestand schon früh das Interesse an der Synthese von weiteren neutralen Diboran(4)-Verbindungen mit unterschiedlichen Bor-Substituenten. So war zu Beginn dieser Arbeit die Darstellung von insgesamt neun verschiedenen, symmetrisch substituierten Derivaten der allgemeinen Struktur $B_2hpp_2X_2$ ($X = H, NMe_2, OTf, OMe, CPh, CCSi(iPr)_3, Cl, Me, nBu$) möglich.^[13,148] Das doppelt aminsubstituierte Diboran $B_2hpp_2(NMe_2)_2$ stellt hierbei die einzige Verbindung dar, dessen Synthese nicht ausgehend von dem Dihydrido-Diboran erfolgt. Gemäß Schema 1.10 entsteht das $B_2hpp_2(NMe_2)_2$ bei der Deprotonierung des dikationischen $[B_2hpp_2(HNMe_2)_2]^{2+}$, welches wiederum über die direkte Reaktion des $hppH$ mit der Diboran(4)-Verbindung $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ gebildet wird.^[13]



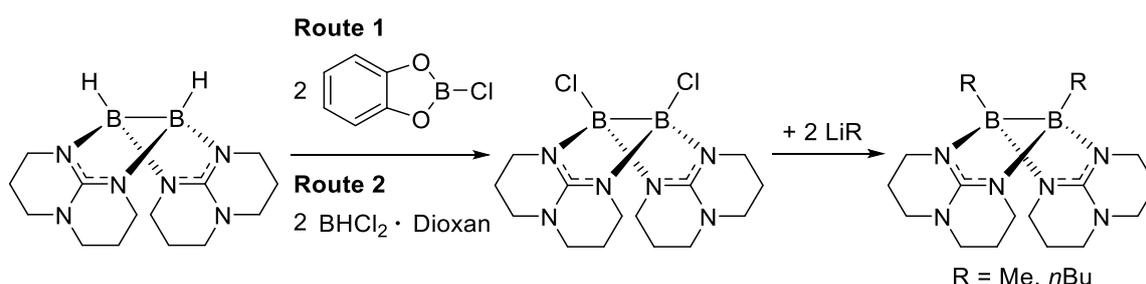
Schema 1.10: Vollständige Synthese des $B_2hpp_2(NMe_2)_2$ ausgehend von $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ und $hppH$.

Die Substitution der hydridischen Wasserstoffe durch Triflatgruppen über die Reaktion des $B_2hpp_2H_2$ mit Methyltriflat liefert mit dem $B_2hpp_2(OTf)_2$ die wichtigste Ausgangsverbindung für weitere Derivatisierungen. So konnten ausgehend vom $B_2hpp_2(OTf)_2$ mit der erfolgreichen Darstellung der Diborane $B_2hpp_2(OMe)_2$, $B_2hpp_2(CPh)_2$ und $B_2hpp_2(CCSi(iPr)_3)_2$ sowohl Methanolatgruppen als auch Acetylidgruppen als Bor-Substituenten eingeführt werden.^[13] Die Synthesen der genannten Diborane sind in Schema 1.11 gezeigt.



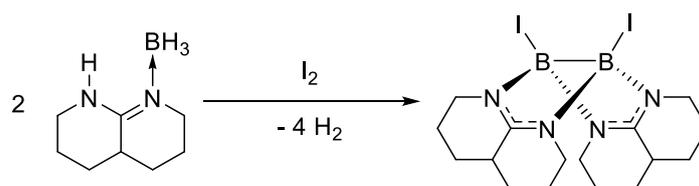
Schema 1.11: Synthese des $B_2hpp_2(OTf)_2$ und anschließende Substitution der Triflat-Substituenten unter Entstehung der Diborane $B_2hpp_2(OMe)_2$, $B_2hpp_2(CPh)_2$ und $B_2hpp_2(CCSi(iPr)_3)_2$.

In der Vergangenheit gab es bereits mehrere Versuche auch halogenierte Diboran(4)-Verbindungen zu synthetisieren. Als Resultat konnte bisher allerdings nur das Dichloro-Diboran $B_2hpp_2Cl_2$ isoliert und untersucht werden. Wie in Schema 1.12 gezeigt, ist eine anschließende Substitution der Chlor-Substituenten mit Alkylen zu den Verbindungen $B_2hpp_2(Me)_2$ und $B_2hpp_2(nBu)_2$ möglich. Interessant ist, dass ausgehend vom Dihydrido-Diboran gleich zwei Syntheserouten für das Dichloro-Diboran gefunden wurden, doch keine davon auf die anderen Halogene übertragen werden konnte.^[148,149] Die Synthese der übrigen Dihalogen-Diborane stellt daher ein primäres Ziel dieser Arbeit dar.



Schema 1.12: Synthese des $B_2hpp_2Cl_2$ über zwei verschiedene Routen und anschließende Substitution der Chlor-Substituenten unter Entstehung der Diborane $B_2hpp_2(Me)_2$ und $B_2hpp_2(nBu)_2$.

Eine Sonderrolle bei den bisher durchgeführten Syntheseversuchen nimmt das Diiodo-Diboran $B_2hpp_2I_2$ ein. So wurde dieses bereits in einer früheren Arbeit zusammen mit dem entsprechend doppelt amidinatstabilisierte Diboran über eine mit elementarem Iod induzierte B–B-Bindungsknüpfung erfolgreich synthetisiert. Anders als das amidinatstabilisierte Diboran konnte das $B_2hpp_2I_2$ allerdings nicht vollständig charakterisiert werden.^[150,151] Die Synthese des amidinatstabilisierten Diiodo-Diboran ist in Schema 1.13 dargestellt.



Schema 1.23: Synthese des amidinatstabilisierten Diiodo-Diborans über eine mit elementarem Iod induzierte Bor-Bor Bindungsknüpfung.

Die bisher synthetisierten Diboran(4)-Verbindungen unterscheiden sich in ihrer Nukleophilie und Reaktivität. Mittels quantenchemischer Studien gelang ein Vergleich der Protonenaffinitäten (relativ zu $B_2hpp_2H_2$), der ersten adiabatischen Ionisierungsenergien und der HOMO-Energien aller Verbindungen. Die HOMO-Energien liegen für alle Derivate grundsätzlich höher als in anderen sp^3 - sp^3 -hybridisierten Diboranen. Die HOMO-Energie für $B_2hpp_2(NMe_2)_2$ ist sogar vergleichbar mit den HOMO-Energien elektronenreicher Diborene mit B–B-Doppelbindung.^[13,14]

1.3.3 Kationische Diborane(4)

Durch die beiden Triflat-Gruppen verfügt das Ditriflato-Diboran im Vergleich zum Dihydrido-Diboran nicht nur über einen nukleophilen Charakter, sondern auch über sehr gute Abgangsgruppen. Wie in Kapitel 1.2.3 erläutert, können die Triflat-Gruppen in Lösung ohne Abstraktionsmittel unter Entstehung von kationischen Intermediaten abgegeben werden. Durch die Zugabe von Lewis-Basen ist ein Abfangen dieser Intermediate möglich, sodass es formal zu einer Substitution der Triflat-Gruppen mit der eingesetzten Base kommt. Als Produkte werden folglich kationische Diboran(4)-Verbindungen erhalten.^[15,105–107]

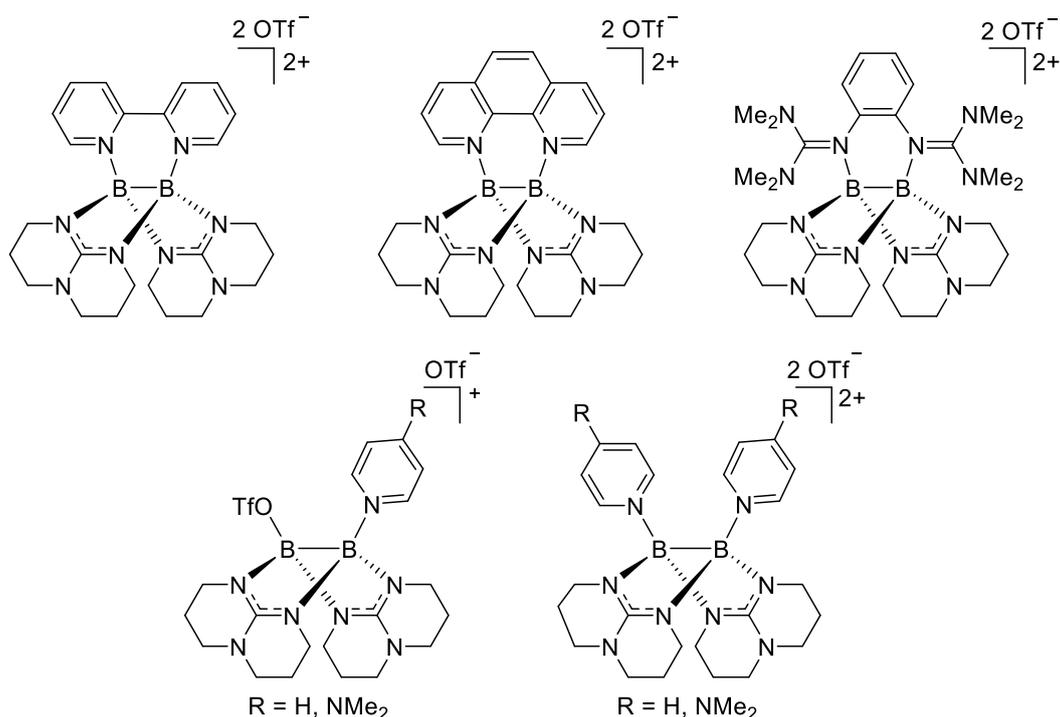


Abbildung 1.10: Reaktionsprodukte der Umsetzung des Ditriflato-Diborans mit bidentaten und einfachen Stickstoffbasen. Die unsymmetrisch substituierten Diboran(4)-Verbindungen aus der Reaktion mit einfachen Basen im Verhältnis eins zu eins konnten nicht isoliert werden.

Besonders effizient bei der Stabilisierung der kationischen Intermediate erwiesen sich bidentate Stickstoffbasen wie 2,2'-Bipyridin, Phenanthrolin oder Bistetramethylguanidinobenzol (btmgb). So konnten die entsprechenden dikationischen Substitutionsprodukte, welche bei der Substitution beider Triflat-Gruppen entstehen, jeweils mit einer hohen Ausbeute isoliert werden.^[15] Der Austausch beider Triflat-Gruppen ist auch durch die Umsetzung mit einem Überschuss an Pyridin (py) oder Dimethylaminopyridin (dmap) möglich. Hierbei entstehen die symmetrisch substituierten Diborane $[\text{B}_2\text{hpp}_2(\text{py})_2]^{2+}$ und $[\text{B}_2\text{hpp}_2(\text{dmap})_2]^{2+}$.^[106,149] Die saubere Synthese der jeweils unsymmetrisch substituierten Diborane $[\text{B}_2\text{hpp}_2(\text{py})(\text{OTf})]^+$ und $[\text{B}_2\text{hpp}_2(\text{dmap})(\text{OTf})]^+$ über die Umsetzung mit nur einem Äquivalent Base ist im Gegensatz

dazu nicht möglich. So wird bei der Reaktion mit Pyridin ein Produktgemisch mit einem hohen Anteil des symmetrischen Dikations erhalten. Dies zeigt, dass die Substitution mit einem Pyridin nicht die Abspaltung der zweiten Triflat-Gruppe unterbindet. Bei der Umsetzung mit dem elektronenreicheren DMAP sprechen die Daten wiederum für eine gewisse Stabilisierung des monokationischen $[B_2hpp_2(dmap)(OTf)]^+$ durch die Base.^[107] Da allerdings nur kleine Abweichungen im Verhältnis der Edukte oder minimale Verunreinigungen auch hier zu einer Abspaltung der zweiten Triflat-Gruppe führen, konnte das Monokation bisher nicht in gewünschter Reinheit isoliert werden. Die beschriebenen monokationischen und dikationischen Diborane sind in Abbildung 1.10 dargestellt. Insgesamt zeigen die durchgeführten Reaktionen die starke Tendenz des Ditriflato-Diboran zur Abgabe beider Substituenten.

Eine praktische Anwendung der Substitutionsreaktion stellt die Synthese von größeren makromolekularen Strukturen, bei denen zwei oder mehr Diboran-Einheiten über eine bi- oder tridentate Base verbrückt vorliegen, dar.^[152,153] Als Beispiel ist hier die Reaktion des Ditriflato-Diboran mit 4,4'-Bipyridin zu nennen, die sowohl die Bildung einer tetrakationischen als auch einer octakationischen Spezies zur Folge hat. Die Größe der entstehenden Boracyclophane bewegen sich in einem Bereich, der in Zukunft auch die Einlagerung von Gastmolekülen realisierbar erscheinen lässt.^[152] Die Produkte der Umsetzung des $B_2hpp_2(OTf)_2$ mit 4,4'-Bipyridin sind in Abbildung 1.11 gezeigt.

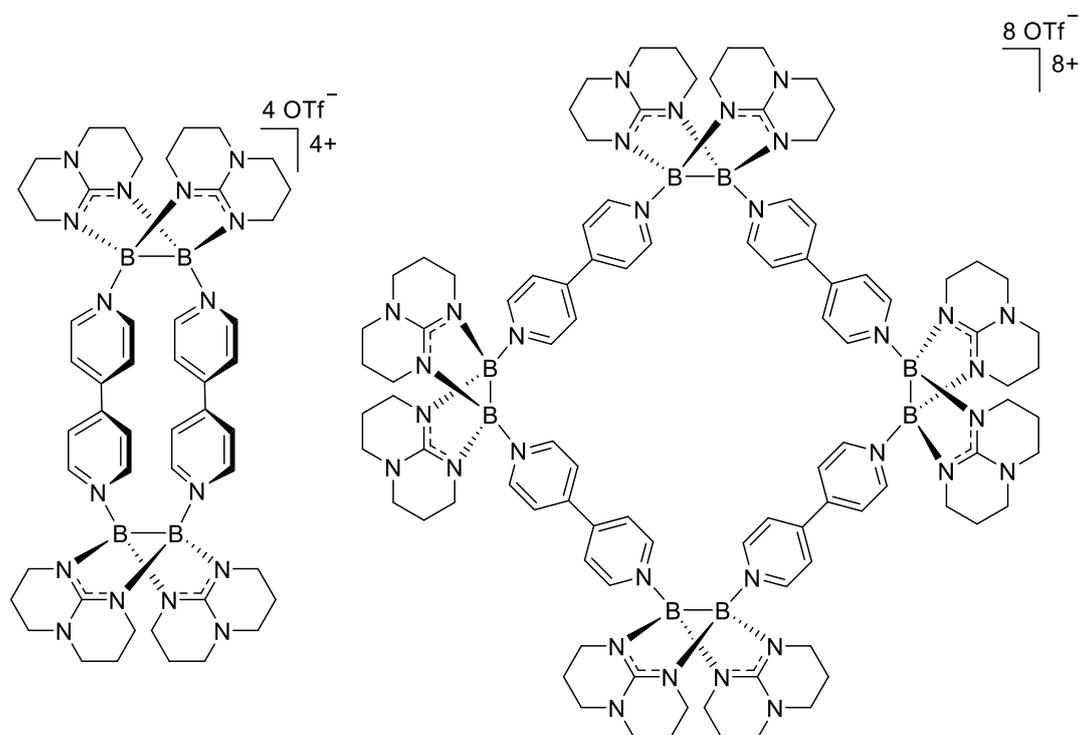


Abbildung 1.11: Tetrakationisches und octakationisches Boracyclophan aus der Reaktion des Ditriflato-Diboran mit 4,4'-Bipyridin im Verhältnis eins zu eins.

Der nächste Schritt stellt die Verwendung von Lewis-Basen dar, die nicht nur als σ -Donoren sondern auch als π -Akzeptoren fungieren können. So kann hier nicht nur die Substitution der Triflat-Gruppen beobachtet werden, sondern auch die Übertragung der Elektronen der B–B-Bindung auf das organische Substrat.^[15,16,105,152] Ein Beispiel für eine derartige Reaktion stellt die Umsetzung des $B_2hpp_2(OTf)_2$ mit Pyrazin dar. Die Reaktion führt zu Bildung eines cyclischen Dikations bei dem zwei Diboran-Einheiten über zwei Pyrazin Moleküle verbrückt sind. Anders als bei den zuvor beschriebenen Substitutionsreaktionen wurde die Lewis-Base im Verlauf der Reaktion durch das Diboran reduziert. Dementsprechend weisen die Diboran-Einheiten im Produkt keine B–B-Bindungen mehr auf. Zudem führt die Reaktion zu einer Umlagerung der Triflat-Gruppen, von denen zwei, wie in Abbildung 1.12 zu sehen, erneut an jeweils ein Boratom der Diboran-Einheiten binden, um dessen freie Koordinationsstelle abzusättigen.^[152] Bisherige Versuche ähnliche Strukturen auch durch die Umsetzung weiterer Stickstoffbasen zu erhalten waren nicht erfolgreich. So führt beispielsweise die Verwendung von Phenazin als organisches Substrat zwar auch zu einem Elektronentransfer auf die Lewis-Base, doch entsteht ein deutlich komplexeres Reaktionsprodukt.^[15] Die bei der Reaktion erhaltene Verbindung ist ebenfalls in Abbildung 1.12 dargestellt.

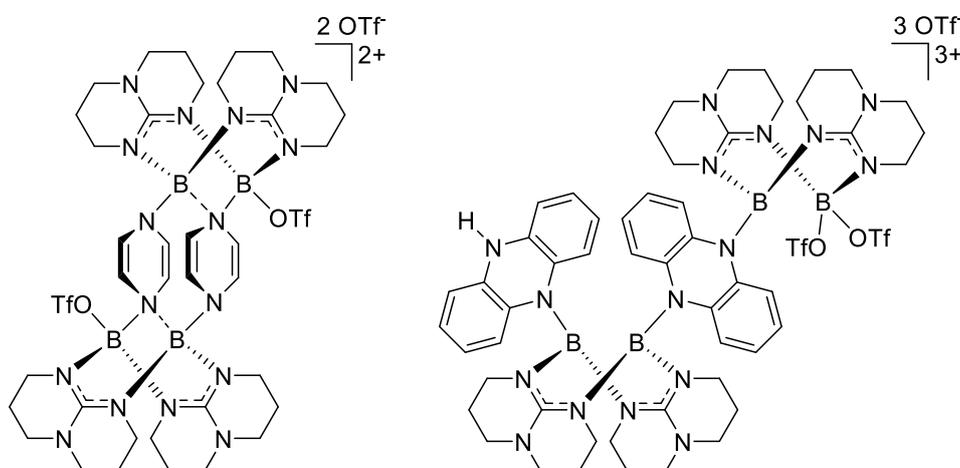


Abbildung 1.12: Reaktionsprodukte der Umsetzung des Ditriflato-Diboran mit den Stickstoffbasen Pyrazin und Phenazin im Verhältnis eins zu eins.

Um die Elektronentransferprozesse besser zu verstehen, bestand früh das Interesse an der Synthese von einfacheren Addukten zwischen Ditriflato-Diboran und organischem Substrat. In diesem Zusammenhang stellen *ortho*-Chinone, die sowohl gute σ -Donor- als auch gute π -Akzeptor-Eigenschaften aufweisen, sehr interessante Verbindungen dar. Aufgrund der Orientierung der Sauerstoffatome ist die Bildung von cyclischen Strukturen auszuschließen. Zudem liegt der Reaktion durch die Entstehung eines aromatischen Systems im Zuge des Elektronentransfers eine geeignete Triebkraft zugrunde. Dementsprechend befasste sich die im

Vorfeld zu dieser Dissertation durchgeführten Masterarbeit mit der Umsetzung des $B_2hpp_2(OTf)_2$ mit den *ortho*-Chinonen 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-Chinon, 9,10-Phenanthrenchinon und 3,4,5,6-Tetrachloro-*o*-Chinon. Die bei den Reaktionen erhaltenen Produkte sind in Abbildung 1.13 dargestellt. Bei den Verbindungen handelt es sich jeweils um Addukte im Verhältnis eins zu eins. Zudem konnte anhand der durchgeführten Analytik nachgewiesen werden, dass ein Elektronentransfer von der B–B-Bindung auf das organische Substrat stattgefunden hat. Das Chinon wurde dementsprechend zum Catechol reduziert. Wie bei der Reaktion mit Pyrazin, ist auch bei den Reaktionen mit den *ortho*-Chinonen eine Umlagerung von jeweils einer Triflatgruppe zu beobachten. Die Produkte liegen folglich als Monokationen vor in denen beide Boratome sp^3 -hybridisiert sind. Interessant ist, dass der aromatische Ring in den Verbindungen in Relation zur B–B-Achse recht stark abgewinkelt ist. Zudem kann das Catechol durch Erhitzen in Methanol abgespalten werden. Die Abspaltung unter diesen Bedingungen führt jedoch zum vollständigen Zerfall der Verbindung.^[15,16]

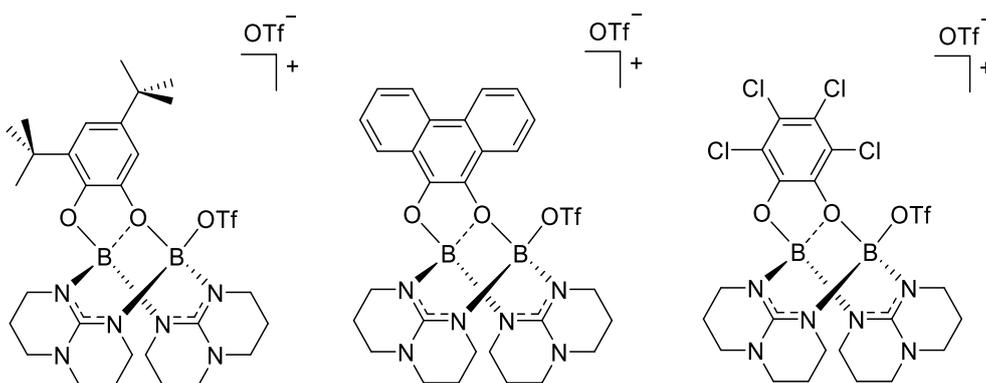


Abbildung 1.13: Reaktionsprodukte der Umsetzung des Ditriflato-Diboran mit den *ortho*-Chinonen 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-Chinon, 9,10-Phenanthrenchinon und 3,4,5,6-Tetrachloro-*o*-Chinon.

In der vorgelegten Masterarbeit wurde bereits ein Mechanismus für die Reaktion des Ditriflato-Diboran mit den *ortho*-Chinonen vorgeschlagen, welcher auf der Entstehung von dikationischen Intermediaten im Verlauf der Reaktion basiert. Ein Beweis konnte allerdings nicht erbracht werden.^[16] Neben der Synthese von neutralen Diboran(4)-Verbindungen lag daher ein Augenmerk dieser Arbeit auch in der weiteren Untersuchung des Mechanismus, der dem Elektronentransfer von der B–B-Bindung auf die *ortho*-Chinone zugrunde liegt. Eine detaillierte Beschreibung des bereits vorgeschlagenen Mechanismus findet sich daher in Kapitel 2.2.3.1 dieser Arbeit.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Synthese und Beschreibung neutraler Diborane(4)

In den letzten Jahren befasste sich die Arbeitsgruppe Himmel vorrangig mit der Chemie des doppelt guanidinatstabilisierten Diborans(4) $B_2hpp_2H_2$ (**1**), dessen Reaktivität maßgeblich durch den nukleophilen Charakter der B–B-Bindung bestimmt wird. Für diese Arbeit ist vor allem die Umsetzung des Diborans mit Methyltriflat und der daraus resultierende Austausch der borgebundenen Wasserstoffatome mit Triflat-Gruppen von Bedeutung. Durch die beiden Triflat-Gruppen verfügt das entstehende Ditriflato-Diboran $B_2hpp_2(OTf)_2$ (**2**) nicht nur über einen nukleophilen Charakter, sondern auch über sehr gute Abgangsgruppen. Motiviert von der umfangreichen Folgechemie des Ditriflato-Diborans lag zu Beginn das Augenmerk auf der Synthese und Untersuchung von weiteren neutralen Diboran(4)-Verbindungen, die als potenzielle Ausgangsverbindungen für neue Reaktionen und Anwendungen genutzt werden können. Aufgrund der allgemein bekannten Reaktivität von Borhalogenen und der im Vorfeld durchgeführten quantenchemischen Rechnungen standen in diesem Zusammenhang vor allem die halogenierten Diboran(4)-Verbindungen besonders im Fokus. Ein elementares Ziel dieser Arbeit stellte daher die verlässliche Synthese aller halogenierten Diboran(4)-Verbindungen dar. Zudem sollte eine möglichst allgemein gültige Synthesemethode gefunden werden, die im Idealfall auch auf weitere Substituenten wie beispielsweise die umfangreiche Klasse der Pseudohalogene übertragen werden kann. Stellvertretend wurde in dieser Arbeit versucht sowohl Thiocyanat- als auch Azid-Gruppen als Bor-Substituenten einzuführen. Abbildung 2.1 stellt eine Übersicht der angestrebten Zielverbindungen dar.

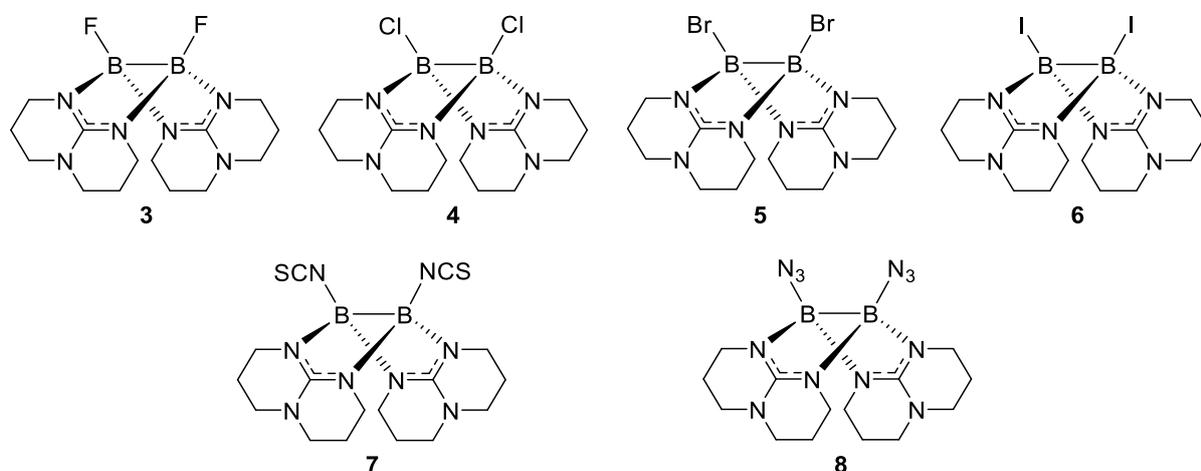


Abbildung 2.1: Halogenierte Diborane(4) **3 – 6** und die entsprechenden Pseudohalogenderivate **7 – 8**.

Produkts in Dichlormethan noch deutlich in den aufgenommenen NMR-Spektren nachgewiesen werden. Die Angabe einer realistischen Ausbeute ist aufgrund der Verunreinigung mit Nebenprodukt nicht möglich. Nach Trocknen unter vermindertem Druck liegt das Difluoro-Diboran als farbloser Feststoff vor.

Das vom Diboran **3** in Dichlormethan aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein scharfes Signal bei $\delta = 4.15$ ppm, welches im Vergleich zum Ditriflato-Diboran leicht ins Hochfeld verschoben ist ($\delta = 5.02$ ppm). Analog weist auch das entsprechende ^{19}F -NMR-Spektrum ein markantes Signal bei $\delta = -203.00$ ppm auf. Die Verschiebung der borgebundenen Fluoratome weicht sowohl vom Signal der Triflatgruppen in Verbindung **2** ($\delta = -77.84$ ppm) als auch vom Signal der freien Triflatgruppen ($\delta = -79.04$ ppm) deutlich ab. Da auch sehr geringe Mengen des Tetramethylammoniumtriflats noch nachgewiesen werden können, stellt die ^{19}F -NMR-Spektroskopie eine geeignete Methode dar, um die Reinheit der synthetisierten Verbindung zu verifizieren. So ist im ^{19}F -NMR-Spektrum von Verbindung **3** zusätzlich zum Produktsignal ein deutliches Signal für die freien Triflatgruppen bei $\delta = -79.04$ ppm zu erkennen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum und das ^{19}F -NMR-Spektrum des Difluoro-Diborans sind zusammen mit den entsprechenden Spektren des Ditriflato-Diborans in Abbildung 2.2 dargestellt.

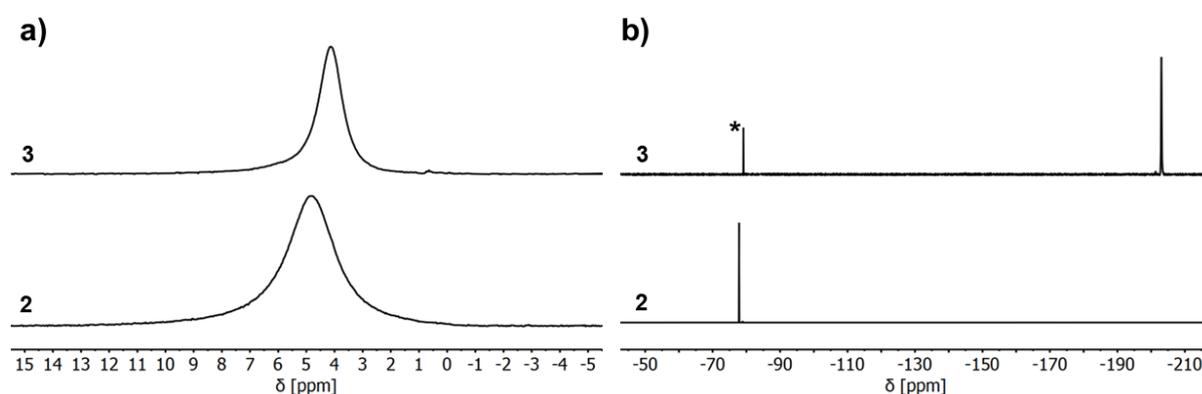


Abbildung 2.2: a) ^{11}B -NMR-Spektren (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) des Ditriflato-Diborans **2** (unten) und des Difluoro-Diborans **3** (oben). b) ^{19}F -NMR-Spektren (565 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) des Ditriflato-Diborans **2** (unten) und des Difluoro-Diborans **3** (oben). Die Verunreinigung durch die Triflatgruppen des Tetramethylammoniumtriflats ist markiert (*).

Werden die Integrale im ^{19}F -NMR-Spektrum als Referenz verwendet, lässt sich nach viermaligem Umkristallisieren ein Verhältnis von Produkt zu Nebenprodukt von 1:7 abschätzen. Aufgrund der deutlichen Verunreinigung mit Ammoniumsalz liefert die durchgeführte Elementaranalyse keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Das Vorliegen des Difluoro-Diborans kann allerdings über die Massenspektrometrie bestätigt werden. So stellt der Molekülionenpeak eines der Hauptsignale im aufgenommenen EI^+ -Massenspektrum dar ($[\text{M}]^+$, $m/z_{\text{exp}} = 336.2213$, $m/z_{\text{ber}} = 336.2217$). Zudem konnten für die Röntgenkristallstruktur

geeignete Kristalle durch Überschichten einer konzentrierten Lösung der Verbindung in Dichlormethan mit *n*-Pentan bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden. Die Festkörperstruktur des Difluoro-Diborans ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

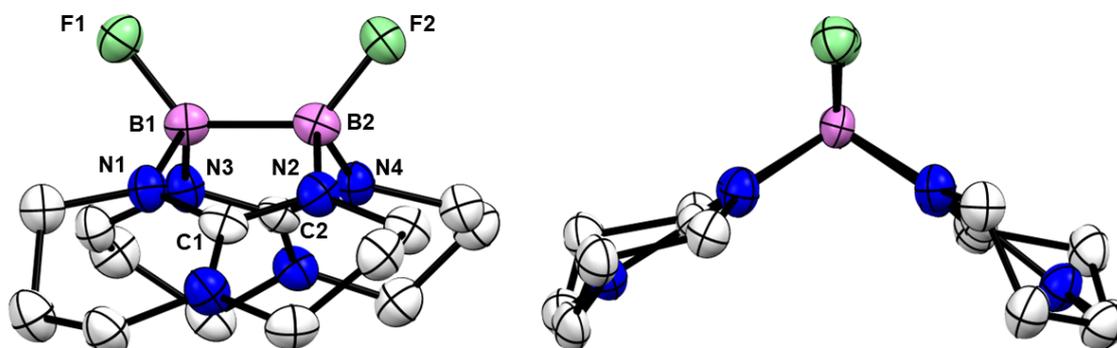


Abbildung 2.3: Festkörperstruktur des Difluoro-Diborans **3** in zwei unterschiedlichen Ansichten. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt und die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^{\circ}$): B1–B2 1.729(10), B1–F1 1.426(8), B2–F2 1.440(8), B1–N1 1.584(9), B1–N3 1.562(8), B2–N2 1.553(9), B2–N4 1.575(8), N1–C1 1.348(8), N3–C2 1.335(7), N1–B1–N3 111.0(5), F1–B1–B2–F2 3.9(10). Farbcodierung: Bor = violett, Kohlenstoff = weiß, Stickstoff = blau, Fluor = hellgrün.

Die Länge der B–B-Bindung im Difluoro-Diboran ist mit 1.729(10) Å deutlich kürzer als die entsprechende Bindung im Dihydrido-Diboran (1.772(3) Å). Dies ist vermutlich auf den elektronenziehenden Charakter der Fluorsubstituenten zurückzuführen und stellt eine Gemeinsamkeit der Halogen-Substituenten dar. Die B–F-Bindungsabstände (1.426(8) Å) und 1.440(8) Å) weichen etwas voneinander ab, sind aber beide kürzer als die Werte, die in der Literatur für eine typische B–F-Einfachbindung angegeben werden (1.43 Å).^[2]

Anders als bei der Synthese des Difluoro-Diborans sind die entsprechenden Tetramethylammoniumsalze für die Synthese der beiden nächst schwereren Dihalogen-Diborane ungeeignet. Dies lässt sich mit der schlechten Löslichkeit der Salze in Dichlormethan erklären. So ist diese zwar essenziell für eine milde Fluorierung, doch führt sie beim Chlorid und Bromid nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Anders als erwartet, weisen die im Zuge der Reaktionen jeweils aufgenommenen Spektren mehrere Signale auf, die nicht mit einem vollständigen Austausch der Substituenten erklärt werden können. Die Intensität der Signale variiert hierbei in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an Ammoniumsalz und Lösungsmittel. Anzunehmen ist daher, dass es zur Bildung eines Gleichgewichts bestehend aus dem Ditriflato-Diboran, dem Dihalogen-Diboran und dem einfach halogenierten Diboran kommt. Dies steht im Einklang mit der Vermutung, dass die Substitutionsreaktion nach einem S_{N}^1 -Mechanismus verläuft. Eine vollständige Synthese der gewünschten Dihalogen-Diborane

Der Molekülionenpeak des Dichloro-Diboran kann im EI^+ -Massenspektrum mit einer hohen Intensität gefunden werden ($[M]^+$, $m/z_{\text{exp}} = 368.1622$, $m/z_{\text{ber}} = 368.1626$). Ein weiterer Beweis für die Reinheit liefert diesmal mit Abweichungen von 0.02% bis maximal 0.41% auch die durchgeführte Elementaranalyse. Für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle des Dichloro-Diborans wurden in einer gesättigten Lösung in Dichlormethan bei -20 °C erhalten. Da eine Kristallstruktur der Verbindung durch vorherige Arbeiten in der Arbeitsgruppe bereits vorlag, wurde auf eine Messung verzichtet. Die publizierte Festkörperstruktur des Dichloro-Diborans ist in Abbildung 2.4 dargestellt.^[148]

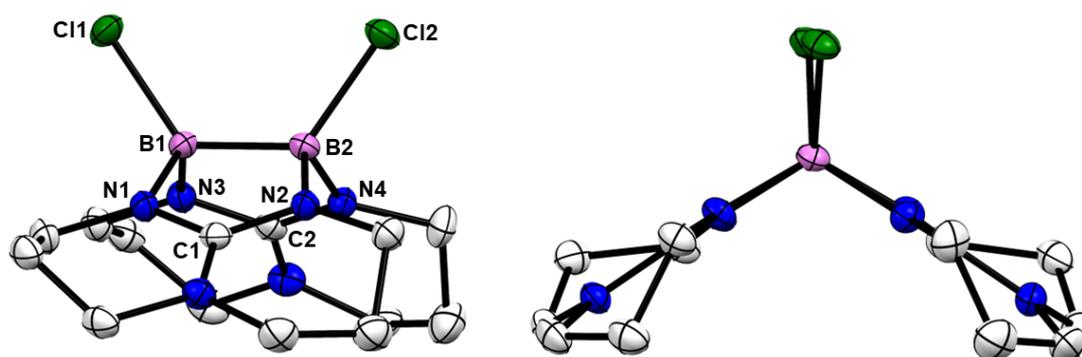


Abbildung 2.4: Festkörperstruktur des Dichloro-Diborans **4** in zwei unterschiedlichen Ansichten. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt und die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.710(3), B1–C11 1.905(2), B2–C12 1.900(2), B1–N1 1.547(3), B1–N3 1.536(3), B2–N2 1.546(3), B2–N4 1.541(3), N1–C1 1.344(3), N3–C2 1.348(3), N1–B1–N3 114.26(16), C11–B1–B2–C12–5.5(3). Farbcodierung: Bor = violett, Kohlenstoff = weiß, Stickstoff = blau, Chlor = grün.

Die Länge der B–B-Bindung im Dichloro-Diboran ist mit 1.710(3) Å kürzer als die entsprechende Bindung im Difluoro-Diboran (1.729(10) Å), während die B–Cl-Bindungsabstände (1.905(2) Å und 1.900(2) Å) deutlich länger als die B–F-Bindungsabstände sind. Dies ist auf die zunehmende Größe beim Wechsel von Fluor zu Chlor zurückzuführen und stellt einen Trend dar, der sich bei den schwereren Halogenen fortsetzen sollte. Die Werte für die B–Cl-Bindungsabstände sind insgesamt etwas länger als die Werte, die in der Literatur für eine typische B–Cl-Einfachbindung angegeben werden (1.80 Å).^[2] Abschließend ist zu bemerken, dass über die gefundene Substitutionsreaktion nun drei mögliche Syntheserouten für das Dichloro-Diboran offenstehen.

Das Dibromo-Diboran kann analog zum Dichloro-Diboran über die Umsetzung des Ditriflato-Diboran mit zwei Äquivalenten des entsprechenden Tetrabutylammoniumsalzes in Dichlormethan hergestellt werden. Interessanterweise ist das Dibromo-Diboran im Vergleich zu den anderen Dihalogen-Diboranen deutlich schlechter in Dichlormethan löslich, weshalb je

nach Lösungsmittelmenge bereits im Verlauf der Reaktion eine Trübung der Reaktionslösung durch ausfallendes Produkt eintritt. Nach viermaligem Waschen mit Tetrahydrofuran und Trocknen unter vermindertem Druck kann das reine Dibromo-Diboran in Form eines farblosen Feststoffs mit einer Ausbeute von 67 % synthetisiert werden.



Schema 2.3: Synthese des Dibromo-Diborans **5**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Verbindung in Dichlormethan weist ein klares Signal bei $\delta = 4.02$ ppm auf. Wie bei den leichteren Dihalogen-Diboranen ist das Signal des Dibromo-Diboran im Vergleich zum Ditriflato-Diboran leicht ins Hochfeld verschoben ($\delta = 5.02$ ppm). Die Reinheit der Verbindung kann über die fehlenden Signale des Nebenprodukts sowohl im ^{19}F -NMR-Spektrum als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt werden.

Das aufgenommene EI^+ -Massenspektrum liefert keinen weiteren Aufschluss, da sich lediglich der hpp-Ligand zweifelsfrei nachweisen lässt. Dafür spricht die Elementaranalyse mit Abweichungen von 0.20% bis maximal 0.23% deutlich für die Reinheit der Verbindung. In einer konzentrierten Lösung des Produkts in Dichlormethan konnten bei -20 °C für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle erhalten werden. Die Festkörperstruktur des Dibromo-Diborans ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

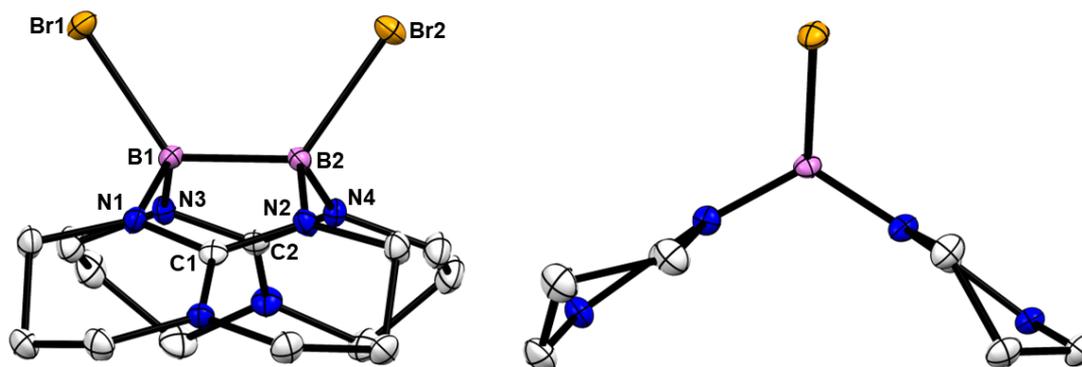
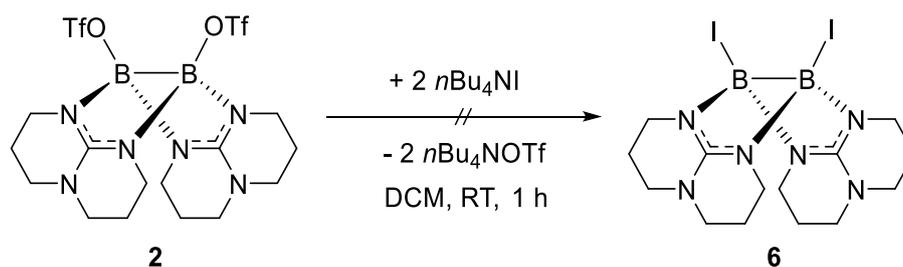


Abbildung 2.5: Festkörperstruktur des Dibromo-Diborans **5** in zwei unterschiedlichen Ansichten. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt und die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Winkel (in °): B1–B2 1.712(6), B1–Br1 2.101(3), B2–Br2 2.101(3), B1–N1 1.527(3), B1–N3 1.534(3), B2–N2 1.527(3), B2–N4 1.534(3), N1–C1 1.346(3), N3–C2 1.347(3), N1–B1–N3 115.3(2), Br1–B1–B2–Br2 0.0. Farbcodierung: Bor = violett, Kohlenstoff = weiß, Stickstoff = blau, Brom = orange.

Die Länge der B–B-Bindung im Dibromo-Diboran ist mit 1.712(6) Å nur minimal länger als die entsprechende Bindung im Dichloro-Diboran (1.710(3) Å). Aufgrund der zunehmenden Größe des Substituenten setzt sich der zu erwartende Trend fort, sodass die B–Br-Bindungsabstände (2.101(3) Å) größer als die entsprechenden B–F- oder B–Cl-Bindungsabstände sind. Wie schon beim Dichloro-Diboran sind die Werte etwas länger als in der Literatur für eine typische B–Br-Einfachbindung angegeben werden (1.96 Å).^[2]

Anders als die leichteren Dihalogen-Diborane kann das Diiodo-Diboran nicht über eine einfache Substitutionsreaktion mit Hilfe eines Ammoniumsalzes erhalten werden. So führt die Umsetzung des Ditriflato-Diborans mit zwei Äquivalenten Tetrabutylammoniumiodid in Dichlormethan trotz der guten Löslichkeit des Salzes nicht zum vollständigen Austausch der Triflatgruppen. Vielmehr sind wie schon bei der Reaktion des Ditriflato-Diboran mit den Tetramethylammoniumsalzen des Chlorids und Bromids in den aufgenommenen Spektren mehrere Signale zu beobachten, die nicht eindeutig einem symmetrisch substituierten Diboran zuzuordnen sind.

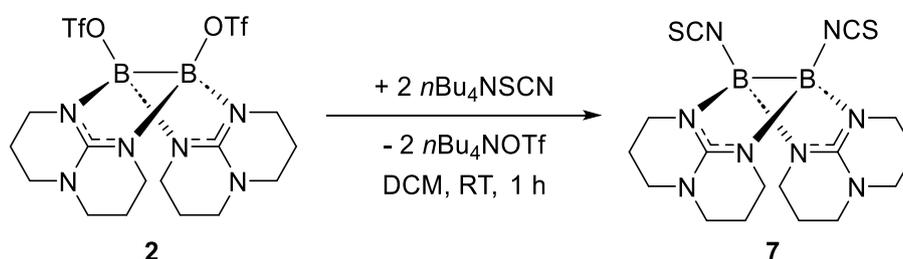


Schema 2.4: Geplante Synthese des Diiodo-Diborans **6**.

Da sich die Intensität der Signale durch die Menge an eingesetztem Ammoniumsalz beeinflussen lässt, liegt auch hier die Vermutung nahe, dass ein Gleichgewicht aus Ditriflato-Diboran, Diiodo-Diboran und dem einfach halogenierten Diboran vorliegt. Im Gegensatz zu den Reaktionen mit Tetramethylammoniumtriflat ist allerdings auch eine zeitliche Veränderung der Spektren zu beobachten. So lassen sich mit zunehmender Reaktionsdauer verstärkt Signale finden, die auch mit einem Gleichgewicht nicht erklärt werden können. Anzunehmen ist, dass es nach dem Austausch der Substituenten zu einem Zerfall der entstehenden Verbindungen kommt, was für eine hohe Reaktivität der iodierten Diborane spricht und eine Synthese verhindert. Eine alternative Syntheseroute wird in Kapitel 2.1.2 diskutiert.

2.1.1.2 Pseudohalogenierte Diborane(4)

Im Folgenden sollte die Substitution auch mit Pseudohalogenen durchgeführt werden. Stellvertretend für diese Klasse wurden für diese Arbeit das Thiocyanat und das Azid als mögliche Substituenten gewählt. Analog zu den Synthesen des Dichloro- und Dibromodiborans wurde beide Male das entsprechende Tetrabutylammoniumsalz erfolgreich eingesetzt. So kann das Dithiocyanato-Diboran über die Umsetzung des Ditriflato-Diborans mit zwei Äquivalenten Tetrabutylammoniumthiocyanat in Dichlormethan und viermaligem Waschen mit Tetrahydrofuran in einer Ausbeute von 71% isoliert werden. Der Wert für die Ausbeute stellt den höchsten Wert dar, der bei den in dieser Arbeit vorgestellten Substitutionsreaktionen erreicht wurde. Das Produkt liegt als farbloser Feststoff vor.



Schema 2.5: Synthese des Dithiocyanato-Diborans 7.

Das in Dichlormethan aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt ein klares Signal bei $\delta = -3.28$ ppm. Die Differenz zur Verschiebung des Edukts ($\delta = 5.02$ ppm) ist beim Dithiocyanato-Diboran somit deutlich größer als bei den Dihalogen-Diboranen. Zudem ist der Wert stärker negativ als beim Dihydrido-Diboran ($\delta = -2.45$ ppm). Die Reinheit der Verbindung kann erneut über die fehlenden Signale des Tetrabutylammoniumtriflats im ^{19}F -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt werden. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von Verbindung 7 ist in Abbildung 2.9 zu sehen. Aufgrund der kumulierenden Doppelbindung der Thiocyanatgruppen, stellt neben der NMR-Spektroskopie auch die IR-Spektroskopie eine geeignete Methode zur Identifizierung des Dithiocyanato-Diborans dar. So weist das aufgenommene IR-Spektrum bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 2132 \text{ cm}^{-1}$ eine charakteristische Bande auf.

Der Molekülionenpeak des Dithiocyanato-Diborans kann im EI^+ -Massenspektrum mit einer hohen Intensität gefunden werden ($[\text{M}]^+$, $m/z_{\text{exp}} = 414.1734$, $m/z_{\text{ber}} = 414.1751$). Die Reinheit der Verbindung kann mit Hilfe der Elementaranalyse verifiziert werden. So betragen die Abweichungen zwischen den berechneten und tatsächlich gemessenen Werten 0.18% bis maximal 0.40%. Für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle konnten durch

Überschichten einer konzentrierten Lösung in Dichlormethan mit *n*-Pentan bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden. Die Festkörperstruktur des Dithiocyanato-Diborans ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

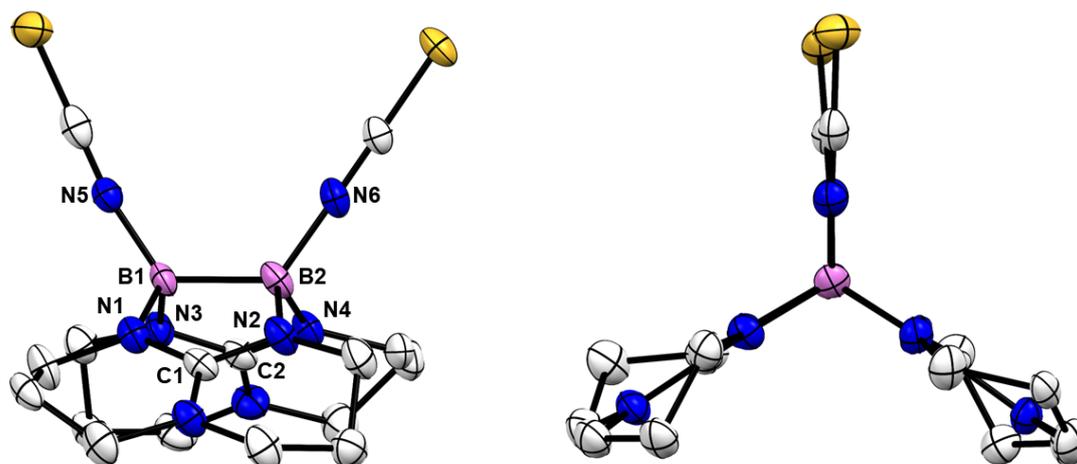


Abbildung 2.6: Festkörperstruktur des Dithiocyanato-Diborans **7** in zwei unterschiedlichen Ansichten. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt und die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^{\circ}$): B1–B2 1.733(12), B1–N5 1.538(10), B2–N6 1.545(11), B1–N1 1.536(11), B1–N3 1.562(11), B2–N2 1.540(11), B2–N4 1.534(11), N1–C1 1.342(10), N3–C2 1.343(10), N1–B1–N3 114.4(7), N5–B1–B2–N6 1.8(12). Farbcodierung: Bor = violett, Kohlenstoff = weiß, Stickstoff = blau, Schwefel = gelb.

Die für das Dithiocyanato-Diboran bestimmte Struktur zeigt, dass die Thiocyanatgruppen jeweils über das Stickstoffatom und nicht über das Schwefelatom an die Boratome gebunden sind. Die Länge der B–B-Bindung ist mit 1.733(12) Å im Dithiocyanato-Diboran signifikant kürzer als im Dihydrido-Diboran (1.772(3) Å), allerdings länger als die entsprechenden Bindungen in den Dihalogen-Diboranen. Zu erwähnen ist auch, dass die Abstände von den Boratomen zu den Stickstoffatomen der Thiocyanat-Gruppen (1.738(10) Å und 1.545(11) Å) im Bereich der Abstände des Boratoms zu den Stickstoffatomen der hpp-Liganden (1.534(10) – 1.562(11) Å) liegen. Insgesamt sind die B–N-Abstände vergleichbar mit Werten, die in der Literatur für typische B–N-Einfachbindungen zu finden sind (1.56 Å).^[2]

Für die Synthese des Diazido-Diborans wird das Ditriflato-Diboran mit zwei Äquivalenten Tetrabutylammoniumazid in Dichlormethan umgesetzt. Zur Steigerung der Reinheit ist es sinnvoll das Produkt in einem ersten Reinigungsschritt durch Überschichten der Reaktionslösung mit *n*-Pentan zu fällen und anschließend das Lösungsmittel abzufiltrieren. Nach viermaligem Waschen des Rückstands mit Tetrahydrofuran und Trocknen unter vermindertem Druck kann das reine Diazido-Diboran mit einer Ausbeute von 62% synthetisiert werden. Das Produkt liegt als farbloses und sehr feines Pulver vor.

weiter steigender Temperatur zeigt. Die Abnahme der Masse in Abhängigkeit zur steigenden Temperatur ist in Abbildung 2.7 verdeutlicht. Anzunehmen ist, dass in einem ersten Zerfallsschritt Stickstoff abgespalten wird, sodass die Kurve nach dem ersten steilen Abfall wieder leicht abflacht. Da dennoch eine kontinuierliche Abnahme der Masse detektiert wird, entstehen hierbei vermutlich keine stabilen Zwischenprodukte. Eine Abspaltung von Stickstoff unter Zerfall des Diazido-Diborans ist ebenfalls beim Bestrahlen einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan mit UV-Licht zu beobachten. So ist nach einer Minute bereits deutlich eine Gasentwicklung zu erkennen. Die im Anschluss mit der Lösung durchgeführte Analytik liefert allerdings keine reproduzierbaren Ergebnisse.

Für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle des Diazido-Diborans konnten durch Überschichten einer konzentrierten Lösung in Dichlormethan mit *n*-Pentan bei -20 °C erhalten werden. Die Festkörperstruktur von Verbindung **8** ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

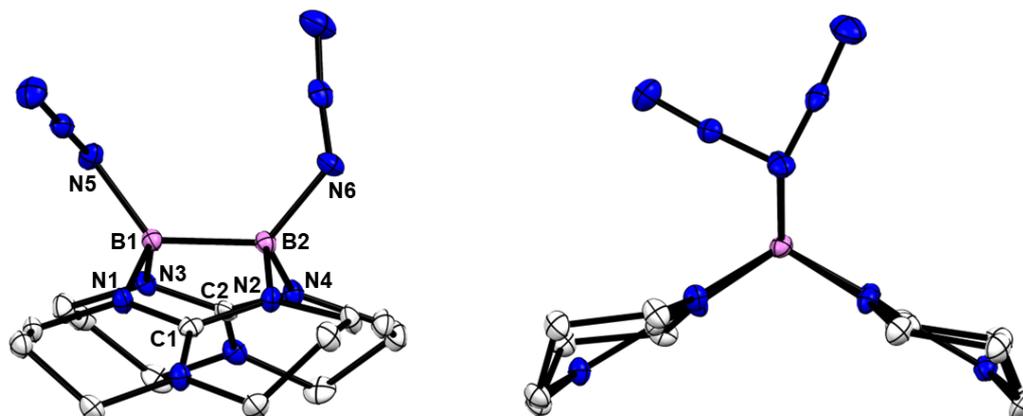
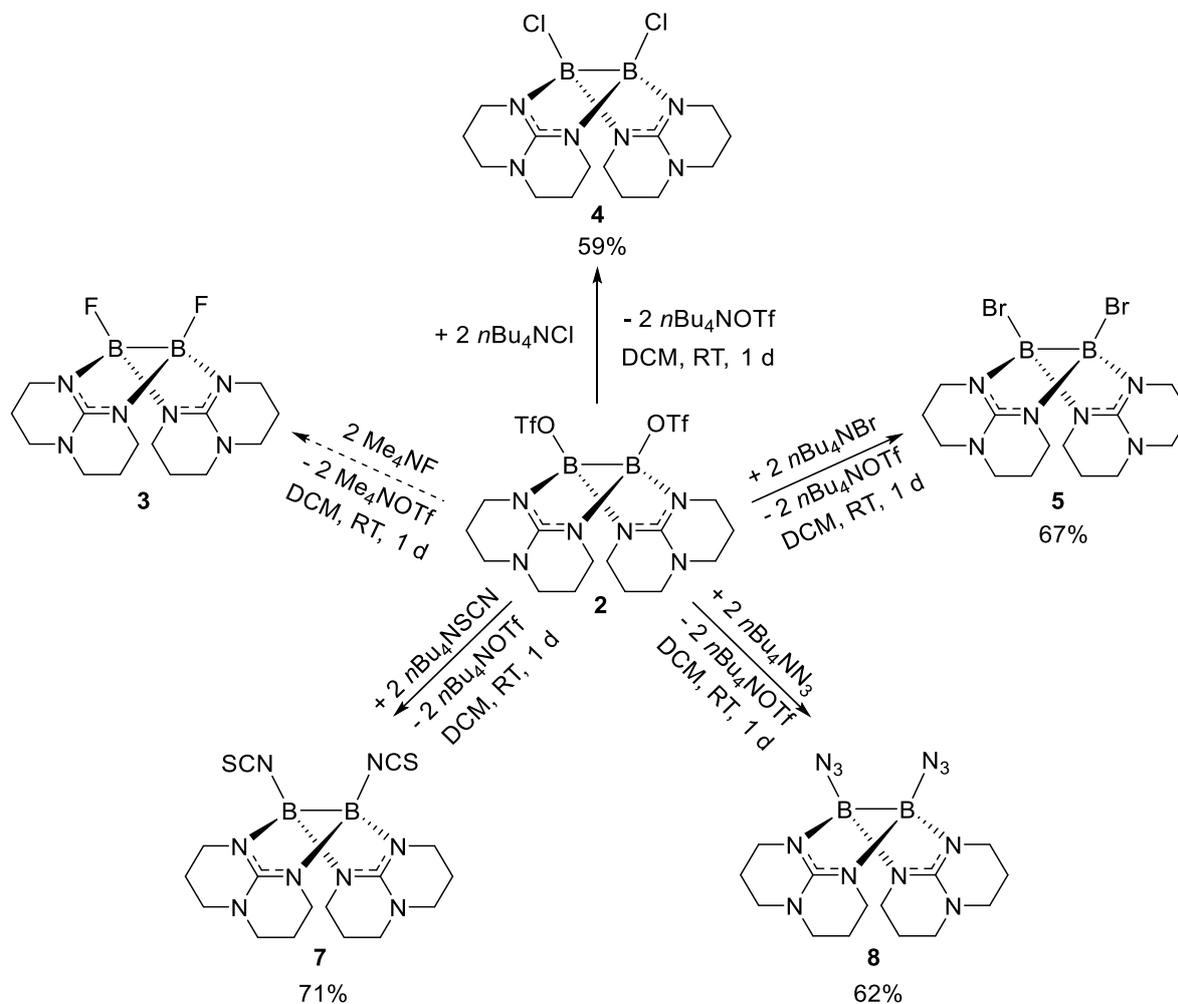


Abbildung 2.8: Festkörperstruktur des Diazido-Diborans **8** in zwei unterschiedlichen Ansichten. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt und die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.735(6), B1–N5 1.574(5), B2–N6 1.560(5), B1–N1 1.562(5), B1–N3 1.546(5), B2–N2 1.545(5), B2–N4 1.558(5), N1–C1 1.346(5), N3–C2 1.344(5), N1–B1–N3 114.1(3), N5–B1–B2–N6 0.7(6). Farbcodierung: Bor = violett, Kohlenstoff = weiß, Stickstoff = blau.

Die Länge der B–B-Bindung im Diazido-Diboran liegt mit 1.735(6) Å im Fehlerbereich der entsprechenden Bindung im Dithiocyanato-Diboran (1.733(12) Å). Somit ist die B–B-Bindung auch bei Verbindung **8** deutlich kürzer als im Dihydrido-Diboran (1.772(3) Å), aber länger als in den Dihalogen-Diboranen. Die Abstände von den Boratomen zu den Stickstoffatomen der Azido-Gruppen (1.574(5) Å und 1.560(5) Å) weichen leicht voneinander ab. Sie sind anders als bei Verbindung **7** im Mittel (1.567 Å) etwas länger als die Abstände des Boratoms zu den Stickstoffatomen der hpp-Liganden (1.552 Å).

Insgesamt konnten ausgehend von dem Ditriflato-Diboran bis auf das Diiodo-Diboran alle angestrebten Diboran-Verbindungen über eine einfache Substitutionsreaktion erhalten werden. Schema 2.7 zeigt abschließend alle Synthesen und die jeweils erhaltenen Ausbeuten. Der gestrichelte Pfeil bei der Synthese des Difluoro-Diborans symbolisiert, dass die Synthese der Verbindung mit der gewünschten Reinheit nicht möglich war.

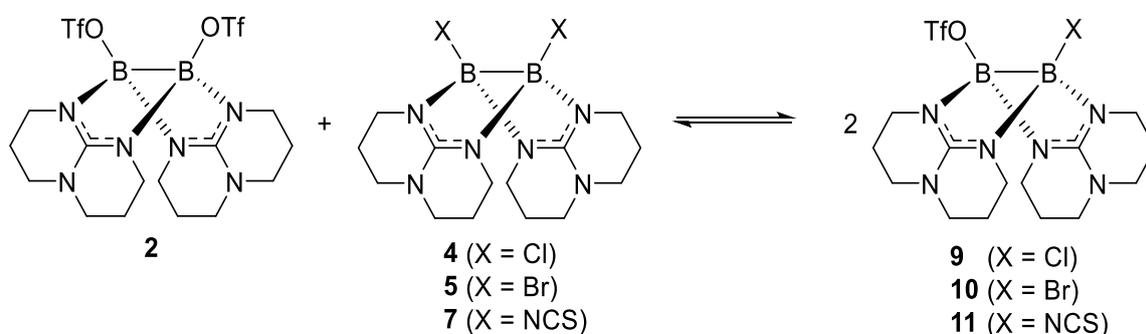


Schema 2.7: Synthese der neutralen Diboran(4)-Verbindungen 3–5 und 7–8 und die jeweils erzielten Ausbeuten.

2.1.1.3 Mechanistische Studien

Wie bereits in Kapitel 2.1.1.1 beschrieben, konnte bei der Umsetzung des Ditriflato-Diborans mit den Tetramethylammoniumsalzen des Chlors und des Broms sowie bei der Umsetzung mit dem Tetrabutylammoniumiodid jeweils die Bildung eines Gleichgewichts beobachtet werden. Die analytischen Daten sprechen dafür, dass in den Gleichgewichten das Ditriflato-Diboran, das entsprechende Dihalogen-Diboran und das einfach halogenierte Diboran parallel vorliegen. Einem S_N^1 -Mechanismus folgend konnte das Gleichgewicht über die eingesetzte Menge an Ammoniumsalz und Lösungsmittel beeinflusst werden. Die im Anschluss durchgeführten Versuche hatten die Bestätigung des vorgeschlagenen Mechanismus zum Ziel. Zudem sollte untersucht werden, ob eine Isolierung der einfach halogenierten Diborane aus den entsprechenden Gleichgewichten möglich ist.

Die vorgestellten Synthesen zeigen, dass bei der Substitution mit Iod von einem deutlich komplexeren Reaktionsverhalten ausgegangen werden kann. Iod wurde daher bei den Versuchen zum Reaktionsmechanismus nicht als möglicher Substituent berücksichtigt. Eine untergeordnete Rolle spielt auch das Fluor. Dies ist wiederum mit der schlechten Löslichkeit des Tetramethylammoniumsalz in organischen Lösungsmitteln zu begründen, die eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erschwert.



Schema 2.8: Gleichgewicht zwischen dem Ditriflato-Diboran **2**, den symmetrischen Diboranen **4**, **7**, **8** und den unsymmetrischen Diboranen **12**, **13** und **14** in Lösung.

In den ersten Versuchen wurde das Ditriflato-Diboran mit jeweils einem Äquivalent des entsprechenden Tetrabutylammoniumsalz in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach einer Stunde wurde die Reaktionslösung mittels NMR-Spektroskopie analytisch untersucht. Wie in Schema 2.8 gezeigt, kann bei der Umsetzung mit den Salzen des Chlors, Broms und Thiocyanats die Bildung eines Gleichgewichts beobachtet werden. So weisen die ^{11}B -NMR-Spektren jeweils mehrere Signale auf, die nur durch die Entstehung des unsymmetrisch substituierten Diborans erklärt werden können. Ebenfalls deutlich zu erkennen

ist das Vorliegen des Gleichgewichts in den aufgenommenen ^{19}F -NMR-Spektren. Hier ist neben dem Signal, das den freien Triflatgruppen zugeordnet werden kann und dem Signal für das Ditriflato-Diboran, in allen drei Spektren ein drittes Signal zu beobachten. Das dritte Signal ist folglich der Triflatgruppe des jeweils unsymmetrisch substituierten Diborans zuzuordnen. Durch Übersichten der Reaktionslösungen mit *n*-Pentan konnten bei -20 °C für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle der Diborane **9**, **10** und **11** erhalten werden.

Um eine Beeinflussung des Gleichgewichts durch das Ammoniumsalz auszuschließen, wurde in einer weiteren Versuchsreihe das Ditriflato-Diboran **2** mit jeweils einem Äquivalent der reinen Diborane **4**, **5** und **7** umgesetzt. Erneut wurden die angesetzten Reaktionslösungen nach einer Stunde mittels NMR-Spektroskopie analytisch untersucht. Analog zu der ersten Versuchsreihe ist den NMR-Spektren die Bildung eines Gleichgewichts bestehend aus den drei jeweils korrespondierenden Diboranen zu beobachten. Das in der ersten Versuchsreihe als Nebenprodukt entstehende Ammoniumsalz ist somit nicht ursächlich für die Rückreaktion hin zu den symmetrischen Diboranen. Anzumerken ist, dass bei der Umsetzung des Ditriflato-Diborans **2** mit dem Diazido-Diboran **8** das Eintreten einer komplexen Reaktion beobachtet werden kann. Die Ergebnisse dieses Versuchs werden in Kapitel 2.3.2.2 vorgestellt.

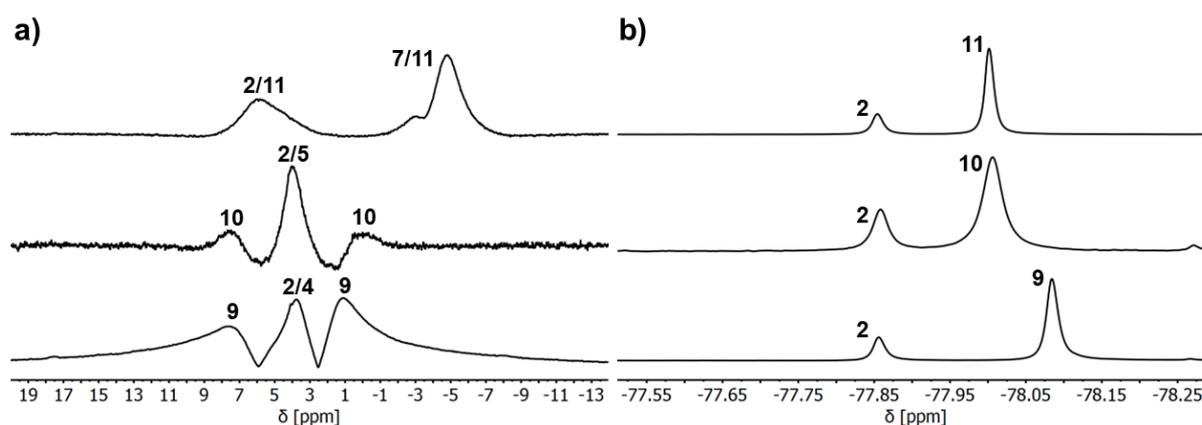
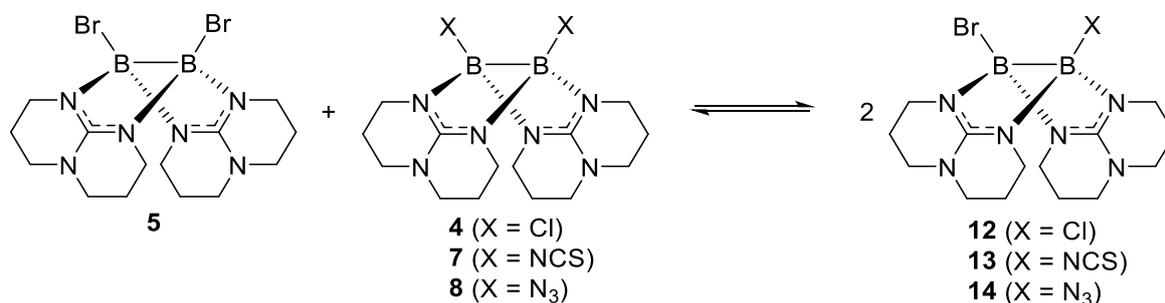


Abbildung 2.9: a) ^{11}B -NMR-Spektren (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) der Umsetzung von **2** mit jeweils einem Äquivalent **4** (unten), **5** (mitte) und **7** (oben). b) ^{19}F -NMR-Spektren (188 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) der Umsetzung von **2** mit jeweils einem Äquivalent **4** (unten), **5** (mitte) und **7** (oben).

In Abbildung 2.9 sind die in der zweiten Versuchsreihe erhaltenen ^{11}B -NMR- und ^{19}F -NMR-Spektren dargestellt. Für eine bessere Übersicht sind die Signale mit den dazugehörigen Diboranen markiert. Deutlich zu erkennen ist, dass die Signale der Diborane in den ^{11}B -NMR-Spektren überlagern. Die ^{19}F -NMR-Spektren zeigen, dass das jeweils unsymmetrisch substituierte Diboran zu einem hohen Anteil im Gleichgewicht vorliegt. Da dieses nicht durch das Ammoniumsalz beeinflusst wird, lassen sich die Verhältnisse zwischen den symmetrischen und den unsymmetrischen Diboranen gut anhand der Intensität der Signale abschätzen. So kann

für die Gleichgewichte ein Verhältnis von 1(2/4):7(9), 1(2/5):3(10) und 1(2/7):7(11) angenommen werden. Es fällt auf, dass bei der Umsetzung des Ditriflat-Diborans mit dem Dibromo-Diboran der Anteil an unsymmetrisch substituierten Diboran am niedrigsten ist. Dies ist damit zu erklären, dass es sich beim Bromid um eine bessere Abgangsgruppe handelt als beim Chlorid oder Thiocyanat und daher eine Rückreaktion zu den symmetrischen Diboranen günstiger ist. Wie auch in der ersten Versuchsreihe konnte durch Überschichten der Reaktionslösungen mit *n*-Pentan bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle der Diborane **9**, **10** und **11** erhalten werden.

Die Aufreinigung der Verbindungen **9**, **10** und **11** erfolgte durch Abtrennen der überstehenden Lösung mit einer Spritze und Trocknen unter vermindertem Druck. Um die Diborane weiter zu charakterisieren, wurden die isolierten Kristalle erneut in Dichlormethan gelöst und analytisch untersucht. Bei den durchgeführten NMR-Messungen zeigte sich, dass nicht das reine unsymmetrisch substituierte Diboran vorliegt, sondern wieder ein Gleichgewicht bestehend aus den drei korrespondierenden Diboranen gebildet wird. Die Versuche mit den Kristallen bestätigen den Ablauf der Substitutionsreaktionen nach einem S_{N}^1 -Mechanismus.



Schema 2.9: Gleichgewicht zwischen dem Dibromo-Diboran **5**, den symmetrischen Diboranen **4**, **7**, **8** und den unsymmetrischen Diboranen **12**, **13** und **14** in Lösung.

Die Bestimmung der Verhältnisse zwischen den Diboranen in den Gleichgewichten hat gezeigt, dass neben der Triflat-Gruppe vor allem das Bromid als potente Abgangsgruppe einzustufen ist. In den folgenden Versuchen wurde daher das Dibromo-Diboran **5** mit jeweils einem Äquivalent der reinen Diborane **4**, **7** und **8** umgesetzt und die Reaktionslösung nach einer Stunde analytisch untersucht. Wie erwartet zeigen die NMR-Spektren auch hier Signale, die nur mit dem Vorliegen des jeweils unsymmetrisch substituierten Diborans durch die Bildung eines Gleichgewichts nach Schema 2.9 erklärt werden können. Durch Überschichten der Reaktionslösung mit *n*-Pentan konnten bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle von Diboran **13** erhalten werden. Die Isolierung in Form von Kristallen für die Verbindungen **11** und **14** war im Gegensatz dazu nicht möglich.

Da anders als zuvor das Gleichgewicht nicht über die ^{19}F -NMR-Spektroskopie verfolgt werden kann, ist in Abbildung 2.10 neben den aufgenommenen ^{11}B -NMR-Spektren ein Ausschnitt des jeweiligen ^{13}C -NMR-Spektrums dargestellt. In den ^{11}B -NMR-Spektren kommt es aufgrund der ähnlichen Verschiebungen erneut zu einer Überlagerung der Signale. So ist bei der Umsetzung des Dibromo-Diborans mit dem Dichloro-Diboran sogar nur ein breites Signal im entsprechenden Spektrum zu beobachten. Das Vorliegen eines Gleichgewichts wird daher erst beim Betrachten der ^{13}C -NMR-Spektren eindeutig. Für die Abbildung wurde ein Ausschnitt zwischen 42.0 ppm und 38.0 ppm gewählt, in dem ein markantes Signal des hpp-Liganden zu finden ist. Da die Verschiebung des Signals von den Substituenten abhängt, eignet es sich gut zur Identifizierung der verschiedenen Diborane. Auffällig ist, dass alle drei Spektren jeweils vier Signale im ausgewählten Bereich aufweisen. Durch einen Vergleich mit den Spektren der symmetrischen Diborane lassen sich zwei der Signale den Edukten zuordnen. Die verbleibenden Signale können demzufolge den unsymmetrisch substituierten Diboranen zugeordnet werden, für die eine Aufspaltung in jeweils zwei Signale auch zu erwarten ist. Für eine bessere Übersicht sind die Signale mit den dazugehörigen Diboranen markiert.

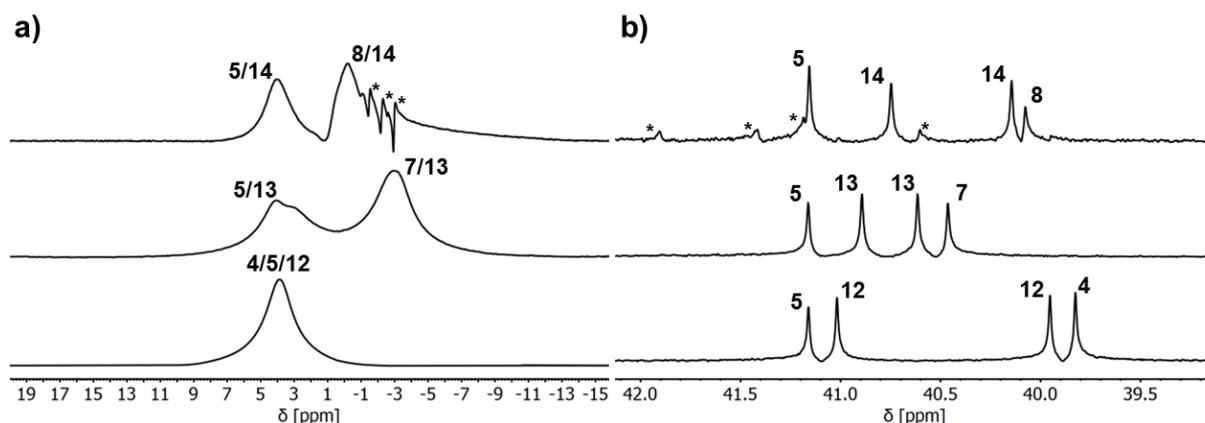
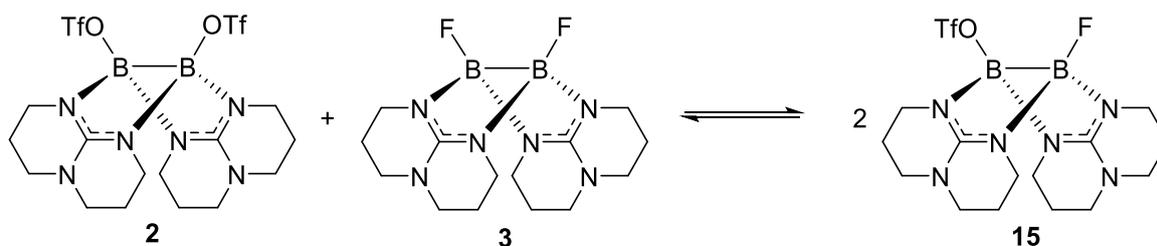


Abbildung 2.10: a) ^{11}B -NMR-Spektren (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$) der Umsetzung von **5** mit jeweils einem Äquivalent **4** (unten), **7** (mitte) und **8** (oben). b) Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektren (150 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$) der Umsetzung von **5** mit jeweils einem Äquivalent **4** (unten), **7** (mitte) und **8** (oben). Die Signale der fortschreitenden Reaktion von **5** mit **8** sind in beiden Fällen markiert.

Anders als beim Ditriflato-Diboran kann auch bei der Umsetzung des Dibromo-Diborans **5** mit dem Diazido-Diboran **8** die Bildung eines Gleichgewichts beobachtet werden. Allerdings sind in den entsprechenden Spektren Signale zu finden, die nicht einem Diboran zugeordnet werden können und für einen laufenden Zerfall sprechen. Diese Vermutung, konnte durch weitere NMR-Messungen bestätigt werden. So steigt die Intensität der Zerfallssignale bei einer längeren Reaktionszeit an, während die Intensität der Signale der Diborane **5**, **8** und **14** abnimmt. Die Signale des Zerfalls sind ebenfalls in den gezeigten Spektren markiert.

In einem separaten Versuch wurde das Ditriflato-Diboran **2** mit dem Difluoro-Diboran **3** umgesetzt. Wie in Schema 2.10 gezeigt, kommt es auch hier zur Bildung eines Gleichgewichts, dass gut über die NMR-Spektroskopie verfolgt werden kann. Da bei der Synthese von Verbindung **3** das als Nebenprodukt entstehende Tetramethylammoniumtriflat nicht vollständig entfernt werden kann, ist eine äquimolare Einwaage schwer realisierbar. Die Umsetzung der Diborane **2** und **3** miteinander nimmt daher eine Sonderrolle ein.



Schema 2.10: Gleichgewicht zwischen dem Ditriflato-Diboran **2**, dem Difluoro-Diboran **3** und dem unsymmetrischen Diboran **15** in Lösung.

Abschließend wurden auch die verbliebenen symmetrisch substituierten Diborane **4**, **7** und **8** jeweils miteinander umgesetzt und die Reaktionslösungen nach einer Stunde analytisch untersucht. Festzuhalten ist, dass bei keiner Kombination aus Dichloro-Diboran, Dithiocyanato-Diboran und Diazido-Diboran, in den aufgenommenen Spektren Signale gefunden wurden, die für die Bildung eines Gleichgewichts sprechen oder auf eine Reaktion hindeuten. Vielmehr zeigen die Spektren, dass die Diborane stabil nebeneinander in Lösung vorliegen. Die Versuche verdeutlichen somit die Bedeutung einer guten Abgangsgruppe. So sind Triflat und Bromid als potentere Abgangsgruppen einzustufen als das Chlorid, Thiocyanat oder Azid. Dies hat zur Folge, dass lediglich in Kombination mit dem Ditriflato-Diboran oder dem Dibromo-Diboran ein Gleichgewicht erzeugt werden kann. Dadurch sind gerade die Verbindungen **2** und **5** besonders interessant in Bezug auf ihre mögliche Folgechemie.

Die im Verlauf der Versuche erhaltenen Festkörperstrukturen der Verbindungen **9** – **11** und **13** sind in Abbildung 2.11 dargestellt. Die B–B-Bindungslängen in den unsymmetrischen Diboranen variieren in einem Bereich von 1.698(12) Å in Verbindung **13** bis hin zu 1.723(2) Å in Verbindung **11**. Obwohl die B–B-Bindungslänge in **13** damit etwas kürzer als in den bisher vorgestellten symmetrischen Diboranen ist, bewegen sich die Werte allgemein jedoch in einem zu erwartenden Rahmen. Ebenfalls kaum ein Unterschied zwischen den unsymmetrischen und symmetrischen Diboranen ist bei den Abständen von den Boratomen zu den Halogenen zu beobachten. So beträgt der Abstand vom Bor zum Chlor in **9** 1.904(1) Å, während er im Dichloro-Diboran mit 1.900(2) Å nur minimal kürzer ist. Gleiches gilt für die B–Br-Bindungslänge die im Dibromo-Diboran 2.101(3) Å misst und in den Verbindungen **10** und **13**

einen Wert von 2.080(1) Å beziehungsweise 2.101(9) Å annimmt. Interessanter ist der Vergleich der Abstände vom Boratom zum Stickstoffatom der Thiocyanato-Gruppen. So ist dieser bei **11** mit 1.515(8) Å kürzer und bei **13** mit 1.608(12) Å länger als der entsprechende Abstand im symmetrischen Dithiocyanato-Diboran (1.538(10) Å und 1.545(11) Å).

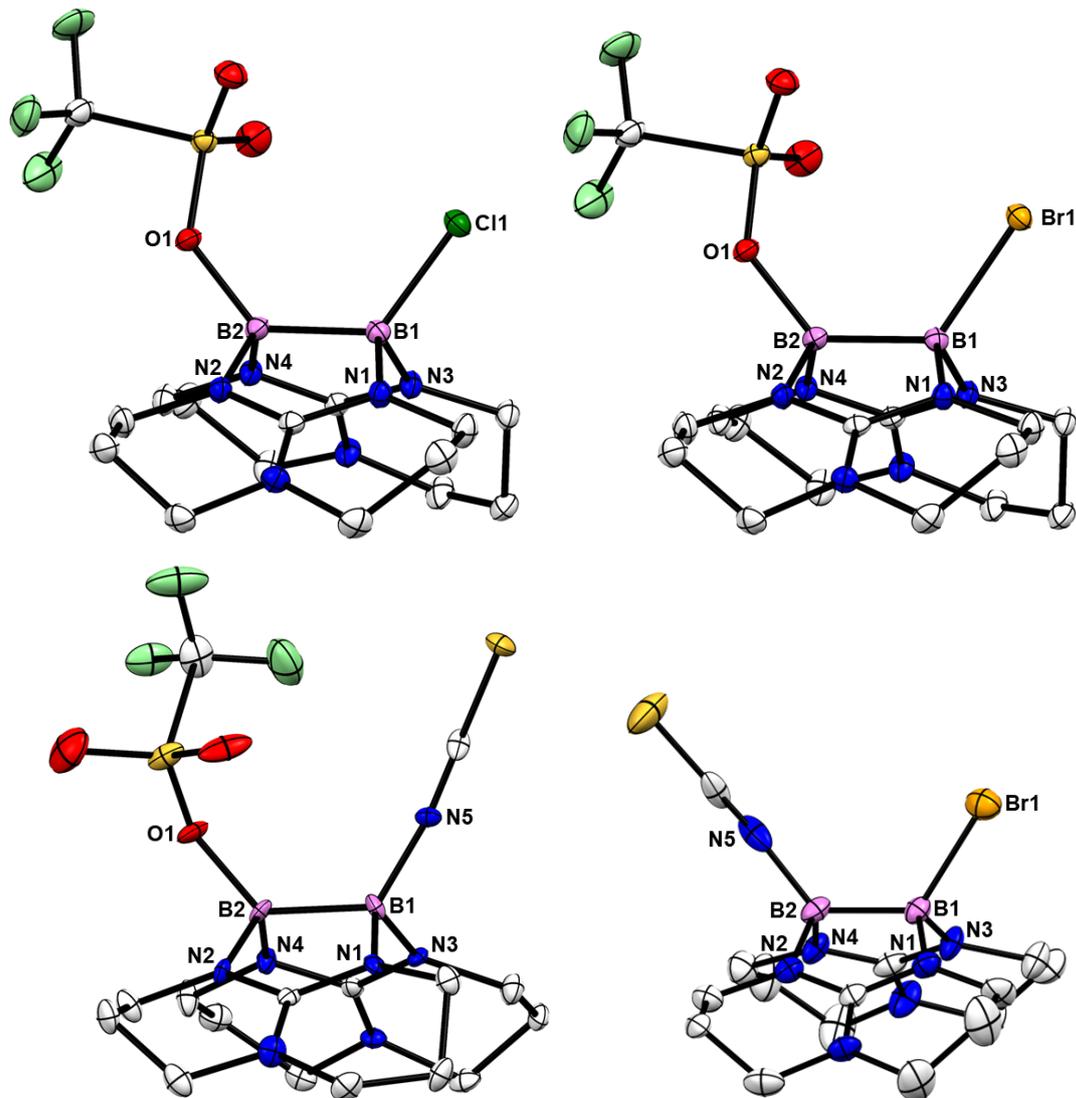


Abbildung 2.11: Festkörperstrukturen der unsymmetrisch substituierten Diboran(4)-Verbindungen **9** – **11** und **13**. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt und die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): **9**) B1–B2 1.716(1), B1–Cl1 1.904(1), B2–O1 1.574(2), B1–N1 1.541(1), B1–N3 1.544(1), B2–N2 1.522(1), B2–N4 1.527(1), N1–B1–N3 114.1(8), Cl1–B1–B2–O1 6.6(1); **10**) B1–B2 1.706(2), B1–Br1 2.080(1), B2–O1 1.570(2), B1–N1 1.534(2), B1–N3 1.535(2), B2–N2 1.523(2), B2–N4 1.528(2), N1–B1–N3 115.2(1), Br1–B1–B2–O1 6.3(2); **11**) B1–B2 1.723(2), B1–N5 1.515(8), B2–O1 1.541(8), B1–N1 1.541(8), B1–N3 1.559(8), B2–N2 1.534(7), B2–N4 1.538(7), N1–B1–N3 113.0(5), N5–B1–B2–N5 5.8(9); **13**) B1–B2 1.698(12), B1–Br1 2.101(9), B2–N5 1.608(12), B1–N1 1.532(10), B1–N3 1.522(10), B2–N2 1.563(10), B2–N4 1.551(10), N1–B1–N3 116.1(6), N5–B1–B2–Br1 1.2(11). Farbcodierung: Bor = violett, Kohlenstoff = weiß, Stickstoff = blau, Sauerstoff = rot, Fluor = hellgrün, Chlor = grün, Brom = orange, Schwefel = gelb.

Ergänzend zu den praktischen Versuchen wurde über quantenchemische Rechnungen (B3LYP-D3/def2-TZVP) auch die freie Enthalpie $\Delta_R G$ für die Bildung der unsymmetrischen Diborane **9** – **15** ausgehend von den korrespondierenden symmetrischen Diboranen bestimmt. Die erhaltenen Werte variieren in einem Bereich von $-37.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Bildung von Verbindung **9** bis hin zu $26.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Bildung von Verbindung **14**. Während die Reaktionen ausgehend vom Ditriflato-Diboran **2** durchgehend exergonisch verlaufen, sind die Reaktionen ausgehend vom Dibromo-Diboran **5** alle endergonisch. Die insgesamt recht niedrigen Werte für die freie Enthalpie decken sich mit den experimentell beobachteten Gleichgewichten zwischen den symmetrischen und den unsymmetrischen Diboranen. Die Ergebnisse der durchgeführten Rechnungen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

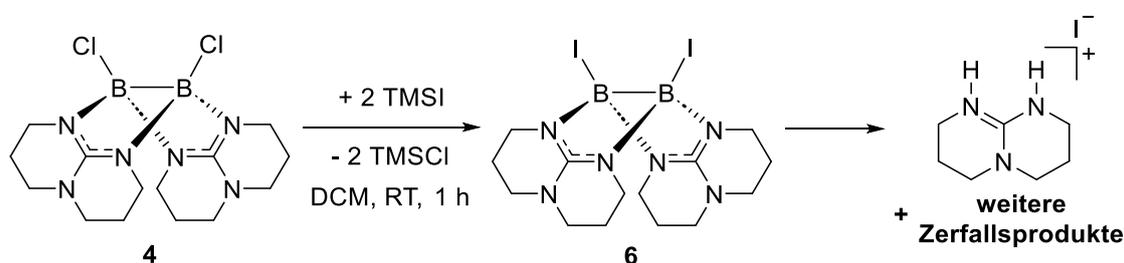
Tabelle 2.1: Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ in kJ mol^{-1} bei Standardbedingungen (273 K, 1.0 bar) für die Bildung der unsymmetrischen Diborane **9** – **15** (B3LYP+D3/def2-TZVPP).

Reaktion	$\Delta_R G/\text{kJ mol}^{-1}$
2 + 4 \rightarrow 2 x 9	-37.6
2 + 5 \rightarrow 2 x 10	-2.8
2 + 7 \rightarrow 2 x 11	-1.9
5 + 4 \rightarrow 2 x 12	11.4
5 + 7 \rightarrow 2 x 13	24.6
5 + 8 \rightarrow 2 x 14	26.1
2 + 3 \rightarrow 2 x 15	-26.5

Insgesamt zeigen die Versuche zum Mechanismus deutlich, dass der Austausch der Substituenten an den neutralen Diboran(4)-Verbindungen über einen S_N^1 -Mechanismus verläuft. So konnten ausgehend vom Ditriflato-Diboran und Dibromo-Diboran Gleichgewichte erzeugt werden, die neben den symmetrischen Diboranen auch einen hohen Anteil an unsymmetrisch substituierten Diboran enthalten. In einigen Fällen kann das unsymmetrische Diboran als Feststoff aus dem Gleichgewicht isoliert werden, doch führt eine erneute Zugabe von Lösungsmittel zur Bildung eines neuen Gleichgewichts. Die erhaltenen Ergebnisse decken sich mit den durch quantenchemische Rechnung erhaltenen Daten.

2.1.2 Alternative Syntheserouten

Die Substitutionsversuche mit dem Tetrabutylammoniumsalz des Iods haben gezeigt, dass eine Synthese des Diiodo-Diborans analog zu den leichteren Dihalogen-Diboranen nicht möglich ist. Um dennoch die Darstellung des Diiodo-Diborans zu erreichen, wurde nach einer alternativen Syntheseroute ausgehend von den bereits isolierten Dihalogen-Diboranen gesucht. Da die vollständige Aufreinigung des Difluoro-Diborans nicht möglich ist, wurde in diesem Zusammenhang das Dichloro-Diboran **4**, wie in Schema 2.11 gezeigt, in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten Trimethylsilyliodid umgesetzt. Bereits nach kurzer Zeit konnte eine Trübung der Reaktionslösung beobachtet werden. Nach einer Stunde Rühren wurde das Lösungsmittel über eine Spritze vom ausgefallenen Feststoff entfernt und dieses unter vermindertem Druck getrocknet.



Schema 2.11: Synthese des Diiodo-Diborans **6** und anschließender Zerfall.

Das vom entstandenen Feststoff in Dichlormethan aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein klares Signal bei $\delta = 3.35$ ppm. Das Signal ist im Vergleich zum Edukt ($\delta = 3.68$ ppm) leicht ins Hochfeld verschoben. Zusätzlich sind im ^{13}C -NMR-Spektrum die charakteristischen Signale der hpp-Liganden zu erkennen, welche sich in ihrer Verschiebung von denen der leichteren Dihalogen-Verbindungen unterscheiden. Die Daten sprechen somit für eine erfolgreiche Synthese des Diiodo-Diborans **6**. In Abbildung 2.12 sind zur Veranschaulichung die ^{11}B -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren des Dichloro-Diborans **4** vor und nach der Zugabe des Trimethylsilyliodids dargestellt. Anzumerken ist, dass die Analytik auch durch die Umsetzung des Dibromo-Diborans **5** mit Trimethylsilyliodid reproduzierbar ist.

Neben den Signalen des Diiodo-Diborans sind im gezeigten ^{13}C -NMR-Spektrum auch mehrere schwächere Signale sichtbar. Diese können dem protonierten Liganden mit Iod als Gegenion zugeordnet werden und stellen ein erstes Anzeichen für den einsetzenden Zerfall der Verbindung dar. Um den Zerfall weiter zu beobachten, wurden die Messungen mit zeitlichem Abstand wiederholt. Es zeigte sich, dass bereits nach einem Tag die angestrebte Verbindung **6** nicht mehr in den aufgenommenen Spektren identifiziert werden kann. Neben den Signalen des protonierten Liganden sind in den entsprechenden ^{11}B -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren weitere

Signale zu beobachten die bisher noch keiner Verbindung zugeordnet werden konnten. Insgesamt sprechen die analytischen Daten somit für eine erfolgreiche Synthese des Diiodo-Diborans **6** doch parallel auch für den raschen Zerfall der Verbindung.

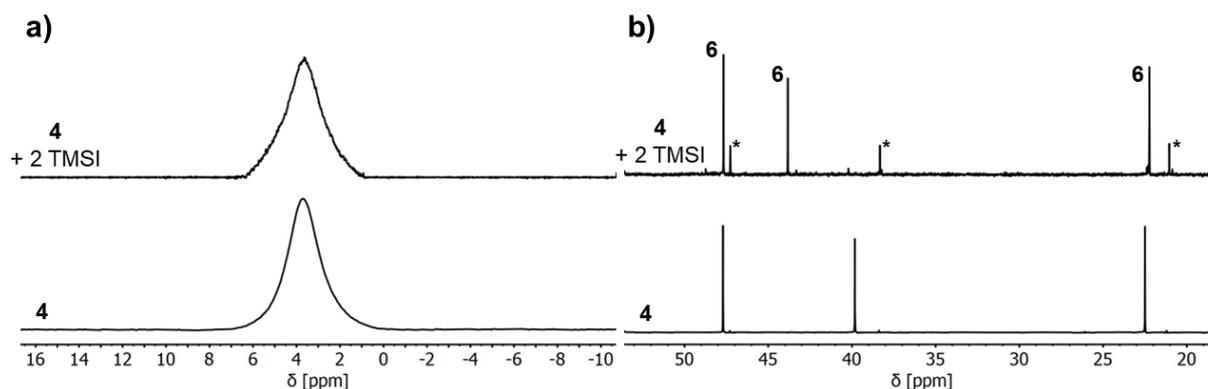


Abbildung 2.12: a) ^{11}B -NMR-Spektren (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$) des Dichloro-Diborans **4** vor (unten) und nach (oben) Umsetzung mit Trimethylsilyliodid. b) ^{13}C -NMR-Spektren (150 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$) des Dichloro-Diborans **4** vor (unten) und nach (oben) Umsetzung mit Trimethylsilyliodid. Markiert sind die Signale des Diiodo-Diborans **6** und den durch Zerfall entstehenden protonierten hpp-Ligand (*).

Unabhängig vom einsetzenden Zerfall gelang es durch Übersichten einer konzentrierten Lösung in Dichlormethan mit *n*-Pentan bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle des Diiodo-Diborans zu erhalten. Die Festkörperstruktur von Verbindung **6** ist in Abbildung 2.13 dargestellt.

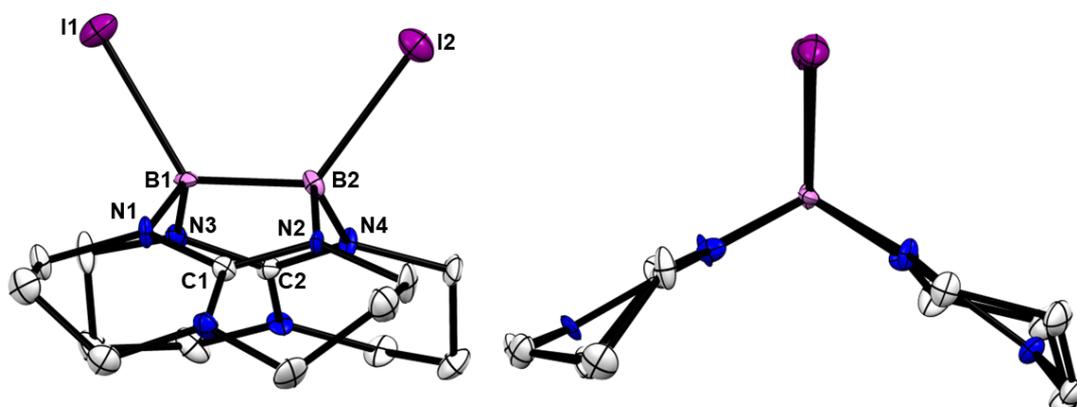
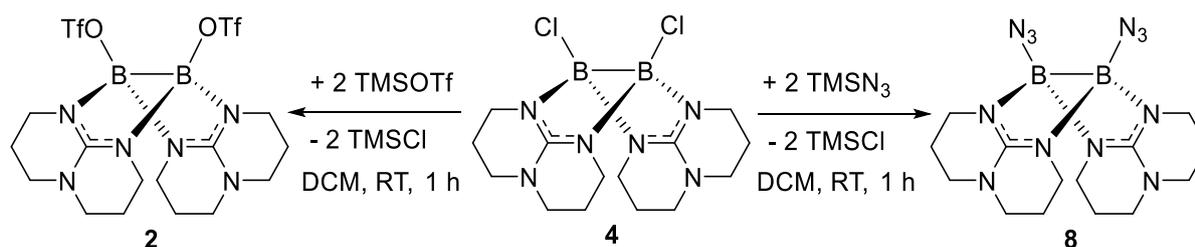


Abbildung 2.13: Festkörperstruktur des Diiodo-Diborans **6** in zwei unterschiedlichen Ansichten. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt und die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$): B1–B2 1.698(8), B1–I1 2.275(8), B2–I2 2.296(7), B1–N1 1.535(9), B1–N3 1.535(9), B2–N2 1.524(9), B2–N4 1.507(9), N1–C1 1.331(9), N3–C2 1.341(8), N1–B1–N3 115.9(6), I1–B1–B2–I2 0.8(10). Farbcodierung: Bor = violett, Kohlenstoff = weiß, Stickstoff = blau, Iod = lila.

Die Länge der B–B-Bindung im Diiodo-Diboran ist mit 1.698(8) Å kürzer als die entsprechenden Bindungen in den anderen symmetrisch substituierten Dihalogen-Diboranen

(1.708(4) Å in **2** bis 1.729(10) Å in **3**). Bei den neutralen Diboranen weist somit lediglich die B–B-Bindung des unsymmetrisch substituierten Diboran **13** eine vergleichbare Länge auf (1.698(12) Å). Wie erwartet ist aufgrund der zunehmenden Größe des Halogens der B–I-Bindungsabstand (2.275(8) Å und 2.296(7) Å) größer als der Abstand der Boratome zu den leichteren Halogenen. Analog zu den anderen symmetrischen Dihalogen-Diboranen sind die Abstände zudem etwas länger als in der Literatur für eine typische B–I-Einfachbindung (2.19 Å) angegeben werden.^[2]

Im weiteren Verlauf der Arbeit sollte untersucht werden, ob ausgehend von den Dihalogen-Diboranen auch weitere neutrale Diboran(4)-Verbindungen über die Umsetzung mit verschiedenen Trimethylsilylverbindungen hergestellt werden können. Dementsprechend wurde das Dichloro-Diboran mit jeweils zwei Äquivalenten Trimethylsilyltriflat und Trimethylsilylazid bei Raumtemperatur umgesetzt und die Reaktionslösungen nach einer Stunde analytisch untersucht. Die Einführung von bereits bekannten Substituenten macht einen Vergleich der analytischen Daten möglich.



Schema 2.12: Umsetzung des Dichloro-Diborans **4** mit Trimethylsilyltriflat und Trimethylsilylazid.

In den aufgenommenen ¹¹B-NMR-Spektren sind bei beiden Reaktionen deutlich die Signale der jeweils gewünschten Diborane **2** und **8** bei $\delta = 5.01$ ppm beziehungsweise $\delta = 0.71$ ppm zu erkennen. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum von der Umsetzung mit Trimethylsilyltriflat ist zudem das Signal der gebundenen Triflatgruppe bei $\delta = -77.84$ ppm zu identifizieren. Anhand der Analytik kann daher bei beiden Reaktionen von einer erfolgreichen Synthese ausgegangen werden. Da die Verbindungen **2** und **8** bereits vollständig charakterisiert wurden und lediglich die Möglichkeit einer Darstellung demonstriert werden sollte, wurde auf eine weitere Aufreinigung verzichtet.

Parallel zu den praktischen Versuchen wurde über quantenchemische Rechnungen (B3LYP-D3/def2-TZVP) auch die freie Enthalpie $\Delta_R G$ für die Bildung der jeweils angestrebten Diboran(4)-Verbindungen ausgehend von den Dihalogen-Diboranen bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen wurde für

alle Reaktionen ein negativer Wert für die freie Enthalpie bestimmt. Als Triebkraft kann jeweils die Bildung der stabileren Trimethylsilylverbindung angenommen werden.

Tabelle 2.2: Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ in kJ mol^{-1} bei Standardbedingungen (273 K, 1.0 bar) für die Bildung von Diboran(4)-Verbindungen über die Umsetzung von Dihalogen-Diboranen mit Trimethylsilylverbindungen (B3LYP+D3/def2-TZVPP).

Reaktion	$\Delta_R G/\text{kJ mol}^{-1}$
3 + 2 TMSI \rightarrow 6 + 2 TMSF	-56.7
4 + 2 TMSI \rightarrow 6 + 2 TMSCl	-24.8
5 + 2 TMSI \rightarrow 6 + 2 TMSBr	-1.1
4 + 2 TMSOTf \rightarrow 2 + 2 TMSCl	-102.5
4 + 2 TMSN ₃ \rightarrow 8 + 2 TMSCl	-44.8

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die Synthese des Diiodo-Diborans **6** über die Umsetzung eines Dihalogen-Diborans mit Trimethylsilyliodid möglich ist. Die hohe Reaktivität der Verbindung führt im Anschluss zu ihrem Zerfall. Eine vollständige Charakterisierung der Verbindung ist daher nicht möglich. Die erhaltene Kristallstruktur weist allerdings auf eine gewisse Stabilität der Verbindung im Festkörper hin. Zudem wurden erste Versuche unternommen auch andere neutrale Diboran(4)-Verbindungen über die Umsetzung von Dihalogen-Diboranen mit Trimethylsilylverbindungen herzustellen. Hierbei gelang es die bereits bekannten Verbindungen **2** und **8** zu synthetisieren. Die Ergebnisse zeigen, dass die Umsetzung von Dihalogen-Diboranen mit Trimethylsilylverbindungen eine Alternative zu den bereits vorgestellten Substitutionsreaktionen darstellen kann.

2.1.3 Vergleich quantenchemischer Parameter

Das folgende Kapitel soll eine Übersicht über alle im Verlauf dieser Arbeit erzeugten neutralen Diboran(4)-Verbindungen darstellen. Dementsprechend werden sowohl die symmetrisch als auch die unsymmetrisch substituierten Diborane aufgeführt. Weiter sollen diese Anhand ausgewählter Parameter verglichen werden. Neben den experimentell erhaltenen Größen, wie die Länge der B–B-Bindung oder die Verschiebung der Signale im ^{11}B -NMR-Spektren stehen hierbei vor allem durch quantenchemische Rechnungen bestimmte Eigenschaften im Vordergrund. So wurden für die bisher vorgestellten neutralen Diboran(4)-Verbindungen die relative Protonenaffinität, die adiabatische Ionisationsenergie und die Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) ermittelt.

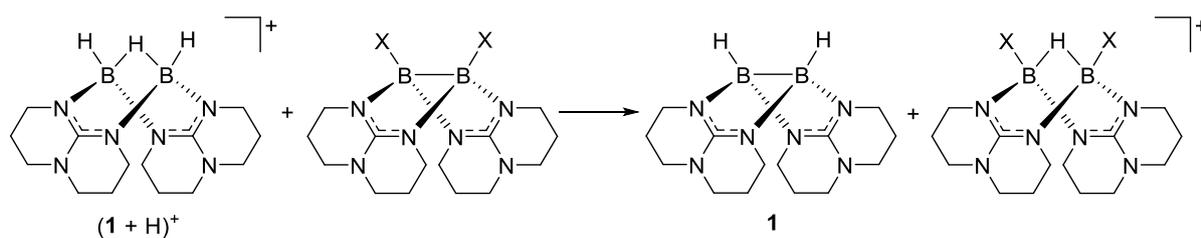
Tabelle 2.3: Experimentell bestimmte Parameter der vorgestellten neutralen Diboran(4)-Verbindungen **1** – **15**. Vergleich der B–B-Bindungslänge in der Festkörperstruktur und der über quantenchemischen Rechnungen bestimmten Bindungslänge (B3LYP-D3/def2-TZVPP).

	B-B / Å		^{11}B -NMR shift / ppm
	Exp.	Calcd.	
$\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{H}_2$ (1)	1.772(3)	1.742	–2.45
$\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})_2$ (2)	1.708(4)	1.706	5.08
$\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{F}_2$ (3)	1.729(10)	1.745	4.15
$\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{Cl}_2$ (4)	1.710(3)	1.724	3.68
$\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{Br}_2$ (5)	1.712(6)	1.714	4.02
$\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{I}_2$ (6)	1.698(8)	1.710	4.20
$\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{NCS})_2$ (7)	1.733(12)	1.746	–3.28
$\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{N}_3)_2$ (8)	1.735(6)	1.735	0.71
$\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})\text{Cl}$ (9)	1.716(1)	1.717	6.96/1.41
$\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})\text{Br}$ (10)	1.705(8)	1.713	7.23/0.97
$\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})(\text{NCS})$ (11)	1.723(2)	1.727	5.72/–4.72
$\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{BrCl}$ (12)	-	1.717	3.91
$\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{Br}(\text{NCS})$ (13)	1.698(12)	1.728	3.96/–3.01
$\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{Br}(\text{N}_3)$ (14)	-	1.723	3.92/0.53
$\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})\text{F}$ (15)	-	1.729	4.40

In Tabelle 2.3 sind die experimentell erhaltenen Größen für die vorgestellten Diborane zusammengefasst. Außer für die unsymmetrisch substituierten Verbindungen **12**, **13** und **15** konnten für alle Diborane entweder in dieser oder in früheren Arbeiten für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle erhalten werden. Die Verschiebungen in den ^{11}B -NMR-Spektren wurde für die unsymmetrisch substituierten Diborane aus den entsprechenden Gleichgewichten abgeschätzt.

Insgesamt stimmen die aus den Festkörperstrukturen experimentell bestimmten B–B-Bindungslängen sehr gut mit den über quantenchemischen Rechnungen bestimmten Werten überein. Ein allgemeiner Trend bezüglich der Abweichungen ist allerdings nicht zu erkennen. So sagen die Rechnungen für das Dithiocyanato-Diboran **8** mit einem Wert von 1.746 Å die längste B–B-Bindung voraus, dicht gefolgt von der entsprechenden Bindung des Dihydrido-Diborans **1** (1.742 Å). In der Realität weist jedoch das Dihydrido-Diboran mit 1.772(3) Å die mit Abstand größte B–B-Bindungslänge auf, während die Bindungslänge im Dithiocyanato-Diboran den berechneten Wert unterschreitet (1.732 Å). Die Abweichungen sind vermutlich auf Wechselwirkungen in der Festkörperstruktur zurückzuführen, die durch die unterschiedlichen Substituenten hervorgerufen werden. Für die Verschiebungen in den ¹¹B-NMR-Spektrum bleibt anzumerken, dass lediglich das Dihydrido-Diboran **1** und die Verbindungen mit einer oder zwei Thiocyanat-Gruppen negative Werte aufweisen.

Um die im Verlauf dieser Arbeit erzeugten Diborane weiter zu charakterisieren, wurde jeweils die relative Protonenaffinität, die adiabatische Ionisationsenergie und die Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) über quantenchemische Rechnungen ermittelt (B3LYP-D3/def2-TZVPP). Die gewählten Parameter wurden schon in früheren Arbeiten zur Charakterisierung von Diboran(4)-Verbindungen herangezogen und machen dementsprechend einen Vergleich mit diesen möglich. In diesem Zusammenhang wurden bereits die entsprechenden Werte für die Diborane **1**, **2** und **4** bestimmt.^[13] In Tabelle 2.4 sind die über quantenchemische Rechnungen bestimmten Parameter für die vorgestellten Diborane zusammengefasst.



Schema 2.13: Reaktionsgleichung zur Bestimmung der Protonenaffinität in Relation zu der des Diborans **1**, ΔPA ($\Delta\text{PA} = -\Delta_{\text{R}}G$ bei Standardbedingungen (273 K, 1.0 bar)).

Als Grundlage für die Berechnung der Protonenaffinität dient die in Schema 2.13 gezeigte Reaktion. Es wird davon ausgegangen, dass eine Protonierung jeweils an der B–B-Bindung unter Entstehung eines kationischen Diborans erfolgt. Das kationische Diboran weist formal zwei dreifach positiv geladene Boratome auf und verfügt über eine symmetrische B–H–B Dreizentren-Zweielektronen-Bindung. Salze des protonierten Dihydrido-Diborans (**1 + H**)⁺ wurden in früheren Arbeiten bereits synthetisiert und vollständig charakterisiert.^[154] Die

gezeigte Reaktion verdeutlicht, dass die erhaltenen Werte für die Protonenaffinität in Relation zum Dihydrido-Diboran stehen.

Beim Vergleich der Ergebnisse fällt auf, dass die berechnete Protonenaffinität für alle Verbindungen einen negativen Wert annimmt. Dementsprechend handelt es sich bei allen Diboranen um schwächere Brønsted-Säuren als das Dihydrido-Diboran. Der niedrigste Wert wurde mit $-123.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für das mit Chlorid und Triflat substituierte Diboran **9** ermittelt. Deutliche Unterschiede zwischen den Diboranen sind bei den Energien des HOMOs zu beobachten. So weisen die meisten Diborane zwar recht hohe Werte auf, was im Einklang mit ihrer belegten Elektronendonorfähigkeiten steht, doch ist auch eine signifikante Abnahme der Energien bei einigen Diboranen zu erkennen. Den mit Abstand niedrigsten Wert weist mit -6.145 eV das Ditriflato-Diboran auf. Für das als Referenz geltenden Dihydrido-Diboran wurde mit -4.780 eV der dritt höchste Wert bestimmt.

Tabelle 2.4: Protonenaffinität ΔPA relativ zu Diboran **1**, Energie des höchsten besetzten Molekülorbital $E(\text{HOMO})$, und adiabatische Ionisationsenergie I_1 für die neutralen Diboran(4)-Verbindungen **1** – **15**. Die gewählten Parameter wurden über quantenchemische Rechnungen bestimmt (B3LYP-D3/def2-TZVPP).

	$\Delta\text{PA}/\text{kJ mol}^{-1}$	$E(\text{HOMO})/\text{eV}$	$I_1/\text{kJ mol}^{-1}$
$\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{H}_2$ (1)	0	-4.780	536.07
$\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})_2$ (2)	-97.4	-6.145	575.25
$\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{F}_2$ (3)	-117.1	-4.742	520.00
$\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{Cl}_2$ (4)	-92.7	-5.124	574.35
$\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{Br}_2$ (5)	-99.3	-5.257	590.08
$\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{I}_2$ (6)	-25.6	-5.247	584.96
$\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{NCS})_2$ (7)	-77.8	-5.026	558.84
$\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{N}_3)_2$ (8)	-70.7	-4.729	532.32
$\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})\text{Cl}$ (9)	-123.1	-5.502	580.72
$\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})\text{Br}$ (10)	-94.5	-5.476	586.20
$\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})(\text{NCS})$ (11)	-112.7	-5.226	579.67
$\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{BrCl}$ (12)	-91.2	-5.197	569.64
$\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{Br}(\text{NCS})$ (13)	-101.3	-5.077	568.66
$\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{Br}(\text{N}_3)$ (14)	-83.6	-4.934	554.90
$\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})\text{F}$ (15)	-78.7	-5.395	564.84

Interessanterweise weist das Diazido-Diboran von allen Diboranen die höchste Energie für das HOMO auf (-4.729 eV) und besitzt nach dem Difluoro-Diboran die zweit kleinste Ionisierungsenergie ($532.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Gleichzeitig handelt es sich allerdings auch um eine gute Brønsted-Säure, lediglich das Dihydrido-Diboran ist stärker ($\Delta\text{PA} = -70.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die interessanten Eigenschaften des Diazido-Diboran können durch die Form des HOMOs erklärt

werden, welche beim Vergleich der entsprechenden Isoflächen der symmetrisch substituierten Diborane deutlich hervorsticht. So ist das HOMO nicht wie bei den anderen Diboranen hauptsächlich an der B–B-Bindung lokalisiert, sondern an den Substituenten. Eine gewisse Lokalisation an den Substituenten ist sonst nur beim Dithiocyanato-Diboran zu beobachten, doch hat auch hier die B–B-Bindung den größten Anteil. Die Isoflächen der HOMOs für die in Kapitel 2.1 als Zielmoleküle ausgegeben symmetrisch substituierten Diborane **3** – **8** sind in Abbildung 2.14 dargestellt.

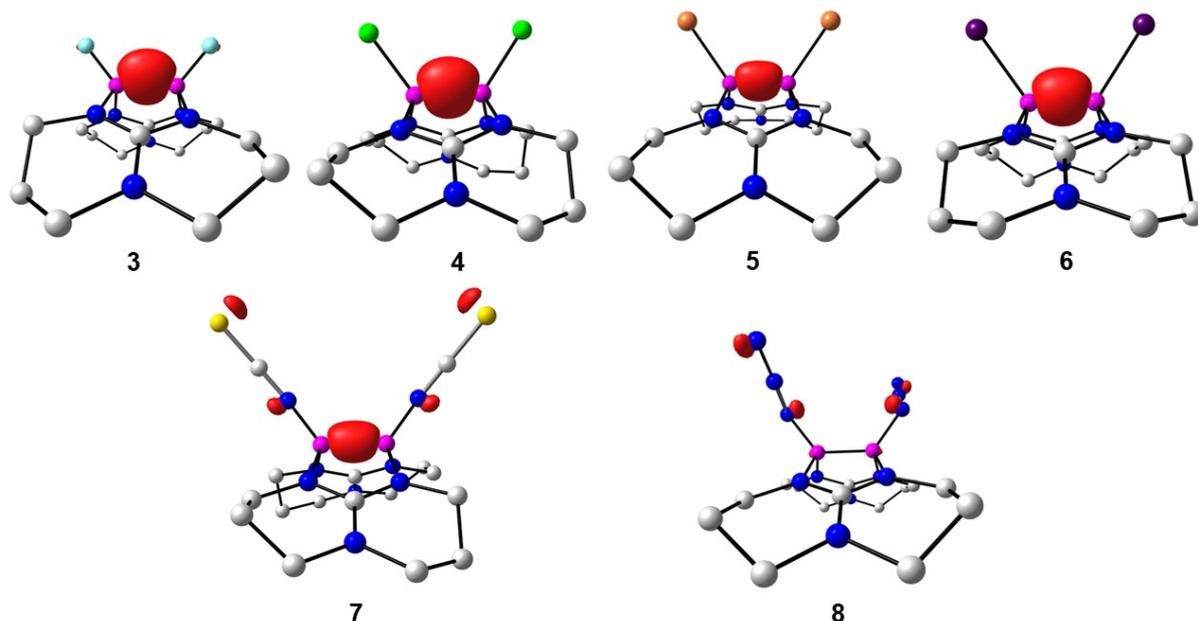


Abbildung 2.14: Darstellung der Isoflächen des HOMOs der Diboran(4)-Verbindungen **3–8** (isovalue = 0.12; B3LYP-D3/def2-TZVPP). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbcodierung: Bor = violett, Kohlenstoff = weiß, Stickstoff = blau, Fluor = hellblau, Chlor = grün, Brom = orange, Iod = lila, Schwefel = gelb.

Insgesamt stimmen die über quantenchemische Rechnungen erhaltenen Parameter sehr gut mit den experimentell bestimmten Werten überein. Die komplementäre Charakterisierung der Diborane über theoretische Methoden ermöglicht den Vergleich der in dieser Arbeit erzeugten Diborane mit Verbindungen, die in früheren Arbeiten bereits vorgestellt wurden. Als besonders interessant ist aufgrund der abweichenden Form seines HOMOs das Diazido-Diboran einzuschätzen. So ist bei diesem anders als bei den restlichen Diboranen eine Reaktion am eingeführten Substituenten zu erwarten.

2.2 Synthese und Beschreibung kationischer Diborane(4)

Nachdem im vorangegangenen Kapitel ausschließlich auf die Synthese von neutralen Diboran(4)-Verbindungen eingegangen wurde, soll sich dieses Kapitel mit ihren Anwendungen beschäftigen. Wie im Kenntnisstand beschrieben, konnte für das Ditriflato-Diboran **2** bereits eine vielseitige Folgechemie realisiert werden. Gemein haben die Reaktionen, dass eine Substitution der Triflatgruppen mit einer Lewis-Base unter Entstehung von kationischen Diboran-Verbindungen oder Zwischenstufen erfolgt. Da es sich bei den Triflatgruppen um sehr gute Abgangsgruppen handelt, findet bereits bei Raumtemperatur ein rascher Austausch von beiden Substituenten statt. Die in Kapitel 2.1.1.3 beschriebenen Versuche zur Untersuchung des Substitutionsmechanismus haben gezeigt, dass neben dem Diboran **2** lediglich das Dibromo-Diboran **5** über potente Abgangsgruppen verfügt. Daher sollte zuerst die Reaktivität des Dibromo-Diborans untersucht und mit der des Ditriflato-Diborans anhand von Substitutionsreaktionen verglichen werden. Für einen ersten Vergleich wurden die Lewis-Basen Pyridin und DMAP als Referenz gewählt.

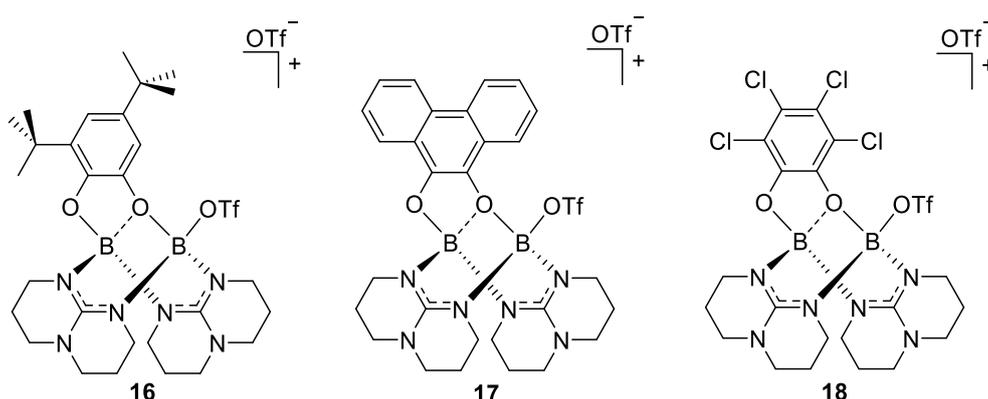
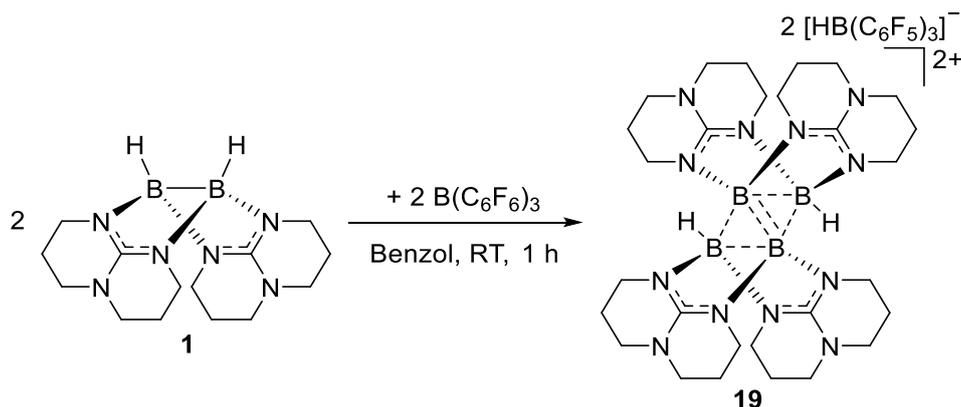


Abbildung 2.15: Reaktionsprodukte der Umsetzung des Ditriflato-Diborans mit den *ortho*-Chinonen 3,5-Di-tert-butyl-*o*-Chinon (**Q1**), 9,10-Phenanthrenchinon (**Q2**) und 3,4,5,6-Tetrachloro-*o*-Chinon (**Q3**).

Wird das Ditriflato-Diboran mit Lewis-Basen umgesetzt, die nicht nur als σ -Donoren sondern auch als π -Akzeptoren fungieren können, ist neben dem Austausch der Substituenten auch eine Elektronenübertragung von der B-B-Bindung auf das organische Substrat zu beobachten. Die im Vorfeld zu dieser Dissertation durchgeführte Masterarbeit befasste sich mit der Reaktion des Diborans **2** mit verschiedenen *ortho*-Chinonen. Hierbei entstehen die in Abbildung 2.15 gezeigten monokationischen Addukte **16**(OTf), **17**(OTf) und **18**(OTf). Bei der Reaktion ist neben der Elektronenübertragung die Umlagerung einer Triflatgruppe zu beobachten, sodass im Produkt beide Boratome sp^3 -hybridisiert sind. Zudem ist der aromatische Ring in den Verbindungen in Relation zur B-B-Achse stark abgewinkelt. Ein möglicher Reaktionsmechanismus wurde in der vorgelegten Masterarbeit bereits vorgestellt.^[15,16]

Im Rahmen dieser Dissertation sollte das Spektrum der Reaktionen, bei denen ein Elektronentransfer stattfindet, erweitert und durch die Verwendung der neu synthetisierten neutralen Diborane(4) der Einfluss des Bor-Substituenten untersucht werden. In Anlehnung an die Synthese der neutralen Diborane wurde zudem ein möglicher Austausch der nach der Umlagerung borgebundenen Triflatgruppe in Betracht gezogen. Im Anschluss sollte der bereits postulierte Reaktionsmechanismus über die Synthese von potenziellen Zwischenstufen bewiesen und mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen nachvollzogen werden.

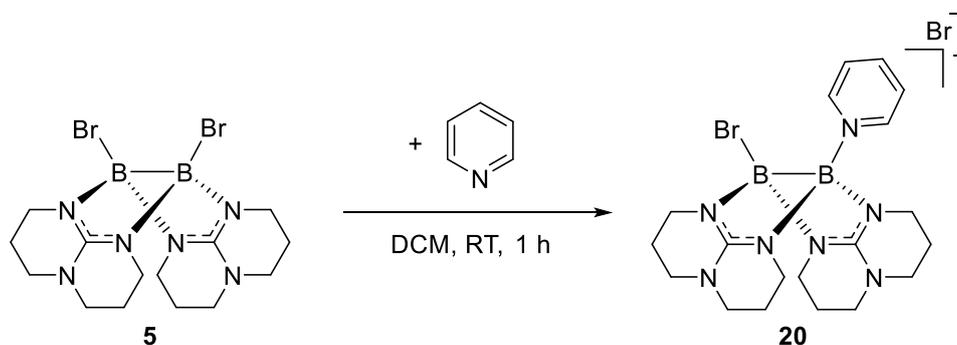


Schema 2.14: Synthese des Tetraborans **19**($2[HB(C_6F_5)_3]$) über die Umsetzung des Dihydrido-Doborans **1** mit einem Äquivalent BCF.

Eine weitere interessante Facette der Chemie der guanidinatstabilisierten Diborane stellt das in Kapitel 1.3.1 vorgestellte Tetraboran **19**($2[HB(C_6F_5)_3]$) dar. Das Tetraboran(6) wird über die in Schema 2.14 gezeigte Umsetzung des Dihydrido-Diborans **1** mit einer Äquivalenten BCF erhalten. Die in diesem Zusammenhang diskutierten Mechanismen gehen alle von einer Hydridabstraktion und der Entstehung eines monokationischen Diborans als ersten Schritt aus.^[146,147] Im Rahmen dieser Arbeit sollte erneut das Ditriflato-Diboran **2** als Quelle für kationische Diboranspezies genutzt werden, um mögliche Zwischenstufen zu identifizieren und nähere Informationen über den Mechanismus zu erlangen. Eine weitere Aufgabe bestand in der Stabilisierung dieser kationischen Diboranspezies mit neutralen Diboran(4)-Verbindungen deren Substituent eine Koordination ermöglichen kann. Hierbei ist vor allem die Umsetzung des Ditriflato-Diborans **2** mit dem Diazido-Diboran **8** von Interesse.

2.2.1 Untersuchung der Reaktivität des Dibromo-Diborans

In den ersten Versuchen zur Untersuchung der Reaktivität wurde das Dibromo-Diboran mit einem Überschuss an Pyridin und DMAP in Dichlormethan umgesetzt. Es zeigte sich, dass im Gegensatz zum Ditriflato-Diboran beim Dibromo-Diboran lediglich ein Bromid bei Raumtemperatur ausgetauscht werden kann. Es entstehen bei beiden Reaktionen jeweils nur die unsymmetrisch substituierten Diborane. Die Substitution erfolgt unabhängig von der eingesetzten Menge an Base. Die Synthese von Verbindung **20**(Br) ausgehend von Verbindung **5** ist in Schema 2.15 dargestellt. Das Produkt lässt sich durch Überschichten der Reaktionslösung mit *n*-Pentan fällen, sodass unverbrauchtes Pyridin zusammen mit dem Lösungsmittel über eine Spritze entfernt werden kann. Nach zweimaligem Waschen mit Tetrahydrofuran wird die Verbindung **20**(Br) in Form eines farblosen Feststoffs mit einer Ausbeute von 51% erhalten.



Schema 2.15: Synthese des unsymmetrisch substituierten Diborans **20**(Br).

Das von der Verbindung in Dichlormethan aufgenommene ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt ein klares Signal bei $\delta = 3.15$ ppm, welches im Vergleich zum Edukt ($\delta = 4.02$ ppm) leicht ins Hochfeld verschoben ist. Eine Aufspaltung durch die unsymmetrische Substitution kann nicht beobachtet werden. Die Koordination des Pyridins wird im ¹H-NMR-Spektrum ersichtlich, da sich die Signale im aromatischen Bereich von denen des reinen Pyridins unterscheiden. Der Austausch von nur einem Substituenten, kann wiederum anhand der Integrale demonstriert werden. Die unsymmetrische Substitution wird ebenfalls im ¹³C-NMR-Spektrum deutlich. So ist bei den Kohlenstoffatomen der hpp-Liganden eine Aufspaltung in jeweils zwei Signale zu beobachten. Das ¹¹B-NMR- und das ¹H-NMR-Spektrum von **20**(Br) ist in Abbildung 2.17 gezeigt

Der Molekülionenpeak von **20** kann im ESI⁺-Massenspektrum mit einer hohen Intensität gefunden werden ($[M]^+$, $m/z_{\text{exp}} = 456.1850$, $m/z_{\text{ber}} = 456.1854$). Ein Beweis für die Reinheit der Verbindung liefert mit Abweichungen von 0.08% bis maximal 0.30% die durchgeführte Elementaranalyse. Für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle konnten durch

Überschichten einer konzentrierten Lösung in Dichlormethan mit *n*-Pentan bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden. Die Festkörperstruktur von **20**(Br) ist in Abbildung 2.16 dargestellt.

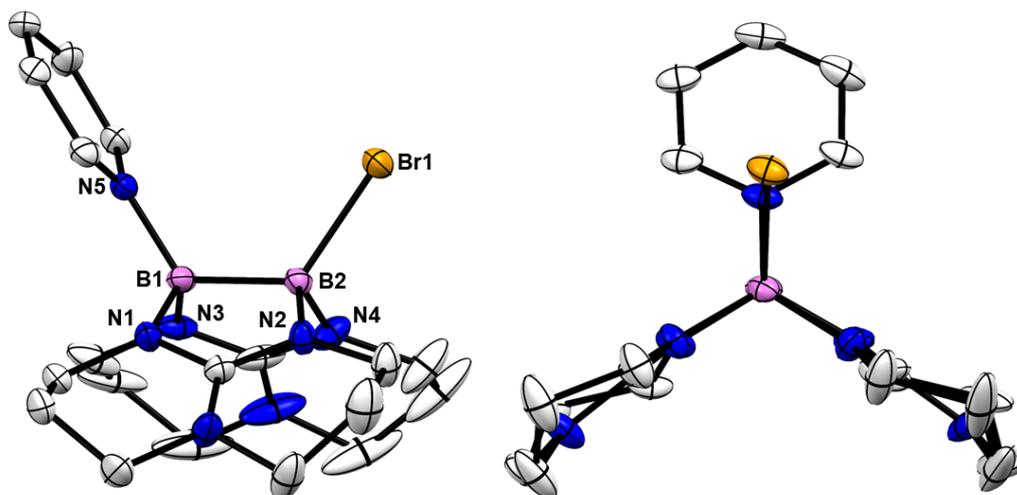
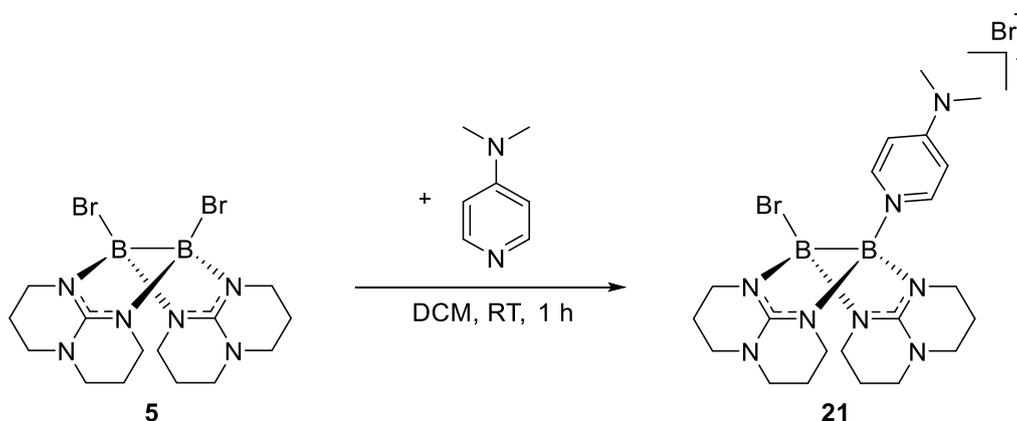


Abbildung 2.16: Festkörperstruktur des **20**(Br) in zwei unterschiedlichen Ansichten. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und das Gegenion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^{\circ}$): B1–B2 1.712(5), B2–Br1 2.083(4), B1–N5 1.595(5), B1–N1 1.533(5), B1–N3 1.529(5), B2–N2 1.527(5), B2–N4 1.534(4), N1–B1–N3 115.3(3), N5–B1–B2–Br1 3.1(5). Farbcodierung: Bor = violett, Kohlenstoff = weiß, Stickstoff = blau, Brom = orange.

Die Länge der B–B-Bindung ist mit 1.712(5) Å identisch mit der Länge der B–B-Bindung im Dibromo-Diboran (1.712(6) Å). Der Wert für den B–Br-Bindungsabstand ist mit 2.083(4) Å etwas kleiner als im Edukt (2.101(3) Å), aber immer noch größer als in der Literatur für eine typische B–Br-Einfachbindung (1.96 Å) angegeben wird.^[2] Die unsymmetrische Substitution hat demnach keine signifikante Auswirkung auf die Festkörperstruktur von Verbindung **20**(Br).



Schema 2.16: Synthese des unsymmetrisch substituierten Diborans **21**(Br).

Wie bereits erwähnt, kann analog zu Verbindung **20**(Br) auch Verbindung **21**(Br) durch die Umsetzung des Dibromo-Diborans mit einem Überschuss an DMAP in Dichlormethan bei Raumtemperatur synthetisiert werden. Das Produkt wird erneut durch Überschichten der

Reaktionslösung mit *n*-Pentan gefällt, sodass eine Abtrennung von unverbrauchtem Edukt zusammen mit dem Lösungsmittel möglich ist. Nach anschließendem Waschen mit Tetrahydrofuran kann die Verbindung **21**(Br) mit einer Ausbeute von 71% als farbloser Feststoff isoliert werden. Die Synthese des **21**(Br) ist in Schema 2.16 gezeigt.

Das von der Verbindung in Dichlormethan aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum weist ein breites Signal mit einer kleinen Schulter bei $\delta = 2.20$ ppm auf. Das Signal ist im Vergleich zum **20**(Br) ($\delta = 3.15$ ppm) ins Hochfeld verschoben, was durch die elektronenschiebende Wirkung des DMAP erklärt werden kann. Neben den Signalen der aromatischen Wasserstoffatome, verschiebt sich im ^1H -NMR-Spektrum auch das Signal der Protonen der Methyl-Gruppen von $\delta = 2.97$ ppm in reinen DMAP hin zu $\delta = 3.16$ ppm in Verbindung **21**(Br). Der einseitige Austausch kann erneut durch die Integrale im ^1H -NMR-Spektrum demonstriert werden. Analog zu **20**(Br) spalten sich auch bei **21**(Br) die Signale der Kohlenstoffatome der hpp-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum in jeweils zwei Signale auf. Das ^{11}B -NMR- und das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **21**(Br) ist zusammen mit den entsprechenden Spektren von Verbindung **20**(Br) in Abbildung 2.17 dargestellt.

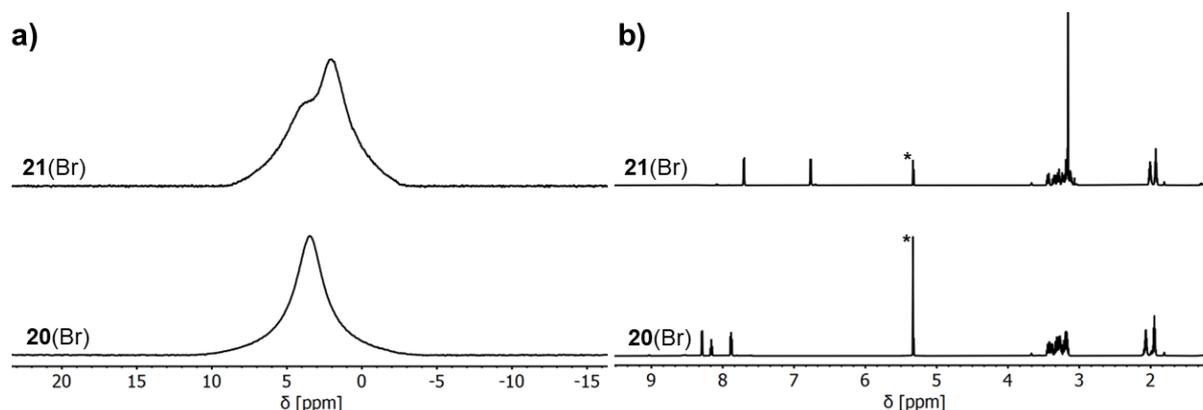


Abbildung 2.17: a) ^{11}B -NMR-Spektren (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) von **20**(Br) (unten) und **21**(Br) (oben). b) ^1H -NMR-Spektren (600 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) von **20**(Br) (unten) und **21**(Br) (oben). Das Signal des Lösungsmittels ist markiert (*).

Der Molekülionenpeak von **21** ist im ESI^+ -Massenspektrum mit einer hohen Intensität zu erkennen ($[\text{M}]^+$, $m/z_{\text{exp}} = 499.2269$, $m/z_{\text{ber}} = 499.2276$). Die Reinheit der Verbindung lässt sich mit Abweichungen von 0.10% bis maximal 0.50% durch die durchgeführte Elementaranalyse bestätigen. Für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten Lösung in Dichlormethan mit *n*-Pentan bei -20 °C erhalten werden. Die Festkörperstruktur von Verbindung **21**(Br) ist in Abbildung 2.18 zu sehen.

Die Länge der B–B-Bindung ist mit 1.719(15) Å minimal länger als in **20**(Br) (1.712(5) Å), während der B–Br-Bindungsabstand mit 2.085(11) Å einen nahezu identischen Wert (2.083(4) Å) annimmt. Der B–N-Bindungsabstand zwischen Boratom und DMAP ist mit 1.568(13) Å etwas kürzer als der entsprechende Abstand zwischen Boratom und Pyridin in **20**(Br) (1.595(5) Å). Insgesamt wirkt sich der Wechsel von Pyridin zu DMAP allerdings kaum auf die Festkörperstruktur von Verbindung **21**(Br) aus.

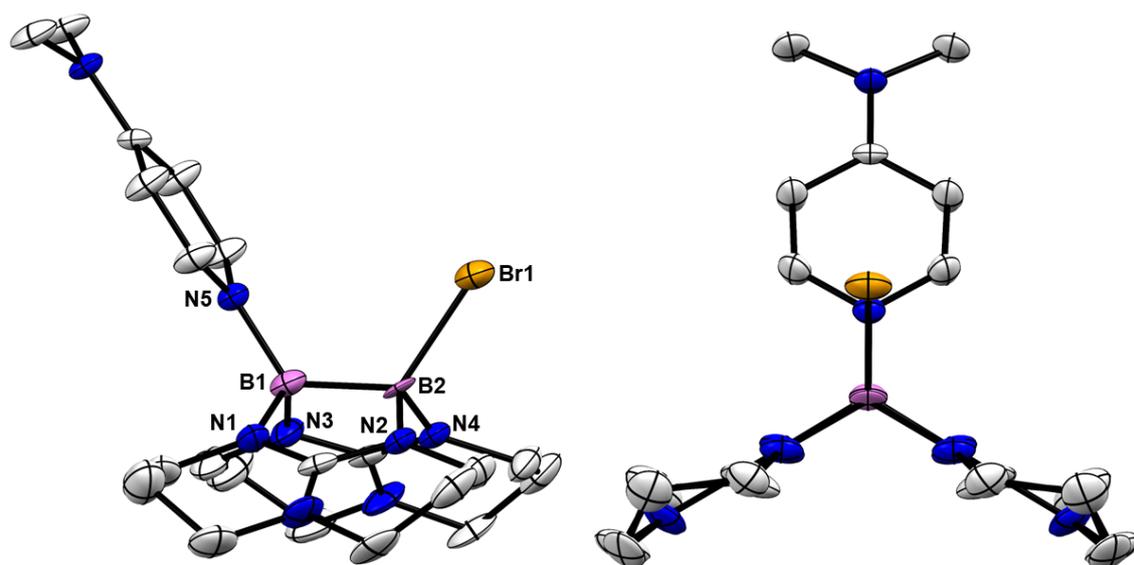
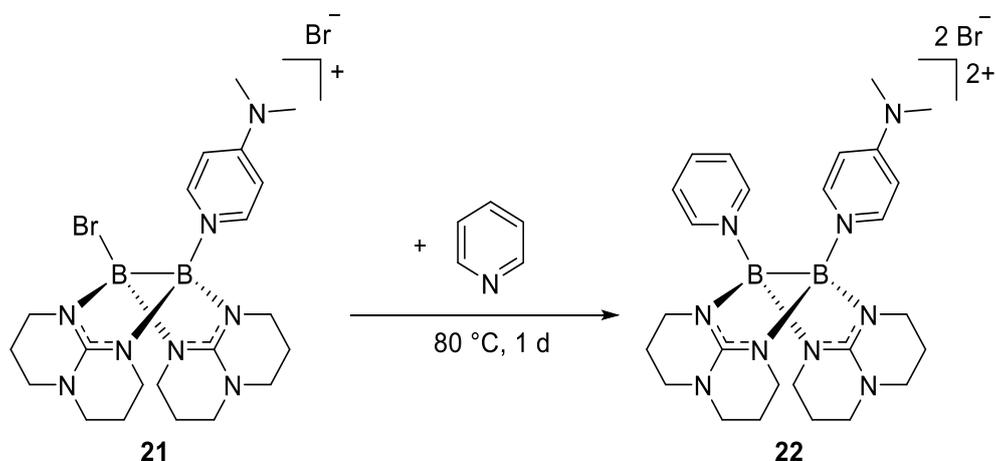


Abbildung 2.18: Festkörperstruktur des **21**(Br) in zwei unterschiedlichen Ansichten. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und das Gegenion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.719(15), B2–Br1 2.085(11), B1–N5 1.568(13), B1–N1 1.554(9), B1–N3 1.554(9), B2–N2 1.536(8), B2–N4 1.536(8), N1–B1–N3 114.0(9), N5–B1–B2–Br1 0.0(2). Farbcodierung: Bor = violett, Kohlenstoff = weiß, Stickstoff = blau, Brom = orange.

Die erfolgreich synthetisierten Diborane **20**(Br) und **21**(Br) verfügen mit dem verbliebenen Bromsubstituenten über eine zweite potenzielle Abgangsgruppe, sodass eine weitere Funktionalisierung möglich erscheint. Im Anschluss wurden daher auch Versuche zum Austausch des verbliebenen Bromsubstituenten unternommen. Aufgrund der höheren Ausbeute wurde für diese Untersuchungen die Verbindung **21**(Br) als Edukt gewählt. In einem ersten Versuch wurde die Verbindung in reinem Pyridin vorgelegt und unter Rühren erhitzt. Es zeigte sich, dass wie in Schema 2.17 dargestellt, eine Substitution des zweiten Bromsubstituenten mit einem Überschuss an Pyridin bei 80 °C möglich ist. Mit Verbindung **22**(2Br) entsteht folglich ein unsymmetrisch, mit zwei verschiedenen Basen substituiertes Diboran.

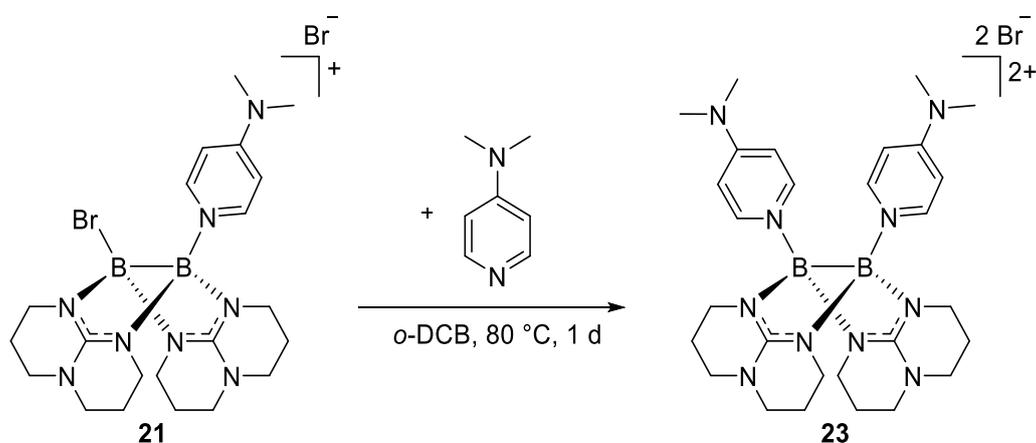
Die Substitutionsreaktion kann wieder über die NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Das von der Verbindung in Dichlormethan aufgenommene Spektrum zeigt ein scharfes Signal bei

$\delta = 2.73$ ppm. Das Signal ist im Vergleich zu Verbindung **21**(Br) ($\delta = 2.20$ ppm) leicht ins Tieffeld verschoben. Eine Aufspaltung aufgrund der unterschiedlichen Substituenten kann nicht beobachtet werden. Die Koordination der zweiten Base ist daher vor allem anhand des ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen. So weist das Spektrum erwartungsgemäß fünf verschiedene Signale im aromatischen Bereich auf, deren Integrale gut mit einer unsymmetrischen Substitution übereinstimmen. Das Signal der Protonen der Methyl-Gruppen ist bei einer Verschiebung von $\delta = 3.01$ ppm zu finden und weicht von den Verschiebungen des Edukts ($\delta = 3.16$ ppm) und des reinen DMAP ($\delta = 2.96$ ppm) erkennbar ab. Das ^{11}B -NMR- und das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **22**(2Br) ist in Abbildung 2.19 gezeigt.



Schema 2.17: Synthese des unsymmetrisch substituierten Diboran **22**(2Br).

Der Molekülionenpeak von **22** mit einem Bromid als Gegenion kann im ESI⁺-Massenspektrum mit einer hohen Intensität gefunden werden ($\{[M]\text{Br}\}^+$, $m/z_{\text{exp}} = 580.2678$, $m/z_{\text{ber}} = 580.2677$). Für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle der Verbindung konnten im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht erhalten werden.



Schema 2.18: Synthese des symmetrisch substituierten Diboran **23**(2Br).

Im Anschluss an die Synthese der Verbindung **22**(2Br) wurde untersucht, ob ein Austausch des zweiten Bromsubstituenten auch mit einer anderen Base als Pyridin möglich ist. Hierfür wurde die Verbindung **21**(Br) in *ortho*-Dichlorbenzol mit einem Überschuss an DMAP vorgelegt und das Reaktionsgemisch für einen Tag bei 80 °C gerührt. Die durchgeführte Analytik zeigt auch hier, dass wie bei der Umsetzung mit dem Pyridin ein Austausch des zweiten Bromsubstituenten stattgefunden hat. Es entsteht folglich ein weiteres dikationisches, aber symmetrisch substituiertes Diboran. Die Synthese des **23**(2Br) ist in Schema 2.18 dargestellt.

Das in Dichlormethan aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum der Verbindung **23**(2Br) weist ein charakteristisches Signal bei $\delta = 2.38$ ppm auf. Im Vergleich zum Edukt ($\delta = 2.20$ ppm) ist das Signal leicht ins Tieffeld verschoben, allerdings weniger stark als das Signal von Verbindung **22**(2Br) ($\delta = 2.73$ ppm). Im ^1H -NMR-Spektrum ändert sich sowohl die Verschiebung der aromatischen Protonen als auch deren Integrale, was deutlich die Substitution des zweiten Bromsubstituenten demonstriert. Wie zuvor kann das Signal der Protonen der Methyl-Gruppen als weiteres charakteristisches Merkmal für den Austausch herangezogen werden. So ist dieses im Spektrum von **23**(2Br) bei einer Verschiebung von $\delta = 3.06$ ppm zu finden. Das Signal weicht somit sichtbar von den Signalen der Verbindungen **21**(Br) ($\delta = 3.16$ ppm) und **22**(2Br) ($\delta = 3.01$ ppm) ab. Das ^{11}B -NMR- und ^1H -NMR-Spektrum von **23**(2Br) ist zusammen mit den entsprechenden Spektren von **22**(2Br) in Abbildung 2.19 gezeigt.

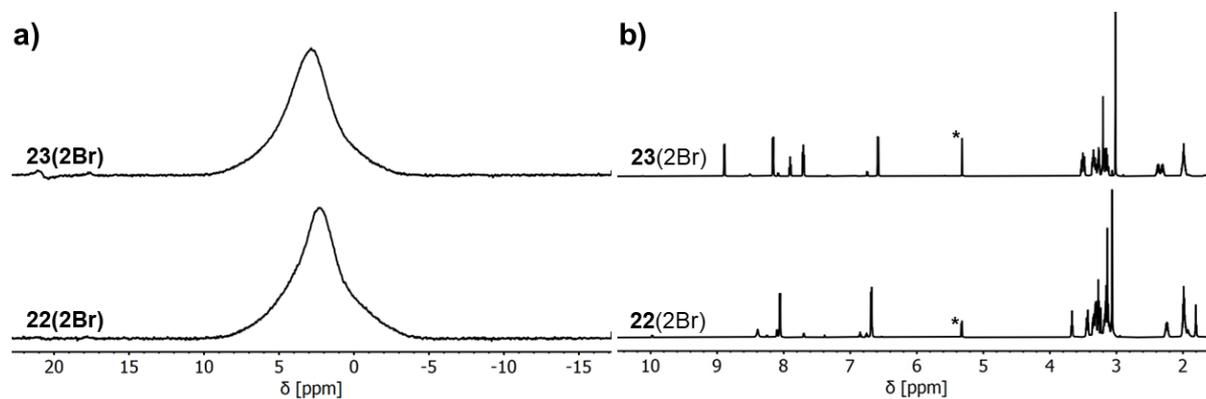


Abbildung 2.19: a) ^{11}B -NMR-Spektren (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) von Verbindung **22**(2Br) (unten) und Verbindung **23**(2Br) (oben). b) ^1H -NMR-Spektren (600 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) von Verbindung **22**(2Br) (unten) und Verbindung **23**(2Br) (oben). Das Signal des Lösungsmittels ist markiert (*).

Der Molekülionenpeak von **23** mit einem Bromid als Gegenion ist im ESI^+ -Massenspektrum deutlich zu erkennen ($\{[\text{M}]\text{Br}\}^+$, $m/z_{\text{exp}} = 621.3117$, $m/z_{\text{ber}} = 621.3120$). Für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle konnten durch Lagerung einer konzentrierten Lösung in *ortho*-Dichlorbenzol bei 6 °C erhalten werden. Die Festkörperstruktur von Verbindung **23**(2Br) ist in Abbildung 2.20 dargestellt.

Die Länge der B–B-Bindung im Diboran **23**(2Br) ist mit 1.719(9) Å identisch mit der Länge der B–B-Bindung im Edukt (1.719(15) Å). Im Gegensatz dazu sind die B–N-Abstände zwischen den Boratomen und den Stickstoffatomen des DMAP mit jeweils 1.581(6) Å etwas größer als der entsprechende Abstand in Verbindung **21**(Br) (1.568(13) Å). Der Wert ist allerdings auch hier niedriger als zwischen dem Boratom und dem Stickstoffatom des Pyridin in **20**(Br) (1.595(5) Å). Die im Vergleich zum Pyridin kleineren Abstände sind erneut auf den elektronenschiebenden Charakter des DMAP zurückzuführen.

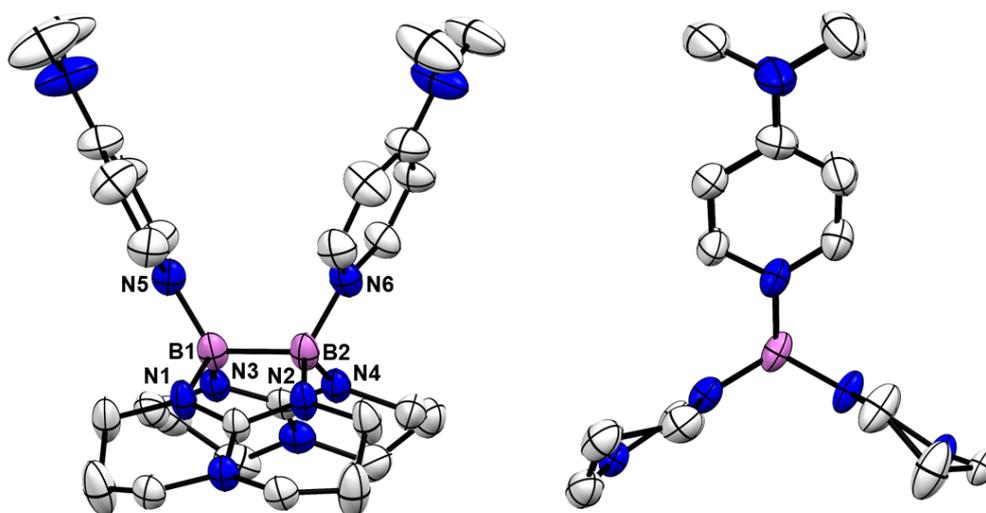


Abbildung 2.20: Festkörperstruktur des **23**(2Br) in zwei unterschiedlichen Ansichten. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.719(9), B1–N5 1.581(6), B2–N6 1.581(6), B1–N1 1.524(5), B1–N3 1.543(6), B2–N2 1.524(5), B2–N4 1.543(6), N1–B1–N3 116.0(4), N5–B1–B2–N6 0.0. Farbcodierung: Bor = violett, Kohlenstoff = weiß, Stickstoff = blau.

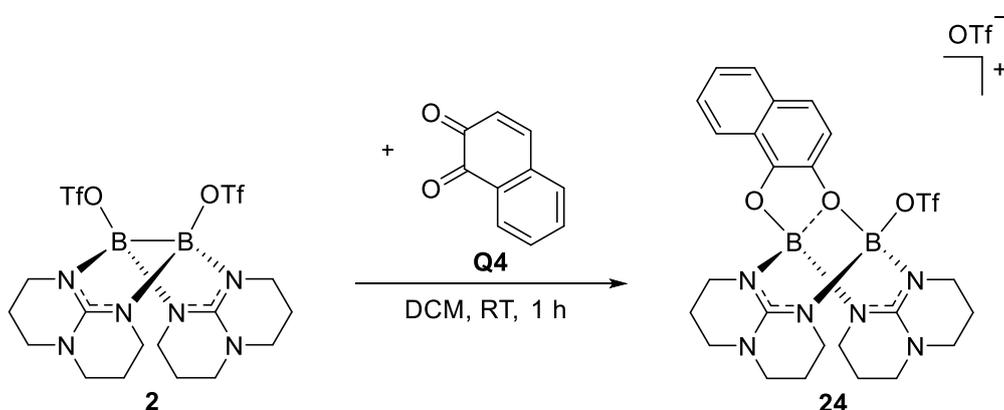
Insgesamt zeigen die Versuche mit den einfachen Lewis-Basen Pyridin und DMAP, dass sich das Ditriflato-Diboran und das Dibromo-Diboran in ihrer Reaktivität deutlich unterscheiden. Während sich bei Verbindung **2** beide Triflat-Gruppen bereits bei Raumtemperatur leicht mit der eingesetzten Base substituieren lassen, kommt es bei Verbindung **5** unter den gleichen Bedingungen nur zum Austausch von einem Bromsubstituenten. Es entstehen die monokationischen Diborane **20**(Br) und **21**(Br), die jeweils vollständig charakterisiert werden konnten. Die Abspaltung des zweiten Substituenten ist erst durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur möglich, sodass mit Verbindung **22**(2Br) gezielt ein unsymmetrisch, mit zwei verschiedenen Basen substituiertes Diboran hergestellt werden konnte. Die Synthese von **23**(2Br) legt zudem nahe, dass sich die Methode auf weitere Lewis-Basen übertragen lässt.

2.2.2 Reaktionen unter Elektronentransfer

2.2.2.1 Umsetzung neutraler Diborane(4) mit *ortho*-Chinonen

Bei der Reaktion des Ditriflato-s **2** mit den *ortho*-Chinonen 3,5-Di-tert-butyl-*o*-Chinon (**Q1**), 9,10-Phenanthrenchinon (**Q2**) und 3,4,5,6-Tetrachloro-*o*-Chinon (**Q3**) entstehen die monokationischen Addukte **16**(OTf), **17**(OTf) und **18**(OTf). Um das Spektrum an Reaktionen, bei denen die Elektronen der B–B-Bindung auf das organische Substrat übertragen werden, zu erweitern wurde Verbindung **2** mit den Chinonen 1,2-Naphthochinon (**Q4**) und 4,5-Pyrenchinon (**Q5**) umgesetzt. Das 1,2-Naphthochinon konnte kommerziell erworben werden, während das 4,5-Pyrenchinon nach Literaturvorschrift synthetisiert wurde.

Für die Synthese der Verbindung **24**(OTf) wurde das Ditriflato-Diboran wie in Schema 2.19 gezeigt, mit einer Äquivalenten **Q4** in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach einer Stunde Rühren wurde die Reaktionslösung auf ein Viertel ihres ursprünglichen Volumens eingengt und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Das überstehende Lösungsmittel wurde vom kristallisierten Produkt entfernt. Die Verbindung **24**(OTf) konnte nach Trocknen unter vermindertem Druck mit einer Ausbeute von 51% in Form eines bräunlichen Feststoffs erhalten werden.



Schema 2.19: Synthese von Verbindung **24**(OTf).

Das von der Verbindung in Dichlormethan aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei $\delta = 6.52\text{ ppm}$ und $\delta = 2.35\text{ ppm}$ und demonstriert die unterschiedliche Substitution der beiden Boratome. Die Zuordnung der Signale erfolgte über quantenchemische Rechnungen (BP86/def2-SV(P)). So wurde für das Boratom mit Triflatgruppe eine deutlich kleinere Verschiebung bestimmt ($\delta = 1.44\text{ ppm}$) als für das Boratom ohne Triflatgruppe ($\delta = 6.05\text{ ppm}$). Auch im ^{19}F -NMR-Spektrum sind zwei charakteristische Signale zu erkennen. Das Signal bei $\delta = -78.94\text{ ppm}$ kann den freien Triflatgruppen zugeordnet werden, während das Signal bei $\delta = -77.00\text{ ppm}$ für eine gebundene Triflatgruppe spricht. Das ^{11}B -NMR- und ^{19}F -NMR-Spektrum von Verbindung **24**(OTf) ist in Abbildung 2.25 dargestellt

Ein Beweis für die Reinheit der Verbindung liefert mit Abweichungen von maximal 0.59% die durchgeführte Elementaranalyse. Für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle konnten über eine konzentrierte Lösung in Dichlormethan bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden. Die Festkörperstruktur von Verbindung **24**(OTf) ist in Abbildung 2.21 dargestellt.

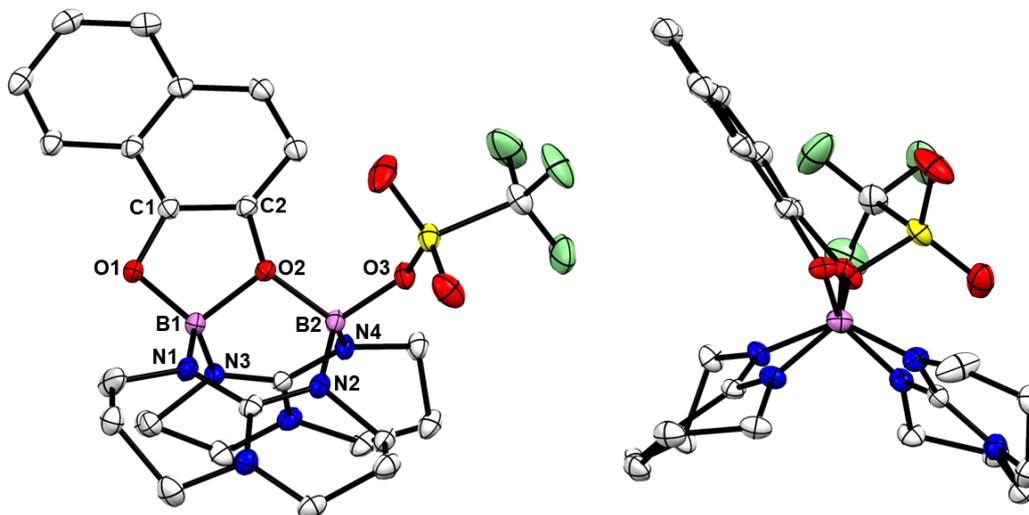
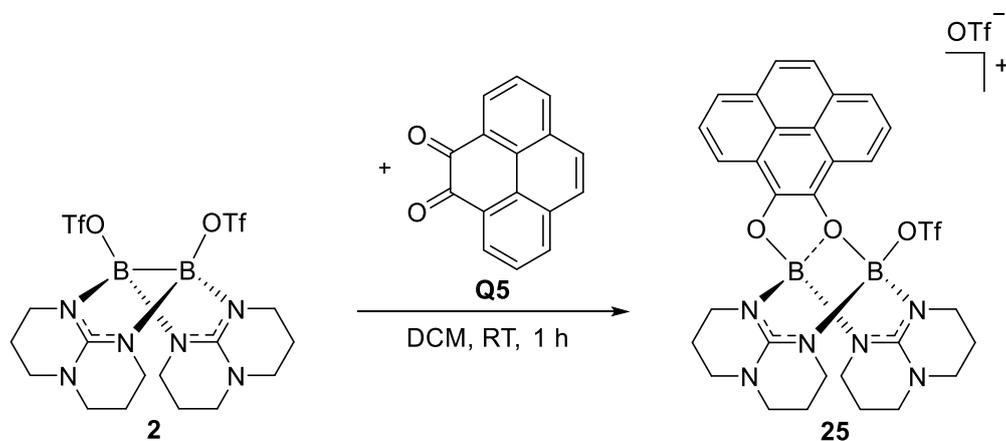


Abbildung 2.21: Festkörperstruktur von Verbindung **24**(OTf) in zwei unterschiedlichen Ansichten. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^{\circ}$): B1 \cdots B2 2.443, B1–O1 1.453(1), B1–O2 1.555(2), B2–O2 1.512(2), B2–O3 1.493(2), O1–C1 1.367(2), O2–C2 1.416(2), B1–N1 1.489(2), B1–N3 1.547(3), B2–N2 1.521(2), B2–N4 1.505(5), N1–B1–N3 112.9(1), B2–O2 \cdots O1–C1 49.88. Farbcodierung: Bor = violett, Kohlenstoff = weiß, Stickstoff = blau, Sauerstoff = rot, Fluor = hellgrün, Schwefel = gelb.

Der Abstand zwischen den beiden Boratomen beträgt 2.443 \AA und zeigt, dass keine B–B-Bindung mehr vorhanden ist. Dies wird beim Vergleich mit den Bindungslängen der neutralen Diboran(4)-Verbindungen deutlich. So weist beispielsweise die entsprechende Bindung im Ditriflato-Diboran **2** eine Länge von $1.708(4)\text{ \AA}$ auf. Die C–O-Abstände nehmen Werte von $1.367(2)\text{ \AA}$ und $1.416(2)\text{ \AA}$ an und sind damit deutlich größer als die Literatur für eine klassische C=O-Doppelbindung angibt (1.20 \AA).^[2] Weiter variieren die Bindungslängen der C–C-Bindungen im Naphthalin-Gerüst zwischen $1.366(2)\text{ \AA}$ und $1.428(2)\text{ \AA}$, was für einen aromatischen Charakter spricht. Ein weiteres Merkmal der Struktur ist, dass das Naphthalin-Gerüst nicht senkrecht zur B \cdots B-Achse steht, sondern um 49.88° abgewinkelt ist. Insgesamt zeigt die Festkörperstruktur deutlich, dass eine Elektronenübertragung von der B–B-Bindung auf das *ortho*-Chinon stattgefunden hat.

Analog zu **24**(OTf), konnte auch Verbindung **25**(OTf) über die Umsetzung des Ditriflato-Diborans mit einer Äquivalenten **Q5** synthetisiert werden. Die Reaktionslösung wurde erneut nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur auf ein Viertel ihres ursprünglichen Volumens

eingengt und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Das überstehende Lösungsmittel wurde vom kristallisierten Produkt entfernt, sodass die Verbindung mit einer Ausbeute von 52% in Form eines grünlichen Feststoffs erhalten werden konnte. Die Synthese von **25**(OTf) ist in Schema 2.20 zu sehen.



Schema 2.20: Synthese von Verbindung **25**(OTf).

Das von der Verbindung in Dichlormethan aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt erneut zwei klare Signale bei $\delta = 7.01\text{ ppm}$ und $\delta = 3.38\text{ ppm}$. Die, über quantenchemische Rechnungen (BP86/def2-SV(P)) erhaltenen, Verschiebungen stimmen auch hier gut mit den experimentellen Werten überein. So wurde für das Boratom mit Triflatgruppe eine Verschiebung von $\delta = 2.34\text{ ppm}$ und für das Boratom ohne Triflatgruppe eine Verschiebung von $\delta = 6.80\text{ ppm}$ bestimmt. Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind die zwei charakteristischen Signale bei $\delta = -76.51\text{ ppm}$ für die gebundene und bei $\delta = -79.07\text{ ppm}$ für die freie Triflatgruppe zu sehen. Das ^{11}B -NMR- und ^{19}F -NMR-Spektrum von **25**(OTf) sind zusammen mit den entsprechenden Spektren von **24**(OTf) in Abbildung 2.25 gezeigt.

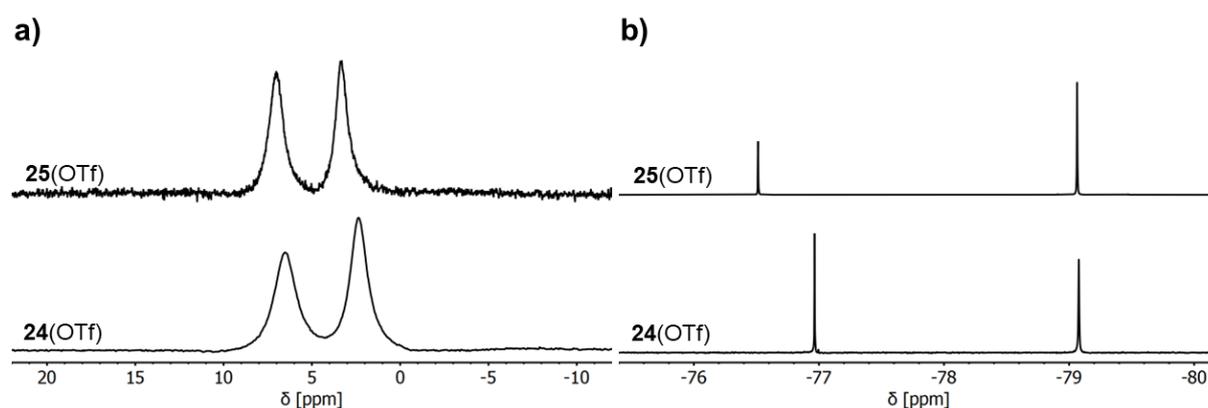


Abbildung 2.25: **a)** ^{11}B -NMR-Spektren (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) von **24**(OTf) (unten) und **25**(OTf) (oben). **b)** ^{19}F -NMR-Spektren (600 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) von **24**(OTf) (unten) und **25**(OTf) (oben).

Der Molekülionenpeak von **25** ist gut im aufgenommenen ESI^+ -Massenspektrum zu erkennen ($[\text{M}]^+$, $m/z_{\text{exp}} = 679.23$, $m/z_{\text{ber}} = 679.2293$). Ein Beweis für die Reinheit liefert mit Abweichungen von maximal 0.87% die durchgeführte Elementaranalyse. Für die

Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle konnten über eine konzentrierte Lösung in Dichlormethan bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden. Die Festkörperstruktur von **25**(OTf) ist in Abbildung 2.27 dargestellt.

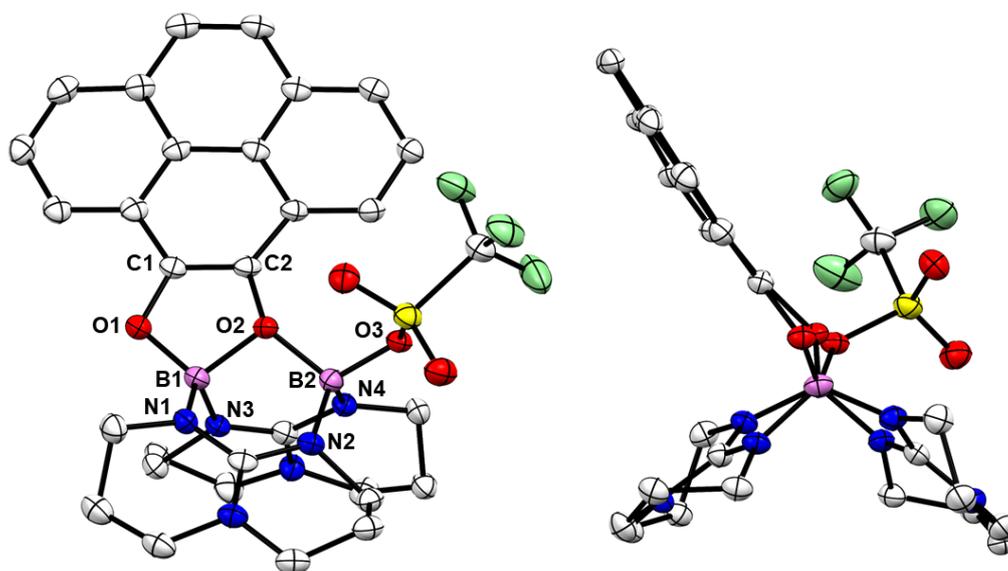
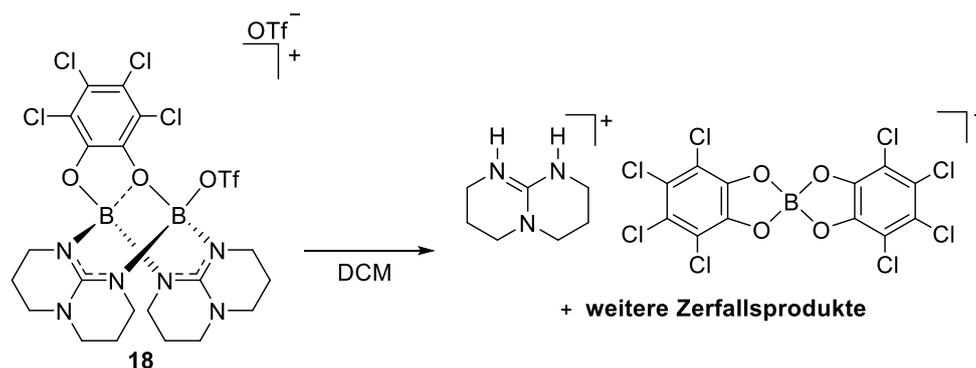


Abbildung 2.27: Festkörperstruktur von Verbindung **25**(OTf) in zwei unterschiedlichen Ansichten. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^{\circ}$): B1 \cdots B2 2.452, B1–O1 1.438(4), B1–O2 1.556(4), B2–O2 1.534(4), B2–O3 1.516(4), O1–C1 1.363(3), O2–C2 1.440(3), B1–N1 1.478(5), B1–N3 1.562(4), B2–N2 1.538(5), B2–N4 1.505(5), N1–B1–N3 113.6(3), B2–O2 \cdots O1–C1 43.18. Farbcodierung: Bor = violett, Kohlenstoff = weiß, Stickstoff = blau, Sauerstoff = rot, Fluor = hellgrün, Schwefel = gelb.

Der Abstand zwischen den beiden Boratomen beträgt 2.452 Å und ist damit etwas länger als in **24**(OTf) (2.443 Å). Demnach liegt auch in **25**(OTf) keine elektronenpräzise B–B-Bindung mehr vor. Die Bindungslängen der C–O-Bindungen sind mit Werten von $1.363(3)\text{ Å}$ und $1.440(3)\text{ Å}$ erneut deutlich zu lang für Doppelbindungen. Die C–C-Bindungen im Pyren-Gerüst variieren zwischen $1.352(6)\text{ Å}$ und $1.416(4)\text{ Å}$ und beweisen auch für **25**(OTf) das Vorliegen eines aromatischen Systems. Das System ist im Vergleich zur B \cdots B-Achse um 43.18° abgewinkelt. Beim Vergleich mit den Festkörperstrukturen der anderen Diboran-Chinon-Addukte fällt auf, dass der Grad der Abwinkelung mit der Größe des Chinon-Gerüsts abnimmt. So ist das Chinon-Gerüst in **16**(OTf) mit 52.65° am stärksten abgewinkelt. Der Grad der Abwinkelung sinkt über **24**(OTf) (49.88°) hin zu **17**(OTf) (43.37°). Zwischen Verbindung **17**(OTf) und **25**(OTf) ist nur noch ein minimaler Unterschied zu erkennen.

Wie bei den Addukten **16**(OTf), **17**(OTf) und **18**(OTf) ist auch bei **24**(OTf) und **25**(OTf) eine Abspaltung des organischen Substrats als Catechol durch Erhitzen der Verbindung in Methanol möglich. Zudem sind bei allen Addukten bis auf **16**(OTf) Zeichen eines Zerfalls bei längerer

Lagerung in Lösung zu beobachten. Der Zerfall von Verbindung **18**(OTf) verläuft am schnellsten und konnte mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallstrukturanalyse nachvollzogen werden. Wie in Schema 2.21 dargestellt, kommt es zur Bildung eines Salzes bestehend aus dem protonierten hpp-Liganden als Kation und einer tetraedrisch von zwei Catechol-Einheiten koordinierten anionische Borspezies. Der rasche Zerfall von **18**(OTf) ist vermutlich auf das im Vergleich zu den anderen Chinonen deutlich höhere Redoxpotential von **Q3** zurückzuführen.



Schema 2.21: Zerfall von Verbindung **18**(OTf).

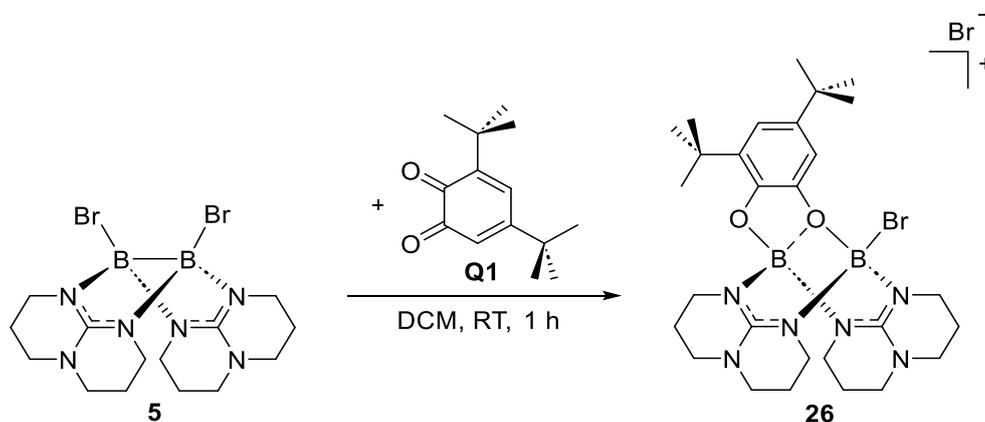
Die Redoxpotentiale der anderen Chinone variieren in einem recht kleinen Bereich von $E_{1/2} = -0.92$ V bis $E_{1/2} = -1.04$ V. Die außergewöhnliche Stabilität von **16**(OTf) ist daher vor allem auf die sterische Abschirmung der Verbindung in alle Raumrichtungen durch die *tert*-Butylgruppen zurückzuführen. Bei Addukten mit **Q1** ist demnach die größte Stabilität zu erwarten. Die Redoxpotentiale der Chinone **Q1** – **Q5** sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst.

Tabelle 2.5: Redoxpotentiale $E_{1/2}$ der *ortho*-Chinone **Q1** – **Q5** referenziert auf das Redoxpaar Fc^+/Fc .

<i>ortho</i> -Chinon	$E_{1/2}$ [V]
3,5-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>o</i> -Chinon (Q1)	- 0.92
9,10-Phenanthrenchinon (Q2)	- 1.04
3,4,5,6-Tetrachloro- <i>o</i> -Chinon (Q3)	- 0.29
1,2-Naphthochinon (Q4)	- 0.96
4,5-Pyrenchinon (Q5)	- 1.03

Um den Einfluss der Bor-Substituenten auf die Elektronenübertragung zu untersuchen, wurden weitere neutrale Diboran(4)-Verbindungen mit **Q1** umgesetzt. Aufgrund der bereits gezeigten Fähigkeit der Bromsubstituenten als Abgangsgruppen zu fungieren, wurde zunächst das Dibromo-Diboran **5** verwendet. Wie in der vorgelegten Masterarbeit für die Synthese von Verbindung **16**(OTf) beschrieben, wurde eine tiefrote Lösung des Chinons zu einer Suspension des Diborans in Dichlormethan bei Raumtemperatur zugetropft. Analog zu der Umsetzung von Verbindung **2** ist auch bei der Umsetzung von **5** mit dem Chinon eine Entfärbung der

Reaktionslösung zu beobachten. Für die Entfärbung der Reaktionslösung ist der Übergang vom farbigen Chinon hin zum farblosen Catechol verantwortlich, sodass wie in Schema 2.22 gezeigt, von einer erfolgreichen Synthese ausgegangen werden kann. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wurde die Verbindung **26**(Br) mit einer Ausbeute von 39% in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.



Schema 2.22: Synthese von Verbindung **26**(Br) über die Umsetzung des Dibromo-Diboran **5** mit **Q1**.

Das von der Verbindung in Dichlormethan aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum weist zwei Signale bei $\delta = 5.53$ ppm und $\delta = 4.17$ ppm auf und zeigt deutlich die unterschiedliche Substitution der Boratome. Als weiterer Indikator für eine erfolgte Synthese können zudem die Signale der beiden direkt an den Ring des Chinons gebundenen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum herangezogen werden. So fällt beim Vergleich des erhaltenen Spektrums mit dem Spektrum des reinen Chinons auf, dass die entsprechenden Signale deutlich ins Tieffeld verschoben sind. Die Verschiebung der Signale kann gut mit der Übertragung der Elektronen auf das Chinon und der Entstehung eines aromatischen Systems erklärt werden. Das ^{11}B -NMR-Spektrum und der relevante Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von Verbindung **26**(Br) ist zusammen mit den Spektren der Edukte in Abbildung 2.24 dargestellt.

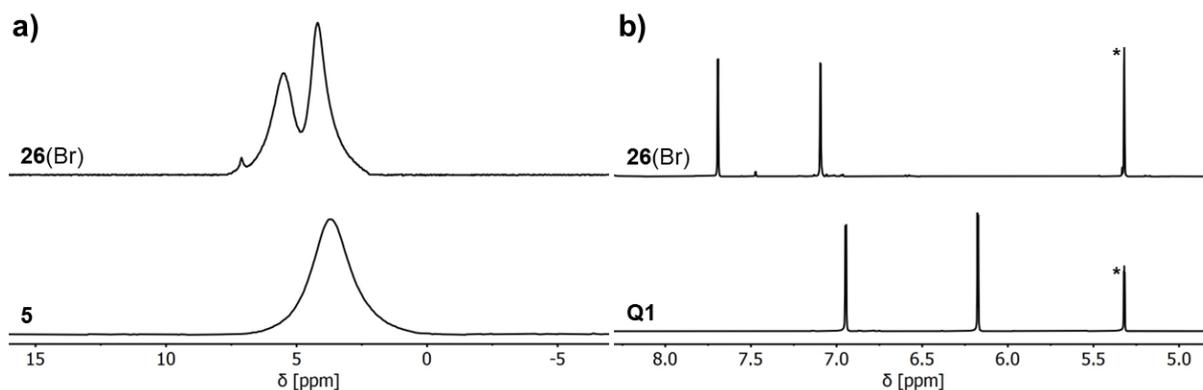
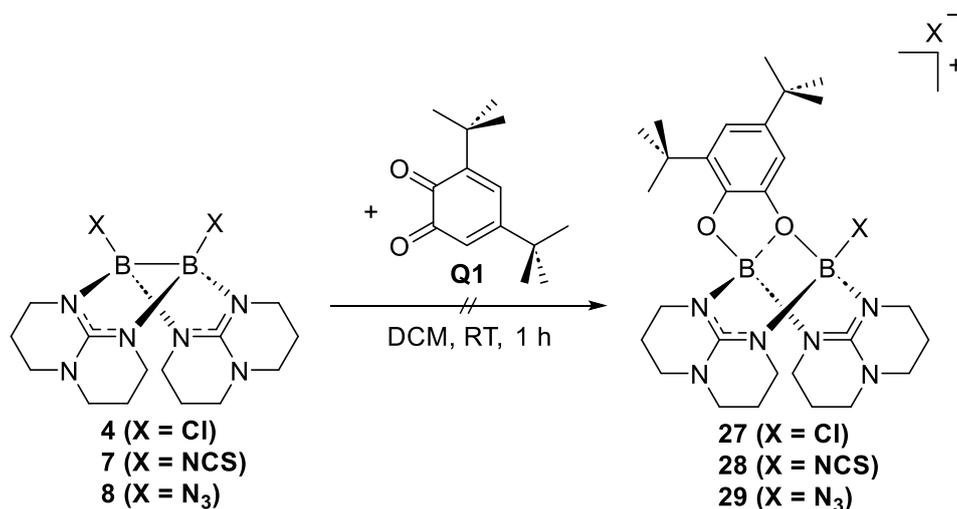


Abbildung 2.24: a) ^{11}B -NMR-Spektren (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) des Dibromo-Diborans **5** (unten) und **26**(Br) (oben). b) ^1H -NMR-Spektren (600 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) des Chinons **Q1** (unten) und **26**(Br) (oben). Das Signal des Lösungsmittels ist markiert (*).

Ein weiterer Beweis für das Vorliegen von Verbindung **26**(Br) liefert die Massenspektrometrie. So kann im ESI⁺-Massenspektrum der Molekülionenpeak von **26** mit einer hohen Intensität detektiert werden ($[M]^+$, $m/z_{\text{exp}} = 599.2870$, $m/z_{\text{ber}} = 599.2895$). Die analytischen Daten sprechen somit dafür, dass die Reaktion des Dibromo-Diborans **5** mit **Q1** analog zu der des Ditriflato-Diborans **2** verläuft.



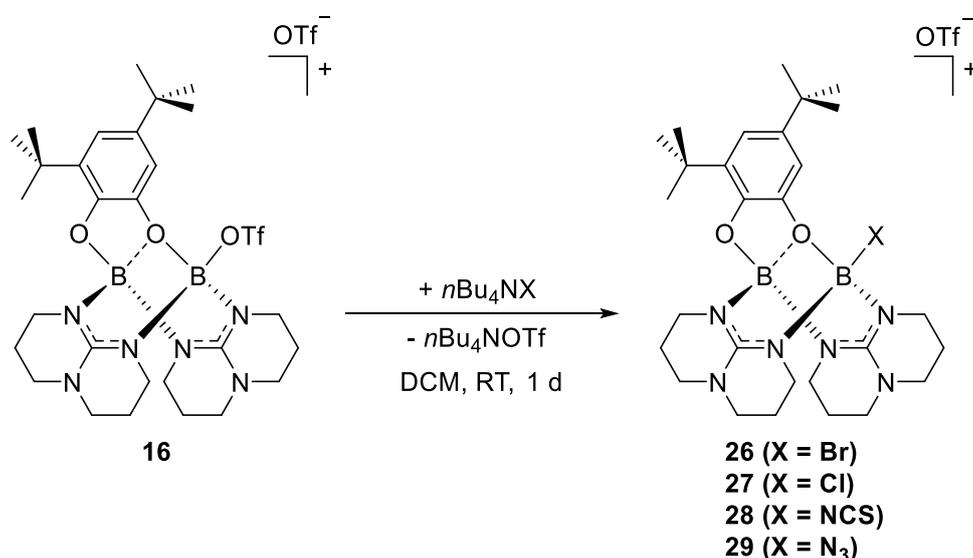
Schema 2.23: Umsetzung der symmetrischen Diborane **4**, **7** und **8** mit **Q1** und den theoretisch möglichen Produkten **26**, **27** und **28**.

In komplementären Versuchen wurden wie in Schema 2.23 gezeigt auch die Diborane **4**, **7** und **8** mit jeweils einem Äquivalent **Q1** umgesetzt. Anders als beim Dibromo-Diboran **5** konnte in allen drei Fällen anhand der aufgenommenen NMR-Spektren keine Reaktion festgestellt werden. Vielmehr zeigten die Spektren, dass das jeweilige Diboran und das Chinon parallel in der Reaktionslösung vorliegen. Auch eine Erhöhung der Temperatur auf 50 °C führte in allen drei Fällen zu keiner Reaktion. Die Versuche zeigen erneut die Bedeutung einer guten Abgangsgruppe für eine erfolgreiche Substitutionsreaktion.

Durch die Synthese und Charakterisierung der Verbindungen **24**(OTf) und **25**(OTf) konnte das Spektrum an Reaktionen, bei denen ein Elektronentransfer von der B–B-Bindung auf das organische Substrat stattfindet, erweitert werden. Zudem zeigt die Umsetzung des Dibromo-Diboran **5** mit **Q1**, dass auch weitere neutrale Diborane(4) mit *ortho*-Chinonen unter Elektronenübertragung reagieren. Das bei der Reaktion entstehende Addukt **26**(Br) stimmt strukturell mit dem Addukt aus der Umsetzung des Ditriflato-Diborans **2** mit **Q1** überein. Es ist davon auszugehen, dass die Reaktion unabhängig vom Substituenten des Diborans verläuft, solange dieser als Abgangsgruppe fungieren kann.

2.2.2.2 Austausch des borgebundenen Substituenten

Die monokationischen Diboran-Chinon-Addukte weisen mit der borgebundenen Triflatgruppe eine potenzielle Abgangsgruppen auf. Im weiteren Verlauf sollte daher untersucht werden, ob auch hier eine weitere Funktionalisierung möglich ist. Die bisher gezeigten Ergebnisse legen nahe, dass ein Austausch der Triflatgruppe aufgrund der sp^3 -Hybridisierung am Boratom wieder nach einem S_N1 -Mechanismus ablaufen könnte. Dies beruht auf der Vermutung, dass die Anlagerung der Triflatgruppe am Boratom den letzten Schritt der Reaktion des Ditriflato-Diborans **2** mit dem jeweiligen Chinon darstellt, und in Lösung das Triflat wieder reversibel abgegeben werden kann. Gerade die Abwinkelung des Chinon-Gerüsts in der Festkörperstruktur könnte ein Resultat der Anlagerung des Substituenten sein. Da die Verbindung **16**(OTf) stabiler als die anderen Addukte ist, wurde diese in den folgenden Versuchen als Ausgangsverbindung eingesetzt. Wie in Schema 2.24 gezeigt, wurde die Verbindung in Dichlormethan vorgelegt und bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent der Tetrabutylammoniumsalze des Broms, Chlors, Thiocyanats und Azids umgesetzt. Nach einem Tag wurden die Reaktionslösungen jeweils analytisch untersucht. Die Analytik zeigt, dass in allen vier Fällen ein Austausch möglich ist.



Schema 2.24: Umsetzung von Verbindung **16**(OTf) mit verschiedenen Tetrabutylammoniumsalzen.

In den aufgenommenen ^{11}B -NMR-Spektren sind deutliche Unterschiede im Vergleich zum Spektrum der Ausgangsverbindung **16**(OTf) zu erkennen. Die Veränderungen zu den Signalen des Edukts bei $\delta = 5.93$ ppm und $\delta = 2.21$ ppm lassen sich mit dem Austausch der Triflatgruppe und den Effekt des jeweils neuen Substituenten erklären. So führt der Austausch mit einem Halogen zu einem geringeren Abstand zwischen den einzelnen Signalen der Boratome. Während bei Verbindung **26**(OTf) und Brom als Substituent noch eine Aufspaltung in zwei

Signale bei $\delta = 5.38$ ppm und $\delta = 4.19$ ppm zu erkennen ist, kommt es in Verbindung **27**(OTf) und Chlor als Substituent zu einer vollständigen Überlagerung zu einem einzelnen Signal bei $\delta = 5.26$ ppm. In Einklang mit der Verschiebung des Dithiocyanato-Diborans **7** ($\delta = -3.28$ ppm), weist nur das mit dem Thiocyanat substituierte Addukt **28**(OTf) mit Verschiebungen von $\delta = 5.38$ ppm und $\delta = -1.73$ ppm auch einen negativen Wert auf. Das Spektrum des **29**(OTf) weist zwei Signale bei $\delta = 5.36$ ppm und $\delta = 2.81$ ppm auf. Der Abstand zwischen den Signalen des mit Azid substituierten Addukts ist somit vergleichbar mit dem Abstand der beiden Signale im Edukt. In allen vier Fällen ändert sich die Verschiebung des ausschließlich mit dem Chinon verbundenen Boratoms kaum. Die Signale des substituierten Boratoms sind im Vergleich zu den Signalen der korrespondierenden neutralen Diborane **4**, **5**, **7** und **8** jeweils hin zu höheren Werten verschoben. In den aufgenommenen ^{19}F -NMR-Spektren ist bei allen vier Addukten erwartungsgemäß nur das Signal der freien Triflatgruppen zu erkennen. Die ^{11}B -NMR-Spektren der Verbindungen **26**(OTf), **27**(OTf), **28**(OTf) und **29**(OTf) sind zusammen mit dem Spektrum des **16**(OTf) in Abbildung 2.25 dargestellt.

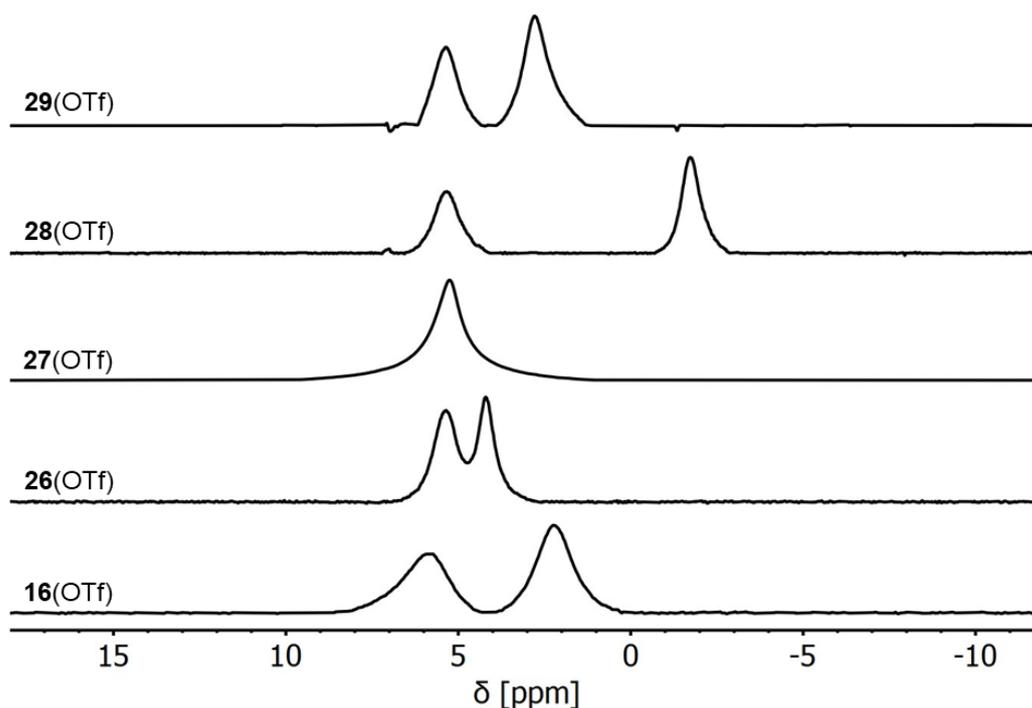


Abbildung 2.25: ^{11}B -NMR-Spektren (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) der Verbindungen **23** und **29** – **32**.

Einen weiteren Beweis für den Austausch der Substituenten liefert die Massenspektrometrie. So können die Molekülionenpeaks der neu synthetisierten Diboran-Chinon-Addukte in den jeweils aufgenommenen ESI^+ -Massenspektren mit einer sehr hohen Intensität gefunden werden ($[\mathbf{26}]^+$: $m/z_{\text{exp}} = 599.2870$, $m/z_{\text{ber}} = 599.2895$; $[\mathbf{27}]^+$: $m/z_{\text{exp}} = 553.3398$, $m/z_{\text{ber}} = 553.3400$; $[\mathbf{28}]^+$: $m/z_{\text{exp}} = 576.3459$, $m/z_{\text{ber}} = 576.3463$; $[\mathbf{29}]^+$: $m/z_{\text{exp}} = 560.3803$, $m/z_{\text{ber}} = 560.3804$). Zudem gelang es bei allen vier Verbindungen für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle

durch Überschichten einer konzentrierten Lösung in Dichlormethan mit *n*-Pentan bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu erhalten. Die Festkörperstrukturen sind in Abbildung 2.26 dargestellt.

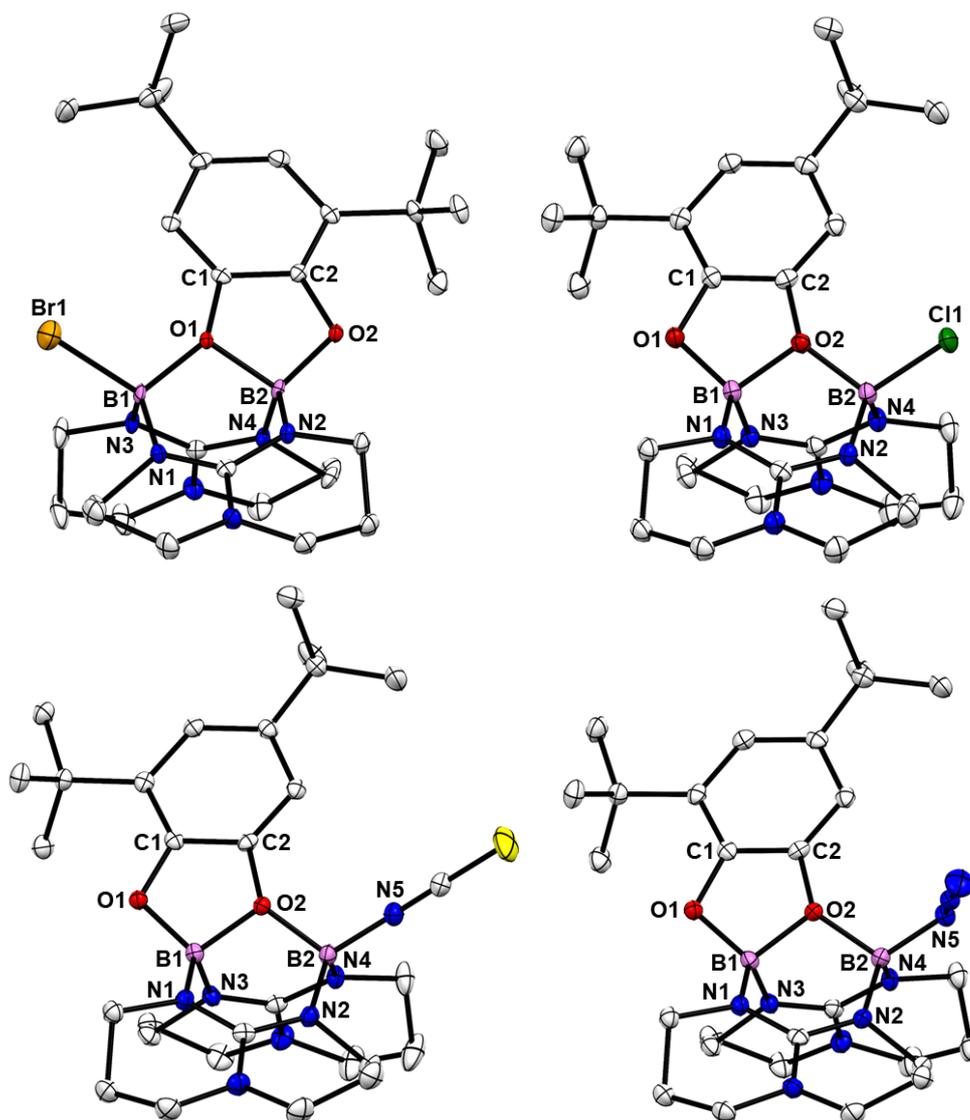


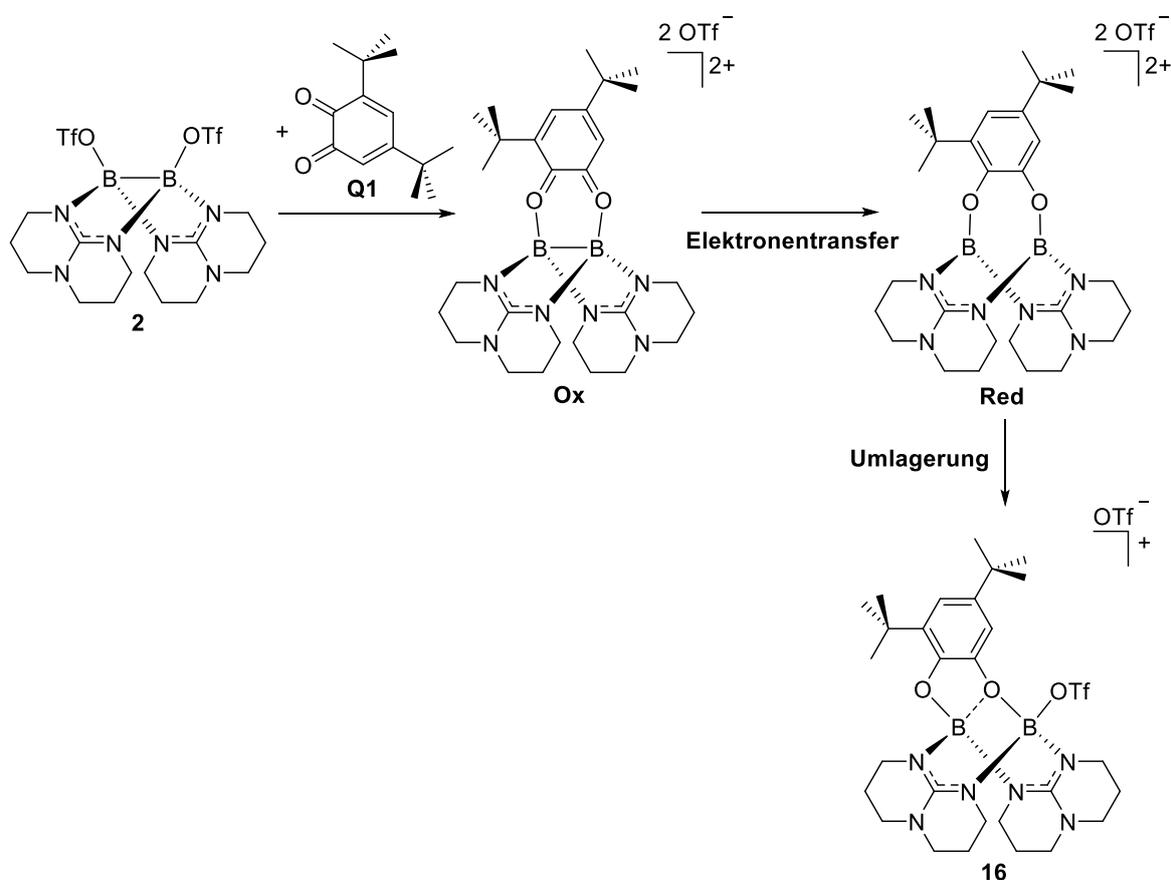
Abbildung 2.26: Festkörperstrukturen der unsymmetrisch substituierten Diboran(4)-Verbindungen **26**(OTf), **27**(OTf), **28**(OTf) und **29**(OTf). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt und die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^{\circ}$): **26** B1 \cdots B2 2.455, B2–O1 1.551(4), B2–O2 1.449(5), B1–O1 1.516(5), B1–Br1 2.011(4), O1–C1 1.419(4), O2–C2 1.378(4), B2–N1 1.522(5), B2–N3 1.519(4), B2–N2 1.493(5), B2–N4 1.540(4), N2–B2–N4 114.0(3), B1–O1 \cdots O2–C2 48.89; **27** B1 \cdots B2 2.463, B1–O1 1.451(2), B1–O2 1.547(2), B2–O2 1.517(2), B2–Cl1 1.858(2), O1–C1 1.377(2), O2–C2 1.418(2), B1–N1 1.493(2), B1–N3 1.536(2), B2–N2 1.530(2), B2–N4 1.521(2), N1–B1–N3 113.7(1), B2–O2 \cdots O1–C15 48.61; **28** B1 \cdots B2 2.463, B1–O1 1.451(2), B1–O2 1.548(2), B2–O2 1.519(2), B2–N7 1.505(2), O1–C1 1.377(2), O2–C2 1.415(2), B1–N1 1.492(2), B1–N3 1.540(2), B2–N2 1.532(2), B2–N4 1.515(2), N1–B1–N3 113.3(1), B2–O2 \cdots O1–C1 51.59; **29** B1 \cdots B2 2.477, B1–O1 1.451(2), B1–O2 1.546(2), B2–O2 1.537(2), B2–N7 1.520(2), O1–C1 1.374(2), O2–C2 1.416(2), B1–N1 1.491(2), B1–N3 1.541(2), B2–N2 1.540(2), B2–N4 1.512(2), N1–B1–N3 112.5(1), B2–O2 \cdots O1–C1 51.75. Farbcodierung: Bor = violett, Kohlenstoff = weiß, Stickstoff = blau, Sauerstoff = rot, Fluor = hellgrün, Chlor = grün, Brom = orange, Schwefel = gelb.

Die erhaltenen Kristallstrukturen stimmen gut mit der Struktur der Ausgangsverbindung **16**(OTf) überein. Die B–B-Abstände bewegen sich alle in einem Bereich von 2.445 Å bis 2.477 Å und sind damit deutlich länger als eine elektronenpräzise B–B-Bindung. Interessant ist, dass die Abstände zu den borgebundenen Substituenten deutlich kürzer als in den korrespondierenden neutralen Diboranen **4**, **5**, **7** und **8** sind. So beträgt beispielsweise der B–Cl-Abstand in Verbindung **27**(OTf) 1.858(2) Å, während die B–Cl-Abstände im neutralen Dichloro-Diboran **4** Längen von 1.905(2) Å und 1.900(2) Å aufweisen. Dieser Effekt könnte auch die Verschiebung der Signale zu höheren Werten in den ^{11}B -NMR-Spektren erklären. Analog zu den bisher vorgestellten Diboran-Chinon-Addukten ist auch bei den Verbindungen **26**(OTf), **27**(OTf), **28**(OTf) und **29**(OTf) das Chinon-Gerüst jeweils abgewinkelt. Die Werte variieren hier von 48.61° in Verbindung **27**(OTf) bis hin zu 51.75° in Verbindung **29**(OTf). Da die vier Verbindungen jeweils das gleiche Chinon-Gerüst aufweisen, ist zu vermuten, dass neben dem eingesetzten Chinon auch die Größe der Substituenten einen Einfluss auf den Grad der Abwinkelung hat. So sind bei den einatomigen Substituenten Werte unter 50° und bei den mehratomigen Substituenten Werte über 50° zu beobachten. Der größte Wert wird mit 52.65° in der Ausgangsverbindung **16**(OTf) und Triflat als Substituent erreicht.

Insgesamt zeigen die Versuche, dass eine weitere Funktionalisierung der monokationischen Diboran-Chinon-Addukte durch den Austausch der borgebundenen Triflatgruppe möglich ist. Über die Substitutionsreaktion werden daher auch Verbindungen wie **27**(OTf), **28**(OTf) und **29**(OTf) zugänglich, bei denen die Umsetzung des korrespondierenden neutralen Diborans(4) mit einem Chinon zu keiner Reaktion führt.

2.2.2.3 Mechanistische Studien

Die durchgeführten Versuche lassen zwei Schlüsse für einen möglichen Mechanismus zu. So ist zum einen davon auszugehen, dass die Reaktion unabhängig vom Substituenten des Diborans verläuft, solange dieser als Abgangsgruppe fungieren kann. Weiter scheint es sich beim letzten Schritt der Reaktion um eine reversible Anlagerung eines Substituenten zu handeln. Interessanterweise wurde bereits in der im Vorfeld zu dieser Arbeit durchgeführten Masterarbeit ein Mechanismus für die Reaktion des Ditriflato-Diborans **2** mit den *ortho*-Chinonen vorgeschlagen, welcher die genannten Anforderungen erfüllt. Der postulierte Mechanismus ist anhand der Umsetzung mit **Q1** in Schema 2.25 gezeigt.



Schema 2.25: Postulierter Mechanismus der Reaktion des Ditriflato-Diborans **2** mit den *ortho*-Chinonen anhand der Umsetzung mit **Q1**.

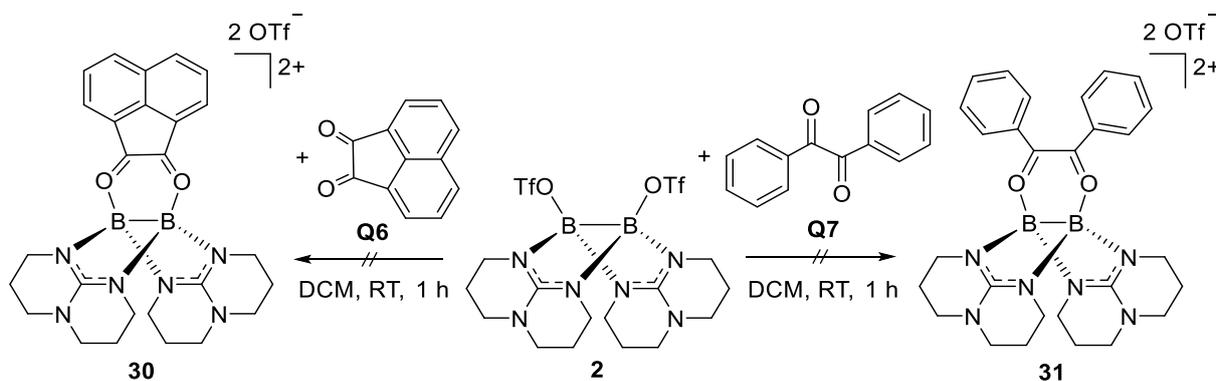
Der Mechanismus basiert auf der Entstehung von dikationischen Intermediaten im Verlauf der Reaktion. So wird angenommen, dass zunächst beide Substituenten abgespalten werden und sich im Anschluss das organische Substrat an das dikationische Diboran anlagert. Es folgt ein Elektronentransfer auf das Substrat unter Spaltung der B–B-Bindung. Die Bezeichnungen **Ox** und **Red** beziehen sich dabei jeweils auf das organische Substrat vor (**Ox**) und nach (**Red**) der Elektronenübertragung. Im letzten Schritt findet eine Umlagerung von einer der beiden freien Triflatgruppen statt. Die Anlagerung der freien Triflatgruppe führt zum Wechsel von einer sp²-

zu einer sp^3 -Hybridisierung an den Boratomen und könnte, wie in Kapitel 2.2.2.2 erwähnt, die Abwinkelung des reduzierten Chinons in den Festkörperstrukturen der bereits charakterisierten Addukte erklären.

Tabelle 2.6: Redoxpotentiale $E_{1/2}$ der *ortho*-Chinone **Q6** – **Q8** referenziert auf das Redoxpaar Fc^+/Fc .

<i>ortho</i> -Chinon	$E_{1/2}$ [V]
Acenaphthenchino (Q6)	- 1.29
Benzil (Q7)	- 1.56
2,2'-Dichlorobenzil (Q8)	- 1.40

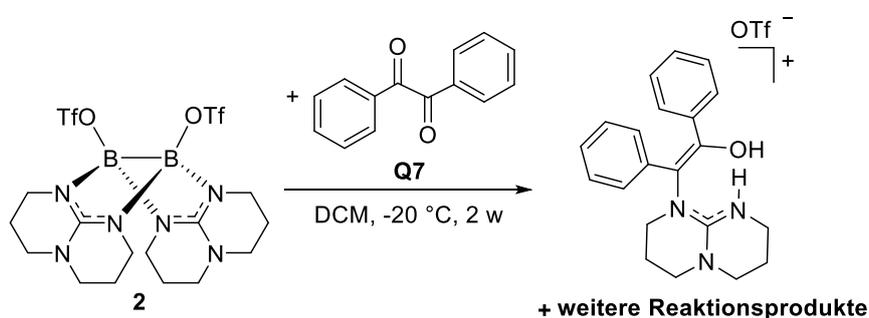
Um den für die Reaktion der neutralen Diborane(4) mit den *ortho*-Chinonen postulierten Mechanismus zu beweisen, wurde zunächst versucht die dikationische Zwischenstufe **Ox** gezielt über die Variation des organischen Substrats zu synthetisieren. Ausgehend von dieser sollte dann ein Elektronentransfer durch äußere Faktoren wie beispielsweise eine Erhöhung der Temperatur gezielt initialisiert werden. Die bisher eingesetzten *ortho*-Chinone weisen Redoxpotentiale von $E_{1/2} = -0.29$ V bis $E_{1/2} = -1.04$ V auf. Da bei deren Umsetzung nur die reduzierte Form **Red** erhalten wird, sollten daher Substrate gewählt werden, die ein niedrigeres Redoxpotential als die *ortho*-Chinone besitzen. Für eine Isolierung der oxidierten Form wurden in den folgenden Versuchen die 1,2-Diketone Acenaphthenchinon (**Q6**), Benzil (**Q7**) und 2,2'-Dichlorobenzil (**Q8**) als organische Substrate eingesetzt. Die Redoxpotentiale von **Q6** – **Q8** sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst.



Schema 2.26: Umsetzung des Ditriflato-Diborans mit den 1,2-Diketonen **Q6** und **Q7**.

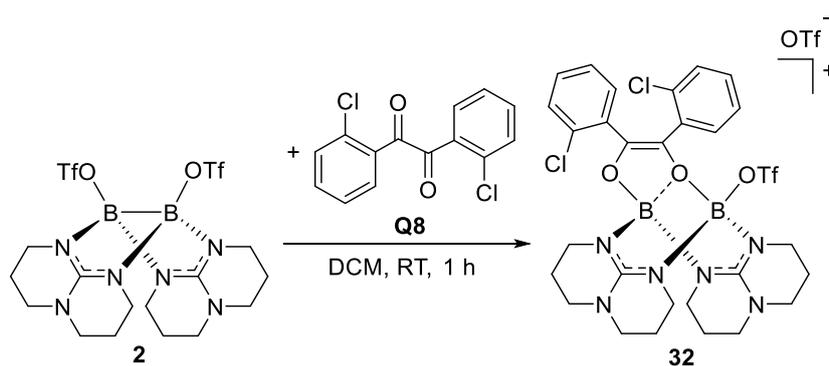
Die Reaktionen des Ditriflato-Diborans **2** mit den 1,2-Diketonen **Q6** – **Q8** wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, wie die Umsetzungen mit den *ortho*-Chinonen. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt und der entstandene Feststoff mittels NMR-Spektroskopie analytisch untersucht. Sowohl bei der Umsetzung mit **Q6** als auch bei der Umsetzung mit **Q7** weisen die aufgenommenen Spektren keine auswertbaren Signale auf. In beiden Fällen konnte weder die oxidierte noch die reduzierte

Form des Addukts aus Diboran und 1,2-Diketon identifiziert werden. Auch die Massenspektrometrie liefert jeweils keine Hinweise auf die Entstehung eines dikationischen Diborans. Eine Reaktion, wie in Schema 2.26 gezeigt, kann daher für beide Diketone ausgeschlossen werden. Nur bei der Reaktion des Diboran mit **Q7** konnte nach Lagerung der Reaktionslösung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ über zwei Wochen ein Reaktionsprodukt isoliert und mittels Röntgenkristallstrukturanalyse identifiziert werden. Das Reaktionsprodukt ist in Schema 2.27 dargestellt und zeigt, dass eine Koppelung von einem hpp-Ligand mit **Q7** stattgefunden hat. Zudem wurde das organische Substrat im Verlauf der Reaktion reduziert. Die Bildung des isolierten Reaktionsprodukt kann nur mit einer komplexen Reaktion zwischen Ditriflato-Diboran **2** und Diketon erklärt werden.



Schema 2.27: Reaktion des Ditriflato-Diborans **2** mit **Q7** und das dabei isolierte Reaktionsprodukt.

Ein abweichendes Verhalten konnte bei der Umsetzung des Ditriflato-Diborans **2** mit **Q8** beobachtet werden. So sprechen hier die analytischen Daten dafür, dass eine Reaktion analog zu der des Diborans mit den *ortho*-Chinonen stattgefunden hat. Wie in Schema 2.28 zu sehen, entsteht hierbei das monokationische Addukt **32(OTf)**.



Schema 2.28: Synthese von Verbindung **32(OTf)** über die Umsetzung des Ditriflato-Diborans **2** mit **Q8**.

Das von der Verbindung in Dichlormethan aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum weist zwei Signale bei $\delta = 5.47\text{ ppm}$ und $\delta = 2.25\text{ ppm}$ auf, die für zwei sp^3 -hybridisierte Boratome mit unterschiedlicher Substitution sprechen. Die Zuordnung der Signale erfolgt erneut über quantenchemische Rechnungen (BP86/def2-SV(P)). So wurde für das Boratom mit Triflatgruppe eine kleinere Verschiebung ($\delta = 0.75\text{ ppm}$) als für das Boratom ohne

Triflatgruppe ($\delta = 5.13$ ppm) bestimmt. Neben dem ^{11}B -NMR-Spektrum weist auch das aufgenommene ^{19}F -NMR-Spektrum auf die Entstehung von Verbindung **32(OTf)** hin. So sind wieder zwei charakteristische Signale bei $\delta = -77.10$ ppm und $\delta = -78.97$ ppm zu sehen, welche den gebundenen und den freien Triflatgruppen zugeordnet werden können. Das ^{11}B -NMR-Spektrum und das ^{19}F -NMR-Spektrum von der Umsetzung des Ditriflato-Diborans **2** mit einer Äquivalenten **Q8** ist für einen besseren Vergleich zusammen mit den entsprechenden Spektren des Edukts in Abbildung 2.27 dargestellt. Für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle von Verbindung **32(OTf)** konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht erhalten werden.

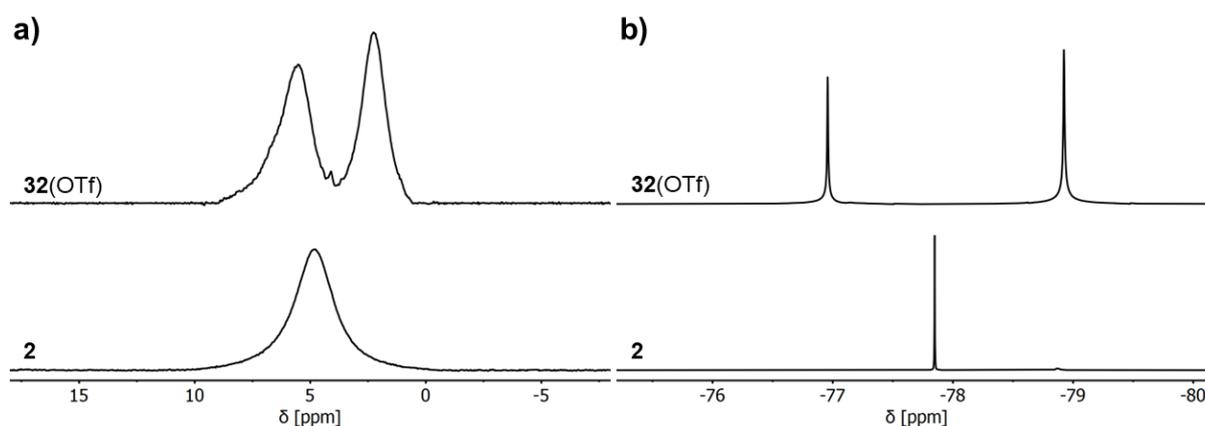


Abbildung 2.27: a) ^{11}B -NMR-Spektren (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) von **2** (unten) und **32(OTf)** (oben). b) ^{19}F -NMR-Spektren (565 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) von **2** (unten) und **32(OTf)** (oben).

Die unterschiedlichen Reaktivitäten der 1,2-Diketone können mit dem Redoxpotential allein nicht erklärt werden. Weiter zeigt die Synthese der Verbindung **32(OTf)**, dass auch eine Vororientierung der Sauerstoffatome, wie sie bei den *ortho*-Chinonen und **Q6** vorliegt, keine Bedingung für eine Reaktion zwischen Diboran und organischem Substrat zu sein scheint. Um die unterschiedlichen Reaktivitäten besser verstehen zu können, wurden im weiteren Verlauf quantenchemische Rechnungen durchgeführt (B3LYP/def2-TZVP). Zunächst konnte für alle drei Diketone ein Minimum sowohl für die oxidierte Form (**Ox**) als auch für die reduzierte Form (**Red**) des Addukts gefunden werden. Die reduzierte Form ist in allen drei Fällen energetisch günstiger. Die Energiedifferenzen zwischen den beiden Minima variieren von $\Delta E = 42$ kJ/mol bei **Q6** über $\Delta E = 67$ kJ/mol bei **Q7** bis hin zu $\Delta E = 108$ kJ/mol bei **Q8**. Für einen Vergleich wurden analoge Rechnungen auch mit den dikationischen Addukten der *ortho*-Chinone durchgeführt. Interessanterweise konnte bei diesen jeweils nur für die reduzierte Form ein Minimum gefunden werden. Der Wechsel zwischen den Formen **Ox** und **Red** setzt eine Übertragung von zwei Elektronen in einem Schritt auf das organische Substrat voraus. Alternativ ist allerdings auch eine Übertragung in zwei voneinander getrennten Schritten denkbar. Durch die Übertragung von zunächst einem Elektron würde eine biradikalische Form

mit einem Open-shell-Singulett- oder Triplett-Zustand entstehen. Bei den durchgeführten Broken-symmetry Rechnungen zeigte sich, dass die Strukturen für die drei Substrate **Q6** – **Q8** jeweils zur Form **Red** konvergieren. Für die Elektronenübertragung in zwei Schritten konnte daher nur der Triplett-Zustand (**T**) berücksichtigt werden.

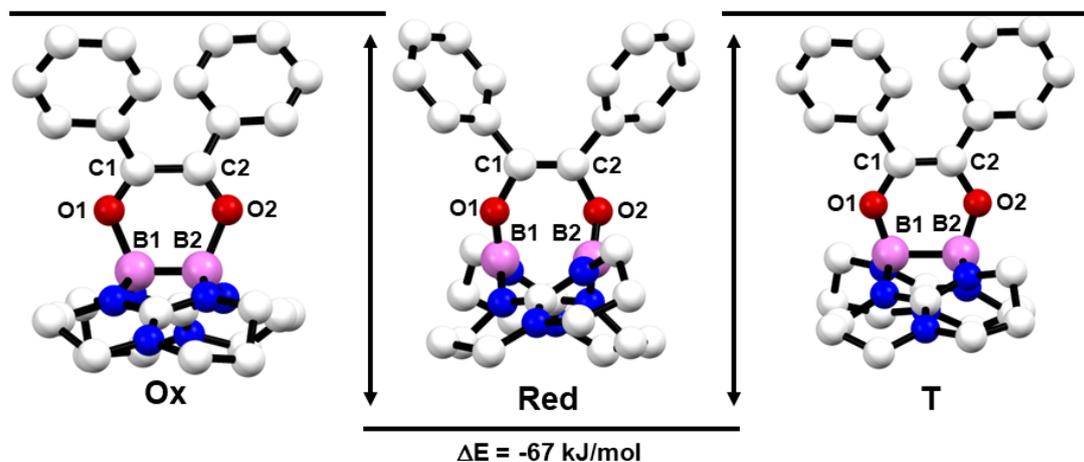


Abbildung 2.28: Gerechnete Energieminimumstrukturen (B3LYP/def2-TZVP) **Ox**, **Red** und **T** der potenziellen Diboran-Diketon-Addukte von **Q7** und die Energiedifferenz zwischen den Strukturen. Farbcodierung: Bor = violett, Kohlenstoff = weiß, Stickstoff = blau, Sauerstoff = rot.

Die durchgeführten Rechnungen zeigen, dass die Zustände **Ox** und **T** bei allen drei Diketonen eine ähnliche Energie aufweisen. Die Differenzen schwanken von $\Delta E = 0$ kJ/mol bei **Q6** über $\Delta E = 1$ kJ/mol bei **Q7** bis hin zu $\Delta E = 6$ kJ/mol bei **Q8**. Die gerechneten Strukturen der drei möglichen Zustände **Ox**, **Red** und **T** sind am Beispiel des potenziellen Addukts von **Q7** in Abbildung 2.28 dargestellt. In Tabelle 2.7 sind ausgewählte Bindungslängen der drei gezeigten Strukturen aufgeführt.

Tabelle 2.7: Ausgewählte Bindungslängen der gerechneten Energieminimumstrukturen (B3LYP/def2-TZVP) **Ox**, **Red** und **T** des potenziellen Diboran-Diketon-Addukts von **Q7**.

	Ox(Q7)	Red(Q7)	T(Q7)
B1–B2	1.660	2.357	1.865
B1–O1/B2–O2	1.624	1.342	1.446
O1–C1/O2–C2	1.256	1.410	1.329
C1–C2	1.544	1.353	1.431

Die Werte zeigen deutlich, dass unabhängig von der Anzahl der Übertragungsschritte der Elektronentransfer ausgehend von der B–B-Bindung erfolgt. Der B–B-Abstand ist daher in **Ox** am kleinsten und mit 1.660 Å im Bereich einer elektronenpräzisen Bindung zu verorten. Bei **Red** spricht der entsprechende Abstand mit 2.357 Å nicht mehr für das Vorliegen einer Bindung. Dafür ist die Länge der C–C-Bindung im organischen Substrat (1.353 Å) kleiner als

die entsprechende Bindung in **Ox** (1.544 Å) und zeigt deren Reduktion zur Doppelbindung. Beim Zustand **T** liegen die Werte, wie für die Übertragung von nur einem Elektron zu erwarten, jeweils zwischen denen der Formen **Ox** und **Red**. Die beschriebenen Trends sind auch bei den berechneten Strukturen der Addukte von **Q6** und **Q8** zu erkennen.

Insgesamt zeigt der Vergleich der Strukturen, dass vor allem der B–B-Abstand ein deutliches Unterscheidungsmerkmal darstellt. Um den Elektronentransfer besser nachvollziehen zu können wurde der B–B-Abstand in folgenden Rechnungen stark vereinfacht mit der Reaktionskoordinate der Reaktion von **Ox** zu **Red** gleichgesetzt. Dementsprechend wurde für verschiedene B–B-Abstände jeweils die Energiedifferenz zu **Red** (closed-shell singlet) ermittelt. Um den Transfer von nur einem Elektron miteinzubeziehen, wurde auch die Energiedifferenz von **T** zu **Red** (triplet) für verschiedene B–B-Abstände bestimmt. Die Energiedifferenzen in Abhängigkeit zum B–B-Abstand sind für die Addukte der drei Diketone **Q6** – **Q8** und für das *ortho*-Chinon **Q2** in Abbildung 2.29 dargestellt.

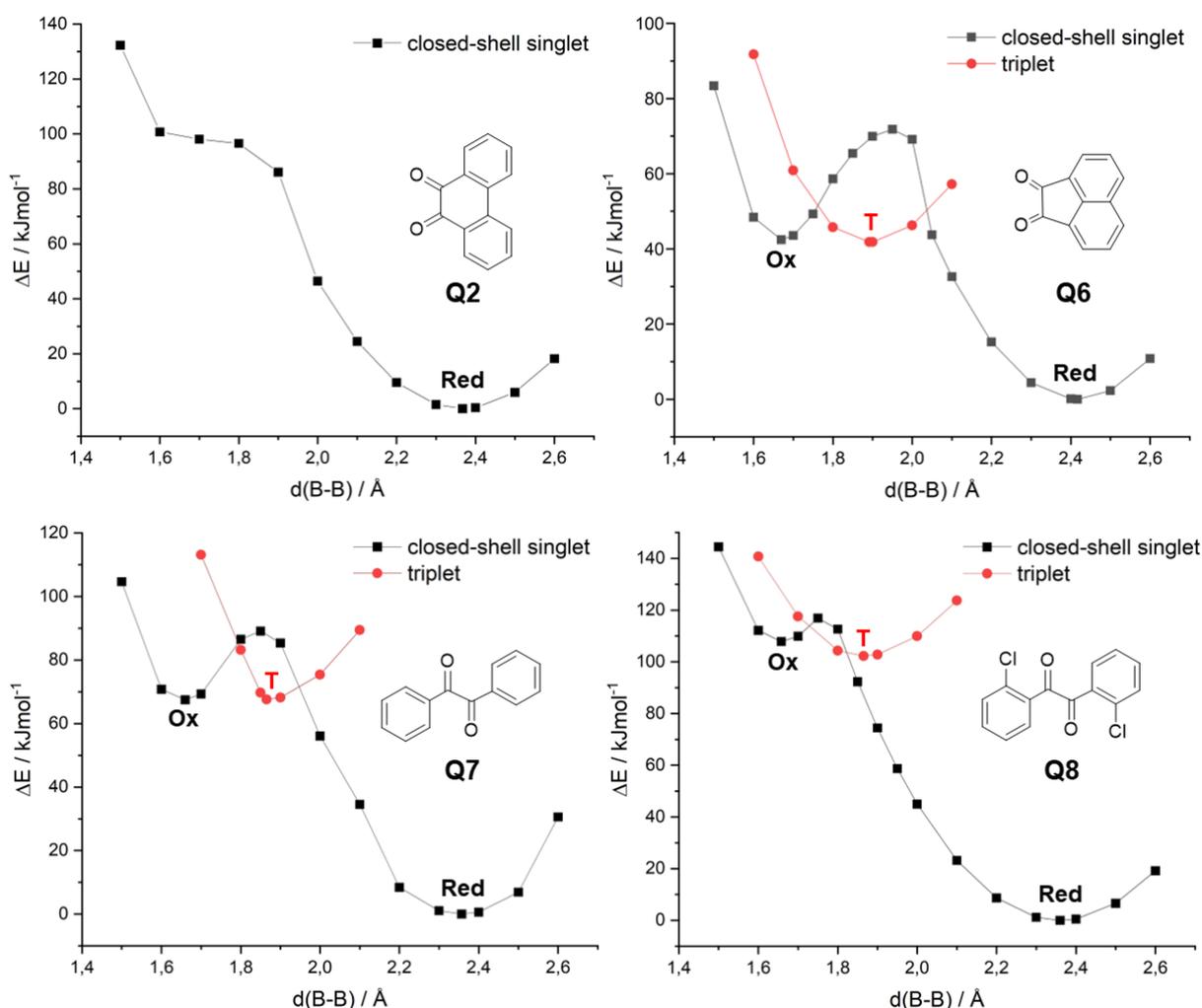


Abbildung 2.29: Energiedifferenzen zur jeweiligen Form Red in Abhängigkeit zum B–B-Abstand für die Addukte der drei Diketone **Q6** – **Q8** und für das *ortho*-Chinon **Q2**.

In Einklang mit den experimentellen Ergebnissen nehmen die Energiedifferenzen für die Übertragung von zwei Elektronen (closed-shell singlet) bei **Q2** mit steigendem B–B-Abstand stetig ab, bis schließlich **Red** erreicht ist. Im Bereich von 1.6 Å bis 1.8 Å ist ein Plateau aber kein Minimum zu erkennen. Bei den Diketonen ist von **Ox** in allen drei Fällen zunächst ein Anstieg der Energiedifferenz für die Übertragung von zwei Elektronen zu beobachten. Der Wert steigt bis jeweils ein deutliches Maximum erreicht wird. Von da ab, sinkt die Energiedifferenz wieder hin zu **Red**. Wird die Differenz der Energie zwischen **Ox** und dem jeweils ermittelten Maximum als Energiebarriere betrachtet, ergeben sich für diese Werte von $\Delta E = 29$ kJ/mol bei **Q6**, $\Delta E = 22$ kJ/mol bei **Q7** und $\Delta E = 9$ kJ/mol bei **Q8**.

Der Vergleich mit den für den Triplet-Zustand ermittelten Werten (triplet) zeigt, dass dieser bei **Q6** und **Q7** in einem Bereich des B–B-Abstands energetisch begünstigt wird, indem die Energien für den Transfer von zwei Elektronen steigen. Erst bei einem Abstand von ungefähr 2.0 Å fallen die entsprechenden Energiedifferenzen wieder unter die des Triplet-Zustandes. Eine mögliche Erklärung für die Reaktivität von **Q6** und **Q8** könnte daher sein, dass es nach der Bildung des Addukts aufgrund der Energiebarriere nicht zu einem Zwei-Elektronen Transfer, sondern zu einem Ein-Elektronen Transfer kommt. Ausgehend vom Triplet-Zustand findet im Anschluss ein rascher Zerfall des Addukts statt, sodass dieses für **Q6** und **Q8** analytisch nicht nachgewiesen werden kann.

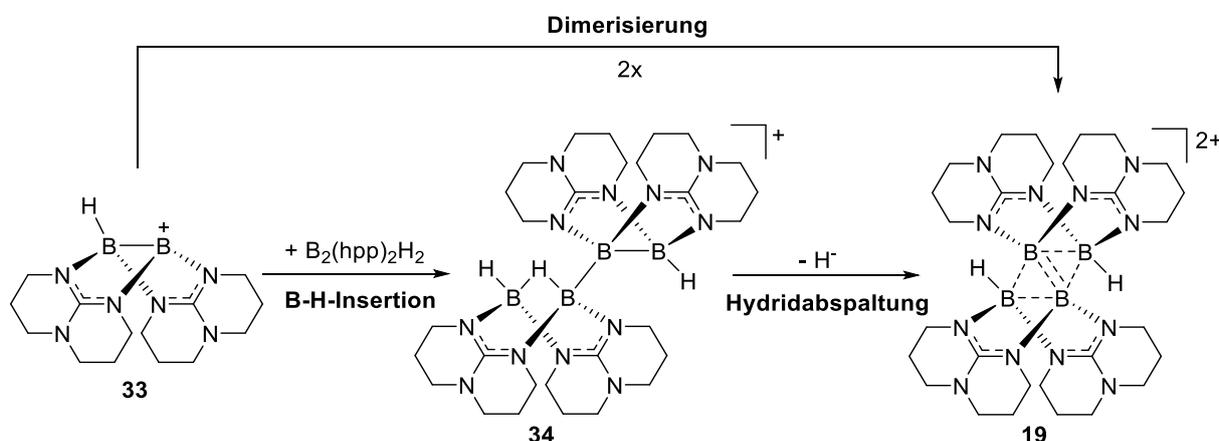
Bei **Q8** wird der energetisch günstigste Triplett-Zustand, anders als bei **Q6** und **Q8**, nicht in einem Bereich des B–B-Abstands erreicht, bei dem der Verlauf des Zwei-Elektronen Transfers sein Maximum aufweist. Vielmehr liegt er in einem Bereich, indem dieser wieder energetisch günstiger ist. Dies könnte in Kombination mit der im Vergleich zu **Q6** und **Q7**, niedrigen Energiebarriere von $\Delta E = 9$ kJ/mol erklären, warum bei **Q8** kein Zerfall, sondern eine Reaktion analog zu den *ortho*-Chinonen beobachtet wird.

Insgesamt ist es im Rahmen dieser Arbeit leider nicht gelungen die gewünschten dikationischen Zwischenstufen des postulierten Mechanismus durch einen Wechsel der organischen Substrate nachzuweisen oder gar die Elektronenübertragung zu steuern. Ein endgültiger Beweis des Mechanismus durch experimentelle Arbeiten konnte somit nicht erbracht werden. Mit Hilfe der durchgeführten quantenchemischen Rechnungen lassen sich die experimentellen Ergebnisse mit dem postulierten Mechanismus in Einklang bringen. Das zu diesem Zweck entwickelte Verfahren lässt sich einfach auf andere organische Substrate übertragen, sodass in Zukunft eventuell Vorhersagen über potenzielle Reaktionsverläufe möglich sind.

2.2.3 Synthese von Tetraborverbindungen über Diborane(4)

2.2.3.1 Umsetzung des Ditriflato-Diborans mit dem Dihydrido-Diboran

Das in Kapitel 1.3.1 vorgestellte Tetraboran(6) wird über die Umsetzung des Dihydrido-Diborans **1** mit einer Äquivalenten BCF erhalten und liegt als Dikation mit zwei $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ Gegenionen vor. Weiterführenden Untersuchungen zeigten, dass das $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ weiterhin reaktiv ist und daher eine mögliche Folgechemie des Tetraborans stört. Ein Austausch mit einem alternativen Gegenion ausgehend von der synthetisierten Verbindung **19** ($2[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$) war allerdings nicht möglich. Für die Bildung des Tetraborans wurden hauptsächlich zwei mögliche Reaktionsmechanismen diskutiert. Beide Varianten beinhalten die Abstraktion von einem Hydrid unter Entstehung der monokationischen Diboranspezies **33**. Der erste Reaktionsmechanismus geht im Anschluss von einer direkten Dimerisierung der Monokationen zum Tetraboran aus. Beim zweiten Mechanismus findet zunächst eine Reaktion des Monokations mit einem noch intakten Dihydrido-Diboran statt. Hierbei kommt es zur B–H-Insertion in die B–B-Bindung und Entstehung der monokationischen Tetraborverbindung **34**. Eine zweite Hydridabstraktion an diesem, durch unverbrauchtes BCF resultiert schließlich in der Bildung von Verbindung **19**. Die beiden diskutierten Reaktionsmechanismen sind in Schema 2.29 dargestellt.^[146,147]

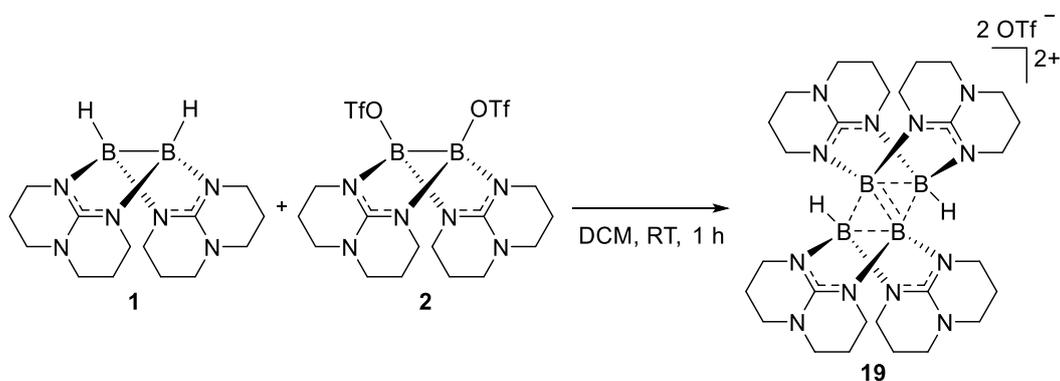


Schema 2.29: Diskutierte Reaktionsmechanismen, die zur Bildung des Tetraborans **19** führen könnten

Um nähere Informationen über die Wahrscheinlichkeit der vorgeschlagenen Mechanismen zu erhalten, wurden bereits quantenchemische Rechnungen (BP86/def2-SV(P)) durchgeführt. Hierbei wurde sowohl für die Dimerisierung von zwei monokationischen Diboranspezies ($\Delta H = -2$ kJ/mol) als auch für die Reaktion von einem Dihydrido-Diboran mit dem Monokation **33** hin zum Zwischenprodukt **34** ($\Delta H = -108$ kJ/mol) jeweils ein negativer Wert für die Reaktionsenthalpie bestimmt. Motiviert durch den niedrigen Wert für die Bildung von

Verbindung **34** wurde im Anschluss durch die Umsetzung des Dihydrido-Diboran mit dem BCF im Verhältnis 2:1 versucht, das Zwischenprodukt gezielt zu synthetisieren. Die durchgeführte Analytik lieferte jedoch keine Hinweise auf die Entstehung von Verbindung **34**. Vielmehr konnte auch bei dieser Reaktion nur die Bildung des Tetraboran **19** beobachtet werden, welches am Ende zusammen mit unverbrauchten Dihydrido-Diboran in der Reaktionslösung vorliegt. Insgesamt konnte somit keiner der vorgeschlagenen Mechanismen bestätigt oder ausgeschlossen werden.^[147]

Im Rahmen dieser Arbeit sollten daher weitere Versuche durchgeführt werden, die einen Rückschluss auf den zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus zulassen. Anders als zuvor sollte allerdings das Ditriflato-Diboran **2** als Quelle für kationische Diboranspezies genutzt werden. Die zahlreichen Versuche, die bereits mit der Verbindung **2** und den entstehenden Kationen durchgeführt wurden, zeigen jeweils keine Anzeichen, die für eine Reaktion der Kationen untereinander sprechen. Folglich kann ihre Dimerisierung ausgeschlossen werden. Durch die Umsetzung des Ditriflato-Diborans mit dem Dihydrido-Diboran könnte daher die Stabilisierung einer monokationischen Spezies gelingen, bei der ähnlich zu dem in Schema 2.30 gezeigten Zwischenprodukt **34**, zwei Diborane verbrückt vorliegen. Die Aufklärung einer derartigen Struktur würde für die Synthese des Tetraborans **19** den Verlauf über eine B–H-Insertion wahrscheinlich machen.



Schema 2.30: Synthese des Tetraborans **19**(2OTf) über die Umsetzung des Dihydrido-Diborans **1** mit dem Ditriflato-Diboran **2** im Verhältnis eins zu eins.

In den ersten Versuchen wurden äquimolare Mengen des Dihydrido-Diborans **1** und des Ditriflato-Diborans **2** vorgelegt und in Dichlormethan gelöst. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde die Reaktionslösung analytisch untersucht. Anhand der charakteristischen Signale im ¹¹B-NMR-Spektrum konnte allerdings nicht die Entstehung eines monokationischen Addukts, sondern direkt die des Tetraborans **19**(2OTf) detektiert werden. Als Gegenionen liegen folglich zwei Triflatgruppen vor, sodass durch die Umsetzung der beiden Diborane das

Tetraboran **19** zum ersten Mal mit einem anderen Gegenion als das $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ erzeugt werden konnte. Für eine vollständige Synthese wurde nach Rühren bei Raumtemperatur für eine Stunde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das entstehende Rohprodukt viermal mit *ortho*-Difluorbenzol gewaschen. Wie in Schema 2.30 gezeigt, konnte nach Trocknen unter Vakuum die Verbindung **19**(2OTf) mit einer Ausbeute von 62% in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden.

Das von der Substanz in Dichlormethan aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum weist die zwei charakteristischen Signale bei $\delta = 17.65$ ppm und $\delta = -8.44$ ppm auf. Das erste Signal kann den beiden mittleren und das Zweite den äußeren Boratomen zugeordnet werden. Aufgrund der gebundenen Protonen liegt das Signal bei $\delta = -8.44$ ppm als Duplett vor. Die Verschiebungen unterscheiden sich nur minimal von den in der Literatur für die Verbindung angegebenen Werte ($\delta = 17.57$ ppm und $\delta = -8.51$ ppm). Das in der Literatur genannte Signal bei $\delta = -25.43$ ppm, welches den $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ Anionen zugeordnet wird, fehlt im vorliegenden Spektrum. Ebenfalls sehr gut mit den Literaturwerten überein, stimmen die gefundenen Signale in den aufgenommenen ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren.^[146,147] Im aufgenommenen ^{19}F -NMR-Spektrum ist wie zu erwarten nur das prägnante Signal der freien Triflatgruppen bei $\delta = -78.88$ ppm zu sehen. Das von der Verbindung **19**(2OTf) aufgenommene ^{11}B -NMR- und ^{19}F -NMR-Spektrum ist in Abbildung 2.30 gezeigt.

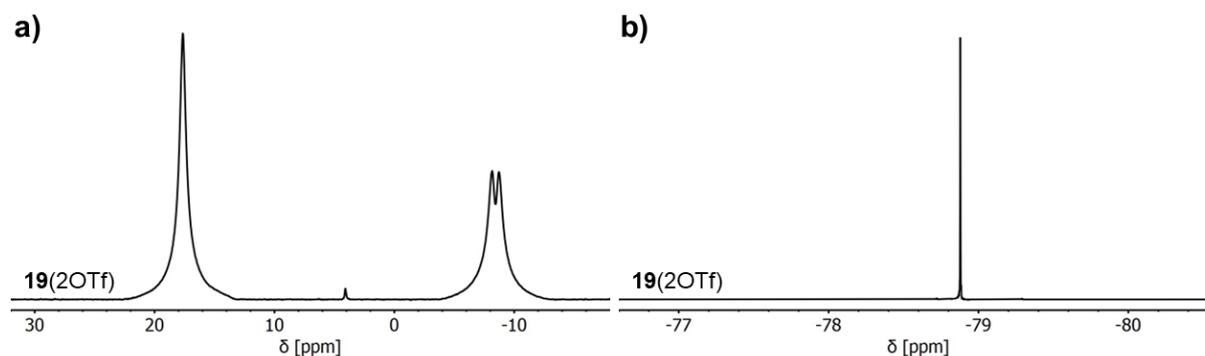


Abbildung 2.30: a) ^{11}B -NMR-Spektrum (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) des Tetraborans **19**(2OTf). b) ^{19}F -NMR-Spektrum (565 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) des Tetraborans **19**(2OTf).

Die durchgeführte Elementaranalyse bestätigt mit sehr geringen Abweichungen zwischen den berechneten und gefundenen Werten von 0.02% bis maximal 0.08% die Reinheit der synthetisierten Verbindung. Zudem stellt der Molekülionenpeak des Tetraborans mit einem Triflat-Gegenion das Hauptsignal im aufgenommenen ESI⁺-Massenspektrum dar ($\{[\text{M}]\text{OTf}\}^+$, $m/z_{\text{exp}} = 747.4168$, $m/z_{\text{ber}} = 747.4174$). Für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten Lösung in Dichlormethan mit *n*-Pentan bei

–20 °C erhalten werden. Die Festkörperstruktur von Verbindung **19**(2OTf) ist in Abbildung 2.31 dargestellt.

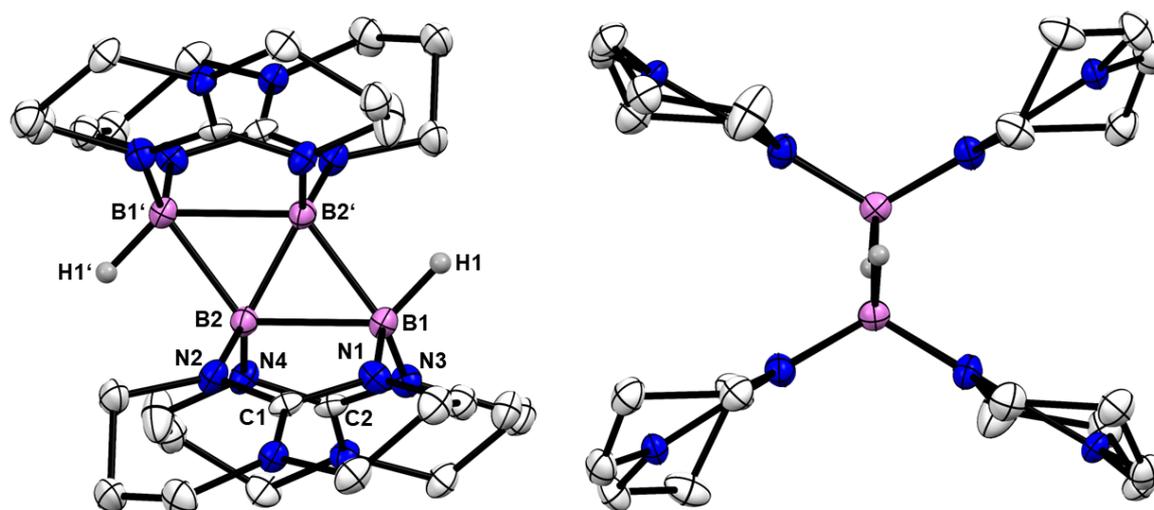
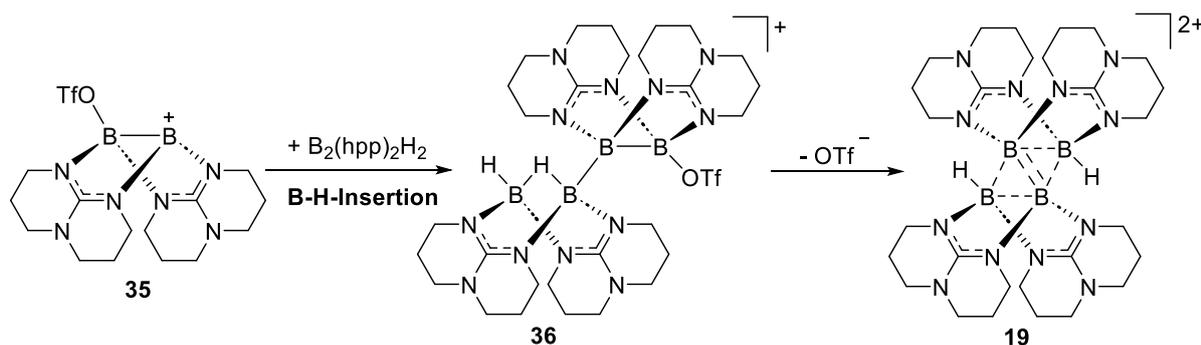


Abbildung 2.31: Festkörperstruktur von Verbindung **19**(2OTf) in zwei unterschiedlichen Ansichten. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.944(4), B1'–B2' 1.944(4), B2–B2' 1.700(3), B1–B2' 1.892(3), B1'–B2 1.892(3), B1–H1 1.15(3), B1–N1 1.523(4), B1–N3 1.528(4), B2–N2 1.523(3), B2–N4 1.527(4), N1–C1 1.349(3), N2–C1 1.337(3), N3–C2 1.346(3), N4–C2 1.339(3), B1–B2'–B2 65.3(1), B1'–B2–B2' 65.3(1), N1–B1–N3 117.8(2). Farbcodierung: Bor = violett, Kohlenstoff = weiß, Stickstoff = blau, Wasserstoff = grau.

Alle vier Boratome des B₄-Grundgerüsts liegen in einer Ebene und bilden eine rautenförmige Struktur. Der B–B-Abstand zwischen den Atomen B1 und B2 beziehungsweise B1' und B2' beträgt jeweils 1.944(4) Å und ist somit größer als in den beiden Ausgangsverbindungen (1.772 Å in **1** bzw. 1.772 Å in **2**). Das gleiche gilt auch für die Distanz zwischen den Boratomen der ursprünglichen Diboran-Einheiten B1 und B2' sowie B1' und B2 (1.892(3) Å). Beide Werte sind deutlich zu hoch für eine klassische B–B-Bindung, was bereits auf die interessante elektronische Struktur der Verbindung hindeutet. Diese zeigt sich auch im Abstand zwischen den Boratomen B2 und B2', der mit 1.700(3) Å bedeutend kürzer als die anderen B–B-Abstände ist. Bemerkenswert sind auch die Winkel innerhalb des B₄-Grundgerüsts. So sind diese mit 65.3(1)° verhältnismäßig klein, was ebenfalls auf das Vorliegen von nicht-klassischen Mehrzentrenbindungen hindeutet. Der Vergleich der erhaltenen Werte mit denen der Kristallstruktur von Verbindung **19**(2[HB(C₆F₅)₃]), die bei der Umsetzung von Verbindung **1** mit BCF erhalten wurde, zeigt keine Besonderheiten. Vielmehr stimmen die Werte außergewöhnlich gut miteinander überein.^[146,147] Ein Einfluss des Gegenions auf die Festkörperstruktur der Verbindung kann daher ausgeschlossen werden. Insgesamt bestätigt die

erhaltene Kristallstruktur die einzigartige elektronische Struktur des Tetraborans, bei der die zentrale B₄-Einheit vier Gerüstelektronen verteilt auf zwei Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen (3c,2e-Bindungen) aufweist.

Da bei der Reaktion des Ditriflato-Diborans mit dem Dihydrido-Diboran eine Dimerisierung von zwei Monokationen ausgeschlossen werden kann, spricht die erfolgreiche Synthese des Tetraborans **19**(2OTf) eher für einen Mechanismus, der über eine B–H-Insertion verläuft. Dies steht im Einklang mit den durchgeführten quantenchemischen Rechnungen (B3LYP-D3/def2-TZVPP). So wurde für die Dimerisierung des monokationischen Diborans **35** ein hoher Wert von $\Delta G = 153.9$ kJ/mol für die freie Enthalpie bestimmt, sodass diese auch anhand der Rechnungen ausgeschlossen werden kann. Im Gegensatz dazu ist die Bildung des in Schema 2.31 gezeigten Addukts **36**, welches aus einer B–H-Insertion resultiert, deutlich begünstigt ($\Delta G = -138.9$ kJ/mol).

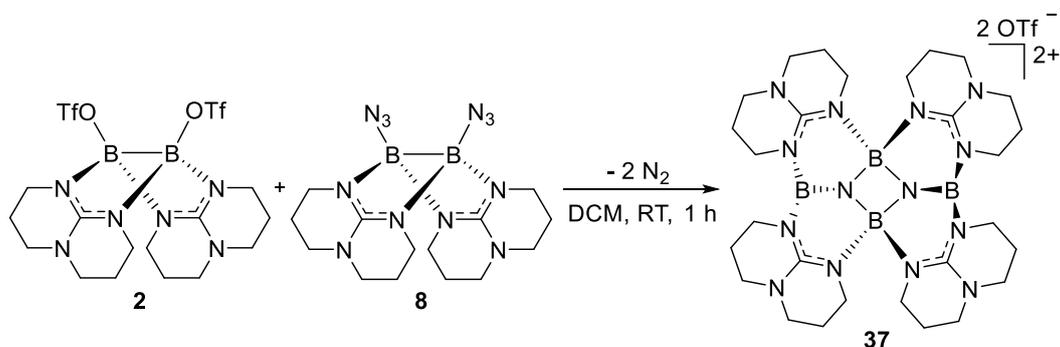


Schema 2.31: Möglicher Mechanismus der Reaktion der Diborane **1** und **2** hin zum Tetraboran **19**(2OTf).

Vorstellbar ist, dass es sowohl bei der Reaktion von Verbindung **1** mit BCF als auch bei der Umsetzung von Verbindung **1** mit dem Ditriflato-Diboran **2** zur Bildung eines monokationischen Addukts kommt. Die Abspaltung des zweiten Hydrids durch überschüssiges BCF beziehungsweise die Abspaltung der zweiten Triflatgruppe erfolgt im Anschluss allerdings so schnell, dass die entstandenen Zwischenprodukte nicht detektiert werden können. In beiden Fällen lässt sich über die Analytik daher nur das entsprechende Tetraboran **19**(2[HB(C₆F₅)₃]) beziehungsweise **19**(2OTf) nachweisen. Auch wenn der Mechanismus der Reaktion nicht eindeutig aufgeklärt werden konnte, gelang es mit der Synthese von Verbindung **19**(2OTf) erstmals das Tetraboran mit einem alternativen Gegenion darzustellen.

2.2.3.2 Umsetzung des Ditriflato-Diborans mit dem Diazido-Diboran

Die Reaktion des Ditriflato-Diborans **2** mit dem Dihydrido-Diboran **1** zum Tetraboran **19**(2OTf) ist eine Besonderheit. Dies zeigt der Vergleich mit den in Kapitel 2.1.2 vorgestellten Versuchsreihen, bei denen ebenfalls äquimolare Mengen zweier symmetrisch substituierter Diborane miteinander umgesetzt und jeweils ein Gleichgewicht bestehend aus den beiden Edukten und den unsymmetrisch substituierten Diboranen erhalten wurde. Lediglich bei der Umsetzung des Ditriflato-Diborans **2** mit dem Diazido-Diboran **8** in Dichlormethan konnte eine einsetzende Reaktion unter Gasentwicklung beobachtet werden. Als Reaktionsprodukt wurde die Verbindung **37**(2OTf) identifiziert, die sich durch die Zugabe von *n*-Pentan aus der Reaktionslösung fällen lässt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen unter vermindertem Druck kann **37**(2OTf) mit einer Ausbeute von 43% in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden. Die Synthese der Verbindung ist in Schema 2.32 dargestellt.



Schema 2.32: Synthese der Tetraborverbindung **37**(2OTf) über die Umsetzung des Ditriflato-Diborans **2** mit dem Diazido-Diboran **8** im Verhältnis eins zu eins.

Das von der Substanz in Dichlormethan aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale, eins bei $\delta = 27.64$ ppm und ein weiteres in einem Bereich von $\delta = 1.51$ ppm bis $\delta = -2.02$ ppm. Das erste Signal weist im Vergleich zum Zweiten eine geringere Intensität auf und kann aufgrund der Verschiebung sp^2 -hybridisierten Boratomen zugeordnet werden. Das zweite Signal ist nicht nur intensiver, sondern besteht auch aus mehreren größeren und kleineren Peaks. Insgesamt befinden sich alle Peaks des Signals in einem Bereich, der für eine sp^3 -Hybridisierung der Boratome spricht. Im aufgenommenen ^{19}F -NMR-Spektrum ist ein Signal bei $\delta = -78.88$ ppm zu finden, welches den Tiflatgruppen zugeordnet werden kann. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei sehr breite Multipletts im Verhältnis zwei zu eins, die auf die vier hpp-Liganden zurückzuführen sind. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist neun Signale auf, von denen sieben den hpp-Liganden zugeordnet werden können. Die beiden verbliebenen Signale weisen eine im Vergleich schwache Intensität auf und sind aufgrund ihrer Verschiebung von $\delta = 122.61$ ppm und $\delta = 120.48$ ppm auf die Triflatgruppen zurückzuführen. Die Aufspaltung

in zwei getrennte Signale spricht dafür, dass die Triflatgruppen in Lösung chemisch nicht äquivalent sind. Das von der Verbindung **37**(2OTf) aufgenommene ^{11}B -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum ist in Abbildung 2.30 gezeigt.

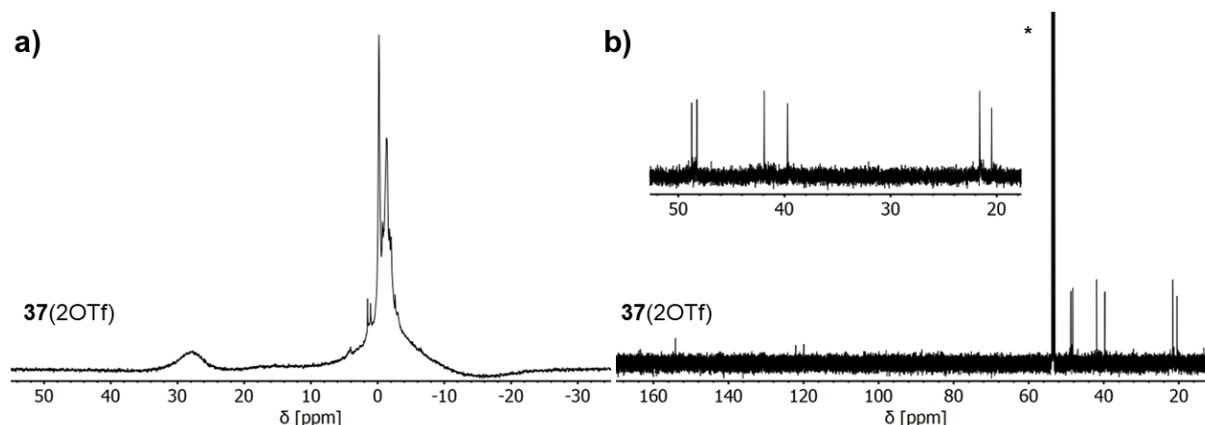


Abbildung 2.30: a) ^{11}B -NMR-Spektrum (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$) der Verbindung **37**(2OTf). b) ^{13}C -NMR-Spektrum (150 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$) der Verbindung **37**(2OTf). Das Signal des Lösungsmittels ist markiert (*).

Die Synthese des **37**(2OTf) kann mit Abweichungen zwischen den berechneten und gefundenen Werten von 0.19% bis maximal 0.57% über die durchgeführte Elementaranalyse bestätigt werden. Zudem konnten für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle durch Überschichten einer konzentrierten Lösung in Dichlormethan mit *n*-Pentan bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Festkörperstruktur von **37**(2OTf) ist in Abbildung 2.32 dargestellt.

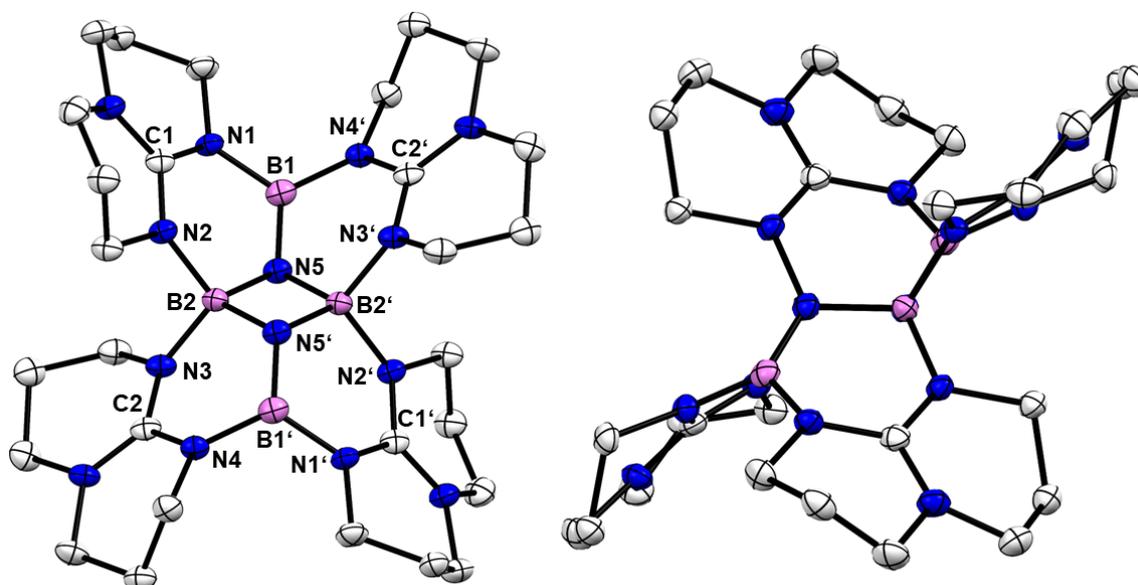
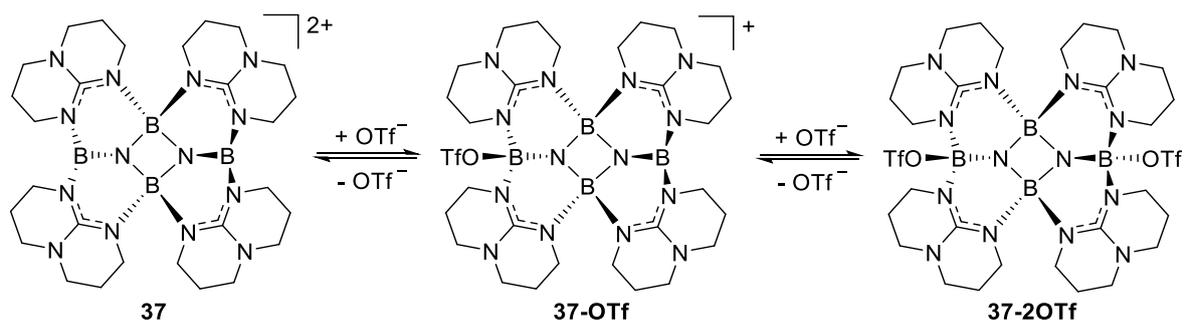


Abbildung 2.32: Festkörperstruktur von Verbindung **37**(2OTf) in zwei unterschiedlichen Ansichten. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$): B1–N1 1.494(4), B1–N4' 1.484(4), B1–N5 1.367(4), B2–N2 1.542(4), B2–N3 1.546(4), B2–N5 1.544(4), B2–N5' 1.530(4), N1–C1 1.375(4), N2–C1 1.332(4), N3–C2 1.336(4), N4–C2 1.376(4), N5–B2–N5' 92.9(2), B2–N5–B2' 87.1(2), N1–B1–N4' 120.3(3), N2–B2–N3 107.4(2). Farbcodierung: Bor = violett, Kohlenstoff = weiß, Stickstoff = blau.

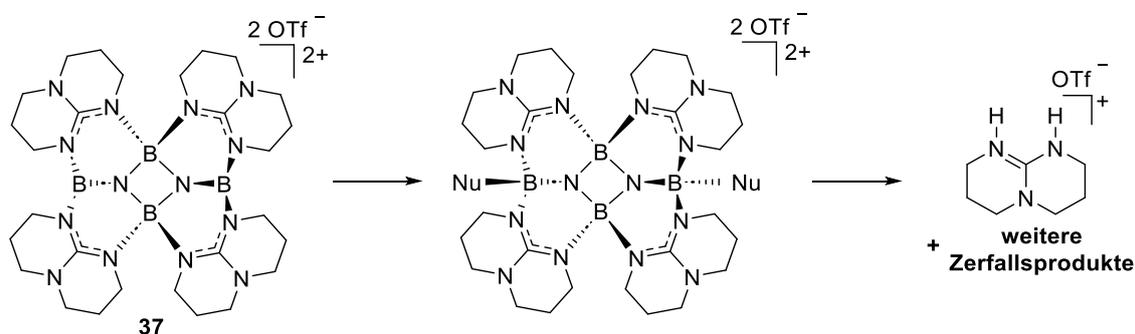
Die vier Boratome der Verbindung **37**(2OTf) sind über zwei Stickstoffatome miteinander verbrückt, sodass keine B–B-Bindung mehr vorhanden ist. Zudem ist eine Umlagerung der hpp-Liganden zu erkennen. Den Kern der Struktur bildet ein Vierring bestehend aus zwei sp^3 -hybridisierten Boratomen und den zwei verbrückenden Stickstoffatomen. Wie in Abbildung 2.32 zu sehen, ist der Vierring planar und weist mit Werten von 1.544(4) Å und 1.530(4) Å ähnliche Kantenlängen auf. Mit Innenwinkeln von 92.9(2) ° und 87.1(2) ° ist er zudem nahezu rechtwinklig. An die verbrückenden Stickstoffatome ist jeweils ein weiteres Boratom gebunden. Die Boratome ragen aus der Ebene des Vierrings heraus und sind sp^2 -hybridisiert. Die entsprechenden B–N-Bindungslängen betragen 1.367(4) Å und sind somit deutlich kürzer als die Kantenlängen des Vierrings. Dies ist mit der sp^2 -Hybridisierung der Boratome und der Stabilisierung des freien p-Orbital durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms zu erklären. Dementsprechend sind auch die beiden B–N-Bindungen zu den hpp-Liganden der sp^2 -hybridisierten Boratome (1.484(4) Å und 1.494(4) Å) kürzer als die entsprechenden Bindungen der zentralen sp^3 -hybridisierten Boratome (1.542(4) Å und 1.546(4) Å).



Schema 2.33: Mögliches Gleichgewicht zwischen den Tetraborverbindungen **37**, **37-OTf** und **37-2OTf**.

Die zwei sp^2 -hybridisierte Boratome, stellen aufgrund des jeweils freien p-Orbitals einen guten Angriffspunkt für nukleophile Substrate dar. Anhand der erhaltenen Kristallstruktur wird zudem die exponierte Lage der sp^2 -hybridisierten Boratome deutlich, die ebenfalls einen Angriff begünstigt. Eine mögliche Erklärung für die Beschaffenheit des ^{11}B -NMR-Spektrums könnte daher die Anlagerung von freien Triflatgruppen an den sp^2 -hybridisierten Boratomen sein. Wie in Schema 2.33 dargestellt ist in Lösung ein Gleichgewicht aus der dikationischen, monokationischen und neutralen Tetraborverbindung denkbar. Durch das Gleichgewicht steigt der Anteil der sp^3 -hybridisierten Boratome im System, was die unterschiedliche Intensität der beiden gefundenen Signale erklären würde. Zudem sind die Boratome der drei Strukturen chemisch nicht äquivalent, sodass im Bereich der sp^3 -hybridisierten Boratome mehrere Signale zu vermuten sind. Durch das Gleichgewicht lassen sich neben den Signalen im ^{11}B -NMR-Spektrum auch die zwei Signale bei $\delta = 122.61$ ppm und $\delta = 120.48$ ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum erklären. So könnten diese dem Kohlenstoffatom einer freien und einer gebundenen

Triflatgruppe zugeordnet werden. Aufgrund der schwachen Koordination ist zudem von ähnlichen Verschiebungen im ^{19}F -NMR-Spektrum auszugehen, sodass eine Überlagerung der Signale wahrscheinlich ist.

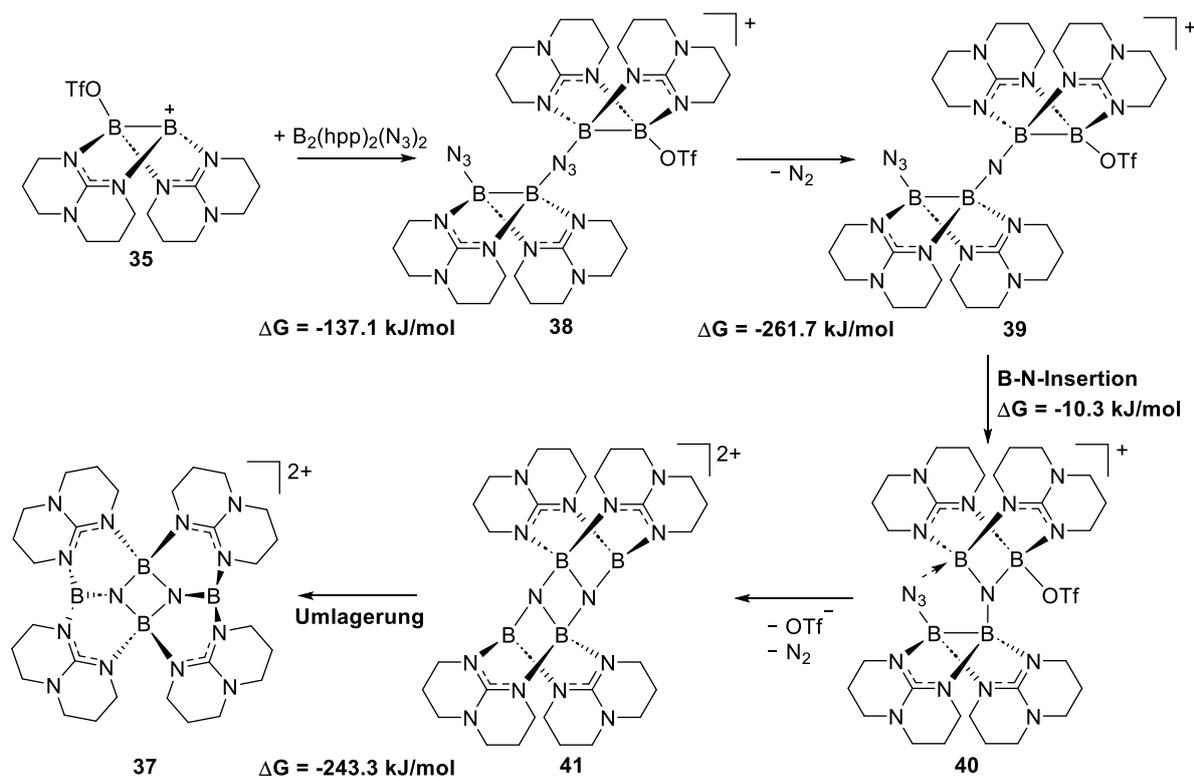


Schema 2.34: Zerfall der Verbindung **37**(2OTf) über einen nukleophilen Angriff.

Aufgrund der sp^2 -hybridisierten Boratome weist die Verbindung **37**(2OTf) eine hohe Reaktivität auf. So ist in Lösung bereits nach wenigen Tagen ein Zerfall zu beobachten. Im Zuge des Zerfalls verschwindet das Signal bei $\delta = -27.64$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum, sodass in diesem nur noch ein breites Signal im Bereich von $\delta = 1.35$ ppm bis $\delta = -3.37$ ppm zu erkennen ist. Das Signal weist erneut mehrere größere und kleinere Peaks auf, die allerdings im Vergleich zu dem Signal des ursprünglichen Spektrums verschoben sind. Alle Signale bewegen sich in einem Bereich, der für eine sp^3 -Hybridisierung der vorliegenden Borspezies spricht und daher einen nukleophilen Angriff auf die exponierten Boratome als Initialschritt für den Zerfall vermuten lässt. Neben dem ^{11}B -NMR-Spektrum weist auch das ^{13}C -NMR-Spektrum nach wenigen Tagen mehrere Signale auf, die nicht mehr auf die Tetraborverbindung **37**(2OTf) zurückzuführen sind. Mit dem protonierten Liganden kann anhand der NMR-Spektren ein Zerfallsprodukt identifiziert werden. Der beobachtete Zerfall ist in Schema 2.34 gezeigt und beinhaltet den nukleophilen Angriff auf die sp^2 -hybridisierten Boratome. Als Nukleophile kommen Verunreinigungen wie beispielsweise Wasser in Frage. Unter inerten Bedingungen, wie sie in einem abschmelzbaren NMR-Rohr vorliegen ist daher kein Zerfall zu beobachten.

Ein möglicher Mechanismus für die Bildung der Tetraborverbindung **37**(2OTf) ist in Schema 2.35 dargestellt. Aufgrund der Stabilität des Diazido-Diborans ist erneut davon auszugehen, dass die Reaktion analog zur Bildung von Verbindung **19**(2OTf) durch die Abspaltung einer Triflatgruppe und der Entstehung des Monokations **35** eingeleitet wird. Die Lewis-Säure **35** wird im Anschluss durch ein freies Elektronenpaar des borgebundenen Stickstoffatoms von einer der Azidgruppen des Diazido-Diboran stabilisiert. Dieses Reaktionsmuster ist für organische Azide bekannt und führt in der Regel zur Abspaltung von elementarem Stickstoff.^[108] Bei der Stabilisierung des Monokations **35** durch das Diazido-Diboran entsteht

bei dem postulierten Mechanismus das Zwischenprodukt **38**, dessen Bildung auch thermodynamisch begünstigt ist. So wurde mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen (B3LYP-D3/def2-TZVPP) ein Wert von $\Delta G = -137.1$ kJ/mol für die freie Enthalpie bestimmt. Die anschließende Abspaltung von elementarem Stickstoff führt zur Bildung der Zwischenstufe **39** und ist ebenfalls stark begünstigt ($\Delta G = -261.7$ kJ/mol). Es folgt die Insertion des verbrückenden Stickstoffatoms in die B–B-Bindung des ursprünglichen Ditriflato-Diboran. Für die B–N-Insertion und Entstehung der Verbindung **40** wurde eine freie Enthalpie von $\Delta G = -10.3$ kJ/mol bestimmt. Anzumerken ist, dass auch die Insertion in die B–B-Bindung des Diazido-Diboran leicht exergon verläuft ($\Delta G = -0.6$ kJ/mol). Die Differenz ist mit der Stabilisierung des in Verbindung **40** sp^2 -hybridisierten und formal positiv geladenen Boratoms durch das freie Elektronenpaar der intakten Azidgruppe zu erklären, was im gezeigten Schema mit einem Pfeil gekennzeichnet ist. Der Abgang der zweiten Triflatgruppe und eine erneute Abspaltung von elementarem Stickstoff führt nach der Insertion des verbliebenen Stickstoffatoms in die B–B-Bindung des ursprünglichen Diazido-Diborans zur Bildung der dikationischen Spezies **41**. Ausgehend von dieser lagern sich in einem letzten Schritt die vier hpp-Liganden um, sodass am Ende die isolierte Tetraborverbindung **37** erhalten wird. Im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen wurde mit $\Delta G = -243.3$ kJ/mol auch für die gezeigte Umlagerung ein stark negativer Wert für die freie Enthalpie bestimmt.

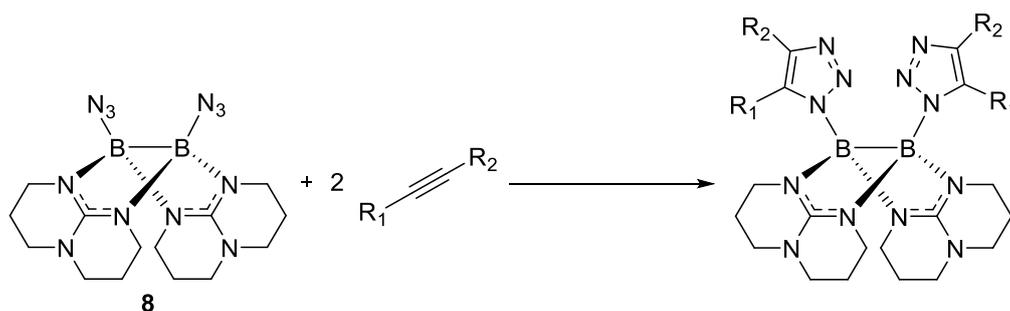


Schema 2.35: Möglicher Mechanismus der Reaktion der Diborane **2** und **8** hin zur Tetraborverbindung **37**(2OTf).

Neben dem Tetraboran **19**(2OTf) konnte mit der Synthese des **37**(2OTf) eine weitere Tetraborverbindung über die Umsetzung von äquimolaren Mengen zweier symmetrisch substituierter Diborane(4) erhalten werden. Die Verbindung **37**(2OTf) weist mit ihrem Kern bestehend aus vier Bor- und zwei Stickstoffatomen eine interessante räumliche und elektronische Struktur auf und ist aufgrund der beiden sp^2 -hybridisierten Boratome weiterhin sehr reaktiv. Der für die Bildung vorgeschlagene Mechanismus kombiniert die Fähigkeit der Triflatgruppe als Abgangsgruppe und die Fähigkeit der Azidgruppe als Elektronendonator zu fungieren. Wie schon bei der Synthese des **19**(2OTf) ist zudem der nukleophile Charakter der B–B-Bindung von Bedeutung, der neben einer B-H- auch eine B-N-Insertion möglich erscheinen lässt. Insgesamt zeigen die Synthesen der Tetraborverbindungen **19**(2OTf) und **37**(2OTf) das Potential von guanidinatstabilisierten Diboranen(4) für weitere Anwendungen.

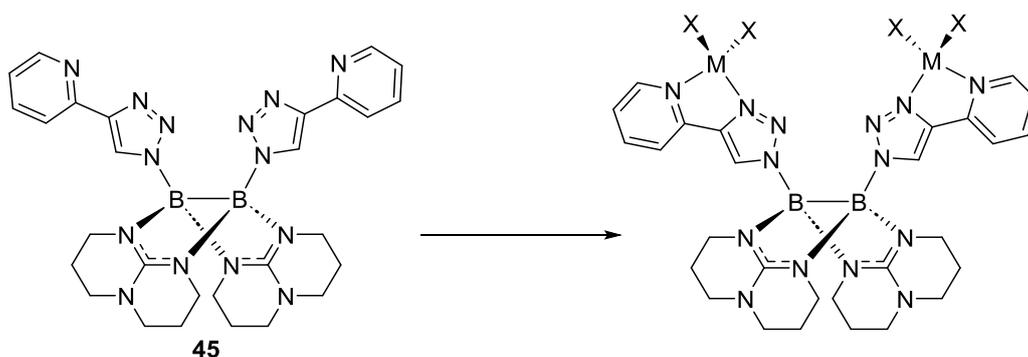
2.3 Chemie des Diazido-Diborans

Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, zeichnet sich das Diazido-Diboran **8** durch eine hohe Stabilität aus. Zudem ist es unter den synthetisierten neutralen Diboranen das einzige, bei dem das HOMO-Orbital nicht an der B–B-Bindung, sondern an den Substituenten lokalisiert ist. Neben der in Kapitel 2.2.3.2 beschriebenen Umsetzung mit dem Ditriflato-Diboran, stellt die thermisch induzierte dipolare Cycloaddition ein weiteres Beispiel für eine mögliche Folgereaktion am Substituenten dar. Verschiedene Cycloadditionsreaktionen mit Boraziden wurden in der Literatur bereits beschrieben.^[133–138] Beispiele für Cycloadditionen von Diboranen mit zwei borgebundenen Azidgruppen sind hingegen nicht bekannt. Wie in Schema 2.36 dargestellt, sollte untersucht werden, ob ausgehend von Verbindung **8** eine dipolare Cycloaddition mit verschiedenen Alkinen realisiert werden kann. Über die Variation der Reste an der Alkingruppe ergebe sich durch eine erfolgreiche Reaktion die Möglichkeit verschiedene funktionelle Gruppen in die Struktur einzuführen.



Schema 2.36: Beispiel für eine Cycloadditionsreaktion des Diazido-Diborans **8** mit einem Alkin.

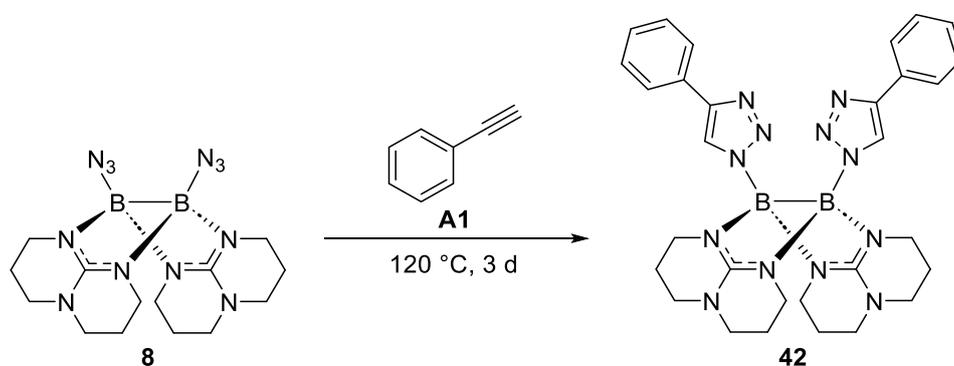
Ein zusätzliches Ziel dieser Arbeit bestand darin, die potenziellen Produkte der Cycloaddition für weitere Reaktionen zu nutzen. Als Ausgangsverbindung bietet sich hierbei das mögliche Produkt der Reaktion von **8** mit 2-Ethynylpyridin (**A4**) an, welches aufgrund seines Aufbaus als potenzieller Ligand für die Bildung von Komplexen fungieren könnte.^[155–160] Wie in Schema 2.37 gezeigt, verfügt die Verbindung **45** über zwei bidentate Koordinationsstellen, sodass eine Koordination von Metallen oder weiteren Diboran-Einheiten vorstellbar ist.



Schema 3.37: Mögliche Komplexierung eines Metalls durch das potenzielle Cycloadditionsprodukt **45**.

2.4.1 Cycloadditionsreaktionen mit Alkinen

In ersten Versuchen wurde das Diazido-Diboran **8** zusammen mit äquimolaren Mengen Phenylacetylen (**A1**) in verschiedenen organischen Lösungsmitteln vorgelegt und das Reaktionsgemisch unter Rühren jeweils für drei Tage auf 120 °C erhitzt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels NMR-Spektroskopie analytisch untersucht. Bei keinem der Versuche konnten in den NMR-Spektren Signale gefunden werden, die für eine mögliche Reaktion sprechen. Vielmehr zeigen die Spektren, dass das Diazido-Diboran unverbraucht zurückgewonnen wurde. Das selbst diese drastischen Reaktionsbedingungen nicht zu einem Zerfall führen, bestätigt erneut die außerordentliche Stabilität des Diazido-Diborans.



Schema 2.38: Synthese der Verbindung **42**.

Eine erfolgreiche Cycloaddition konnte erst in reinem Phenylacetylen bei Temperaturen von 120 °C erreicht werden. Die zunächst gelbliche Suspension färbt sich nach einer Reaktionszeit von ungefähr sechs Stunden rot. Zudem kann zu dieser Zeit auch eine vollständige Lösung des Edukts festgestellt werden. Nach einem Tag wurde unverbrauchtes Alkin so weit wie möglich im Vakuum bei 80 °C vom entstandenen Cycloadditionsprodukt entfernt. Letzte Reste des Alkins mussten durch die mehrmalige Zugabe von Benzol unter vermindertem Druck ausgeschleppt werden. Nicht weiter untersuchte Nebenprodukte, die durch das Erhitzen des Alkins entstanden und für die rote Farbe verantwortlich sind, konnten durch Waschen mit Tetrahydrofuran abgetrennt werden. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wurde das Cycloadditionsprodukt **42** in Form eines farblosen Feststoffs mit einer Ausbeute von 40% erhalten. Die Synthese von Verbindung **42** ist in Schema 2.38 dargestellt.

Das von der Verbindung in Dichlormethan aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein charakteristisches Signal bei $\delta = 0.51$ ppm. Das Signal ist im Vergleich zum Edukt ($\delta = 0.71$ ppm) breiter und leicht ins Hochfeld verschoben. Am deutlichsten lässt sich die erfolgte Cycloaddition anhand des ^1H -NMR-Spektrum demonstrieren. So ist im Spektrum des

reinen Alkins das markante Signal des terminalen Wasserstoffs bei $\delta = 3.14$ ppm zu erkennen. Das Produkt weist kein Signal in diesem Bereich auf. Stattdessen taucht ein neues Signal bei $\delta = 7.05$ ppm auf, welches den beiden Protonen der gebildeten Triazolringe zugeordnet werden kann. Das ^{11}B -NMR- und ^1H -NMR-Spektrum von **42** ist zusammen mit den entsprechenden Spektren der Edukte in Abbildung 2.33 gezeigt. Die für das ^1H -NMR-Spektrum beschriebenen Signale sind entsprechend markiert (#).

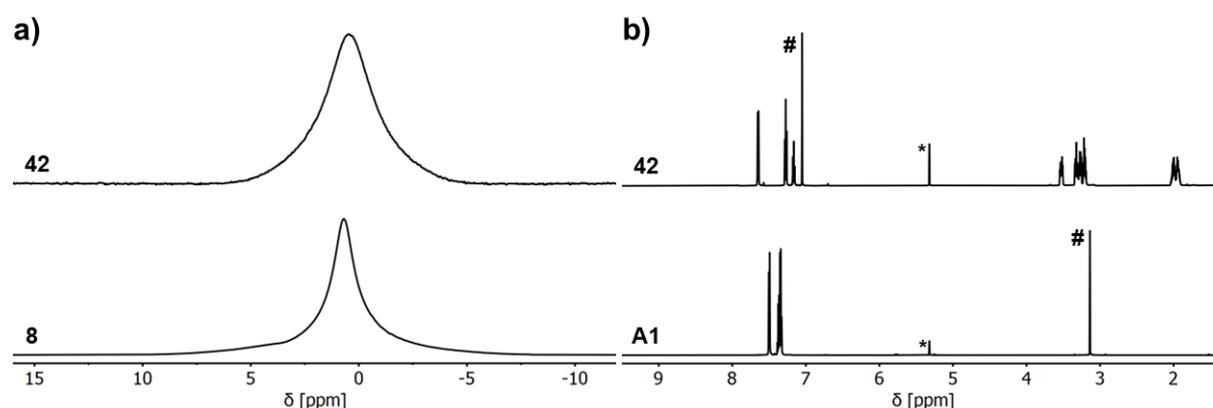


Abbildung 2.33: ^{11}B -NMR-Spektren (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) des Diazido-Diborans **8** (unten) und **42** (oben). **b)** ^1H -NMR-Spektren (600 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) des Diazido-Diborans **8** (unten) und **42** (oben). Hervorgehoben (#) sind die Signale des terminalen Protons von **A1** (unten) und der Protonen der Triazol-Ringe von **42** (oben). Das Signal des Lösungsmittels ist markiert (*).

Die Cycloadditionsreaktion kann auch über die IR-Spektroskopie verfolgt werden. So ist beim Vergleich der Spektren von Produkt und Edukt das Fehlen der markanten Bande bei $\tilde{\nu} = 2098 \text{ cm}^{-1}$ festzustellen, welche im Diazido-Diboran auf die kumulierende Doppelbindung der Azidgruppen zurückzuführen ist. Der Molekülionenpeak von Verbindung **42** stellt das Hauptsignal im aufgenommenen EI^+ -Massenspektrum dar ($[\text{M}]^+$, $m/z_{\text{exp}} = 586.3362$, $m/z_{\text{ber}} = 586.3372$). Für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle konnten durch Überschichten einer konzentrierten Lösung in Dichlormethan mit *n*-Pentan bei -20 °C erhalten werden. Die Festkörperstruktur von Verbindung **42** ist in Abbildung 2.34 dargestellt.

Die Länge der B–B-Bindung ist mit $1.713(6)$ Å etwas kürzer als die entsprechende Bindung im Diazido-Diboran **8** ($1.735(6)$ Å). Die Abstände von den Boratomen zu den Stickstoffatomen der gebildeten Triazol-Ringe ($1.567(5)$ Å und $1.552(5)$ Å) weichen leicht voneinander ab, stimmen aber gut mit dem in der Literatur für eine typische B–N-Einfachbindung angegebenen Wert (1.56 Å) überein. Die borgebundenen Stickstoffatome und die B···B-Achse liegen zudem mit einem Diederwinkel von $3.6(5)^\circ$ nahezu in einer Ebene. Zu erwähnen ist, dass die beiden Triazolringe um 180° gedreht zueinanderstehen, wodurch die Phenylreste des Alkins in unterschiedliche Raumrichtungen zeigen. Insgesamt liegen die Werte für die Bindungslängen

und -Winkel in einem erwartbaren Bereich und sind daher gut mit den Werten der in dieser Arbeit bereits vorgestellten neutralen Diborane vergleichbar.

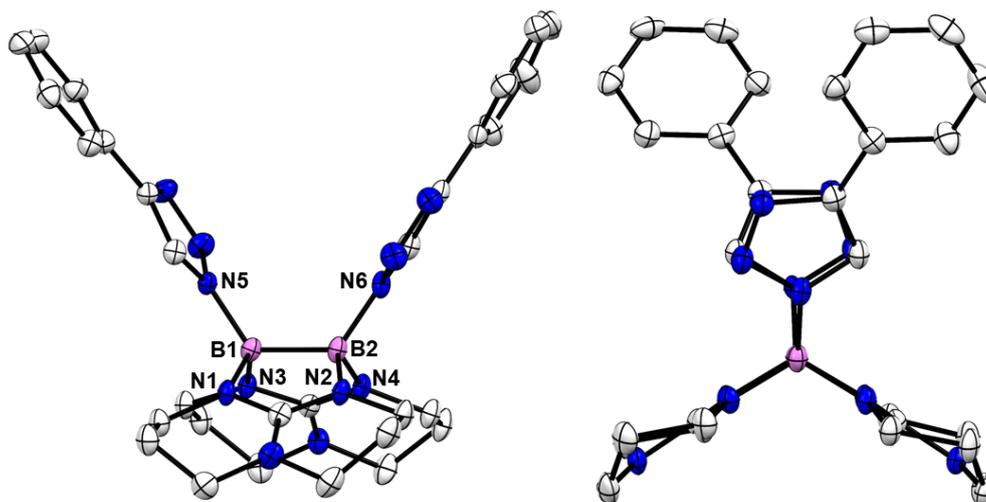
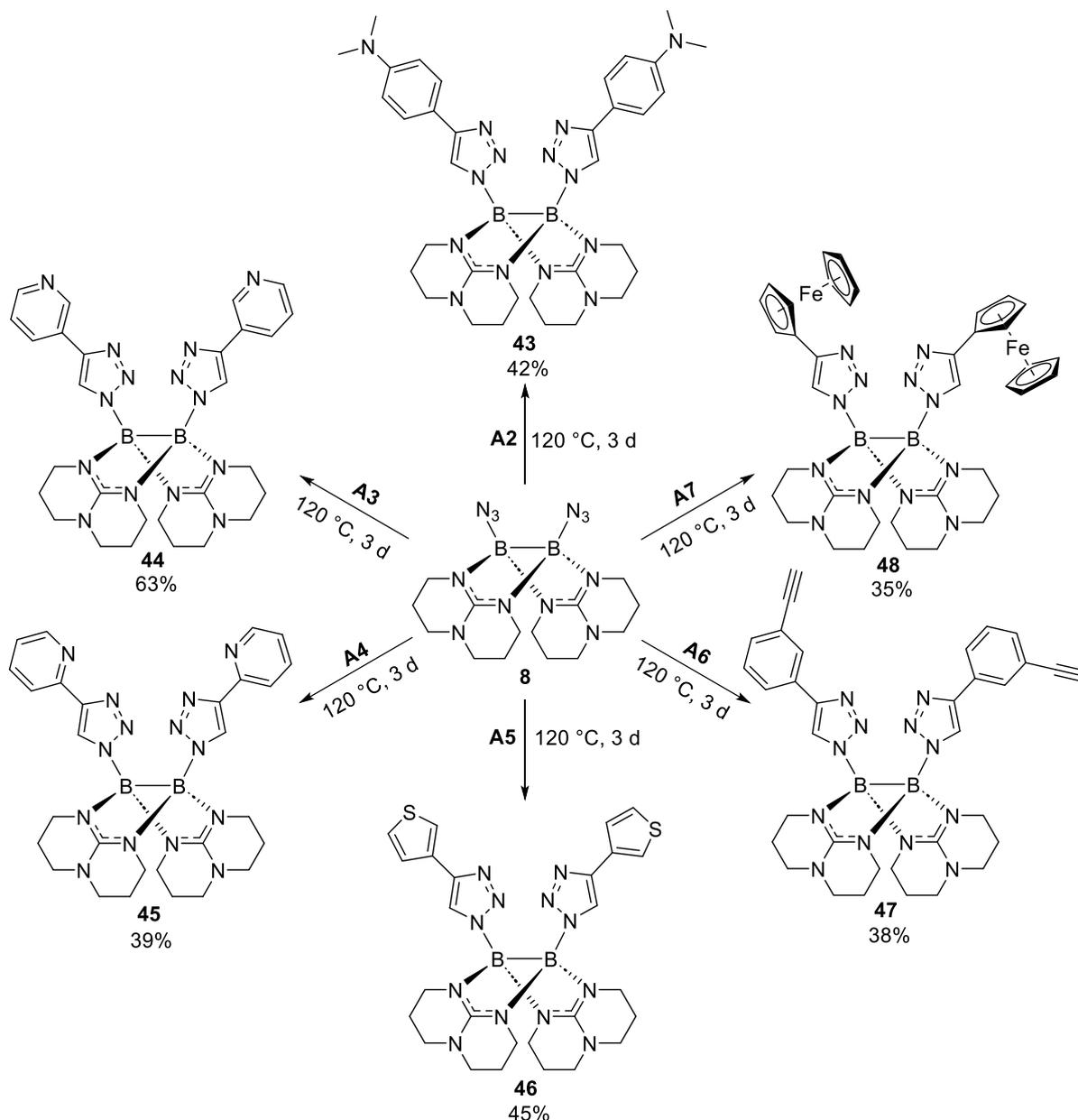


Abbildung 2.34: Festkörperstruktur von Verbindung **42** in zwei unterschiedlichen Ansichten. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.713(6), B1–N5 1.567(5), B2–N6 1.552(5), B1–N1 1.543(6), B1–N3 1.541(5), B2–N2 1.540(5), B2–N4 1.545(5), N1–B1–N3 114.7(3), N5–B1–B2 122.8(3), N6–B2–B1 124.3(3), N5–B1–B2–N6 3.6(5). Farbcodierung: Bor = violett, Kohlenstoff = weiß, Stickstoff = blau.

Im weiteren Verlauf wurde versucht die Cycloadditionsreaktion auf weitere terminale Alkine mit verschiedenen funktionellen Gruppen auszuweiten. Hierfür wurden das Diazido-Diboran **8** mit 4-Ethynyl-N,N-dimethylanilin (**A2**), 2-Ethynylpyridin (**A3**), 3-Ethynylpyridin (**A4**), 3-Ethynylthiophen (**A5**), 1,3-Diethynylbenzol (**A6**) und Ethynylferrocen (**A7**) umgesetzt. Wie bei der erfolgreichen Cycloaddition mit dem Phenylacetylen wurde das Diazido-Diboran zusammen mit dem entsprechenden Alkin ohne Zugabe von Lösungsmittel für drei Tage unter Rühren auf 120 °C erhitzt. Unverbrauchtes Alkin wurde analog zur Synthese von Verbindung **42** bei 80°C unter vermindertem Druck entfernt. Durch wiederholtes Waschen mit Tetrahydrofuran wurden die durch das Erhitzen des Alkins entstandenen Nebenprodukte abgetrennt. In allen Fällen konnte das gewünschte Cycloadditionsprodukt isoliert und vollständig charakterisiert werden. Die erfolgreichen Synthesen sind mit der jeweils erhaltenen Ausbeute in Schema 2.39 zusammengefasst. Die Ausbeuten variieren von 35% für das Cycloadditionsprodukt **48** bis hin zu 63% für das Addukt **44**. Die Unterschiede sind vor allem auf die Lösungseigenschaften der Produkte und Nebenprodukte zurückzuführen, die bei einigen Alkinen eine höhere Zahl an Waschzyklen erforderlich macht. Anzumerken ist an dieser Stelle, dass auch für das 1-Ethynyl-4-fluorbenzol über die NMR-Spektroskopie eine erfolgreiche Reaktion nachgewiesen werden kann. Anders als bei den Alkinen **A1** – **A7** war die Abtrennung

der Nebenprodukte vom Cycloadditionsprodukt und damit eine Isolierung aufgrund der guten Löslichkeit aller Substanzen in Tetrahydrofuran selbst unter Hinnahme von Ausbeuteverlusten nicht möglich.



Schema 3.39: Synthese der Verbindungen **43** – **48** und die erhaltenen Ausbeuten.

Die in Dichlormethan aufgenommenen ^{11}B -NMR-Spektren der erhaltenen Verbindungen weisen jeweils ein charakteristisches Signal auf. Die Verschiebungen variieren in einem Bereich von $\delta = 0.39$ ppm bis $\delta = 0.63$ ppm. Die Abweichung zu der Verschiebung des Diazido-Diborans ($\delta = 0.71$ ppm) sind jeweils nur gering. Die funktionellen Gruppen am Alkin haben demnach kaum einen Einfluss auf die chemische Umgebung der Boratome. Ein gutes Indiz für die erfolgte Cycloaddition stellt in allen Fällen das Signal der an die Triazolringe gebundenen Protonen dar. In Abbildung 2.35 sind die in Dichlormethan aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren

der synthetisierten Verbindungen dargestellt. Die markierten Signale (#) der Protonen der Triazolringe sind jeweils im aromatischen Bereich ($\delta = 6.85$ ppm in **48** bis $\delta = 7.54$ ppm in **45**) zu finden und unterscheiden sich deutlich von den Signalen, die für die terminalen Protonen der jeweils als Edukt eingesetzten Alkine zu erwarten sind. Besonders deutlich wird dies bei der Umsetzung des Diazido-Diboran mit **A6** hin zu Verbindung **47**. Hier ist neben dem Signal der Protonen der Triazolringe bei $\delta = 7.04$ ppm (#) ein weiteres markantes Singulett bei einer Verschiebung von $\delta = 3.10$ ppm (b) zu finden. Beide Signale weisen ein identisches Integral auf. Das zusätzliche Signal kann anhand der Verschiebung dem terminalen Proton der zweiten Alkingruppe von **A6** zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt somit nicht nur die erfolgte Cycloaddition, sondern auch, dass eine Oligomerisierung durch eine zweite Cycloaddition ausgeschlossen werden kann. Bei Verbindung **43** wiederum sticht das charakteristische Signal der Protonen der Methylgruppen bei $\delta = 2.91$ ppm (a) aufgrund der großen Intensität hervor.

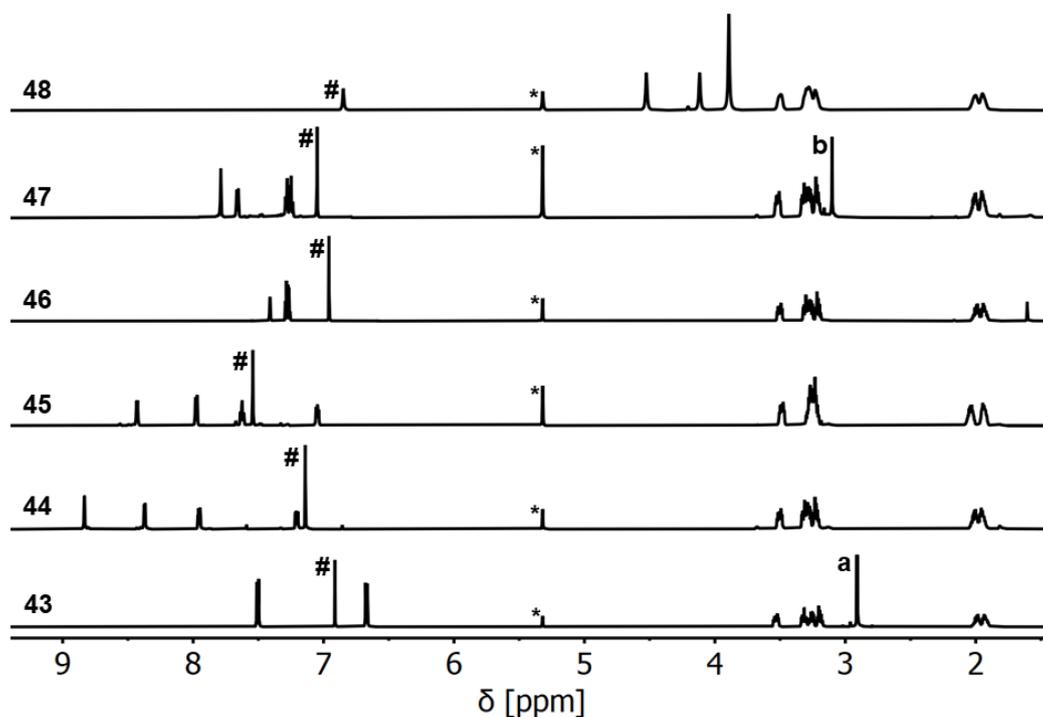


Abbildung 2.35: ¹H-NMR-Spektren (600 MHz, CD₂Cl₂-d₂) der Verbindungen **43** – **48**. Hervorgehoben sind die Signale der Protonen der Triazol-Ringe (#), das Signal der Methylgruppen von **A2** (a) und das Signal der zweiten Alkingruppe von **A6** (b). Das Lösungsmittelsignal ist markiert (*).

Analog zur Umsetzung des Diazido-Diboran mit **A1** kann die erfolgreiche Cycloaddition bei allen Synthesen auch im IR-Spektrum durch die fehlende Bande der kumulierenden Doppelbindung nachgewiesen werden. Zudem sind bei den Cycloadditionsprodukten **44** – **48** die Molekülionenpeaks mit einer hohen Intensität in den entsprechenden EI⁺-Massenspektren zu finden ([**44**]⁺: $m/z_{\text{exp}} = 588.3250$, $m/z_{\text{ber}} = 588.3277$; [**45**]⁺: $m/z_{\text{exp}} = 588.3385$, $m/z_{\text{ber}} = 588.3277$; [**46**]⁺: $m/z_{\text{exp}} = 598.2475$, $m/z_{\text{ber}} = 598.2500$; [**47**]⁺: $m/z_{\text{exp}} = 634.3312$,

$m/z_{\text{ber}} = 634.3372$; $[48]^+$: $m/z_{\text{exp}} = 802.2681$, $m/z_{\text{ber}} = 802.2697$). Das protonierte Produkt aus der Umsetzung des Diborans mit Alkin **A2** stellt wiederum, das Hauptsignal im APCI⁺-Massenspektrum der Verbindung **43** dar ($[43+H]^+$: $m/z_{\text{exp}} = 673.4276$, $m/z_{\text{ber}} = 673.4294$). Für die Verbindungen **44** und **46** konnten durch Übersichten einer konzentrierten Lösung in Dichlormethan mit *n*-Pentan bei -20 °C für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle erhalten werden. Die Festkörperstrukturen der beiden Verbindungen sind in Abbildung 2.36 dargestellt.

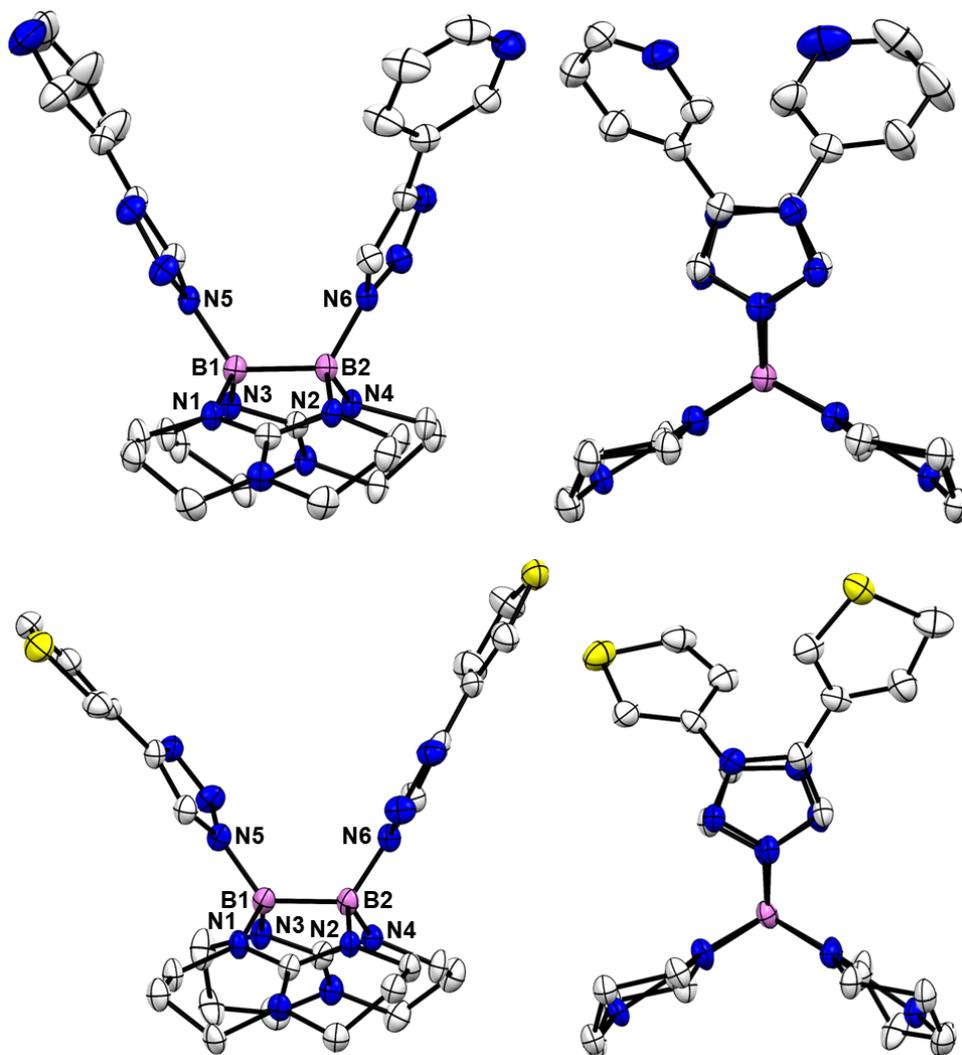


Abbildung 2.36: Festkörperstruktur der Verbindungen **44** und **46** in zwei unterschiedlichen Ansichten. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): **44**) B1–B2 1.714(3), B1–N5 1.559(3), B2–N6 1.557(3), B1–N1 1.535(3), B1–N3 1.539(3), B1–N2 1.542(3), B2–N4 1.533(3), N1–B1–N3 115.8(2), N5–B1–B2 122.1(2), N6–B2–B1 121.3(2), N5–B1–B2–N6 2.1(3); **46**) B1–B2 1.714(8), B1–N5 1.552(8), B2–N6 1.565(8) B1–N1 1.534(8), B1–N3 1.538(8), B1–N2 1.542(8), B2–N4 1.540(8), N1–B1–N3 114.2(5), N5–B1–B2 122.5(5), N6–B2–B1 125.2(5), N5–B1–B2–N6 4.9(8). Farbcodierung: Bor = violett, Kohlenstoff = weiß, Stickstoff = blau, Schwefel = gelb.

Die Längen der B–B-Bindungen sind mit 1.714(3) Å für **44** und 1.714(8) Å für **46** in beiden Verbindungen identisch und liegen im Fehlerbereich der entsprechenden Bindung im Cycloadditionsprodukt **42** (1.713(6) Å). Die Abstände von den Boratomen zu den Stickstoffatomen der gebildeten Triazol-Ringe (1.559(3) Å und 1.557(3) Å in **44** bzw. 1.565(8) Å und 1.552(8) Å in **46**) sind ebenfalls vergleichbar mit den Werten in **42** (1.567(5) Å und 1.552(5) Å). Neben den Bindungslängen sind auch bei den Bindungswinkeln nur minimale Unterschiede zu erkennen. Insgesamt stimmen die drei erhaltenen Festkörperstrukturen gut miteinander überein.

Die erfolgreichen Cycloadditionen mit den Alkinen **A2** – **A7** zeigen, dass die Reaktion sehr tolerant gegenüber funktionellen Gruppen ist. Selbst die Einführung von Lewis-Basen wie beispielsweise Pyridin ist ohne Probleme möglich. Die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen ist auf die vierfach koordinierten und demnach abgesättigten Boratome im Diazido-Diboran zurückzuführen. Zudem zeigen die in Kapitel 2.1.1.2 und 2.2.2.1 vorgestellten Umsetzungen des Diazido-Diborans, dass es sich bei den Azidgruppen um sehr schlechte Abgangsgruppen handelt. Demnach kommt es anders als beim Ditriflato- oder Dibromodiboran auch nicht bei höheren Temperaturen zu einer Abspaltung unter Bildung einer freien Koordinationsstelle, an die eine Base binden könnte. Neben Lewis-Basen, ist auch die Einführung einer zweiten Ethynylgruppe möglich. So konnten bei der Umsetzung des Diazido-Diboran mit **A6** keinerlei Anzeichen gefunden werden, die für eine Oligomerisierung durch eine weitere Cycloaddition sprechen. Zudem gelang es über Alkin **A7** ein Metall in die Struktur einzuführen. Von Verbindung **48** wurden daher auch cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass das Additionsprodukt eine Oxidation bei $E_{1/2} = -0.20$ V aufweist. Da der Wert auf das Redoxpaar Fc^+/Fc referenziert wurde, ist der Einfluss durch die Bis-1,4-Triazol-Einheit besonders deutlich.

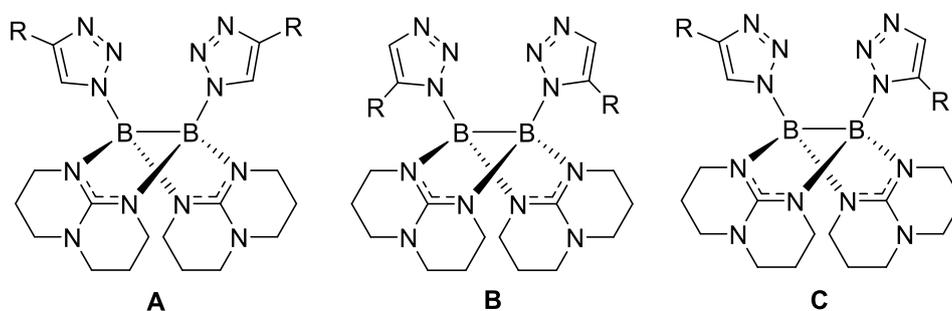


Abbildung 2.37: Darstellung der möglichen Regioisomere der Bis-Triazole **A**, **B** und **C**.

Neben der Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen fällt vor allem die Selektivität der Reaktion auf. So ist bei den durchgeführten Cycloadditionsreaktionen in der Theorie die

Entstehung der drei in Abbildung 2.37 gezeigten Regioisomere **A**, **B** und **C** denkbar. Trotzdem konnte über die Röntgenkristallstruktur nur das 1,4-Triazol (**A**) nachgewiesen werden. Zusätzlich würden die strukturellen Unterschiede zwischen den Isomeren eine deutliche Aufspaltung der Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vermuten lassen, doch sind in diesen jeweils nur definierte Signale für ein bestimmtes Regioisomer zu erkennen. Wie in Abbildung 2.35 zu sehen ist, trifft dies sowohl auf die an die Triazolringe gebundenen Protonen als auch auf die aromatischen Protonen zu.

Um die hohe Selektivität der Reaktion erklären zu können, wurden im Folgenden quantenchemische Rechnungen (B3LYP-D3/def2-TZVPP) durchgeführt. So wurde für die Bildung der drei möglichen Regioisomere ausgehend vom Diazido-Diboran und zwei Äquivalenten des entsprechenden Alkins jeweils die freie Enthalpie bestimmt. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 2.8 zusammengefasst.

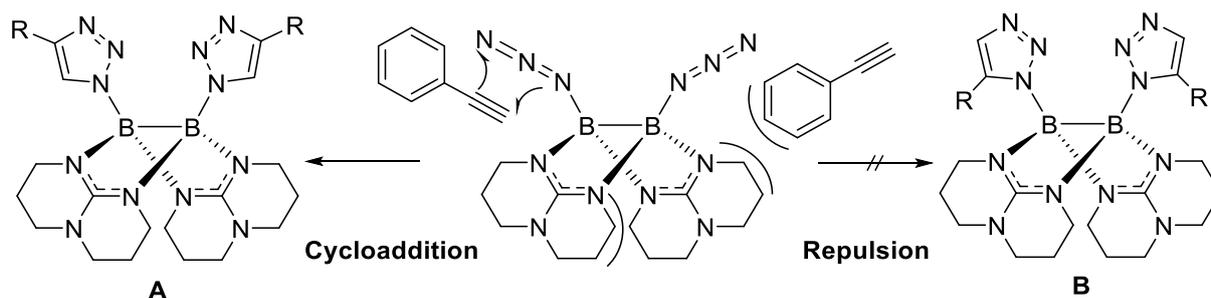
Tabelle 2.8: Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}G$ in kJ mol^{-1} bei Standardbedingungen (273 K, 1.0 bar) für die Bildung der möglichen Regioisomere **A**, **B** und **C** bei der Umsetzung des Diazido-Diboran **8** mit zwei Äquivalenten des jeweiligen Alkins (B3LYP-D3/def2-TZVPP).

Alkin	Regioisomer ($\Delta_{\text{G}}/\text{kJ mol}^{-1}$)		
	A	B	C
Phenylacetylen (A1)	-388.32	-397.82	-391.76
4-Ethynyl-N,N-dimethylanilin (A2)	-375.83	-387.52	-384.88
1-Ethynyl-4-fluorobenzen	-399.53	-402.10	-396.51
3-Ethynylpyridin (A3)	-401.11	-405.22	-402.35
2-Ethynylpyridin (A4)	-391.89	-411.88	-405.50
3-Ethynylthiophen (A5)	-387.53	-399.17	-396.86
1,3-Diethynylbenzen (A6)	-400.86	-400.82	-405.84
Ethynylferrocen (A7)	-393.35	-408.39	-397.34
1-Phenyl-1-propin (A8)	-370.67 ^a	-375.44	-376.55
1,2-Diphenylethin (A9)	-	-460.14 ^b	-

^a Phenylgruppe an 4. Position; ^b nur ein Regioisomer möglich.

Es fällt auf, dass die Werte für die freie Enthalpie unabhängig vom Alkin und Regioisomer stark negativ sind. Anhand der drastischen Bedingungen, die für eine Reaktion nötig sind, kann daher auf eine hohe Aktivierungsenergie geschlossen werden. Ein weiterer Trend besteht darin, dass sich elektronenziehende Gruppen positiv und elektronenschiebende Gruppen negativ auf die freie Enthalpie auswirken. So ist im Vergleich zu **A1** die Reaktion mit dem 1-Ethynyl-4-fluorobenzen um 11.21 kJ/mol günstiger und die Reaktion mit **A2** um 12.49 kJ/mol ungünstiger. In Anbetracht der absoluten Zahlen sind die Unterschiede allerdings zu

vernachlässigen. Insgesamt stehen die Ergebnisse im Einklang mit literaturbekannten Beispielen für thermisch induzierten Cycloadditionsreaktionen ausgehend von an Kohlenstoff gebundenen Aziden. In der Regel wird hier allerdings ein Gemisch aus den möglichen Regioisomeren erhalten.^[122–124] Die Selektivität der gefundenen thermisch induzierten Reaktion stellt somit eine Besonderheit dar, die nicht über die durchgeführten Rechnungen erklärt werden kann. Eine derartige Selektivität wird bei Cycloadditionen von an Kohlenstoff gebundenen Aziden, sonst hauptsächlich durch den Einsatz von Katalysatoren erreicht.

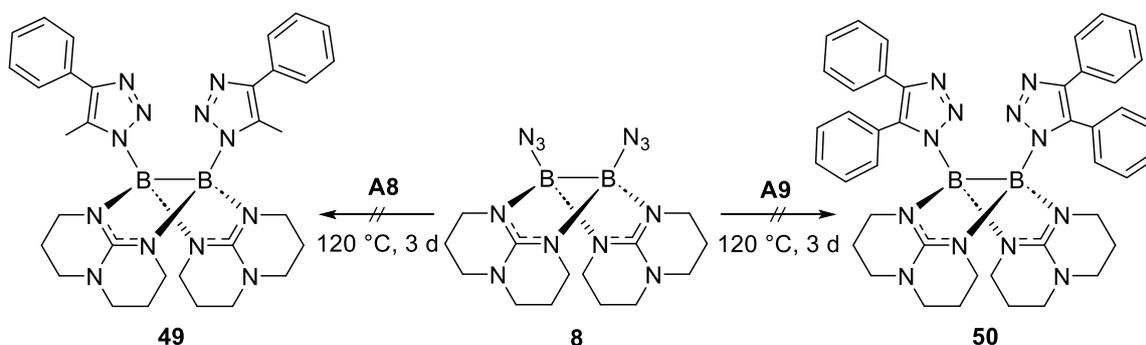


Schema 2.40: Darstellung der Übergangszustände, die zur Bildung der Triazole **A** (links) und **B** (rechts) führen.

Die durchgeführten Rechnungen vergleichen ausschließlich die Energien der eingesetzten Edukte mit den Energien der theoretisch möglichen Produkte. Um die hohe Selektivität erklären zu können, müssen allerdings auch die Übergangszustände betrachtet werden, die zur Bildung der verschiedenen Regioisomere führen. Entscheidend ist hierbei vor allem der starre Aufbau sowohl der Azidgruppen als auch der terminalen Alkine, welcher dazu führt, dass nur der Übergangszustand des 1,4-Triazol (**A**) ohne eine sterische Hinderung durch die hpp-Liganden des Diborans angenommen werden kann. Bei einer Annäherung des Alkines, wie sie für den Übergangszustand des 1,5-Triazol (**B**) nötig wäre, müsste der aromatische Teil der Alkine weit in die Peripherie der beiden Liganden eindringen. Die entstehende Repulsion kann aufgrund der starren Struktur des Alkines nicht umgangen werden, sodass dieser Übergangszustand energetisch stark benachteiligt ist. Da das eingesetzte Diazido-Diboran nur bis zu einer Temperatur von 130 °C stabil ist, kann die Bildung des Regioisomer **B** auch nicht durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur begünstigt werden. Der beschriebene Sachverhalt ist am Beispiel der Reaktion des Diazido-Diboran mit **A1** in Schema 2.40 veranschaulicht.

Um die Theorie zu bestätigen, wurde das Diazido-Diboran mit sterisch anspruchsvolleren Alkinen umgesetzt. Als Substrate wurden das 1-Phenyl-1-propin (**A8**) und das Tolan (**A9**) gewählt. Beide Reaktionen wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie die bereits erfolgreichen Cycloadditionen. So wurde das Diazido-Diboran jeweils mit dem Alkin vorgelegt und das Gemisch unter Rühren für drei Tage auf 120 °C erhitzt. Danach wurde das

Alkin bei 80 °C unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Feststoff analytisch untersucht. Anders als bei den Alkinen **A1** – **A7** konnten in den aufgenommenen NMR-Spektren keine Anzeichen für eine erfolgreiche Reaktion gefunden werden. Die theoretisch möglichen Cycloadditionsprodukte **49** und **50** können somit nicht über die in Schema 2.41 gezeigten Reaktionen erhalten werden. Dies steht im Widerspruch mit den durchgeführten Rechnungen, die auch für die Umsetzung der Verbindung **8** mit **A8** und **A9** negative Werte für die freie Enthalpie ergeben. So wurde für das Tolan mit einer freien Enthalpie von $\Delta G = -460.14 \text{ kJ/mol}$ sogar der am stärksten negative Wert von allen Alkinen erreicht. Das trotzdem keine Reaktionen beobachtet werden, unterstützt die These, dass die sterische Repulsion einen entscheidenden Faktor darstellt. Interessant ist hierbei, dass bereits der Wechsel von einem Proton zu einer Methylgruppe ausreicht, um eine Reaktion zu verhindern. Die Cycloaddition ist daher auf terminale Alkine beschränkt.

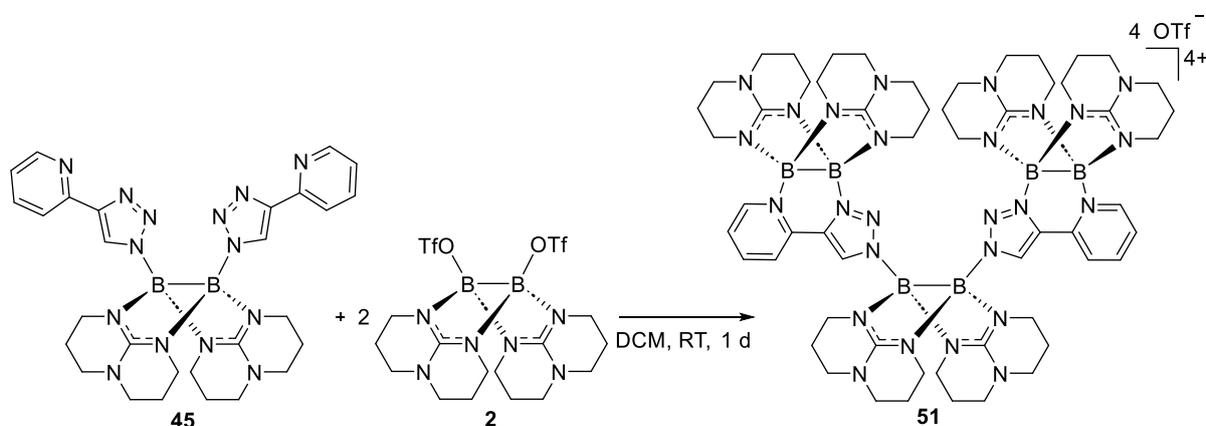


Schema 2.41: Umsetzung des Diazido-Diborans **8** mit den Alkinen **A8** und **A9**.

Insgesamt konnte über die erfolgreichen dipolaren Cycloadditionsreaktionen eine interessante Folgechemie für das Diazido-Diboran **8** entwickelt werden. Die Cycloaddition zeichnet sich durch eine hohe Selektivität für das 1,4-Triazol und eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen am Alkin aus. So konnte durch die Synthesen der Addukte **42** – **48** eine große Zahl an neutralen Diboranen(4) mit unterschiedlichen Eigenschaften dargestellt werden. Obwohl die Reaktion auf terminale Alkine mit hoher Siedetemperatur begrenzt ist und nicht mit äquimolaren Mengen durchgeführt werden kann, stellt sie trotzdem eine geeignete Methode dar um Diboran(4)-Verbindungen weiter zu funktionalisieren.

2.4.2 Synthese von Komplexverbindungen

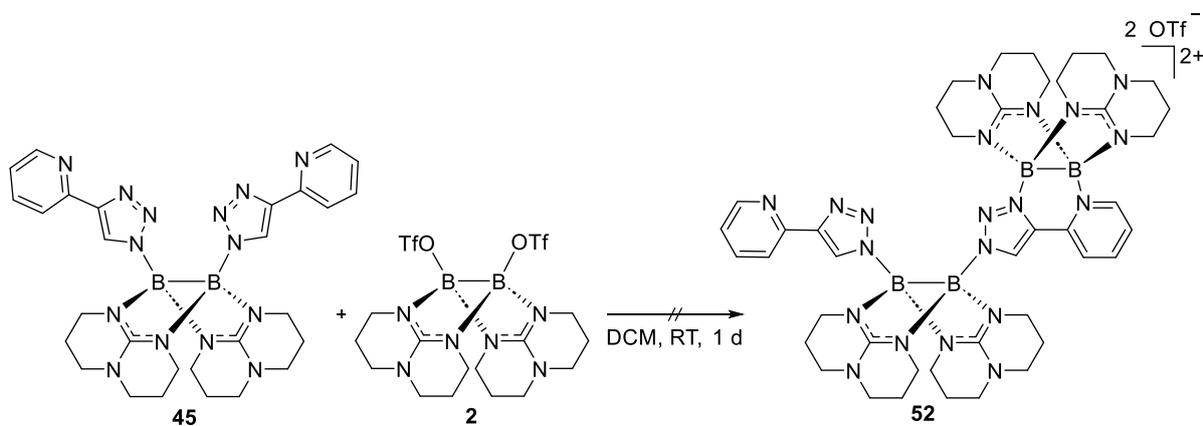
Für weitere Reaktionen ausgehend von den synthetisierten Cycloadditionsprodukten bietet sich vor allem die Verbindung **45** an. Aufgrund ihres Aufbaus eignet sie sich als potenzieller Ligand für die Bildung von unterschiedlichen Komplexverbindungen. Die Verbindung weist zwei bidentate Koordinationsstellen auf. Vorstellbar ist daher eine Koordination von Metallen oder weiteren Diboran-Einheiten. In den ersten Komplexierungsversuchen wurde das Cycloadditionsprodukt **45**, sowohl mit einer als auch mit zwei Äquivalenten des Ditriflato-Diborans **2** in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt. Wie in Schema 2.42 gezeigt, konnte bei der Umsetzung von **45** mit zwei Äquivalenten **2** die Verbindung **51**(4OTf) mit einer Ausbeute von 80% in Form eines leicht orangen Feststoffs erhalten werden.



Schema 2.42: Synthese der Verbindung **51**(4OTf).

Das von der Verbindung in Dichlormethan aufgenommene ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal bei $\delta = 0.83$ ppm. Das Signal ist im Vergleich zu den Signalen der beiden Edukte deutlich breiter, was für eine Überlagerung aller sechs Boratome spricht. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum ist wie erwartet nur ein charakteristisches Signal bei $\delta = -78.94$ ppm zu sehen, welches den freien Triflatgruppen zugeordnet werden kann. Mehr Informationen zur Konnektivität liefert das ¹H-NMR-Spektrum. So sind die Signale der aromatischen Protonen im Vergleich zum Edukt deutlich ins Tieffeld verschoben. Markant ist hierbei das Signal der Protonen der Triazolringe, welches als einziges Singulett gut zugeordnet werden kann. Das Signal unterscheidet sich mit einer Verschiebung von $\delta = 9.14$ ppm besonders deutlich von dem entsprechenden Signal im Cycloadditionsprodukt **45** ($\delta = 7.54$ ppm). Die Anzahl an Signalen stimmt mit der postulierten Struktur überein, sodass die Koordination von nur einer Diboran-Einheit ausgeschlossen werden kann. Zudem zeigt ein Vergleich der Integrale ein Verhältnis zwischen hpp-Liganden und Triazol-Gruppen von drei zu eins an. Das ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **51**(4OTf) ist zusammen mit dem Spektrum der Ausgangsverbindung **45** in Abbildung 2.38 dargestellt.

Im aufgenommenen ESI⁺-Massenspektrum sind mehrere Signale mit einer hohen Intensität zu finden, die der Verbindung **51**(4OTf) zugeordnet werden können. So sind eindeutig die Peaks des Moleküls sowohl mit zwei ($\{[M]2OTf\}^{2+}$, $m/z_{exp} = 741.3442$, $m/z_{ber} = 741.3407$) als auch mit drei Gegenionen ($\{[M]3OTf\}^+$, $m/z_{exp} = 1631.6492$, $m/z_{ber} = 1631.6335$) zu erkennen. Zudem kann das Signal des Moleküls nach der Abspaltung von einer Diboran-Einheit identifiziert werden ($\{[M-B_2hpp_2]OTf\}^+$, $m/z_{exp} = 1035.5107$, $m/z_{ber} = 1035.5046$). Ein Beweis für die Reinheit der Verbindung liefert mit Abweichungen von 0.33% bis maximal 0.74% die durchgeführte Elementaranalyse. Für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle von Verbindung **51**(4OTf) konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht erhalten werden.

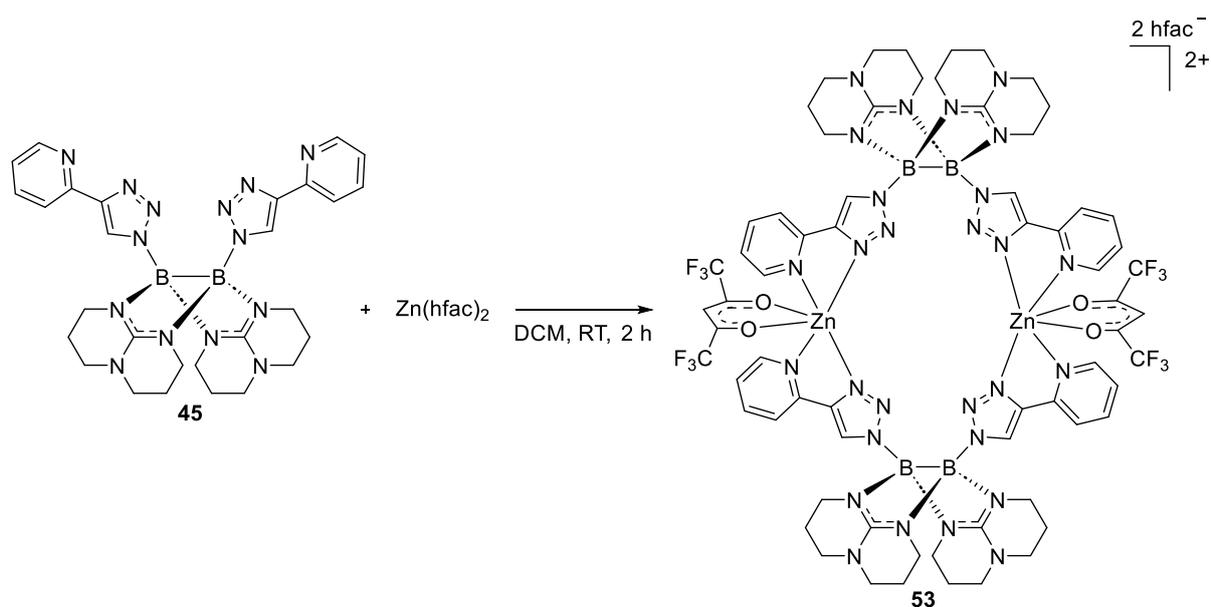


Schema 2.43: Umsetzung des Cycloadditionsprodukts **45** mit einer Äquivalenten von Verbindung **2**.

Parallel zur Synthese von Verbindung **51**(4OTf), wurde auch versucht das einfache Addukt **52**(2OTf) der Verbindung **45** mit einem Äquivalent des Ditriflato-Diborans **2** herzustellen. Hierfür wurden äquimolare Mengen der Ausgangsverbindungen in Dichlormethan gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung analytisch untersucht. Das aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zeigt eine Vielzahl an Signalen im aromatischen Bereich, die zum Teil den Verbindungen **45** und **51**(4OTf) zugeordnet werden können. Anzunehmen ist, dass die weiteren Signale auf das einfache Addukt zurückzuführen sind, doch dessen gezielte Synthese, wie in Schema 2.43 gezeigt, nicht möglich ist.

Motiviert durch die erfolgreiche Koordination der Diboran-Einheiten wurden im Folgenden auch Komplexierungsversuche mit Metallen der vierten Periode durchgeführt. Als erstes wurde Verbindung **45** mit einem Zink(II)-salz umgesetzt. Als Zinkquelle wurde aufgrund seiner guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln das Zn(hfac)₂ (hfac = Hexafluoracetylacetonat) gewählt. Analog zur Reaktion mit dem Ditriflato-Diboran wurden beide Edukte vorgelegt, in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Untersucht wurde die Umsetzung der Verbindung **45** sowohl mit einem als auch mit zwei Äquivalenten des gewählten Salzes. In

beiden Fällen kommt es zur Bildung des gleichen dikationischen Komplexes, bei dem zwei Metallzentren über zwei Bis-1,4-Triazol-Diborane zu einem Ring verbrückt sind. Als Coligand ist an beide Metallzentren jeweils noch eine hfac-Gruppe gebunden. Die entstehenden Komplexe unterscheiden sich ausschließlich durch die vorliegenden Gegenionen. Während bei der Umsetzung mit einem Äquivalent zwei hfac⁻ die Gegenionen stellen, kommt es bei der Umsetzung mit zwei Äquivalenten formal zur Bildung von zwei anionischen Komplexen der Form [Zn(hfac)₃]⁻. Im Folgenden wurde die Synthese nur für die Umsetzung mit einer Äquivalenten Zn(hfac)₂ optimiert. So wurde nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden die eingengte Reaktionslösung mit *n*-Pentan überschichtet und über Nacht bei -20 °C aufbewahrt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel über eine Spritze vom ausgefallenen Rohprodukt entfernt. Nach Trocknen unter vermindertem Druck konnte der Komplex **53**(2hfac) mit einer Ausbeute von 87% in Form eines braunen Feststoffs erhalten werden. Die Synthese des Komplexes ist in Schema 2.44 dargestellt.



Schema 2.44: Synthese des Zinkkomplexes **53**(2hfac).

Der Komplex weist zwei diamagnetische Zinkzentren in der Oxidationsstufe +II auf, sodass die Substanz über die NMR-Spektroskopie analytisch untersucht werden konnte. Das in Dichlormethan aufgenommene ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt ein klares Signal bei $\delta = 1.30$ ppm. Das Signal ist im Vergleich zum Signal des Edukts erneut stark verbreitert. Dieser Effekt ist allerdings nicht so stark ausgeprägt wie zuvor bei Verbindung **51**(4OTf) und kann auf die Überlagerung der Signale aller vier Boratome zurückgeführt werden. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum des Komplexes ist ein charakteristisches Signal bei $\delta = -76.90$ ppm zu erkennen. Dies zeigt, dass sich die Signale der als Coliganden gebundenen hfac-Gruppen in ihrer Verschiebung nicht von den Signalen der freien Gegenionen unterscheiden. Im aufgenommenen ¹H-NMR-

Spektrum sind die Signale der aromatischen Protonen im Vergleich zum Edukt ins Tieffeld verschoben. Auch hier ist der Effekt nicht so stark ausgeprägt, wie bei Verbindung **51**(4OTf). Dies ist vermutlich durch die Coliganden zu erklären, welche helfen die positive Ladung an den Metallzentren zu kompensieren. Eine klare Zuordnung der aromatischen Signale ist durch Überlagerung nicht möglich. Eindeutig dem Proton des Coliganden kann das Signal bei $\delta = 5.73$ ppm (c) zugeordnet werden. Analog zum ^{19}F -NMR-Spektrum unterscheidet sich das Signal nicht von dem des freien Gegenions. Insgesamt bestätigt der Vergleich der Integrale die Reaktion der eingesetzten Edukte im Verhältnis eins zu eins. Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **53**(2hfac) ist zusammen mit den Spektren des Edukts und der Verbindung **51**(4OTf) in Abbildung 2.38 gezeigt.

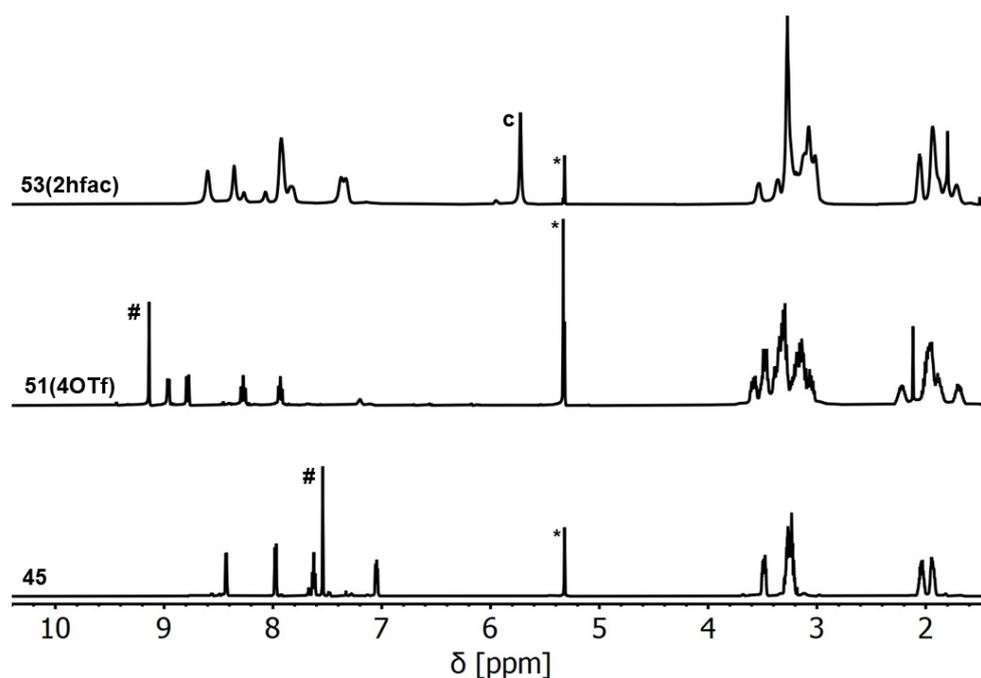


Abbildung 2.38: ^1H -NMR-Spektren (600 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) von **45** (unten), **51**(4OTf) (mittig) und **53**(2hfac) (oben). Hervorgehoben sind die Signale der Protonen der Triazol-Ringe (#) und das Signal der hfac-Gruppen (c). Das Signal des Lösungsmittels ist markiert (*).

Im aufgenommenen ESI^+ -Massenspektrum ist ein deutliches Signal zu erkennen, welches anhand des Isotopenmusters eindeutig dem dikationischen Komplex **53** ohne Gegenion zugeordnet werden kann ($[\text{M}]^{2+}$, $m/z_{\text{exp}} = 860.7454$, $m/z_{\text{ber}} = 859.2449$). Anzumerken ist, dass im Spektrum des Produkts aus der Umsetzung mit zwei Äquivalenten ebenfalls nur das Signal des dikationischen Komplexes **53** zu finden ist. Die durchgeführte Elementaranalyse bestätigt mit Abweichungen zwischen den berechneten und gefundenen Werten von 0.21% bis maximal 0.44% die Reinheit des synthetisierten Komplexes. Die in Dichlormethan durchgeführten cyclovoltammetrischen Messungen zeigen, dass der Komplex referenziert auf das Redoxpaar Fc^+/Fc eine irreversible Oxidation bei $E_{\text{ox}} = 0.97$ V aufweist. Die Oxidationsbande resultiert

vermutlich aus einer Oxidation der Boratome ($B^{\text{II}} \rightarrow B^{\text{III}}$), welche eine Spaltung der B–B-Bindung und einen Zerfall der Verbindung zur Folge hat. Im aufgenommenen UV-Vis-Spektrum sind zwei breite Absorptionsbanden bei $\lambda_{\text{max}} = 235 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}} = 295 \text{ nm}$ zu erkennen. Die Banden sind anhand der Wellenlänge und der hohen Intensität vermutlich auf die vier aromatischen Systeme des Komplexes zurückzuführen. Sowohl das Cyclovoltogramm als auch das UV-Vis-Spektrum von Komplex **53**(2hfac) ist in Abbildung 2.40 dargestellt.

Für den Komplex mit freien hfac[−] Gegenionen konnten keine für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle erhalten werden. Anders verhält es bei dem Komplex mit $[\text{Zn}(\text{hfac})_3]^-$ als Gegenionen, welcher aus der Reaktion von Verbindung **53** mit einem Überschuss an $\text{Zn}(\text{hfac})_2$ resultiert. Hier war es durch Lagerung einer gesättigten Lösung in Dichlormethan bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ möglich messbare Kristalle zu erzeugen. Die Festkörperstruktur des synthetisierten Komplexes ist in Abbildung 2.39 gezeigt.

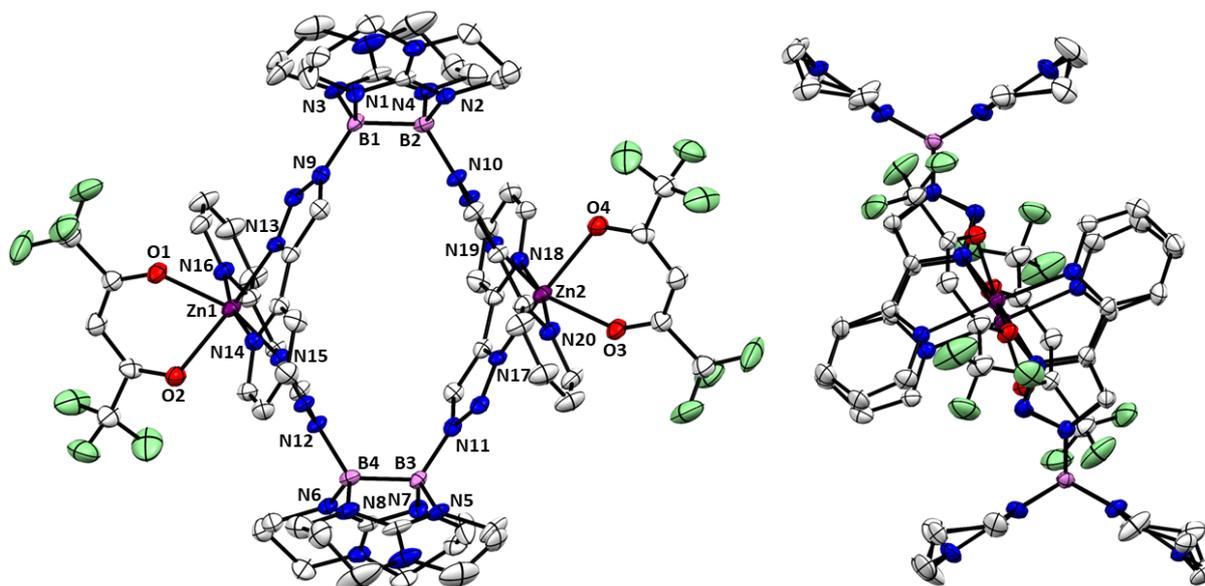
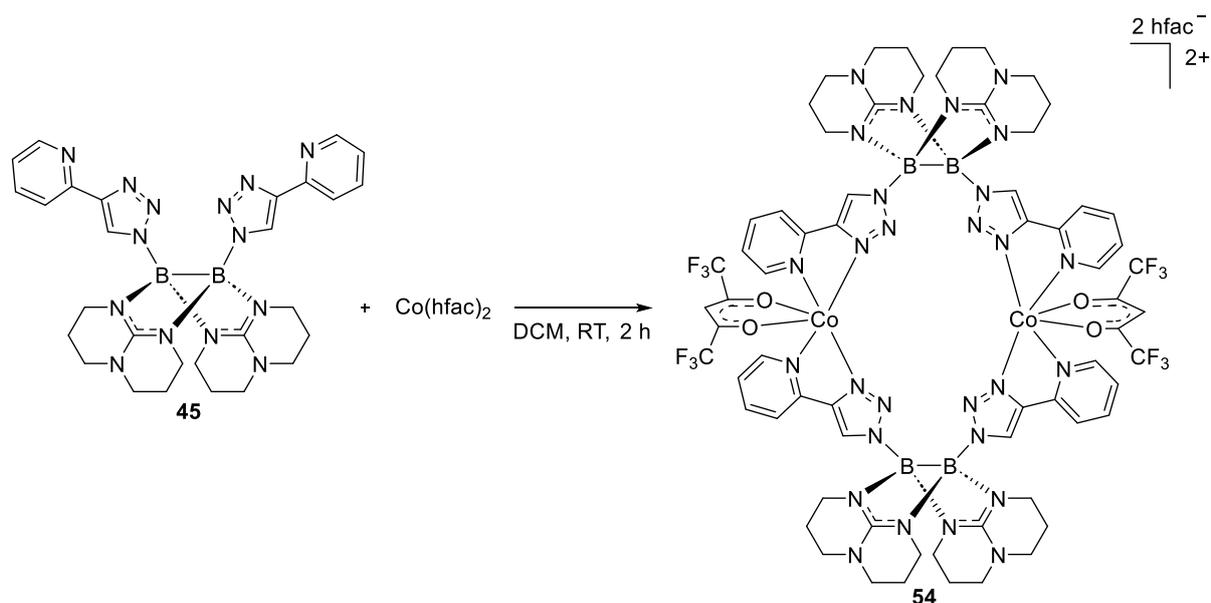


Abbildung 2.39: Festkörperstruktur von Verbindung **53**($2[\text{Zn}(\text{hfac})_3]$) in zwei unterschiedlichen Ansichten. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$): B1–B2 1.715(9), B1–N1 1.544(5), B1–N4 1.524(9), B1–N7 1.570(8), B2–N10 1.571(8), Zn1–O1 2.132(4), Zn1–O2 2.212(3), Zn1–N15 2.076(5), Zn1–N14 2.139(6), Zn1–N16 2.172(6), Zn1–N13 2.107(3), N1–B1–N4 116.1(4), N7–B1–B2 122.0(4), N10–B2–B1 123.3(5), N15–Zn1–N16 77.6(2), N14–Zn1–N13 78.4(2), O2–Zn1–O1 80.2(1), N–B1–B2–N 0.4(8). Farbcodierung: Bor = violett, Kohlenstoff = weiß, Stickstoff = blau, Sauerstoff = rot, Fluor = hellgrün, Zink = purpur.

Die Längen der B–B-Bindungen im Zinkkomplex sind mit 1.715(9) Å etwas kürzer als die entsprechende Bindung im Diazido-Diboran (1.735(6) Å) und somit gut mit den Werten der Verbindungen **42** (1.713(6) Å), **44** (1.714(3) Å) und **46** (1.714(8) Å) vergleichbar. Im

Gegensatz dazu sind die Abstände von den Boratomen zu den Stickstoffatomen der Triazol-Ringe (1.570(8) Å und 1.571(8) Å) im Zinkkomplex etwas größer als in den Cycloadditionsprodukten (1.567(5) Å und 1.552(5) Å in **42**, 1.559(3) Å und 1.557(3) Å in **44**, 1.565(8) Å und 1.552(8) Å in **46**). Die Metallzentren sind jeweils oktaedrisch koordiniert. Der Mittelwert der Abstände zu den Koordinationsstellen der Liganden beträgt 2.14 Å, was für einen oktaedrischen Zinkkomplex in einem zu erwartenden Bereich liegt.^[161–166] Die Distanz zwischen den Metallzentren beläuft sich auf 7.80 Å, während die beiden Diboran-Einheiten 9.57 Å voneinander entfernt sind.



Schema 2.45: Synthese des Cobaltkomplexes **54**(2hfac).

Im Folgenden wurde versucht Komplexe auch mit einem anderen Metall als Zink zu synthetisieren. Hierfür wurde das Cycloadditionsprodukt **45** sowohl mit einem als auch mit zwei Äquivalenten Co(hfac)_2 umgesetzt. Analog zur Umsetzung mit Zn(hfac)_2 wurde in beiden Fällen ein cyclischer Komplex erhalten. Wieder unterscheiden sich die Komplexe ausschließlich durch die jeweils vorliegenden Gegenionen hfac^- und $[\text{Co(hfac)}_3]^-$. Erneut wurde nur die Synthese mit einem Äquivalent Co(hfac)_2 optimiert. Hierfür wurde die Reaktionslösung nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden mit *n*-Pentan überschichtet und bei -20 °C aufbewahrt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel über eine Spritze vom ausgefallenen Rohprodukt entfernt. Nach Trocknen unter vermindertem Druck konnte der Komplex **54**(2hfac) mit einer Ausbeute von 79% in Form eines braunen Feststoffs erhalten werden. Die Synthese des Komplexes ist in Schema 2.45 dargestellt.

Aufgrund des Paramagnetismus konnten keine NMR-Messungen mit der Substanz durchgeführt werden. Als ein geeignetes Mittel zum Nachweis erweist sich daher die

Massenspektrometrie. So ist im ESI⁺-Massenspektrum nur ein Signal mit hoher Intensität zu erkennen, welches anhand des Isotopenmusters eindeutig dem dikationischen Komplex **54** ohne Gegenion zugeordnet werden kann ($[M]^{2+}$, $m/z_{\text{exp}} = 860.7454$, $m/z_{\text{ber}} = 859.2449$). Auch beim Kobaltkomplex spielt das Gegenion keine relevante Rolle. Dementsprechend ist im Spektrum des Produkts aus der Umsetzung mit zwei Äquivalenten ebenfalls nur das Signal des dikationischen Komplexes **54** zu finden. Das in gefrorenem Dichlormethan bei 6.5 K aufgenommene EPR-Spektrum zeigt ein Signal mit drei g Faktoren ($g_x = 5.51$, $g_y = 3.71$ and $g_z = 1.92$). Ein Beweis für die Reinheit der Verbindung liefert mit Abweichungen von 0.14% bis maximal 0.72% die durchgeführte Elementaranalyse.

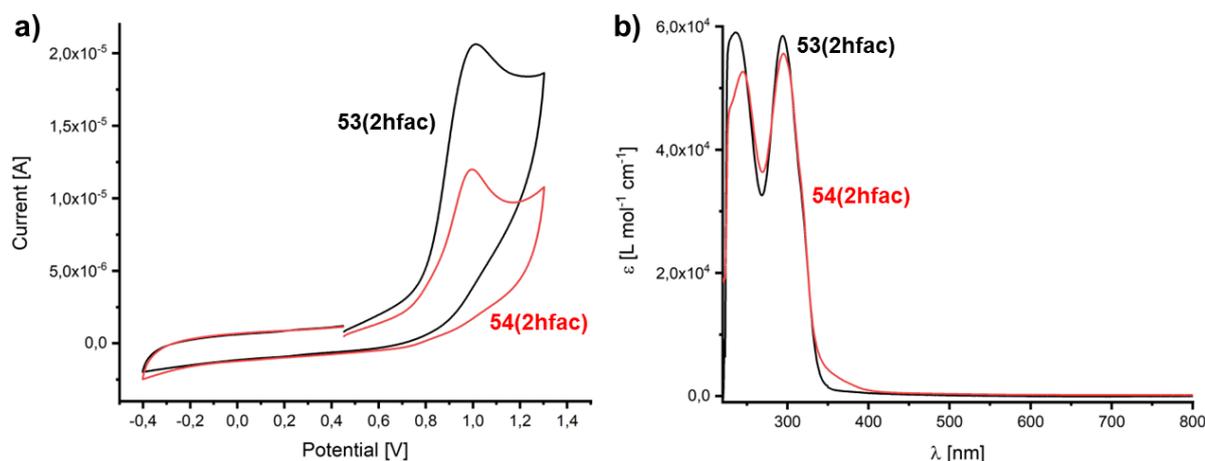


Abbildung 2.40: a) Cyclovoltammogramme der Komplexe **53(2hfac)** (schwarz) und **54(2hfac)** (rot) in DCM jeweils referenziert auf das Redoxpaar Fc^+/Fc (Ag/AgCl Referenzelektrode, 0.1 M $(\text{nBu})_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s^{-1}). b) UV-Vis-Spektren der Komplexe **53(2hfac)** ($c = 6.09 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, schwarz) und **54(2hfac)** ($c = 1.45 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, rot) in DCM.

Die in Dichlormethan durchgeführten cyclovoltametrischen Messungen zeigen, dass auch der Komplex **54(2hfac)** referenziert auf das Redoxpaar Fc^+/Fc eine irreversible Oxidation bei $E_{\text{ox}} = 0.98 \text{ V}$ aufweist. Der Wert unterscheidet sich kaum von dem Wert des Komplexes **53(2hfac)** ($E_{\text{ox}} = 0.97 \text{ V}$), was die These stützt, dass es sich um eine Oxidation des Liganden handelt. Im aufgenommenen UV-Vis-Spektrum sind zwei Absorptionsbanden bei $\lambda_{\text{max}} = 245 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}} = 295 \text{ nm}$ zu finden. Die geringe Abweichung im Vergleich zum Komplex **53(2hfac)** ($\lambda_{\text{max}} = 235 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}} = 295 \text{ nm}$) spricht auch hier dafür, dass wie bereits vermutet die aromatischen Systeme der Liganden für die Banden verantwortlich sind. Sowohl das Cyclovoltogramm als auch das UV-Vis-Spektrum ist zusammen mit den entsprechenden Messdaten des Komplexes **53(2hfac)** in Abbildung 2.40 dargestellt. Für die Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle von **54(2hfac)** konnten durch Lagerung einer gesättigten Lösung in Dichlormethan bei -20° erhalten werden. Die Festkörperstruktur des Komplexes ist in Abbildung 2.41 gezeigt.

Die Längen der B–B-Bindungen im Kobaltkomplex weichen mit 1.725(9) Å nur minimal von den entsprechenden Bindungen im Zinkkomplex **53**(2[Zn(hfac)₃]) (1.715(6) Å) ab. Ebenfalls keine Unterschiede sind bei den Abständen von den Boratomen zu den Stickstoffatomen der Triazol-Ringe zu beobachten. Mit Werten von 1.568(5) Å und 1.571(5) Å für **54**(2hfac) und 1.570(8) Å und 1.571(8) Å für **53**(2[Zn(hfac)₃]) liegen diese im jeweiligen Fehlerbereich. Die Metallzentren sind analog zum Zinkkomplex oktaedrisch koordiniert. Der Mittelwert der Abstände zu den Koordinationsstellen der Liganden beträgt 2.11 Å und ist somit etwas kürzer als in **53**(2[Zn(hfac)₃]) (2.14 Å). Insgesamt bewegt sich auch beim Kobaltkomplex der Wert in einem zu erwartenden Bereich.^[167–170] Die Distanz zwischen den Metallzentren beläuft sich auf 8.29 Å, sodass diese im Kobaltkomplex deutlich weiter auseinander liegen als im Zinkkomplex (7.80 Å). Im Gegensatz dazu sind sich die beiden Diboran-Einheiten mit einem Abstand von 9.23 Å im Vergleich näher (9.57 Å in **53**(2[Zn(hfac)₃])). Da sich die synthetisierten Komplexe nur durch das koordinierte Metall unterscheiden, scheint dieses einen signifikanten Einfluss auf die Ausmaße der jeweils entstehenden Ringstruktur zu haben.

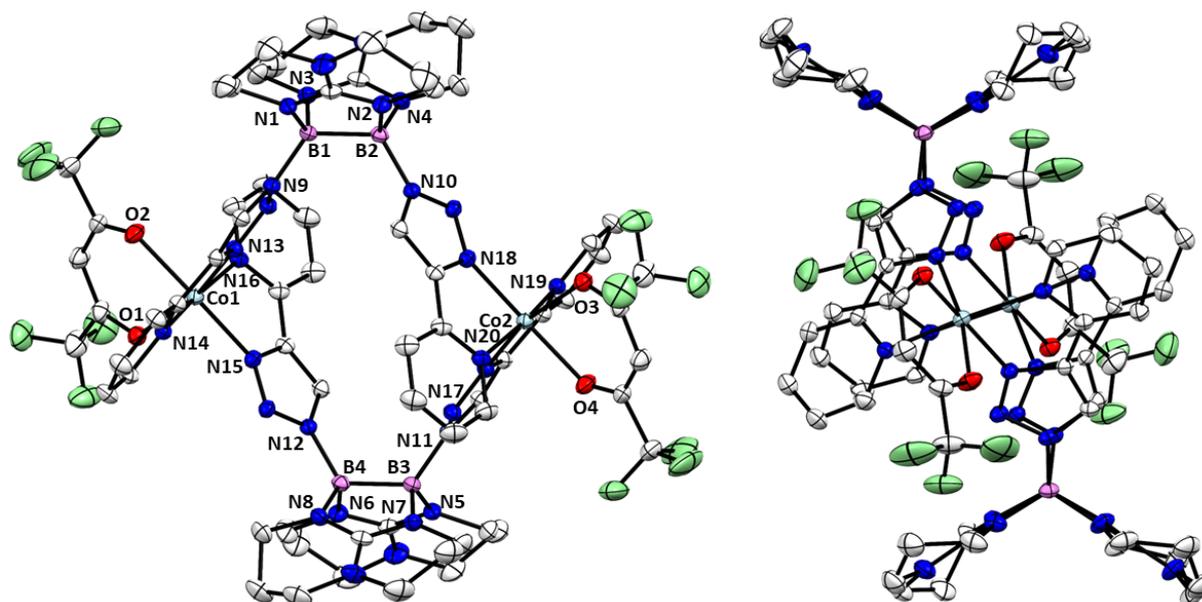


Abbildung 2.41: Festkörperstruktur von Verbindung **54**(2hfac) in zwei unterschiedlichen Ansichten. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.725(6), B1–N1 1.545(4), B1–N4 1.542(6), B1–N7 1.571(5), B2–N10 1.568(5), Co1–O1 2.115(2), Co1–O2 2.112(3), Co1–N15 2.071(2), Co1–N14 2.127(3), Co1–N16 2.100(3), Co1–N13 2.138(3), N1–B1–N4 115.6(3), N7–B1–B2 124.1(3), N10–B2–B1 121.5(3), N15–Co1–N16 78.2(1), N14–Co1–N13 78.3(1), O2–Co1–O1 83.8(1), N–B1–B2–N 8.0(5). Farbcodierung: Bor = violett, Kohlenstoff = weiß, Stickstoff = blau, Sauerstoff = rot, Fluor = hellgrün, Kobalt = hellblau.

Insgesamt konnte über die Synthese der Verbindungen **51**(4OTf), **53**(2hfac) und **54**(2hfac) gezeigt werden, dass sich die Produkte der Cycloadditionsreaktionen für eine weitere Folgechemie eignen. Gerade die synthetisierten cyclischen Komplexe erweisen sich hierbei als besonders interessant. So sind die Komplexe recht stabil gegenüber äußeren Einflüssen, was sich darin äußert, dass selbst bei Lagerung an Sauerstoff bei beiden Komplexen anhand aufgenommener Massenspektren kein Zerfall beobachtet werden kann. Zudem lassen sich die Ausmaße der entstehenden Ringstrukturen über die Wahl des koordinierten Metalls beeinflussen. Anzumerken ist, dass die synthetisierten Komplexe nicht die einzigen Verbindungen in der Arbeitsgruppe sind bei denen guanidinatstabilisierte Diboran-Einheiten in einer Ringstruktur vorliegen. So wurde in Kapitel 1.3.3 bereits die Klasse der Borayclophane vorgestellt, deren Chemie und potenzielle Anwendungen Gegenstand der aktuellen Forschung sind. Im Fokus stehen hier vor allem Elektronentransferprozesse, Einlagerungsverbindungen und der Aufbau von größeren makromolekularen Strukturen. Die im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Komplexe stellen in diesem Zusammenhang eine sehr gute Ergänzung für zukünftige Untersuchungen dar.

3 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Chemie von doppelt guanidinatstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen. Die Verbindungen weisen eine elektronenpräzise B–B-Bindung auf und besitzen aufgrund der guten Elektronendonoreigenschaften der Guanidinat-Liganden einen ausgeprägten nukleophilen Charakter. Die Nukleophilie und die Reaktivität der Verbindungen lassen sich durch die Variation der Bor-Substituenten weiter beeinflussen. Über die Umsetzung des bereits bekannten Ditriflato-Diborans mit Ammoniumsalzen gelang die Synthese einer Vielzahl neutraler Diborane(4) mit verschiedenen Substituenten. In mechanistischen Studien wurde gezeigt, dass der Austausch über einen S_N^1 -Mechanismus verläuft. So konnten durch die Umsetzung äquimolarer Mengen zweier symmetrischer Diborane Gleichgewichte erzeugt werden, die einen hohen Anteil des jeweils unsymmetrisch substituierten Diborans enthalten. In einigen Fällen kann das unsymmetrische Diboran als Feststoff aus dem Gleichgewicht isoliert werden, doch führt eine erneute Zugabe von Lösungsmittel wieder zur Bildung des entsprechenden Gleichgewichts. Mit der Umsetzung von Dihalogen-Diboranen mit Trimethylsilylverbindungen konnte zudem eine alternative Route für die Funktionalisierung von neutralen Diboranen(4) gefunden werden. Insgesamt ist es ausgehend von dem Ditriflato-Diboran gelungen alle in Abbildung 3.1 dargestellten und zu Beginn dieser Arbeit als Zielmoleküle ausgegebenen Diborane(4) zu erhalten.

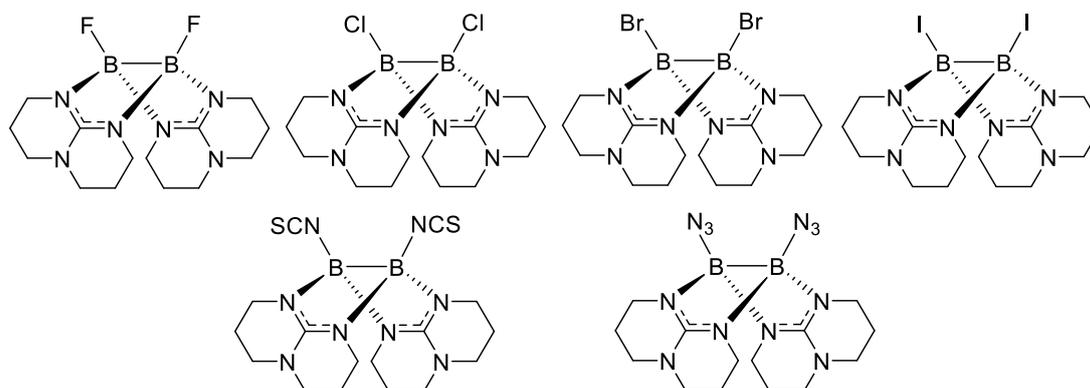
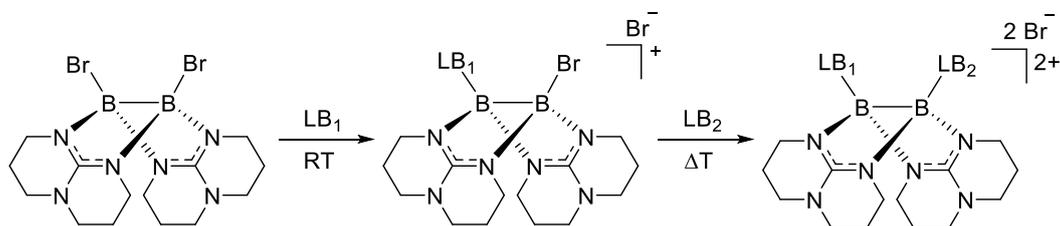


Abbildung 3.1: Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte neutrale Diborane(4).

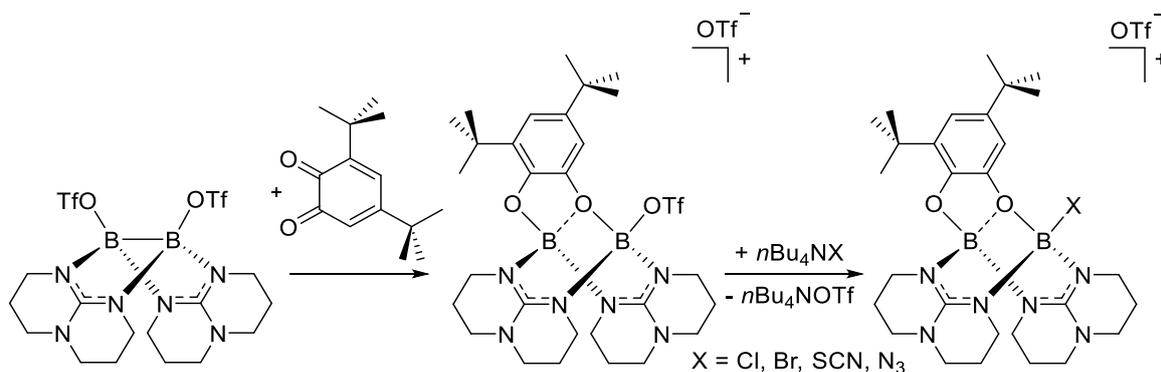
Neben dem Ditriflato-Diboran weist vor allem das Dibromo-Diboran gute Abgangsgruppen auf. Die Reaktivität der beiden Diborane wurde anhand von Substitutionsreaktionen mit den Lewis-Basen Pyridin und DMAP miteinander verglichen. Während beim Ditriflato-Diboran beide Triflatgruppen bereits bei Raumtemperatur rasch abgegeben werden, findet beim Dibromo-Diboran unter analogen Bedingungen nur der Austausch von einem Substituenten statt. Der Austausch des verbliebenen Substituenten kann im Anschluss über eine

Temperaturerhöhung initiiert werden. Das Reaktionsverhalten des Dibromo-Diborans mit einfachen Lewis-Basen (LB) ist in Schema 3.1 gezeigt und verdeutlicht die Möglichkeit zur Synthese von unterschiedlich substituierten mono- und dikationischen Diboranen(4).



Schema 3.1: Reaktionsverhalten des Dibromo-Diborans mit den Lewis-Basen Pyridin und DMAP.

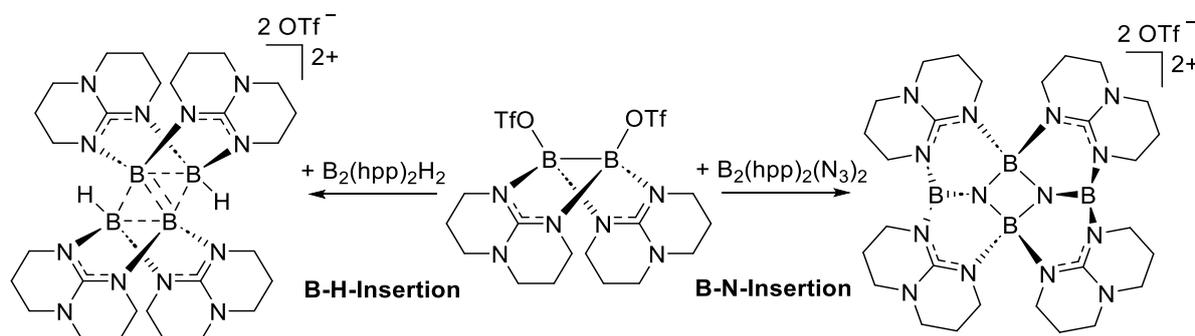
Anders als bei einfachen Stickstoffbasen ist bei der Umsetzung der beiden Diborane mit *ortho*-Chinonen kein Unterschied in der Reaktivität zu beobachten. Die Elektronen der B–B-Bindung werden jeweils auf das Chinon übertragen. Es entstehen monokationische Addukte mit zwei sp^3 -hybridisierten Boratomen. Neben den hpp-Liganden ist ein Boratom nur mit dem Chinon und das andere mit dem Chinon und einem Substituenten koordiniert. Durch die Umsetzung mit Ammoniumsalzen ist auch hier eine weitere Funktionalisierung möglich. Als Beispiel ist in Schema 3.2 die Reaktion des Ditriflato-Diborans mit dem 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-Chinon und das entsprechende Reaktionsprodukt dargestellt. Für die Elektronenübertragung wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen nicht nur die Ergebnisse der Umsetzung des Ditriflato-Diborans mit *ortho*-Chinonen, sondern auch die mit weiteren 1,2-Diketonen erklärt.



Schema 3.3: Reaktion des Ditriflato-Diborans mit dem 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-Chinon und anschließender Austausch des borgebundenen Substituenten.

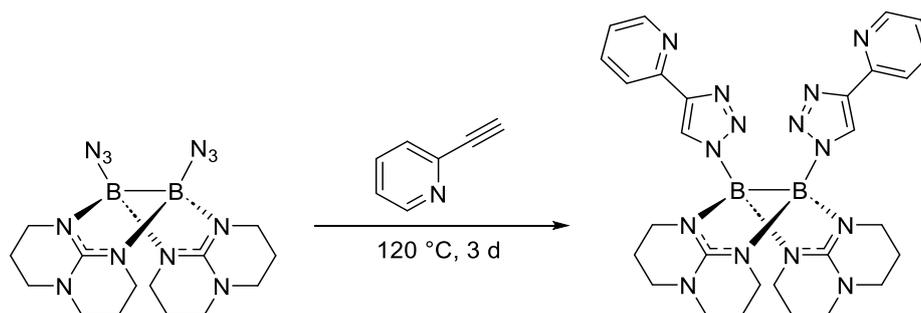
Die Reaktion des Ditriflato-Diborans mit dem Dihydrido-Diboran resultiert in der Bildung der dikationischen Tetraborverbindung $[H_2B_4(hpp)_4]^{2+}$. Das Tetraboran(6) konnte bereits durch die Reaktion des Dihydrido-Diborans mit $B(C_6F_5)_3$ synthetisiert werden und weist mit zwei 3c-2e-Bindungen im B_4 -Kern eine interessante elektronische Struktur auf. Die in dieser Arbeit gefundene Route ermöglicht die Synthese mit einem alternativen Gegenion und legt zudem einen Mechanismus nahe, der über die Insertion von einem Wasserstoffatom in die B–B-

Bindung verläuft. Die Umsetzung des Ditriflato-Diborans mit dem Diazido-Diboran führt ebenfalls zur Bildung einer dikationischen Verbindung mit vier Boratomen. Den Kern des synthetisierten $[\text{N}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ bildet ein planarer Vierring bestehend aus zwei sp^3 -hybridisierten Boratomen und zwei verbrückenden Stickstoffatomen. An die verbrückenden Stickstoffatome ist jeweils ein weiteres Boratom gebunden. Die Boratome ragen aus der Ebene des Vierrings heraus und sind sp^2 -hybridisiert. Der für die Bildung vorgeschlagene Mechanismus berücksichtigt erneut die ausgeprägte Nukleophilie der B–B-Bindung, die auch eine Insertion der Stickstoffatome möglich erscheinen lässt. Die Synthese des $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ und $[\text{N}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ jeweils ausgehend vom Ditriflato-Diboran ist in Schema 3.3 gezeigt.



Schema 3.3: Synthese der beiden Tetraborverbindungen über die Umsetzung des Ditriflato-Diboran mit dem Dihydrido-Diboran (links) und dem Diazido-Diboran (rechts).

Generell weist das Diazido-Diboran eine interessante elektronische Struktur und Reaktivität auf. So ist es von den untersuchten Diboranen das einzige, dessen HOMO nicht an der B–B-Bindung, sondern an den Substituenten lokalisiert ist. Zudem zeigt das Diboran eine für Azidborane bemerkenswerte Stabilität, sodass thermisch induzierte 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktionen an beiden Azidgruppen möglich sind. Durch die Variation des als Reaktionspartner und Lösungsmittel fungierenden terminalen Alkins konnte daher eine Vielzahl neuer Bis-Triazol-Diboran-Verbindungen mit verschiedenen funktionellen Gruppen synthetisiert werden. Daneben zeichnet sich die Cycloaddition durch eine hohe Selektivität für das 1,4-Addukt aus. Als Beispiel ist in Schema 3.4 die Reaktion des Diazido-Diborans mit dem 2-Ethynylpyridin hin zum entsprechenden Cycloadditionsprodukt dargestellt.



Schema 3.4: Cycloaddition des Diazido-Diborans mit 2-Ethynylpyridin unter Entstehung des 1,4-Addukts.

Das Addukt aus dem Diazido-Diboran und dem 2-Ethynylpyridin verfügt über zwei bidentate Koordinationsstellen, sodass eine Komplexierung der Übergangsmetalle Zink und Kobalt möglich ist. Wie in Abbildung 3.2 gezeigt, entstehen hierbei cyclische Komplexe, bei denen jeweils zwei Metallzentren über zwei Bis-Triazol-Diborane verbrückt vorliegen und deren Größe mit dem Metall variiert.

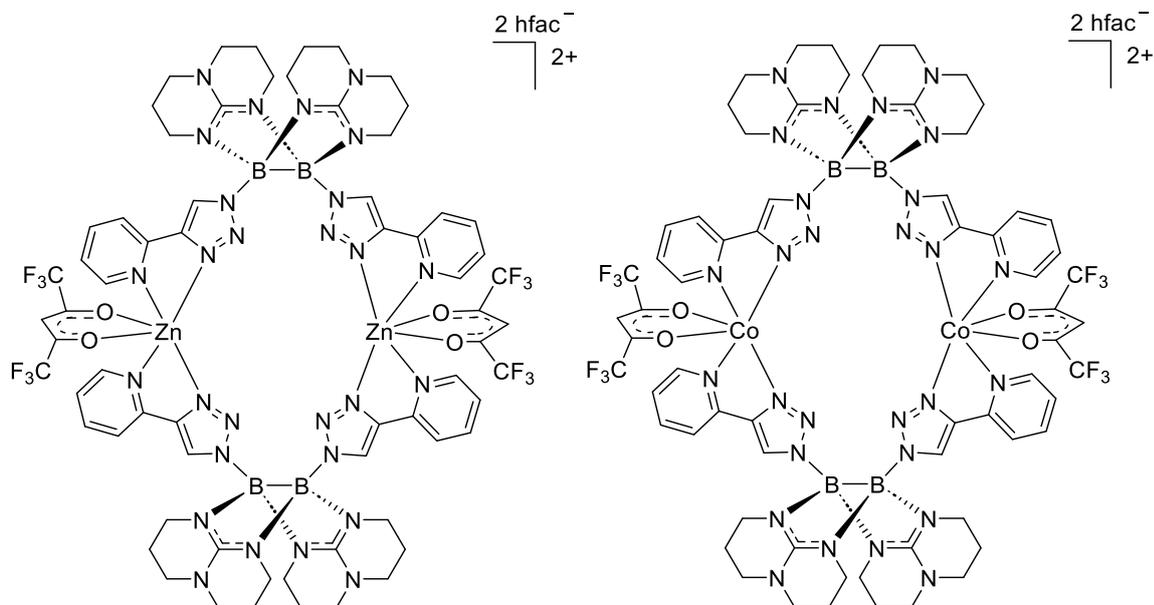


Abbildung 3.2: Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Übergangsmetallkomplexe.

Insgesamt ermöglicht die vorliegende Arbeit die Synthese einer Vielzahl von neutralen Diboranen(4) und macht diese für Anwendungen zugänglich. Zudem konnte die Reaktivität ausgewählter Diborane bereits näher untersucht werden. Die dabei erzielten Ergebnisse tragen zu einem tieferen Verständnis der Reaktivität von nukleophilen Diboranen bei und bieten vielseitige Ansätze für weitere Untersuchungen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Angaben

Arbeitstechniken

Alle präparativen Arbeiten wurden, sofern nicht anders angegeben, unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre nach Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Zum Entfernen von Feuchtigkeitsspuren wurde das an der Schlenk-Linie verwendete Argon vor der Benutzung durch eine Phosphorpentoxid-Säule geleitet. Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor ihrem Gebrauch mehrfach im Feinvakuum ($p < 10^{-2}$ mbar) ausgeheizt und mit Argon begast. Lösungsmitteltransfer erfolgte mittels Septum-Kanülentechnik. Oxidations- und hydrolyseempfindliche Chemikalien wurden entweder in einem Schlenkrohr oder in einer MBRAUN LABmaster DP (MB-20-G) bzw. MBRAUN LABstar (MB-10-G) Glovebox unter Inertgas und wenn erforderlich gekühlt gelagert. Die Einwaage dieser Chemikalien erfolgte direkt in die designierten Reaktionsgefäße in der jeweiligen Glovebox. Reaktionen im NMR-Maßstab wurden in J. Young- oder abschmelzbaren NMR-Röhrchen durchgeführt. Alle angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf isolierte und aufgereinigte Produkte. Auf eine Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde in der Regel verzichtet.

Lösungsmittel und Chemikalien

Die für Reaktionen und zur Aufreinigung verwendeten Lösungsmittel wurden einer MBRAUN MB-SPS-800 Lösungsmitteltrockenanlage unter Stickstoff entnommen. Anschließend wurden die Lösungsmittel nach der Freeze-Pump-Thaw-Methode dreimalig entgast und unter Argon-Atmosphäre über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) der Firma Sigma-Aldrich gelagert.^[171] Die für NMR-Proben verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden von den Firmen Deutero GmbH, Euriso-Top GmbH oder Sigma Aldrich bezogen. Die deuterierten Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung ebenfalls nach der Freeze-Pump-Thaw-Methode entgast und über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) gelagert.^[171] Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel wurden entweder von der Chemikalienausgabe der Universität Heidelberg bezogen oder kommerziell von den jeweiligen Firmen (Sigma-Aldrich Co. LLC., Strem Chemicals Inc., Acros Organics, TCI Deutschland GmbH und abcr GmbH) erworben. Empfindliche Substanzen wurden wie im Abschnitt Arbeitstechniken beschrieben, unter Schutzgas und gegebenenfalls gekühlt aufbewahrt. Die Chemikalien wurden in der Regel direkt und ohne weitere Aufreinigung in den entsprechenden Reaktionen eingesetzt. Lediglich Trimethylaminboran

(H₃B-NMe₃) und 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2- α]pyrimidin (hppH) wurden vor ihrer Verwendung sublimiert. Die Verbindung 4,5-Pyrenchinon (**Q5**) wurde entsprechend der angegebenen Literatur aus kommerziell erwerblichen Edukten hergestellt und aufgereinigt.^[172]

Strukturformel und Nomenklatur

Die in dieser Arbeit abgebildeten Strukturformeln wurden mit dem Programm *ChemDraw Professional 16.0* von Perkin Elmer erstellt.^[173] Trotz verwendeter Keilstrichformeln geben die Strukturen keine absoluten Konfigurationen wieder, sondern dienen lediglich dazu den räumlichen Aufbau der Moleküle zu veranschaulichen. Dargestellte Bindungsstriche sollen die atomaren Konnektivitäten zeigen und sind nicht immer als elektronenpräzise Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen zu verstehen. Die Benennung der Verbindungen erfolgte gemäß den aktuell gültigen IUPAC-Richtlinien.^[174,175]

4.2 Analytische Methoden

Kernresonanzspektroskopie

NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur auf einem der folgenden 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). Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden nach den verbleibenden Signalen der deuterierten Lösungsmittel referenziert.^[176] Die chemische Verschiebung δ ist mit dem Faktor 10^6 (ppm) in Bezug auf TMS (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (^{11}B) oder CFCl_3 (^{19}F) als externer Standard referenziert. Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden breitbandenkoppelt aufgenommen. Für eine genaue Zuordnung der NMR-Signale wurden falls möglich 2D-Korrelationsspektren ($^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC, $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC) sowie ^{13}C -DEPT-135-NMR-Spektren berücksichtigt. Die Kopplungskonstanten ($^nJ_{\text{AB}}$) sind in Hertz (Hz) angegeben, wobei A und B die koppelnden Atomkerne und n die Anzahl der Bindungen zwischen diesen Kernen angibt. Die Multiplizitäten der einzelnen NMR-Signale wurden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), m (Multipllett), bs (breites Singulett) und Kombinationen davon abgekürzt. Die Auswertung und Darstellung der aufgenommenen Spektren erfolgte mit der Software *MestReNova NMR* von Mestrelab Research.^[177]

Massenspektroskopie

Massenspektren wurden im 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), *JEOL JMS 700* (EI) und (APCI). Für ESI-Messungen wurden die Proben in Dichlormethan oder einer Mischung aus Dichlormethan und 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 mit Hilfe von *ChemCalc* simuliert und auf eine Übereinstimmung zwischen gemessenem und simuliertem Signal überprüft.^[178]

Schwingungsspektroskopie

IR-Messungen wurden mit einem *Bruker Alpha Platinum-ATR* oder einem *Merlin Excalibur FTS 3000* der Firma Bio-Rad durchgeführt. Die Proben wurden entweder direkt als Pulver (*Alpha Platinum-ATR*) oder als KBr-Pressling (*Merlin Excalibur FTS 3000*) vermessen. Bei besonders empfindlichen Substanzen wurden die KBr-Presslinge in einer Glovebox unter

Schutzgasatmosphäre angefertigt. Die Angabe der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ erfolgt in cm^{-1} . Die Signalstärken sind nach einer Grundlinienkorrektur in Relation zur Bande mit größter Intensität mit s (strong), m (medium) und w (weak) beschrieben.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen zur Bestimmung des C-, H- und N-Gehalts wurden im Mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg auf einem *vario EL* und *vario MICRO* cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt.

UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis-Absorptionsspektren wurden an einem *Varian Cary 5000* Spektrometer im Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm bei Raumtemperatur aufgenommen. Die zu analysierenden Substanzen wurden in Dichlormethan gelöst und als verdünnte Lösungen in Quarzglasküvetten mit einer Schichtdicke von 1.0 cm untersucht. Die graphische Darstellung der Spektren erfolgte mit dem Programm *Origin*.^[179]

ESR-Spektroskopie

Das ESR-Spektrum (X-Band, ≈ 9.6 GHz) wurde an einem Bruker ELEXSYS E500 ESR-Spektrometer mit einem Continuous Wave Dual-Mode-Resonator ER 4116DM aufgenommen. Die Regulation der Temperatur bei der Tieftemperaturmessung erfolgte mittels des kryogenfreien Helium-Fluss VT-Systems ER4112HV-CF42. Die Substanz wurde in Lösung direkt im Quarzglasröhrchen vermessen.

Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrische Messungen wurden bei Raumtemperatur an einem Metrohm Autolab PGSTAT 204 Potentiostat/Galvanostat durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Glas-Kohlenstoffelektrode und als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl (3.0 M in KCl) Elektrode der Firma Metrohm verwendet. Ein Platinblech stellte die Gegenelektrode dar. Als Leitsalz wurde ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ und als Lösungsmittel Dichlormethan verwendet. Die erhaltenen Cyclovoltammogramme wurden extern gegen das Redoxpaar Fc^+/Fc referenziert. Die graphische Darstellung der erhaltenen Kurven erfolgte mit dem Programm *Origin*.^[179]

Kristallstrukturanalyse

Zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden direkt aus der Mutterlauge entnommen, in perfluoriertes Polyetheröl getaucht und auf einer Nylonschleife fixiert. Die Probe wurde auf 120 oder 100 K im Stickstoffstrom des Goniometers gekühlt. Die Messungen

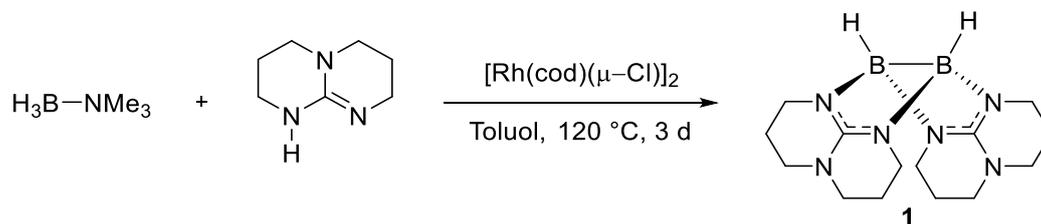
erfolgten an einem Nonius Kappa CCD (graphitmonochromierte Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)) oder an einem Bruker D8 Venture, dual source (Mo- oder Cu- K_{α} -Strahlung, Photon III-Detektor). Die gemessenen Daten wurden mit der Standard Nonius und Bruker Software (SAINT, APEX 3) verarbeitet.^[180,181] Multiscan Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm SADABS durchgeführt.^[182] Die Strukturen konnten durch direkte Methoden mit Hilfe des SHELXS-97 Programms gelöst sowie nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2 mittels SHELXL und SHELXS aus dem SHELXT-PLUS-Softwarepaket verfeinert werden.^[183–185] Die graphische Bearbeitung der Daten während des Lösungs- und Verfeinerungsprozesses wurde mit OLEX2 durchgeführt.^[186] Die Auswertung und graphische Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm Mercury 2020 2.0 die dargestellten thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen dabei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.^[187] In Anhang **D** sind die erhaltenen kristallographischen Daten tabellarisch zusammengefasst. Bereits veröffentlichte kristallographische Daten sind ebenso im Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) aufgeführt und können unter den entsprechenden CCDC-Nummern abgerufen werden.^[188]

4.3 Quantenchemische Methoden und Programme

Die in dieser Arbeit aufgeführten quantenchemischen Untersuchungen wurden mit dem Programm Turbomole 7.5 oder dessen Vorgängerversionen durchgeführt.^[189–193] Geometrieoptimierungen fanden auf einem RI-DFT-Niveau statt, mit den Funktionalen BP86 oder B3LYP und optional in Kombination mit der Dispersionskorrektur DFT-D3.^[194–198] Als Basissätze wurden def2-SV(P) und def2-TZVP(P) verwendet.^[199,200] Die Startgeometrien wurden ausgehend von den Kristallstrukturdaten generiert oder alternativ mit dem Programm *GaussView* erstellt.^[201] Die nach der Geometrieoptimierung erhaltenen Strukturen wurden falls erforderlich einer Frequenzanalyse unterzogen, um das Vorliegen eines globalen Energieminimums auf der Potentialhyperfläche zu bestätigen. Alle berechneten ΔH - und ΔG -Werte beziehen sich auf Bedingungen von $T = 273.15 \text{ K}$ und $p = 0.101326 \text{ MPa}$. Protonenaffinitäten und adiabatische Ionisationsenergien wurden aus der Differenz der thermodynamischen Zustandsgrößen vor und nach Protonierung bzw. Ionisierung errechnet. Die Visualisierung der HOMO-Orbitale erfolgte mit Hilfe des Programms *Chemcraft*.^[202]

4.4 Synthesen

Synthese von $B_2(hpp)_2H_2$



In einem Schlenkcolben wurde 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2- α]pyrimidin (hppH) (3.03 g, 21.77 mmol), Trimethylamin-Boran (1.59 g, 21.79 mmol) und Chloro(1,5-cyclooctadiene)rhodium(I)-Dimer vorgelegt, in 100 ml Toluol gelöst und 72 h unter Rückfluss (120 °C) erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung heiß filtriert und nach dem Abkühlen im Gefrierschrank bei -20 °C gelagert. Die ausgefallenen Kristalle wurden von der Lösung abgetrennt, dreimal mit jeweils 5 ml Toluol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden 1.82 g (6.07 mmol, 56%) des Produkts in Form von einem farblosen Feststoff erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

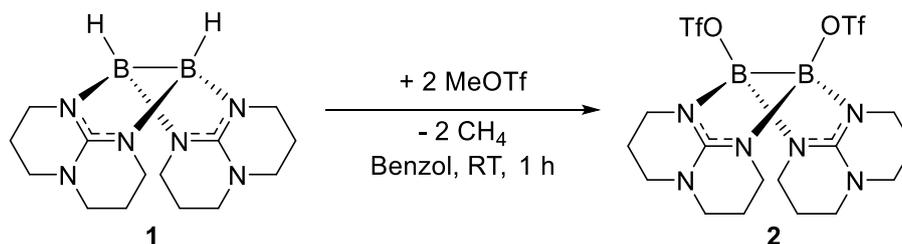
δ = 3.27 (t, $^3J_{HH}$ = 6 Hz, 8H, H_{hpp}), 3.14–2.98 (m, 8H, H_{hpp}), 1.89–1.82 (m, 8H, H_{hpp}) ppm.

^{11}B -NMR (128 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

δ = -2.63 (s, 2B) ppm.

Weitere analytische Daten können der Literatur entnommen werden.^[54]

Synthese von $B_2(hpp)_2(OTf)_2$



In einem Schlenkrohr wurde $B_2(hpp)_2H_2$ (494 mg, 1.65 mmol) in 14 ml Benzol suspendiert. Anschließend wurde eine Lösung von Methyltrifluormethylsulfonat (568 mg, 3.46 mmol, 0.39 ml) in 2 ml Benzol tropfenweise zugegeben (Gasentwicklung). Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das entstandene Produkt über eine Spritze vom Lösungsmittel befreit und zweimal mit jeweils 5 ml Benzol gewaschen. Der verbliebene Feststoff wurde in 4 ml Dichlormethan gelöst und im Gefrierschrank bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die ausgefallenen Kristalle wurden von der Lösung abgetrennt und unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden 465 mg (0.78 mmol, 47%) des Produkts in Form von einem farblosen Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 3.44\text{--}3.10$ (m, 16H, H_{hpp}), $2.03\text{--}1.82$ (m, 8H, H_{hpp}) ppm.

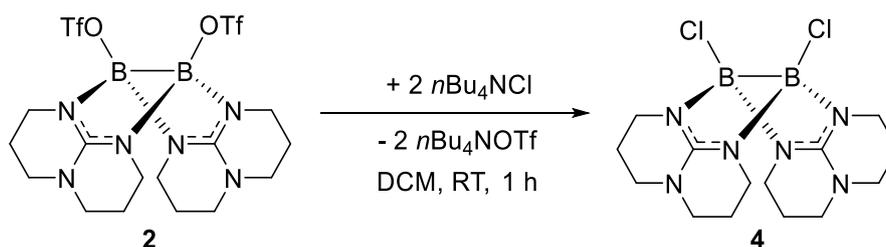
$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 4.61$ (s, 2B) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = -77.84$ (s, OTf_{geb})

Weitere analytische Daten können der Literatur entnommen werden.^[13]

Synthese von $B_2(\text{hpp})_2\text{Cl}_2$ 

In einem Schlenkrohr wurde Tetrabutylammoniumchlorid (98 mg, 0.35 mmol) vorgelegt und in 0.5 ml Dichlormethan gelöst. Im Anschluss wurde eine Lösung von $B_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})_2$ (100 mg, 0.17 mmol) in 0.5 ml Dichlormethan langsam zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Um das entstandene Rohprodukt zu fällen, wurde die Lösung mit 1.5 ml *n*-Pentan überschichtet und eine weitere Nacht im Gefrierschrank bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Überstehendes Lösungsmittel wurde über eine Kanüle vom ausgefallenen Feststoff entfernt. Danach wurde der Feststoff dreimal in 0.5 ml Tetrahydrofuran suspendiert und jedes Mal das überstehende Lösungsmittel über eine Kanüle entfernt. Zuletzt wurde der verbliebene Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden 36 mg (0.10 mmol, 59%) des Produkts in Form von einem farblosen Feststoff erhalten.

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 3.51\text{--}3.05$ (m, 16H, H_{hpp}), $2.01\text{--}1.80$ (m, 8H, H_{hpp}) ppm.

 $^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 3.68$ (s, 2B) ppm.

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 156.55$ ($C_{\text{q-hpp}}$), 47.71 (C_{hpp}), 39.84 (C_{hpp}), 22.50 (C_{hpp}) ppm.

Massenspektrum (HR-EI⁺):

$m/z = 368.1622$ ($[\text{M}]^+$, 75%), 333.1929 ($[\text{M-Cl}]^+$, 55%), 138.1023 ($[\text{hpp}]^+$, 17%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_6$, MW = 368.91 g mol⁻¹, %):

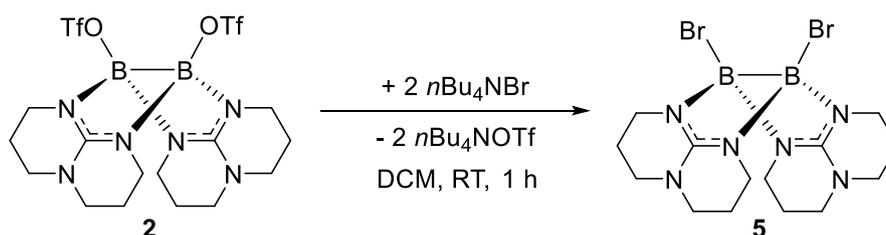
ber. C: 45.58 H: 6.56 N: 22.78

gef. C: 45.56 H: 6.63 N: 22.37.

IR-Spektrum (ATR):

$\tilde{\nu} = 2962(\text{w}), 2939(\text{w}), 2859(\text{w}), 1632(\text{w}), 1585(\text{s}), 1553(\text{s}), 1458(\text{w}), 1438(\text{w}), 1393(\text{w}), 1368(\text{w}), 1317(\text{s}), 1271(\text{m}), 1218(\text{m}), 1182(\text{w}), 1096(\text{m}), 1063(\text{w}), 1041(\text{m}), 1027(\text{m}), 995(\text{w}), 935(\text{s}), 895(\text{w}), 860(\text{m}), 814(\text{s}), 733(\text{s}), 718(\text{m}), 651(\text{s}), 582(\text{s}), 480(\text{w}), 434(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$.

Synthese von $B_2(hpp)_2Br_2$



In einem Schlenkrohr wurde Tetrabutylammoniumbromid (454 mg, 1.41 mmol) vorgelegt und in 1.5 ml Dichlormethan gelöst. Im Anschluss wurde eine Lösung von $B_2(hpp)_2(OTf)_2$ (400 mg, 0.67 mmol) in 2.0 ml Dichlormethan langsam zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Um das Rohprodukt vollständig zu fällen, wurde die Lösung für eine weitere Nacht im Gefrierschrank bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Überstehendes Lösungsmittel wurde über eine Kanüle vom ausgefallenen Feststoff entfernt. Der Feststoff wurde dreimal in 1.5 ml Tetrahydrofuran suspendiert und jedes Mal das überstehende Lösungsmittel über eine Kanüle entfernt. Zuletzt wurde der verbliebene Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden 205 mg (0.45 mmol, 67%) des Produkts in Form von einem farblosen Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 3.57\text{--}3.08$ (m, 16H, H_{hpp}), $2.06\text{--}1.83$ (m, 8H, H_{hpp}) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 4.02$ (s, 2B) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 156.49$ ($C_{\text{q-hpp}}$), 47.70 (C_{hpp}), 41.18 (C_{hpp}), 22.39 (C_{hpp}) ppm.

Massenspektrum (HR-EI $^+$):

$m/z = 138.1026$ ($[\text{hpp}]^+$, 100%).

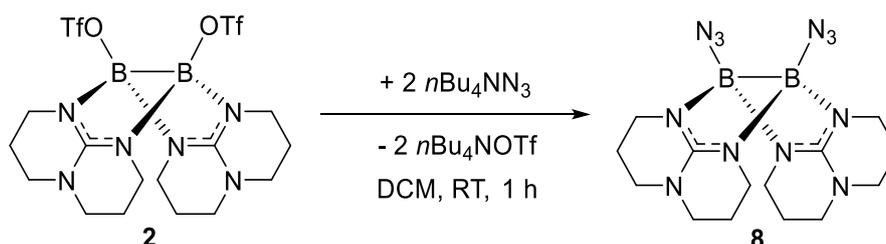
Elementaranalyse ($\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_6$, MW = 457.82 g mol^{-1} , %):

ber. C: 36.73 H: 5.28 N: 18.36

gef. C: 36.53 H: 5.08 N: 18.13.

IR-Spektrum (ATR):

$\tilde{\nu} = 2951(\text{w}), 2856(\text{w}), 1630(\text{w}), 1587(\text{s}), 1543(\text{s}), 1475(\text{w}), 1458(\text{w}), 1437(\text{w}), 1392(\text{m}), 1368(\text{w}), 1350(\text{w}), 1314(\text{s}), 1272(\text{s}), 1218(\text{m}), 1184(\text{m}), 1115(\text{w}), 1098(\text{w}), 1063(\text{w}), 1042(\text{s}), 1024(\text{m}), 995(\text{w}), 944(\text{s}), 895(\text{w}), 862(\text{m}), 819(\text{m}), 804(\text{s}), 731(\text{s}), 717(\text{m}), 696(\text{w}), 665(\text{w}), 634(\text{m}), 573(\text{s}), 479(\text{m}), 457(\text{w}), 426(\text{w})\text{ cm}^{-1}$.

Synthese von $B_2(\text{hpp})_2(\text{N}_3)_2$ 

In einem Schlenkrohr wurde Tetrabutylammoniumazid (200 mg, 0.71 mmol) vorgelegt und in 0.5 ml Dichlormethan gelöst. Im Anschluss wurde eine Lösung von $B_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})_2$ (200 mg, 0.36 mmol) in 1.0 ml Dichlormethan langsam zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Um das entstandene Rohprodukt zu fällen, wurde die Lösung mit 2.0 ml *n*-Pentan überschichtet und eine weitere Nacht im Gefrierschrank bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Überstehendes Lösungsmittel wurde über eine Kanüle vom ausgefallenen Feststoff entfernt. Danach wurde der Feststoff dreimal in 1.0 ml Tetrahydrofuran suspendiert und jedes Mal das überstehende Lösungsmittel über eine Kanüle entfernt. Zuletzt wurde der verbliebene Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden 79 mg (0.21 mmol, 62%) des Produkts in Form von einem farblosen Feststoff erhalten.

 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 3.34\text{--}3.06$ (m, 16H, H_{hpp}), $2.00\text{--}1.82$ (m, 8H, H_{hpp}) ppm.

 $^{11}\text{B-NMR}$ (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 0.71$ (s, 2B) ppm.

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 157.09$ ($C_{\text{q-hpp}}$), 47.71 (C_{hpp}), 40.10 (C_{hpp}), 22.74 (C_{hpp}) ppm.

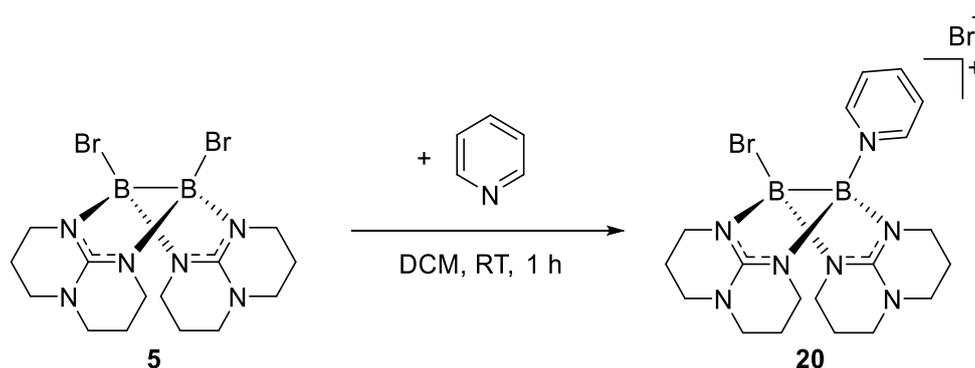
Massenspektrum (HR-EI $^+$):

$m/z = 382.2413$ ($[\text{M}]^+$, 1%), 138.1038 ($[\text{hpp}]^+$, 93%).

IR-Spektrum (ATR):

$\tilde{\nu} = 2951(\text{w})$, $2849(\text{w})$, $2098(\text{s})$, $1562(\text{s})$, $1473(\text{w})$, $1453(\text{w})$, $1434(\text{w})$, $1395(\text{w})$, $1369(\text{w})$, $1342(\text{w})$, $1320(\text{s})$, $1275(\text{s})$, $1215(\text{s})$, $1182(\text{m})$, $1113(\text{w})$, $1093(\text{m})$, $1040(\text{s})$, $993(\text{w})$, $934(\text{s})$, $905(\text{s})$, $862(\text{w})$, $824(\text{s})$, $784(\text{w})$, $756(\text{s})$, $720(\text{m})$, $695(\text{m})$, $681(\text{m})$, $637(\text{s})$, $597(\text{m})$, $580(\text{s})$, $480(\text{m})$, $413(\text{w})\text{ cm}^{-1}$.

Synthese von $[\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{Br}(\text{py})][\text{Br}^-]$



In einem Schlenkrohr wurde $\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{Br}_2$ (38 mg, 0.08 mmol) vorgelegt und in 1.0 ml Dichlormethan suspendiert. Im Anschluss wurde Pyridin (100 mg, 0.17 mmol) rasch zugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Lösung wurde auf ein Viertel ihres ursprünglichen Volumens reduziert, mit 0.2 ml n-Pentan überschichtet und über Nacht im Gefrierschrank bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Überstehendes Lösungsmittel wurde vom ausgefallenen Feststoff entfernt. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wurden 23 mg (0.04 mmol, 51%) des Produkts in Form von einem farblosen Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 8.30\text{--}8.28$ (m, 2H, H_{arom}), 8.16 (td, $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 1H, H_{arom}), 7.95–7.80 (m, 2H, H_{arom}), 3.47–3.15 (m, 16H, H_{hpp}), 2.12–1.93 (m, 8H, H_{hpp}) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 3.51$ (bs, 2B) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 158.58$ ($C_{\text{q-hpp}}$), 143.64 (C_{arom}), 141.14 (C_{arom}), 127.39 (C_{arom}), 47.75 (C_{hpp}), 47.50 (C_{hpp}), 41.12 (C_{hpp}), 40.53 (C_{hpp}), 22.65 (C_{hpp}), 21.90 (C_{hpp}) ppm.

Massenspektrum (HR-EI $^+$):

$m/z = 456.1850$ ($[\text{M}]^+$, 100 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_7 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, MW = 619.06 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, %):

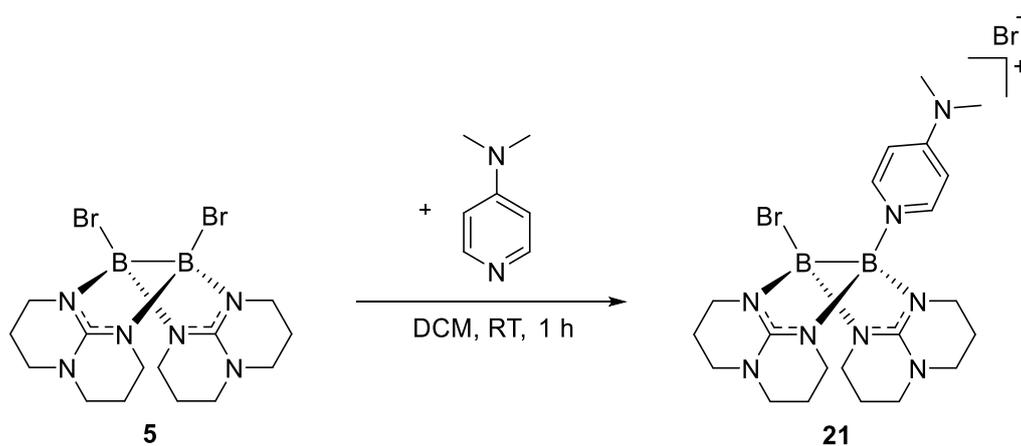
ber. C: 38.63 H: 5.03 N: 15.77

gef. C: 38.45 H: 5.11 N: 15.47.

IR-Spektrum (ATR):

$\tilde{\nu} = 3211$ (w), 2999 (w), 2949 (w), 2856 (w), 1626 (s), 1603 (s), 1546 (s), 1483 (w), 1454 (m), 1439 (m), 1393 (w), 1374 (m), 1319 (s), 1288 (s), 1219 (m), 1197 (m), 1145 (w), 1102 (m), 1045 (m), 1016 (m), 953 (m), 911 (m), 868 (w), 850 (w), 822 (m), 775 (m), 733 (m), 704 (s), 686 (m), 664 (m), 624 (w), 586 (s), 482 (m), 459 (m), 444 (m) cm^{-1} .

Synthese von $[\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{Br}(\text{dmap})][\text{Br}]$



In einem Schlenkrohr wurde $\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{Br}_2$ (39 mg, 0.08 mmol) vorgelegt und in 1.0 ml Dichlormethan suspendiert. Im Anschluss wurde eine Lösung von 4-Dimethylaminopyridin (22 mg, 0.18 mmol) in 1.0 ml Dichlormethan rasch zugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Lösung wurde auf ein Viertel ihres ursprünglichen Volumens reduziert, mit 2.0 ml n-Pentan überschichtet und über Nacht im Gefrierschrank bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Überstehendes Lösungsmittel wurde vom ausgefallenen Feststoff entfernt. Der Feststoff wurde zweimal mit 0.5 ml Tetrahydrofuran gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden 30 mg (0.06 mmol, 71%) des Produkts in Form von einem farblosen Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 7.70$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, H_{arom}), 6.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, H_{arom}), $3.46\text{--}3.11$ (m, 22H, $H_{\text{Me}}/H_{\text{hpp}}$), $2.03\text{--}1.90$ (m, 8H, H_{hpp}) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 2.20$ (bs, 2B) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 158.32$ ($C_{\text{q-hpp}}$), 155.55 ($C_{\text{q-arom}}$), 142.50 (C_{arom}), 107.81 (C_{arom}), 47.71 (C_{hpp}), 47.54 (C_{hpp}), 40.95 (C_{hpp}), 40.34 (C_{hpp}), 39.99 (C_{Me}), 22.59 (C_{hpp}), 21.97 (C_{hpp}) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI $^+$):

$m/z = 499.2269$ ($[\text{M}]^+$, 100%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_8 \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, MW = 579,99 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, %):

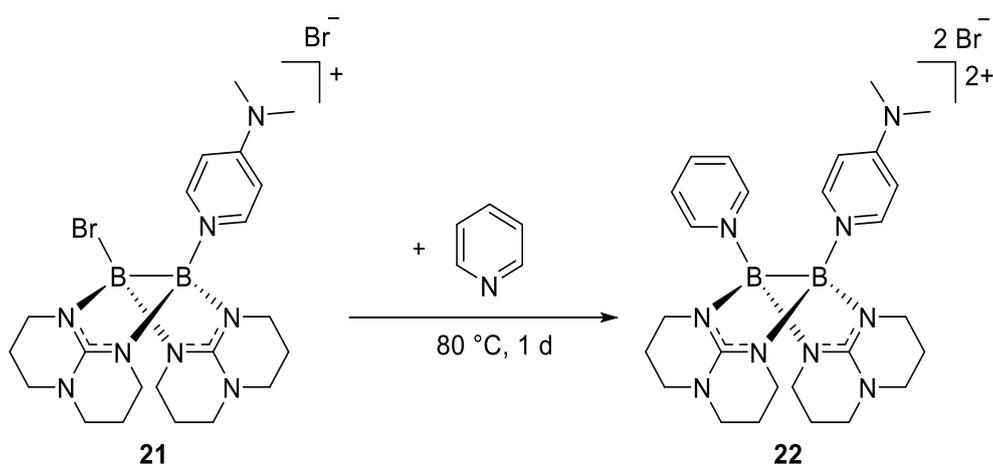
ber. C: 41.49 H: 5.67 N: 18.00

gef. C: 41.99 H: 5.35 N: 17.90.

IR-Spektrum (ATR):

$\tilde{\nu} = 2965$ (w), 2928 (w), 2863 (w), 1636 (s), 1590 (s), 1545 (s), 1480 (w), 1461 (m), 1441 (m), 1391 (m), 1326 (s), 1261 (m), 1221 (s), 1193 (m), 1006 (s), 1050 (m), 951 (s), 917 (m), 820 (s), 733 (m), 723 (m), 644 (m), 599 (m), 551 (m), 520 (m), 483(m) cm^{-1} .

Synthese von $[B_2(hpp)_2(py)(dmap)]_2[Br]$



In einem Schlenkrohr wurde $[B_2(hpp)_2Br(dmap)]Br$ (30 mg, 0.05 mmol) vorgelegt und in 1.0 ml Pyridin suspendiert. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei 80 °C gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Der verbliebene Rückstand wurde viermal mit 0.3 ml Tetrahydrofuran gewaschen. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wurden 18 mg (0.03 mmol, 55%) des Produkts in Form von einem farblosen Feststoff erhalten.

1H -NMR (600 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 8.90$ (dt, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, 2H, H_{arom}), 8.16 (d, $^3J_{HH} = 12.0$ Hz, 2H, H_{arom}), 7.90 (tt, $^3J_{HH} = 12.0$ Hz, 1H, H_{arom}), 7.70 (td, $^3J_{HH} = 12.0$ Hz, 2H, H_{arom}), 6.59 (dt, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, 2H, H_{arom}), 3.53 – 3.01 (m, 22H, H_{Me}/H_{hpp}), 2.41 – 1.95 (m, 8H, H_{hpp}) ppm.

^{11}B -NMR (192 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 3.15$ (s, 2B) ppm.

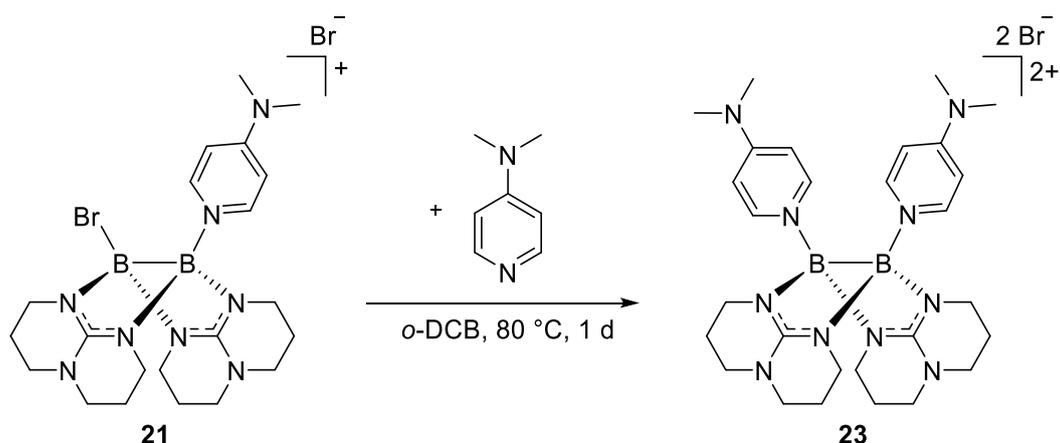
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (150 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 160.80$ (C_{q-hpp}), 155.57 (C_{q-arom}), 144.80 (C_{arom}), 143.33 (C_{arom}), 140.79 (C_{arom}), 127.64 (C_{arom}), 108.10 (C_{arom}), 47.92 (C_{hpp}), 47.83 (C_{hpp}), 40.51 (C_{hpp}), 40.47 (C_{hpp}), 40.07 (C_{Me}), 22.30 (C_{hpp}), 22.22 (C_{hpp}) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

$m/z = 580.2678$ ($\{[M]Br\}^+$, 100%).

Synthese von $[B_2(hpp)_2(dmap)_2]2[Br]$



In einem Schlenkrohr wurde $[B_2(hpp)_2Br(dmap)]Br$ (30 mg, 0.05 mmol) und 4-Dimethylaminopyridin (22 mg, 0.18 mmol) vorgelegt und in 1.0 ml *ortho*-Dichlorbenzol suspendiert. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei 80 °C gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Der verbliebene Rückstand wurde viermal mit 0.3 ml Tetrahydrofuran gewaschen. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wurden 23 mg (0.03 mmol, 66%) des Produkts in Form von einem farblosen Feststoff erhalten.

1H -NMR (600 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 8.06$ (d, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, 4H, H_{arom}), 6.69 (d, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, 4H, H_{arom}), 3.46 – 3.06 (m, 28H, H_{Me}/H_{hpp}), 2.01 – 1.80 (m, 8H, H_{hpp}) ppm.

^{11}B -NMR (192 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 2.44$ (s, 2B) ppm.

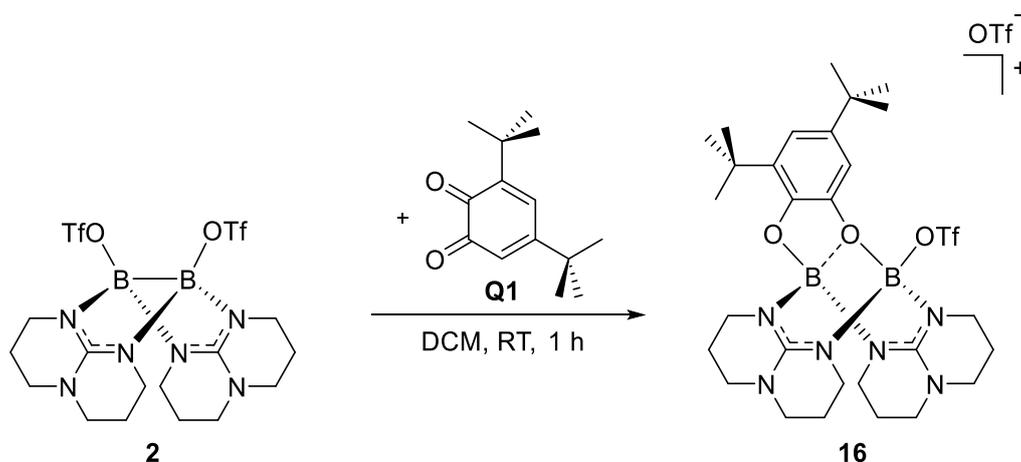
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (150 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 160.56$ (C_{q-hpp}), 155.62 (C_{q-arom}), 143.09 (C_{arom}), 108.29 (C_{arom}), 47.92 (C_{hpp}), 40.40 (C_{hpp}), 40.16 (C_{Me}), 22.33 (C_{hpp}) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI $^+$):

$m/z = 621.3117$ ($\{[M]Br\}^+$, 100%).

Synthese von $[\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})(\text{dtbq})][\text{OTf}]$



In einem Schlenkrohr wurde $\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})_2$ (50 mg, 0.08 mmol) vorgelegt und in 1.0 ml Dichlormethan gelöst. Im Anschluss wurde eine Lösung von 3,5-Di-tert-butyl-*o*-benzochinon (19 mg, 0.08 mmol) in 0.5 ml Dichlormethan langsam zugegeben. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung unter vermindertem Druck auf etwa ein Sechstel des ursprünglichen Volumens eingeeengt und im Gefrierschrank bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle wurden von der Lösung abgetrennt und unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden 38 mg (0.05 mmol, 55%) des Produkts in Form von einem farblosen Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 7.13$ (d, $^4J_{\text{HH}} = 2$ Hz, 1H, H_{arom}), 7.09 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2$ Hz, 1H, H_{arom}), $3.49\text{--}3.08$ (m, 16H, H_{hpp}), $2.10\text{--}1.95$ (m, 6H, H_{hpp}), $1.85\text{--}1.76$ (m, 2H, H_{hpp}), 1.39 (s, 9H, H_{Me}), 1.28 (s, 9H, H_{Me}) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 5.56$ (s, 1B), 2.09 (s, 1B) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = -77.03$ (s, 3F, $\text{OTf}_{\text{geb.}}$), -79.00 (s, 3F, OTf_{frei}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 154.1$ ($C_{\text{q-hpp}}$), 144.2 ($C_{\text{arom-}t\text{Bu}}$), 144.2 ($C_{\text{arom-O}}$), 142.2 ($C_{\text{arom-O}}$), 136.4 ($C_{\text{arom-}t\text{Bu}}$), 120.9 (C_{arom}), 120.9 (C_{triflat}), 108.7 (C_{arom}), 48.2 (C_{hpp}), 48.1 (C_{hpp}), 40.2 (C_{hpp}), 39.7 (C_{hpp}), 35.3 ($C_{\text{q-}t\text{Bu}}$), 34.9 ($C_{\text{q-}t\text{Bu}}$), 31.6 ($C_{t\text{Bu}}$), 29.5 ($C_{t\text{Bu}}$), 21.4 (C_{hpp}), 21.3 (C_{hpp}) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI $^+$):

$m/z = 667.32$ ($[\text{M}]^+$, 100%).

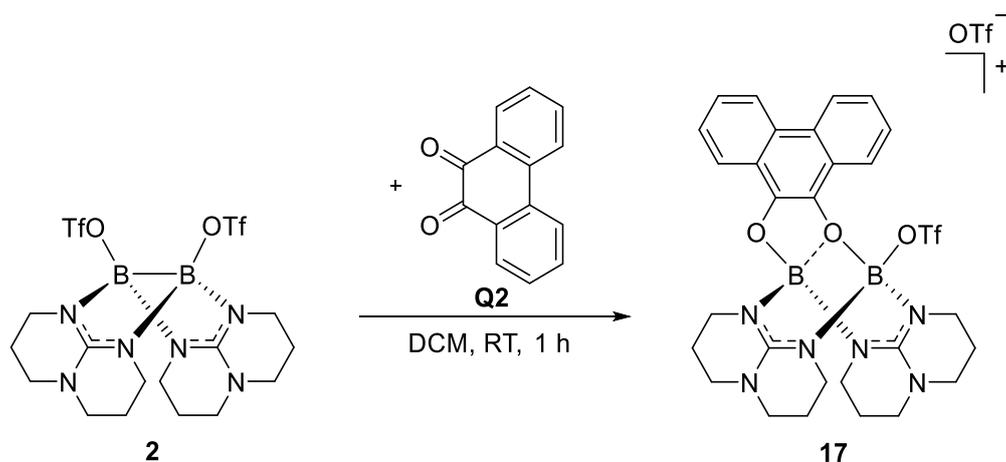
Elementaranalyse (C₃₀H₄₄B₂F₆N₆O₈S₂, MW = 816.45 g mol⁻¹, %):

ber. C: 44.13 H: 5.43 N: 10.29

gef. C: 43.60 H: 5.51 N: 10.47.

UV-Vis (CH₂Cl₂, c = 7.25·10⁻⁵ mol L⁻¹, d = 1 cm): λ_{max} (ϵ in L mol⁻¹ cm⁻¹) = 227 (8.21·10³), 274 (1.70·10³) nm.**IR-Spektrum (KBr-Pressling):** $\tilde{\nu}$ = 3323(w), 3246(w), 2959(m), 2873(m), 1619(s), 1599(s), 1546(s), 1512(w), 1487(m), 1462(m), 1448(m), 1406(m), 1393(s), 1379(m), 1363(m), 1324(s), 1267(s), 1218(s), 1199(s), 1155(s), 1119(m), 1081(s), 1063(m), 1042(m), 1031(s), 1007(m), 958(s), 915(w), 881(w), 860(w), 840(w), 794(w), 752(w), 734(w), 718(w), 677(w), 637(s), 625(m), 579(m), 517(m) cm⁻¹.

Synthese von $[\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})(\text{phen})][\text{OTf}]$



In einem Schlenkrohr wurde $\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})_2$ (50 mg, 0.08 mmol) vorgelegt und in 1.0 ml Dichlormethan gelöst. Im Anschluss wurde eine Lösung von 9,10-Phenanthrenchinon (17 mg, 0.08 mmol) in 1.0 ml Dichlormethan langsam zugegeben. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung unter vermindertem Druck auf etwa ein Achtel des ursprünglichen Volumens eingengt und im Gefrierschrank bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle wurden von der Lösung abgetrennt und unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden 35 mg (0.04 mmol, 52%) des Produkts in Form von einem farblosen Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 8.81\text{--}8.72$ (m, 2H, H_{arom}), $8.26\text{--}8.24$ (m, 2H, H_{arom}), $7.79\text{--}7.60$ (m, 4H, H_{arom}), $3.54\text{--}3.20$ (m, 16H, H_{hpp}), $2.06\text{--}1.97$ (m, 6H, H_{hpp}), $1.78\text{--}1.66$ (m, 2H, H_{hpp}) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 6.58$ (s, 1B), 3.07 (s, 1B) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = -77.03$ (s, $\text{OTf}_{\text{geb.}}$), -79.00 (s, OTf_{frei}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 151.5$ ($C_{\text{q-hpp}}$), 139.7 ($C_{\text{arom-O}}$), 128.3 ($C_{\text{arom-O}}$), 128.0 (C_{arom}), 127.9 (C_{arom}), 127.8 (C_{arom}), 127.3 (C_{arom}), 127.6 (C_{arom}), 126.1 (C_{arom}), 125.2 (C_{arom}), 124.1 (C_{arom}), 123.9 (C_{arom}), 123.4 (C_{arom}), 122.9 (C_{arom}), 122.3 (C_{arom}), 120.6 (C_{triflat}), 47.3 (C_{hpp}), 38.5 (C_{hpp}), 21.0 (C_{hpp}) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

$m/z = (\{\text{hppH}\}_2[\text{OTf}])^+$, 2%).

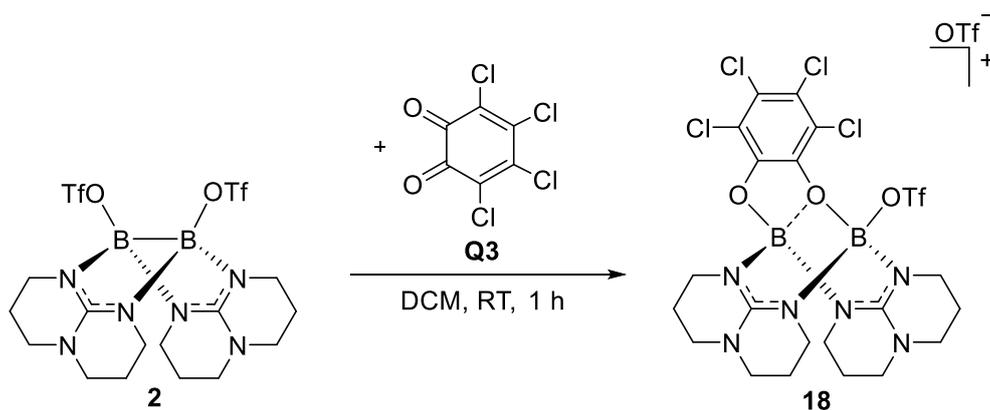
Elementaranalyse (C₃₀H₃₂B₂F₆N₆O₈S₂·1.5 CH₂Cl₂, MW = 804.35 g mol⁻¹, %):

ber. C: 40.61 H: 3.79 N: 9.02

gef. C: 40.44 H: 3.86 N: 9.44.

UV-Vis (CH₂Cl₂, c = 2.09·10⁻⁵ mol L⁻¹, d = 1 cm): λ_{max} (ϵ in L mol⁻¹ cm⁻¹) = 257 (3.53·10⁴), 307 (7.36·10³), 345 (9.91·10²), 361 (1.01·10³) nm.**IR-Spektrum (KBr-Pressling):** $\tilde{\nu}$ = 2957(w), 2882(w), 1633(m), 1601(m), 1552(m), 1449(m), 1393(m), 1357(m), 1325(s), 1271(s), 1224(s), 1152(s), 1118(m), 1078(m), 1062(m), 1030(s), 977(m), 947(m), 803(w), 757(m), 724(m), 669(w), 638(s), 600(w), 573(w), 517(m) cm⁻¹.

Synthese von $[\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})(\text{tcbq})][\text{OTf}]$



In einem Schlenkrohr wurde $\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})_2$ (50 mg, 0.08 mmol) vorgelegt und in 1.0 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde eine Lösung von 3,4,5,6-Tetrachloro-o-benzochinon (19 mg, 0.08 mmol) in 0.5 ml Dichlormethan langsam zugegeben. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung unter vermindertem Druck auf etwa ein Achtel des ursprünglichen Volumens eingeeengt und im Gefrierschrank bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Das Lösungsmittel wurde vom ausgefallenen Feststoff entfernt und dieser unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden 33.5 mg (0.04 mmol, 48%) des Produkts in Form von einem gelblichen Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 3.44\text{--}3.28$ (m, 16H, H_{hpp}), $2.09\text{--}1.88$ (m, 8H, H_{hpp}).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 7.22$ (s, 1B), 2.86 (s, 1B) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = -77.10$ (s, $\text{OTf}_{\text{geb.}}$), -78.97 (s, OTf_{frei}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 154.0$ ($C_{\text{q-hpp}}$), 141.4 ($C_{\text{arom-O}}$), 139.4 ($C_{\text{arom-O}}$), 137.1 (C_{arom}), 129.1 (C_{arom}), 125.7 (C_{arom}), 122.0 (C_{arom}), 118.5 (C_{triflat}), 48.2 (C_{hpp}), 48.0 (C_{hpp}), 40.6 (C_{hpp}), 39.9 (C_{hpp}), 21.4 (C_{hpp}), 20.9 (C_{hpp}) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

$m/z = 429.19$ ($\{[\text{hppH}]_2[\text{OTf}]\}^+$, 100%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_2$, MW = 842.00 g mol⁻¹, %):

ber. C: 31.38 H: 2.87 N: 9.98

gef. C: 30.53 H: 3.62 N: 9.83.

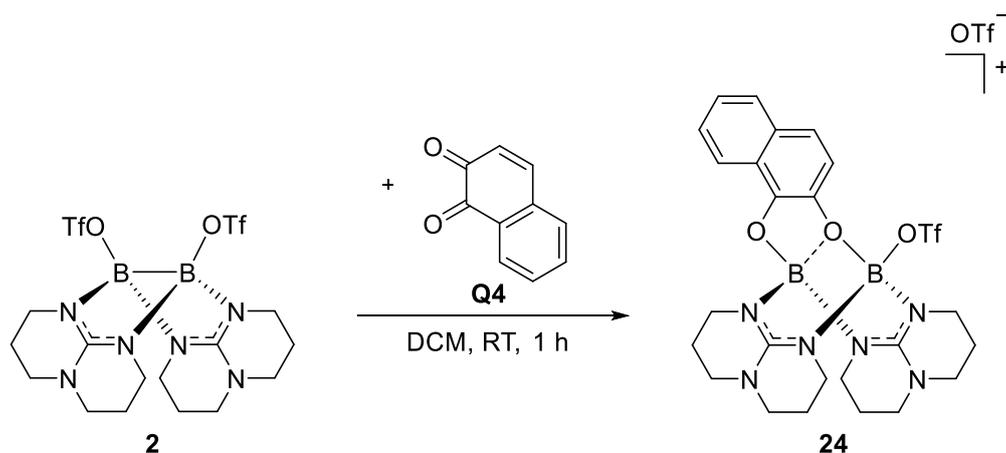
UV-Vis (CH₂Cl₂, c = 7.36·10⁻⁵ mol L⁻¹, d = 1 cm):

λ_{max} (ϵ in L mol⁻¹ cm⁻¹) = 228 (7.85·10³), 298 (1.37·10³) nm.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 3325(w), 3240(w), 2954(w), 2885(w), 1629(s), 1604(m), 1548(m), 1457(m), 1408(m), 1388(m), 1325(s), 1265(s), 1224(s), 1153(m), 1114(m), 1070(m), 1031(s), 1005(m), 952(m), 810(w), 797(w), 678(w), 638(s), 605(w), 574(w), 517(m) cm⁻¹.

Synthese von $[\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})(\text{naph})][\text{OTf}]$



In einem Schlenkrohr wurde $\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})_2$ (50 mg, 0.08 mmol) vorgelegt und in 1.0 ml Dichlormethan gelöst. Im Anschluss wurde eine Lösung von 1,2-Naphthochinon (13 mg, 0.08 mmol) in 1.0 ml Dichlormethan langsam zugegeben. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung unter vermindertem Druck auf etwa ein Achtel des ursprünglichen Volumens eingeeengt und im Gefrierschrank bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle wurden von der Lösung abgetrennt und unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden 32 mg (0.04 mmol, 51%) des Produkts in Form von einem farblosen Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 8.07$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, H_{arom}), 7.88 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, H_{arom}), $7.58\text{--}7.49$ (m, 3H, H_{arom}), 7.40 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, H_{arom}), $3.57\text{--}3.10$ (m, 16H, H_{hpp}), $2.13\text{--}1.96$ (m, 6H, H_{hpp}), $1.79\text{--}1.70$ (m, 2H, H_{hpp}) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 6.52$ (s, 1B), 2.35 (s, 1B) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = -77.00$ (s, $\text{OTf}_{\text{geb.}}^-$), -78.94 (s, $\text{OTf}_{\text{frei}}^-$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 154.3$ ($C_{\text{q-hpp}}$), 144.8 ($C_{\text{arom-O}}$), 137.9 ($C_{\text{arom-O}}$), 133.0 (C_{arom}), 128.7 (C_{arom}), 127.2 (C_{arom}), 127.0 (C_{arom}), 123.5 (C_{arom}), 121.4 (C_{arom}), 121.4 (C_{triflat}), 117.4 (C_{arom}), 112.6 (C_{arom}), 48.4 (C_{hpp}), 48.2 (C_{hpp}), 40.5 (C_{hpp}), 40.0 (C_{hpp}), 21.5 (C_{hpp}) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI $^+$):

$m/z = 429.19$ ($\{[\text{hppH}]_2[\text{OTf}]\}^+$, 100%).

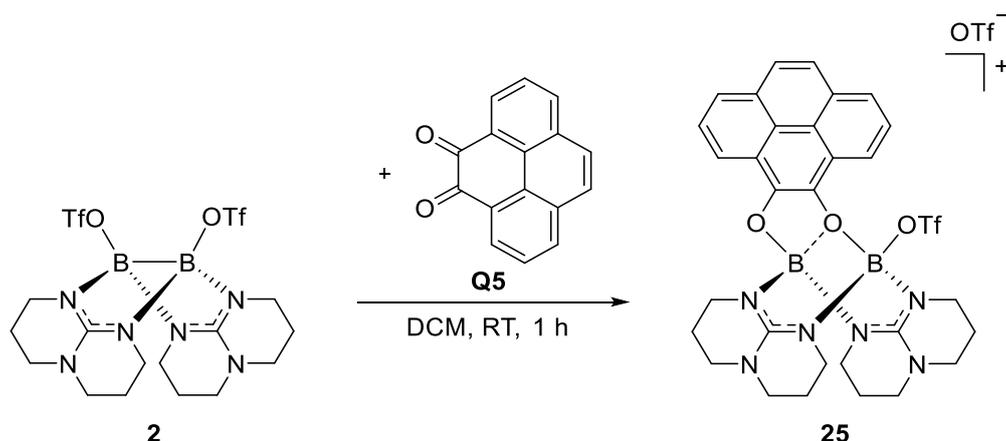
Elementaranalyse (C₂₆H₃₀B₂F₆N₆O₈S₂·CH₂Cl₂, MW = 754.29 g mol⁻¹, %):

ber. C: 38.64 H: 3.84 N: 10.01

gef. C: 38.05 H: 3.93 N: 10.06.

UV-Vis (CH₂Cl₂, c = 7.34·10⁻⁶ mol L⁻¹, d = 1 cm): λ_{max} (ϵ in L mol⁻¹ cm⁻¹) = 230 (8.45·10⁴), 285 (7.97·10³), 328 (4.73·10³) nm.**IR-Spektrum (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2961(w), 2879(w), 1630(m), 1595(m), 1542(m), 1460(w), 1446(w), 1388(m), 1322(m), 1219(m), 1150(s), 1114(s), 1071(m), 1042(m), 1026(s), 1005(m), 953(s), 875(w), 799(m), 774(w), 760(w), 740(w), 698(w), 675(w), 635(s), 623(s), 601(m), 573(m), 514(m) cm⁻¹.

Synthese von $[B_2(hpp)_2(OTf)(pyren)][OTf]$



In einem Schlenkrohr wurde $B_2(hpp)_2(OTf)_2$ (50 mg, 0.08 mmol) vorgelegt und in 1.0 ml Dichlormethan gelöst. Im Anschluss wurde eine Lösung von 4,5-Pyrenchinon (17 mg, 0.08 mmol) in 1.0 ml Dichlormethan langsam zugegeben. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung unter vermindertem Druck auf etwa ein Achtel des ursprünglichen Volumens eingengt und im Gefrierschrank bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle wurden von der Lösung abgetrennt und unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden 35 mg (0.04 mmol, 52%) des Produkts in Form von einem farblosen Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 8.54$ (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 12$ Hz, H_{arom}), 8.32 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 12$ Hz, H_{arom}), $8.20\text{--}8.13$ (m, 4H, H_{arom}), 8.06 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 12$ Hz, H_{arom}), $3.58\text{--}3.10$ (m, 16H, H_{hpp}), $2.06\text{--}1.98$ (m, 8H, H_{hpp}) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 7.01$ (s, 1B), 3.38 (s, 1B) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (565 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = -76.51$ (s, $OTf_{\text{geb.}}$), -79.07 (s, OTf_{frei}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 156.1$ ($C_{\text{q-hpp}}$), 139.9 ($C_{\text{arom-O}}$), 132.2 ($C_{\text{arom-O}}$), 128.8 (C_{arom}), 128.0 (C_{arom}), 127.1 (C_{arom}), 126.7 (C_{arom}), 124.9 (C_{arom}), 124.0 (C_{arom}), 122.9 (C_{triflat}), 119.9 (C_{arom}), 118.4 (C_{arom}), 47.5 (C_{hpp}), 38.7 (C_{hpp}), 21.1 (C_{hpp}) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI $^+$):

$m/z = 679.23$ ($[\text{M}]^+$, 60%), 429.19 ($\{[hppH]_2[OTf]\}^+$, 100%).

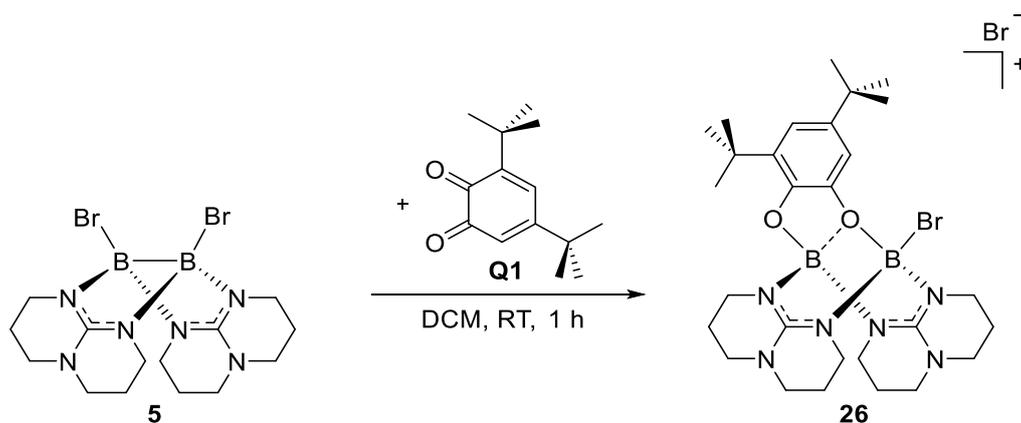
Elementaranalyse (C₃₂H₃₂B₂F₆N₆O₈S₂·0.5 CH₂Cl₂, MW = 828.37 g mol⁻¹, %):

ber. C: 44.83 H: 3.82 N: 9.65

gef. C: 44.54 H: 4.69 N: 9.65.

UV-Vis (CH₂Cl₂, c = 1.08·10⁻⁵ mol L⁻¹, d = 1 cm): λ_{max} (ϵ in L mol⁻¹ cm⁻¹) = 243 (5.48·10⁴), 284 (1.94·10⁴), 352 (1.25·10⁴), 382 (2.79·10³) nm.**IR-Spektrum (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 1632(m), 1593(m), 1443(w), 1392(m), 1323(m), 1289(m), 1265(w), 1244(m), 1212(w), 1136(m), 1118(m), 1107(w), 1089(w), 1063(m), 1027(s), 970(w), 936(m), 884(w), 830(m), 765(w), 718(m), 636(s), 622(m), 607(w), 594(w), 574(w), 513(m) cm⁻¹.

Synthese von $[\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{Br})(\text{dtbq})][\text{Br}]$



In einem Schlenkrohr wurde $\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{Br}_2$ (30 mg, 0.07 mmol) vorgelegt und in 1.0 ml Dichlormethan gelöst. Im Anschluss wurde eine Lösung von 3,5-Di-tert-butyl-o-benzoquinon (14 mg, 0.07 mmol) in 0.5 ml Dichlormethan langsam zugegeben. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung unter vermindertem Druck auf etwa ein Achtel des ursprünglichen Volumens eingengt und im Gefrierschrank bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Das Lösungsmittel wurde vom ausgefallenen Feststoff entfernt und dieser unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden 17.2 mg (0.03 mmol, 39%) des Produkts in Form von einem farblosen Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 7.69$ (d, $^4J_{\text{HH}} = 2$ Hz, 1H, H_{arom}), 7.10 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2$ Hz, 1H, H_{arom}), $3.62\text{--}3.06$ (m, 16H, H_{hpp}), $2.07\text{--}1.81$ (m, 8H, H_{hpp}), 1.38 (s, 9H, H_{Me}), 1.28 (s, 9H, H_{Me}) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 5.53$ (s, 1B), 4.17 (s, 1B) ppm.

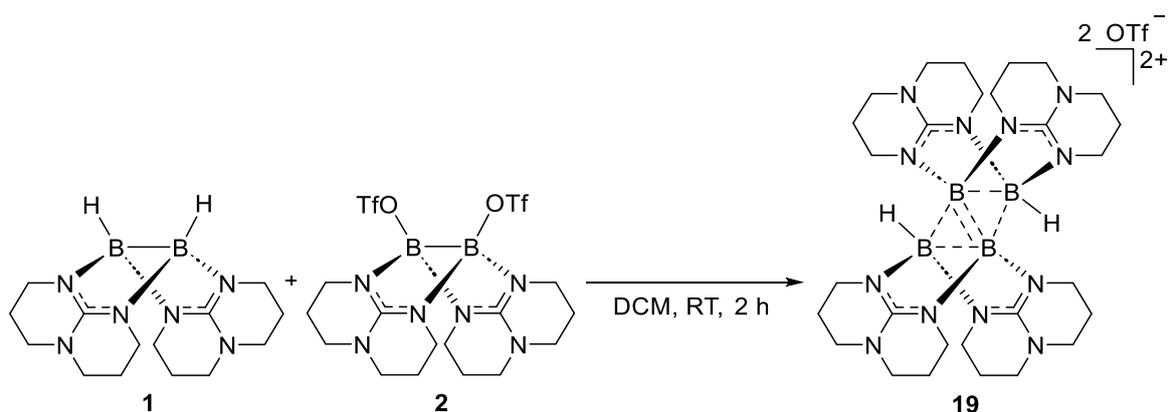
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 153.5$ ($C_{\text{q-hpp}}$), 144.6 ($C_{\text{arom-tBu}}$), 144.0 ($C_{\text{arom-O}}$), 143.1 ($C_{\text{arom-O}}$), 136.2 ($C_{\text{arom-tBu}}$), 120.5 (C_{arom}), 109.3 (C_{arom}), 48.6 (C_{hpp}), 48.5 (C_{hpp}), 43.5 (C_{hpp}), 40.2 (C_{hpp}), 35.4 ($C_{\text{q-tBu}}$), 35.0 ($C_{\text{q-tBu}}$), 31.8 (C_{tBu}), 29.6 (C_{tBu}), 22.4 (C_{hpp}), 21.7 (C_{hpp}) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI $^+$):

$m/z = 599.2870$ ($[\text{M}]^+$, 100%).

Synthese von $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]2[\text{OTf}]$



In einem Schlenkrohr wurden $\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{H}_2$ (81 mg, 0.27 mmol) und $\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})_2$ (160 mg, 0.27 mmol) vorgelegt und in 8.0 ml Dichlormethan gelöst. Die Reaktionslösung wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Der verbliebene Rückstand wurde viermal mit 0.5 ml *ortho*-Difluorbenzol gewaschen. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wurden 150 mg (0.17 mmol, 62%) des Produkts in Form einem farblosen Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 3.41\text{--}3.17$ (m, 32H, H_{hpp}), $2.02\text{--}1.80$ (m, 16H, H_{hpp}) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 17.66$ (s, 2B), 8.49 (d, 2B) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (565 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = -78.88$ (s, OTf_{frei}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 156.55$ ($\text{C}_{\text{q-hpp}}$), 47.94 (C_{hpp}), 47.02 (C_{hpp}), 45.38 (C_{hpp}), 43.43 (C_{hpp}), 22.71 (C_{hpp}), 22.17 (C_{hpp}) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

$m/z = 747.4168$ ($\{[\text{M}]\text{OTf}\}^+$, 100%), 299.2322 ($[\text{M}]^{2+}$, 3.4%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{B}_4\text{F}_6\text{N}_{12}\text{O}_6\text{S}_2$, MW = 896.16 g mol⁻¹, %):

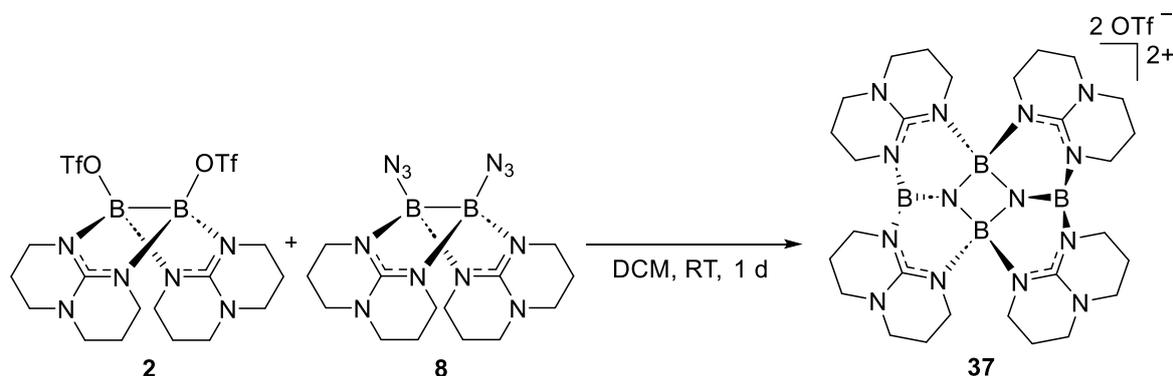
ber. C: 40.21 H: 5.62 N: 18.76

gef. C: 40.25 H: 5.70 N: 18.78.

IR-Spektrum (ATR):

$\tilde{\nu} = 2947$ (w), 2871 (w), 1633 (w), 1529 (m), 1446 (w), 1403 (w), 1375 (w), 1319 (m), 1253 (s), 1221 (s), 1147 (s), 1051 (m), 1027 (s), 754 (w), 732 (w), 634 (s), 572 (m), 515 (m) cm⁻¹.

Synthese von $[\text{N}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]2[\text{OTf}]$



In einem Schlenkrohr wurde $\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})_2$ (25 mg, 0.04 mmol) und $\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{N}_3)_2$ (16 mg, 0.04 mmol) vorgelegt und in 1.0 ml Dichlormethan gelöst. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung im Vakuum auf etwa ein Viertel ihres ursprünglichen Volumens reduziert, mit 1.0 ml *n*-Pentan überschichtet und über im Gefrierschrank bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Überstehendes Lösungsmittel wurde vom ausgefallenen Feststoff entfernt. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wurden 16 mg (0.02 mmol, 41%) des Produkts in Form von einem farblosen Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 3.76\text{--}2.72$ (m, 32H, H_{hpp}), $2.25\text{--}1.59$ (m, 16H, H_{hpp}) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 27.64$ (bs), $1.51\text{--}(-2.02)$ (m) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (372 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = -78.88$ (s, *OTf*) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$):

$\delta = 154.69$ ($C_{\text{q-hpp}}$), 122.61 (C_{triflat}), 120.48 (C_{triflat}), 49.29 (C_{hpp}), 48.79 (C_{hpp}), 42.45 (C_{hpp}), 40.125 (C_{hpp}), 22.16 (C_{hpp}), 21.03 (C_{hpp}) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI $^+$):

$m/z = 429.1891$ ($\{[\text{hppH}]_2[\text{OTf}]\}^+$, 75.7%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{B}_4\text{F}_6\text{N}_{14}\text{O}_6\text{S}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, MW = 1007,08 g mol $^{-1}$, %):

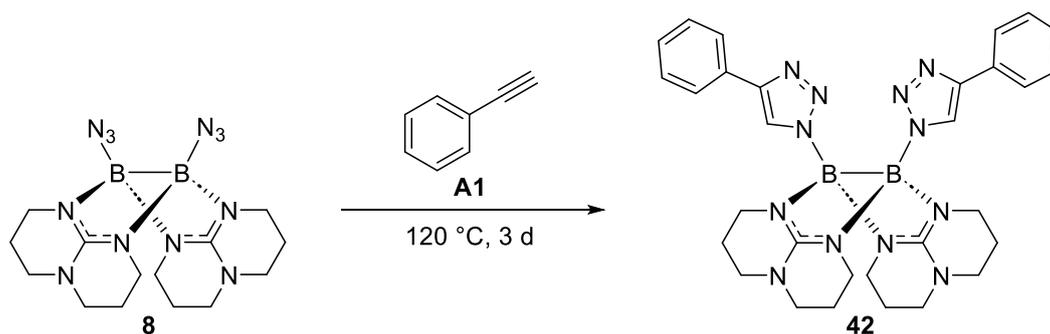
ber. C: 36.97 H: 5.00 N: 19.47

gef. C: 37.16 H: 5.57 N: 19.12.

IR-Spektrum (ATR):

$\tilde{\nu} = 2940$ (w), 2865 (w), 1602 (s), 1561 (s), 1444 (w), 1402 (w), 1375 (w), 1322 (m), 1265 (s), 1232 (s), 1220 (s), 1137 (s), 1103 (m), 1048 (m), 1030 (s), 999 (w), 970 (s), 921 (w), 865 (w), 831 (m), 751 (w), 728 (m), 664 (w), 634 (s), 585 (m), 570 (m), 515 (m), 486 (w), 452 (m) cm^{-1} .

Synthese von $B_2(hpp)_2(4\text{-phenyltriazolyl})_2$



In einem Schlenkrohr wurde $B_2(hpp)_2(N_3)_2$ (25 mg, 0.07 mmol) vorgelegt und in 0.25 ml reinen Phenylacetylen suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde drei Tage bei 120 °C gerührt. Im Anschluss wurde unverbrauchtes Alkin so weit wie möglich bei 80 °C unter vermindertem Druck entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde dreimal in 0.5 ml Tetrahydrofuran suspendiert und jedes Mal das überstehende Lösungsmittel über eine Kanüle entfernt. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wurden 15 mg (0.03 mmol, 40%) des Produkts in Form von einem leicht rötlichen Feststoff erhalten.

1H -NMR (600 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 7.66\text{--}7.64$ (dd, 4H, H_{arom}), $7.29\text{--}7.26$ (t, 4H, H_{arom}), $7.18\text{--}7.15$ (t, 2H, H_{arom}), 7.05 (s, 2H, H_{triaz}), $3.55\text{--}3.19$ (m, 16H, H_{hpp}), $2.04\text{--}1.91$ (m, 8H, H_{hpp}) ppm.

^{11}B -NMR (192 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 0.51$ (s, 2B) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (150 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 158.69$ ($C_{\text{q-hpp}}$), 146.52 ($C_{\text{q-triaz}}$), 133.20 ($C_{\text{q-arom}}$), 128.96 (C_{arom}), 127.10 (C_{triaz}), 125.76 (C_{arom}), 122.92 (C_{arom}), 47.95 (C_{hpp}), 41.21 (C_{hpp}), 22.80 (C_{hpp}) ppm.

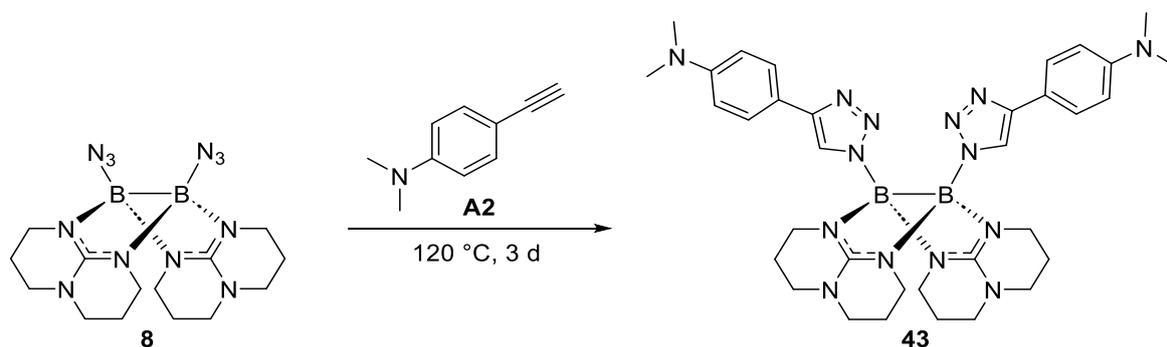
Massenspektrum (HR-EI $^+$):

$m/z = 586.3362$ ($[M]^+$, 100%).

IR-Spektrum (ATR):

$\tilde{\nu} = 2959$ (w), 2853 (w), 1582 (s), 1556 (s), 1478 (w), 1453 (m), 1439 (m), 1387 (m), 1370 (m), 1319 (m), 1270 (m), 1217 (m), 1190 (w), 1141 (m), 1098 (w), 1072 (m), 1042 (s), 996 (w), 973 (w), 939 (m), 908 (m), 861 (m), 833 (m), 765 (s), 743 (s), 726 (m), 695 (s), 588 (w), 513 (w), 482 (w) cm^{-1} .

Synthese von $B_2(hpp)_2(4\text{-dimethylanilinotriazolyl})_2$



In einem Schlenkrohr wurden 170 mg 4-Ethynyl-N,N-dimethylanilin vorgelegt und $B_2(hpp)_2(N_3)_2$ (20 mg, 0.05 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde ohne Lösungsmittel bei 120 °C über Nacht gerührt. Im Anschluss wurde unverbrauchtes Alkin so weit wie möglich bei 80 °C unter vermindertem Druck entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde dreimal in 0.5 ml Tetrahydrofuran suspendiert und jedes Mal das überstehende Lösungsmittel über eine Kanüle entfernt. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wurden 15 mg (0.02 mmol, 42%) des Produkts in Form von einem farblosen Feststoff erhalten.

1H -NMR (600 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 7.52\text{--}7.49$ (dt, 4H, H_{arom}), 6.91 (s, 2H, H_{triaz}), 6.68–6.66 (dt, 4H, H_{arom}), 3.55–3.18 (m, 16H, H_{hpp}), 2.91 (s, 12H, H_{Me}), 2.03–1.90 (m, 8H, H_{hpp}) ppm.

^{11}B -NMR (192 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 0.54$ (s, 2B) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (150 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 158.58$ ($C_{\text{q-hpp}}$), 150.23 ($C_{\text{q-arom}}$), 146.82 ($C_{\text{q-triaz}}$), 126.63 (C_{arom}), 121.83 ($C_{\text{q-arom}}$), 121.66 (C_{triaz}), 113.06 (C_{arom}), 47.96 (C_{hpp}), 40.94 (C_{Me}), 41.21 (C_{hpp}), 22.81 (C_{hpp}) ppm.

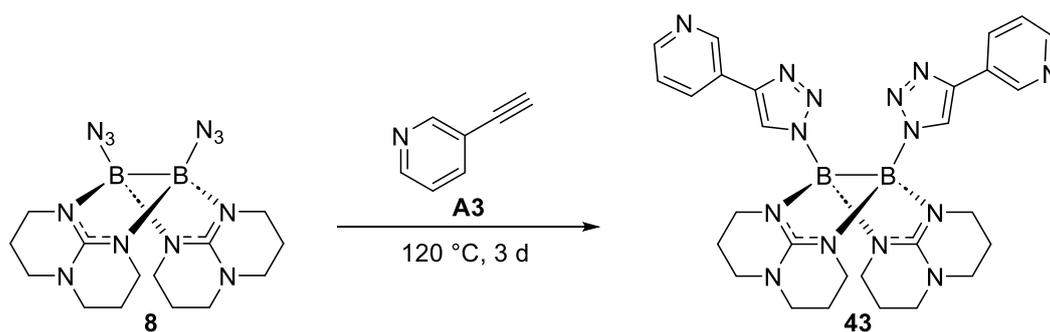
Massenspektrum (APCI $^+$):

$m/z = 673.4276$ ($[M+H]^+$, 90%).

IR-Spektrum (ATR):

$\tilde{\nu} = 2962$ (m), 2850(w), 1619(w), 1582(m), 1556(s), 1499(m), 1440(w), 1383(w), 1347(w), 1319(m), 1259(s), 1219(m), 1192(m), 1165(m), 1081(s), 1013(s), 940(m), 906(w), 862(m), 793(s), 742(m), 725(m), 690(m), 664(m), 638(w), 600(w), 533(w), 482(w) cm^{-1} .

Synthese von $B_2(hpp)_2(4\text{-pyridyl}(3\text{-triazolyl})_2$



In einem Schlenkrohr wurden 170 mg 3-Ethynylpyridin vorgelegt und $B_2(hpp)_2(N_3)_2$ (50 mg, 0.13 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde ohne Lösungsmittel bei 120 °C über Nacht gerührt. Im Anschluss wurde unverbrauchtes Alkin so weit wie möglich bei 80 °C unter vermindertem Druck entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde dreimal in 0.5 ml Tetrahydrofuran suspendiert und jedes Mal das überstehende Lösungsmittel über eine Kanüle entfernt. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wurden 48 mg (0.08 mmol, 63%) des Produkts in Form von einem bräunlichen Feststoff erhalten.

1H -NMR (600 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 8.84\text{--}8.83$ (dd, 2H, H_{arom}), $8.38\text{--}8.37$ (dd, 2H, H_{arom}), $7.96\text{--}7.94$ (dt, 2H, H_{arom}), $7.22\text{--}7.20$ (m, 2H, H_{arom}), 7.14 (s, 2H, H_{triaz}), $3.52\text{--}3.20$ (m, 16H, H_{hpp}), $2.05\text{--}1.93$ (m, 8H, H_{hpp}) ppm.

^{11}B -NMR (192 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 0.63$ (s, 2B) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (150 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 158.79$ ($C_{q\text{-hpp}}$), 148.36 (C_{arom}), 147.29 (C_{arom}), 143.66 ($C_{q\text{-triaz}}$), 132.66 (C_{arom}), 128.95 ($C_{q\text{-arom}}$), 123.92 (C_{arom}), 123.06 (C_{triaz}), 47.95 (C_{hpp}), 41.19 (C_{hpp}), 22.77 (C_{hpp}) ppm.

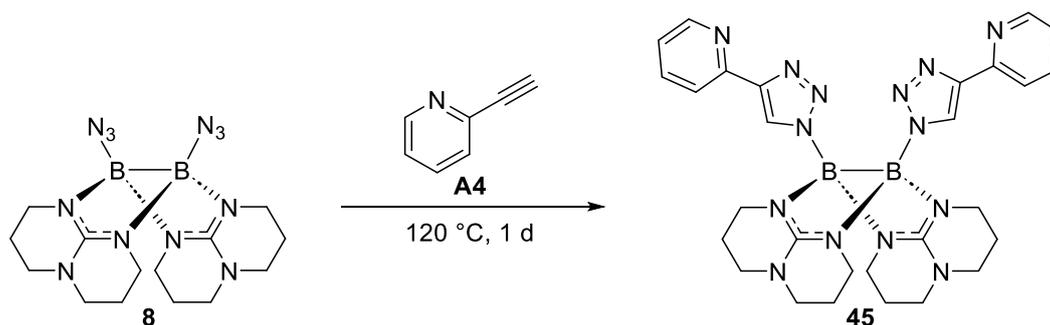
Massenspektrum (HR-EI $^+$):

$m/z = 588.3250$ ($[M]^+$, 100%).

IR-Spektrum (ATR):

$\tilde{\nu} = 2976$ (w), 2852 (w), 1586 (s), 1554 (s), 1459 (m), 1426 (m), 1374 (m), 1320 (s), 1274 (m), 1218 (s), 1186 (m), 1141 (m), 1099 (m), 1044 (s), 996 (w), 972 (m), 945 (s), 906 (m), 864 (m), 834 (s), 794 (s), 743 (s), 709 (s), 687 (s), 655 (m), 622 (w), 592 (m), 468 (m), 436 (w) cm^{-1} .

Synthese von $B_2(hpp)_2(4\text{-pyridyl}(2)\text{-triazolyl})_2$



In einem Schlenkrohr wurde $B_2(hpp)_2(N_3)_2$ (108 mg, 0.28 mmol) vorgelegt und in 0.4 ml reinen 2-Ethynylpyridin suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde bei 120 °C über Nacht gerührt. Im Anschluss wurde unverbrauchtes Alkin so weit wie möglich bei 80 °C unter vermindertem Druck entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde dreimal in 1.0 ml Tetrahydrofuran suspendiert und jedes Mal das überstehende Lösungsmittel über eine Kanüle entfernt. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wurden 64 mg (0.11 mmol, 39%) des Produkts in Form von einem leicht bräunlichen Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 8.43$ (d, 2H, H_{arom}), 7.98 (d, 2H, H_{arom}), 7.62 (dt, 2H, H_{arom}), 7.54 (s, 2H, H_{triaz}), 7.05 (dd, 2H, H_{arom}), $3.51\text{--}3.20$ (m, 16H, H_{hpp}), $2.07\text{--}1.92$ (m, 8H, H_{hpp}) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (192 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 0.63$ (s, 2B) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 158.80$ ($C_{\text{q-hpp}}$), 152.75 (C_{arom}), 149.72 (C_{arom}), 147.40 ($C_{\text{q-triaz}}$), 136.77 (C_{arom}), 124.70 ($C_{\text{q-arom}}$), 121.88 (C_{arom}), 120.09 (C_{triaz}), 47.99 (C_{hpp}), 41.08 (C_{hpp}), 22.81 (C_{hpp}) ppm.

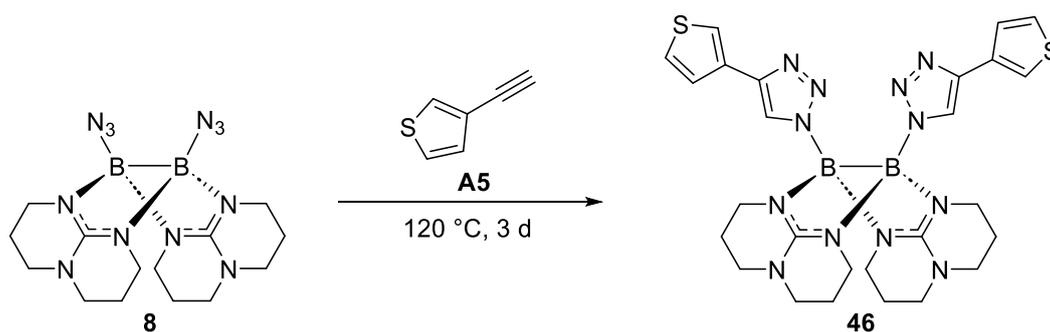
Massenspektrum (HR-EI⁺):

$m/z = 588.3385$ ($[M]^+$, 26%).

IR-Spektrum (ATR):

$\tilde{\nu} = 2934$ (w), 2857 (w), 1585 (s), 1555 (s), 1471 (m), 1459 (m), 1433 (w), 1389 (m), 1371 (w), 1348 (w), 1319 (m), 1273 (m), 1220 (m), 1190 1149 (m), 1117 (w), 1097 (w), 1079 (w), 1042 (s), 997 (m), 979 (w), 947 (m), 911 (w), 865 (w), 836 (m), 782 (s), 741 (s), 715 (m), 685 (m), 670 (w), 665 (w), 622 (w), 592 (w), 516 (w), 479 (w), 438 (w) cm^{-1} .

Synthese von $B_2(hpp)_2(4\text{-thiophenyltriazolyl})_2$



In einem Schlenkrohr wurde $B_2(hpp)_2(N_3)_2$ (27 mg, 0.07 mmol) vorgelegt und in 0.25 ml reinen 3-Ethynylthiophen suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde bei 120 °C über Nacht gerührt. Im Anschluss wurde unverbrauchtes Alkin so weit wie möglich bei 80 °C unter vermindertem Druck entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde dreimal in 0.5 ml Tetrahydrofuran suspendiert und jedes Mal das überstehende Lösungsmittel über eine Kanüle entfernt. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wurden 14 mg (0.02 mmol, 45%) des Produkts in Form von einem leicht gelblichen Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 7.41$ (dd, 2H, H_{arom}), 7.29-7.26 (m, 4H, H_{arom}), 6.96 (s, 2H, H_{triaz}), 3.52–3.19 (m, 16H, H_{hpp}), 2.03–1.90 (m, 8H, H_{hpp}) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (192 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 0.45$ (bs, 2B) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 158.69$ ($C_{\text{q-hpp}}$), 146.52 ($C_{\text{q-triaz}}$), 134.55 ($C_{\text{q-arom}}$), 126.62 (C_{arom}), 125.97 (C_{arom}), 122.78 (C_{triaz}), 119.27 (C_{arom}), 47.96 (C_{hpp}), 41.19 (C_{hpp}), 22.79 (C_{hpp}) ppm.

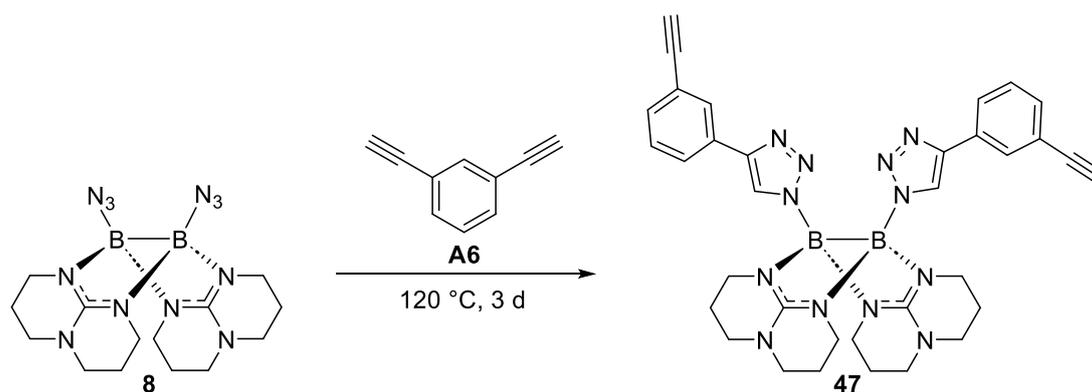
Massenspektrum (HR-EI $^+$):

$m/z = 598.2475$ ($[M]^+$, 100%).

IR-Spektrum (ATR):

$\tilde{\nu} = 2927$ (w), 2854(w), 1584(s), 1555(s), 1471(w), 1458(m), 1438(m), 1397(m), 1371(m), 1319(s), 1272(m), 1218(s), 1190(m), 1119(m), 1072(m), 1043(s), 998(m), 942(s), 910(m), 887(m), 853(s), 834(s), 783(s), 743(s), 724(m), 710(s), 690(m), 668(s), 623(m), 590(m), 555(w), 483(w), 439(w), 413(w) cm^{-1} .

Synthese von $B_2(hpp)_2(4\text{-ethynylbenzyltriazolyl})_2$



In einem Schlenkrohr wurde $B_2(hpp)_2(N_3)_2$ (35 mg, 0.09 mmol) vorgelegt und in 0.25 ml reinen 1,3-Diethynylbenzen suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde bei 120 °C über Nacht gerührt. Im Anschluss wurde unverbrauchtes Alkin so weit wie möglich bei 80 °C unter vermindertem Druck entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde dreimal in 0.5 ml Tetrahydrofuran suspendiert und jedes Mal das überstehende Lösungsmittel über eine Kanüle entfernt. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wurden 22 mg (0.04 mmol, 38%) des Produkts in Form von einem leicht gräulichen Feststoff erhalten.

1H -NMR (600 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 7.79$ (t, 2H, H_{arom}), 7.65 (dt, 2H, H_{arom}), 7.28 (dt, 2H, H_{arom}), 7.25 (t, 2H, H_{arom}), 7.05 (s, 2H, H_{triaz}), 3.54–3.20 (m, 16H, H_{hpp}), 3.10 (s, 2H, H_{alkyne}) 2.05–1.92 (m, 8H, H_{hpp}) ppm.

^{11}B -NMR (192 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 0.54$ (bs, 2B) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (150 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$):

$\delta = 158.74$ (C_{q-hpp}), 145.65 ($C_{q-triaz}$), 133.46 (C_{q-arom}), 130.66 (C_{arom}), 129.31 (C_{arom}), 129.12 (C_{arom}), 126.28 (C_{arom}), 123.14 (C_{arom}), 122.68 (C_{q-arom}), 84.15 ($C_{q-alkin}$), 77.30 (C_{alkin}), 47.96 (C_{hpp}), 41.21 (C_{hpp}), 22.80 (C_{hpp}) ppm.

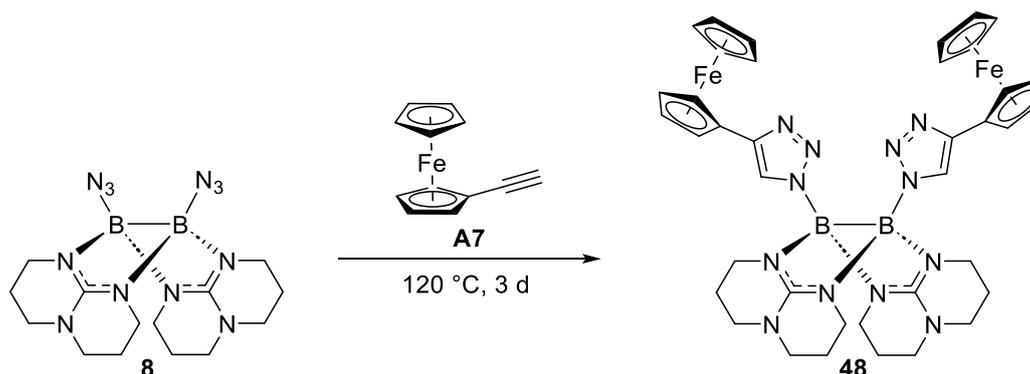
Massenspektrum (HR-EI $^+$):

$m/z = 634.3312$ ($[M]^+$, 2%).

IR-Spektrum (ATR):

$\tilde{\nu} = 2957$ (w), 2856(w), 1589(s), 1557(s), 1472(w), 1457(w), 1438(w), 1395(w), 1370(m), 1319(s), 1273(m), 1216(s), 1184(m), 1135(w), 1119(w), 1082(w), 1045(s), 998(w), 938(s), 909(m), 862(m) 834(s), 793(s), 743(s) 730(m), 690(s), 670(m), 654(w), 637(w), 621(w), 599(w), 587(m), 538(w), 516(w), 480(m), 466(w), 429(w), 410(w) cm^{-1} .

Synthese von $B_2(hpp)_2(4\text{-ferrocenyltriazolyl})_2$



In einem Schlenkrohr wurden 300 mg Ethynylferrocen vorgelegt und $B_2(hpp)_2(N_3)_2$ (20 mg, 0.05 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde ohne Lösungsmittel bei 120 °C über Nacht gerührt. Im Anschluss wurde unverbrauchtes Alkin so weit wie möglich bei 80 °C unter vermindertem Druck entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde dreimal in 0.5 ml Tetrahydrofuran suspendiert und jedes Mal das überstehende Lösungsmittel über eine Kanüle entfernt. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wurden 14 mg (0.02 mmol, 35%) des Produkts in Form von einem leicht rötlichen Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$):

$\delta = 6.85$ (s, 2H, H_{triaz}), 4.53 (t, 4H, H_{ferr}), 4.12 (t, 4H, H_{ferr}), 3.89 (s, 10H, H_{ferr}), 3.51–3.21 (m, 16H, H_{hpp}), 2.00–1.95 (m, 8H, H_{hpp}) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$):

$\delta = 0.39$ (bs, 2B) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$):

$\delta = 158.63$ ($C_{\text{q-hpp}}$), 144.56 ($C_{\text{q-triaz}}$), 122.36 (C_{triaz}), 78.73 ($C_{\text{q-ferr}}$), 69.80 (C_{ferr}), 68.25 (C_{ferr}), 66.97 (C_{ferr}), 47.97 (C_{hpp}), 41.21 (C_{hpp}), 22.83 (C_{hpp}) ppm. $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$

Massenspektrum (HR-EI $^+$):

$m/z = 802.2681$ ($[\text{M}]^+$, 100%).

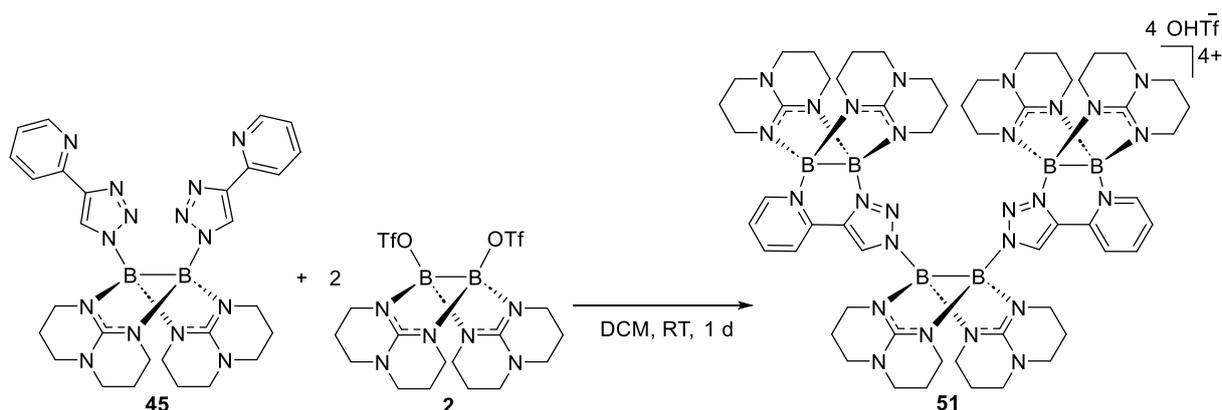
IR-Spektrum (ATR):

$\tilde{\nu} = 2951$ (w), 2932 (w), 2852 (w), 1582 (s), 1556 (s), 1456 (w), 1440 (w), 1396 (w), 1382 (w), 1370 (w), 1319 (s), 1287 (w), 1270 (m), 1217 (m), 1184 (m), 1156 (m), 1097 (m), 1040 (s), 997 (m), 937 (m), 907 (m), 874 (m), 860 (m), 830 (s), 808 (s), 741 (s), 691 (m), 598 (w), 588 (w), 506 (s), 486 (s), 453 (m), 429 (w) cm^{-1} .

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl, $^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, auf Fc^+/Fc referenziert):

$E_{1/2} = 0.14$ V.

Synthese von $[B_2(hpp)_2(4\text{-pyridyl}(2)\text{-triazolyl})_2(B_2(hpp)_2)_2]4[OTf]$



In einem Schlenkrohr wurden $B_2(hpp)_2(4\text{-pyridyl}(2)\text{triazolyl})_2$ (30 mg, 0.05 mmol) und $B_2(hpp)_2(OTf)_2$ (61 mg, 0.10 mmol) vorgelegt und in 1.0 ml Dichlormethan gelöst. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung im Vakuum auf etwa die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens reduziert, mit 1.0 ml *n*-Pentan überschichtet und für eine Nacht im Gefrierschrank bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Überstehendes Lösungsmittel wurde vom ausgefallenen Feststoff entfernt. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wurden 75 mg (0.04 mmol, 80%) des Produkts in Form von einem leicht orangen Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$):

$\delta = 9.14$ (s, 2H, H_{triaz}), 8.97 (d, 2H, H_{arom}), 8.78 (dd, 2H, H_{arom}), 8.27 (dt, 2H, H_{arom}), 7.94 (ddd, 2H, H_{arom}), $3.58\text{--}3.05$ (m, 48H, H_{hpp}), $2.21\text{--}1.69$ (m, 24H, H_{hpp}) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$):

$\delta = 0.83$ (bs, 6B) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$):

$\delta = -78.94$ (s, OTf_{frei}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$):

$\delta = 160.09$ ($C_{\text{q-hpp}}$), 159.68 ($C_{\text{q-hpp}}$), 147.61 ($C_{\text{triaz/arom}}$), 144.42 ($C_{\text{triaz/arom}}$), 143.08 ($C_{\text{triaz/arom}}$), 138.03 ($C_{\text{triaz/arom}}$), 131.09 ($C_{\text{triaz/arom}}$), 127.74 ($C_{\text{triaz/arom}}$), 122.52 ($C_{\text{triaz/arom}}$), 120.39 (C_{triflat}), 47.63 (C_{hpp}), 47.27 (C_{hpp}), 42.02 (C_{hpp}), 41.69 (C_{hpp}), 40.76 (C_{hpp}), 22.12 (C_{hpp}), 21.91 (C_{hpp}) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI $^+$):

$m/z = 1631.6492$ ($\{[M]3OTf\}^+$, 44%), 1035.5107 ($\{[M\text{-}B_2hpp_2]OTf\}^+$, 100%), 741.3442 ($\{[M]2OTf\}^{2+}$, 80%).

Elementaranalyse (C₆₀H₈₂B₆F₁₂N₂₆O₁₂S₄, MW = 1780.57 g mol⁻¹, %):

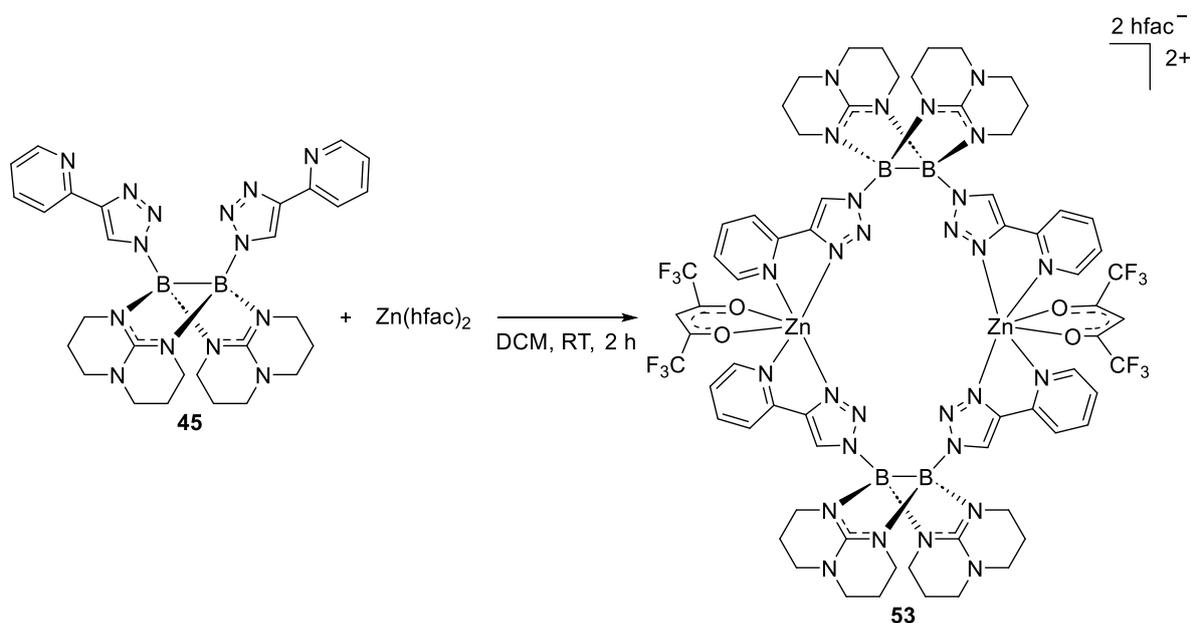
ber. C: 40.47 H: 4.64 N: 20.45

gef. C: 40.14 H: 5.10 N: 19.71.

IR-Spektrum (ATR):

$\tilde{\nu} = 2960$ (w), 2863 (w), 1591 (s), 1539 (s), 1457 (w), 1444 (w), 1398 (w), 1374 (w), 1323 (m), 1255 (s), 1221 (s), 1145 (s), 1100 (m), 1087, (m), 1049 (m), 1027 (s), 956 (m), 911 (m), 868 (w), 838 (m), 790 (m), 744 (m), 708 (w), 677 (w), 634 (s), 589 (m), 572 (m), 515 (m), 481 (w) cm⁻¹.

Synthese von $[(B_2(hpp)_2(4\text{-pyridyl}(2)\text{-triazolyl})_2)_2Zn_2(hfac)_2]_2[hfac]$



In einem Schlenkrohr wurden $B_2(hpp)_2(4\text{-pyridyl}(2)\text{-triazolyl})_2$ (20 mg, 0.03 mmol) und Zinkhexafluoroacetylacetonat (18 mg, 0.03 mmol) vorgelegt und in 1.0 ml Dichlormethan gelöst. Die Reaktionslösung wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung im Vakuum auf etwa ein Viertel ihres ursprünglichen Volumens reduziert, mit 1.0 ml *n*-Pentan überschichtet und für eine Nacht im Gefrierschrank bei -20°C aufbewahrt. Überstehendes Lösungsmittel wurde vom ausgefallenen Feststoff entfernt. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wurden 28 mg (0.01 mmol, 87%) des Produkts in Form von einem braunen Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$):

$\delta = 8.60$ (s, 3H, $H_{\text{triaz/arom}}$), 8.36 (s, 3H, $H_{\text{arom/triaz}}$), 8.27 (s, 1H, $H_{\text{arom/triaz}}$), 8.07 (s, 1H, $H_{\text{arom/triaz}}$), $7.92\text{-}7.81$ (m, 8H, $H_{\text{arom/triaz}}$), 7.35 (d, 4H, $H_{\text{arom/triaz}}$), 5.73 (s, 4H, H_{hfac}), $3.55\text{-}3.02$ (m, 32H, H_{hpp}), $2.07\text{-}1.72$ (m, 16H, H_{hpp}) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$):

$\delta = 1.30$ (bs, 4B) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$):

$\delta = -76.90$ (s, *hfac*) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI $^+$):

$m/z = 860.7454$ ($[M]^{2+}$, 100%).

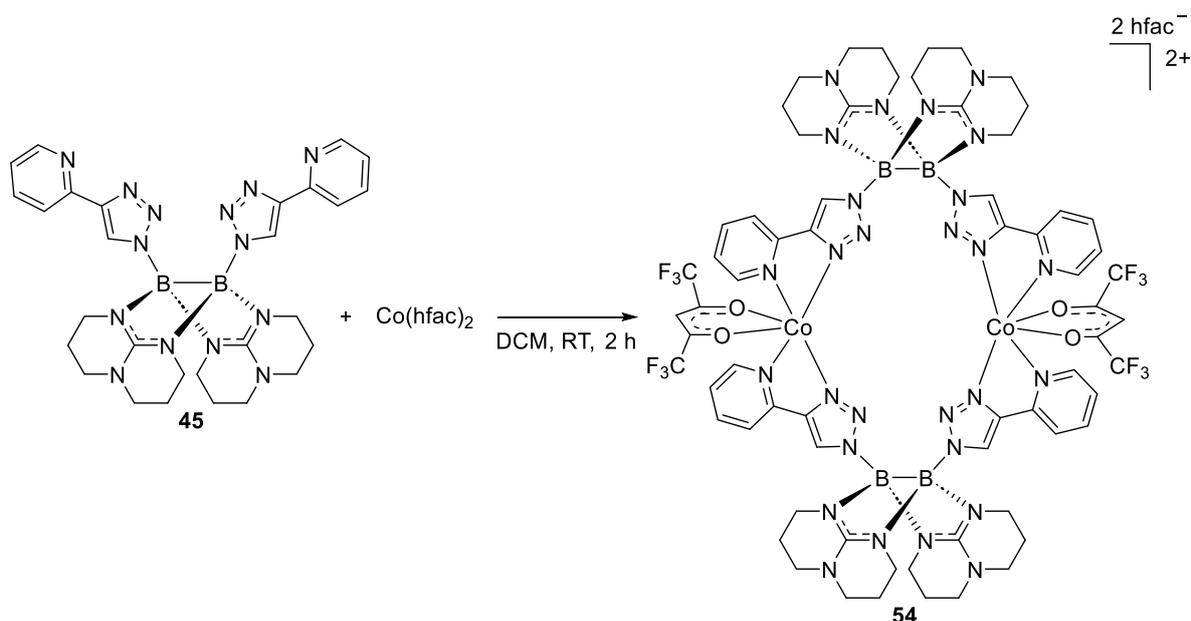
Elementaranalyse (C₇₆H₇₂B₄F₂₄N₂₈O₈Zn₂·CH₂Cl₂, MW = 2220.49 g mol⁻¹, %):

ber. C: 41.65 H: 3.36 N: 17.66

gef. C: 41.93 H: 3.80 N: 17.45.

UV-Vis (CH₂Cl₂, c = 6.09·10⁻⁶ mol L⁻¹, d = 1 cm): λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹ cm⁻¹) = 235 (5.90·10⁴), 295 (5.84·10⁴) nm.**CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, ⁿBu₄NPF₆, auf Fc⁺/Fc referenziert):** $E_{\text{ox}} = 0.97$ V.**IR-Spektrum (ATR):** $\tilde{\nu} = 2960$ (w), 2863 (w), 2068 (w), 1671 (m), 1651 (m), 1591 (m), 1555 (s), 1529 (m), 1451 (m), 1393 (w), 1372 (w), 1322 (w), 1252 (s), 1184 (s), 1141 (s), 1044 (m), 997 (m), 949 (m), 910 (w), 865 (w), 837 (w), 785 (s), 746 (m), 686 (w), 660 (w), 639 (m), 573 (m), 523 (w), 483 (w), 413 (w) cm⁻¹.

Synthese von $[(B_2(hpp)_2(4\text{-pyridyl}(2)\text{-triazolyl})_2)_2Co_2(hfac)_2]2[hfac]$



In einem Schlenkrohr wurden $B_2(hpp)_2(4\text{-pyridyl}(2)\text{-triazolyl})_2$ (20 mg, 0.03 mmol) und Kobalthexafluoroacetylacetonat (17 mg, 0.03 mmol) vorgelegt und in 1.0 ml Dichlormethan gelöst. Die Reaktionslösung wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung im Vakuum auf etwa ein Viertel ihres ursprünglichen Volumens reduziert, mit 1.0 ml *n*-Pentan überschichtet und für eine Nacht im Gefrierschrank bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Überstehendes Lösungsmittel wurde vom ausgefallenen Feststoff entfernt. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wurden 25 mg (0.01 mmol, 79%) des Produkts in Form von einem braunen Feststoff erhalten.

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

$m/z = 1915.5039$ ($\{[M]hfac\}^+$, 4%), 854.2510 ($[M]^{2+}$, 100%).

Elementaranalyse ($C_{76}H_{72}B_4F_{24}N_{28}O_8Co_2 \cdot CH_2Cl_2$, MW = 2207.60 g mol⁻¹, %):

ber. C: 41.89 H: 3.38 N: 17.77

gef. C: 41.76 H: 3.52 N: 18.49.

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl, nBu_4NPF_6 , auf Fc^+/Fc referenziert):

$E_{ox} = 0.98\text{ V}$.

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 1.45 \cdot 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$, $d = 1\text{ cm}$):

λ_{max} (ϵ in $L \cdot mol^{-1} cm^{-1}$) = 245 ($5.27 \cdot 10^4$), 295 ($5.56 \cdot 10^4$) nm.

ESR (CH_2Cl_2 , 6.5 K, 9.63 GHz):

$g_x = 5.51$, $g_y = 3.71$, $g_z = 1.92$.

IR-Spektrum (ATR):

$\tilde{\nu} = 2938$ (w), 2858 (w), 2066 (w), 1671 (m), 1641 (m), 1590 (m), 1554 (s), 1527 (m), 1466 (m), 1451 (m), 1393 (w), 1372 (w), 1322 (w), 1248 (m), 1181 (s), 1119 (s), 1045 (m), 996 (m), 957 (m), 910 (w), 868 (w), 837 (m), 783 (m), 745 (m), 724 (w), 686 (w), 659 (m), 640 (w), 582 (m), 570 (m), 520 (w), 481 (w), 415 (w) cm^{-1} .

4.5 Versuchsbeschreibungen

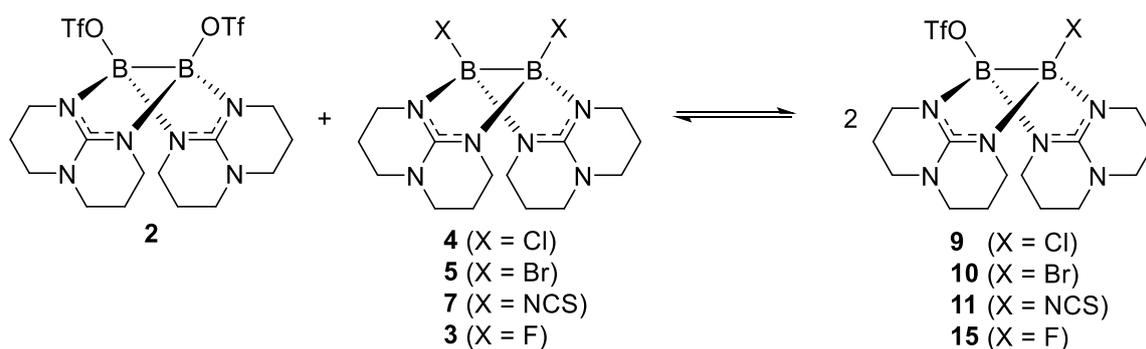
Einstellung und Untersuchung des Gleichgewichts zwischen zwei neutralen Diboran(4)-Verbindungen

Option a) In einem Schlenkrohr wurden äquimolare Mengen der symmetrisch substituierten Diboran(4)-Verbindung und des Tetrabutylammoniumsalz vorgelegt und in Dichlormethan gelöst. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in deuteriertem Dichlormethan aufgenommen. Zuletzt wurde die Lösung mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

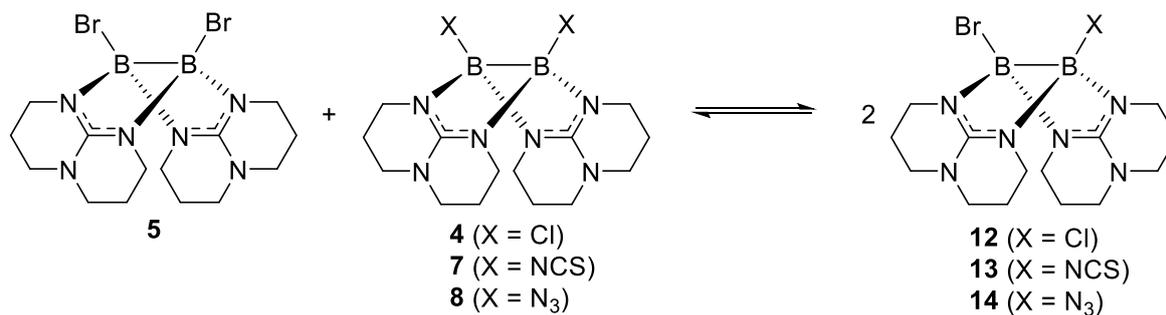
Option b) In einem NMR-Rohr wurden äquimolare Mengen von zwei symmetrisch substituierten Diboran(4)-Verbindungen vorgelegt und in deuteriertem Dichlormethan gelöst. Im Anschluss wurde die Lösung mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

In beiden Fällen stellt sich unmittelbar nach Zugabe des Lösungsmittels ein Gleichgewicht aus den korrespondierenden Diboranen ein. In den folgenden Tabellen sind die charakteristischen Signale, der jeweils unsymmetrisch substituierten Diboran(4)-Verbindung zusammengefasst. Für die Gleichgewichte ausgehend von $B_2(hpp)_2(OTf)_2$ eignen sich die Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum gut zur Identifikation der Diborane. Da diese Signale bei den Gleichgewichten ausgehend von $B_2(hpp)_2Br_2$ nicht zur Identifikation herangezogen werden können, sind bei diesen die Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum aufgeführt.

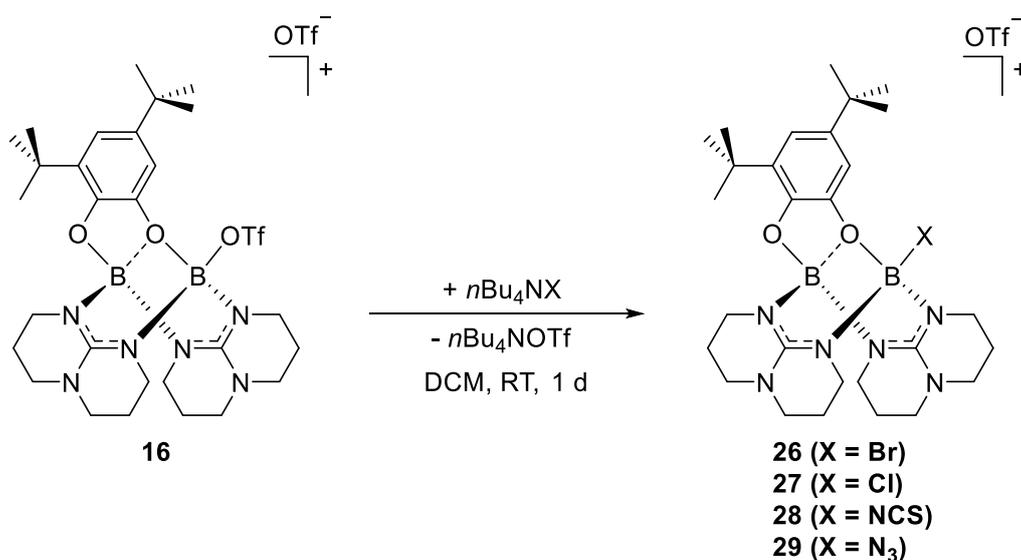
Gleichgewichte ausgehend von $B_2(hpp)_2(OTf)_2$



	^{11}B -NMR (192 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$) /	^{19}F -NMR (565 MHz, $CD_2Cl_2-d_2$) /
	ppm	ppm
$B_2(hpp)_2(OTf)Cl$ (9)	6.96/1.41	-78.09
$B_2(hpp)_2(OTf)Br$ (10)	7.23/0.97	-78.01
$B_2(hpp)_2(OTf)(NCS)$ (11)	5.72/-4.72	-78.00
$B_2(hpp)_2(OTf)F$ (14)	4.40	-78.02

Gleichgewichte ausgehend von $B_2(hpp)_2Br_2$ 

	¹¹ B-NMR (192 MHz, CD ₂ Cl ₂ -d ₂) /	¹³ C-NMR (150 MHz, CD ₂ Cl ₂ -d ₂) /
	ppm	ppm
$B_2(hpp)_2BrCl$ (12)	3.91	156.52/47.71/40.02/39.95/22.43
$B_2(hpp)_2Br(NCS)$ (13)	3.96/-3.01	156.93/47.69/47.50/40.89/40.62/22.42
$B_2(hpp)_2Br(N_3)$ (14)	3.92/0.53	156.80/47.68/40.75/40.15/22.57/22.48

Substitutionsreaktionen ausgehend von $[\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{OTf})(\text{dtbq})]\text{OTf}$ 

In einem Schlenkrohr wurden äquimolare Mengen **16**(OTf) und Tetrabutylammoniumsalz vorgelegt und in Dichlormethan gelöst. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in deuteriertem Dichlormethan aufgenommen. Zuletzt wurde die Lösung mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Auf eine Abtrennung des als Nebenprodukt entstehenden Tetrabutylammoniumtriflats wurde verzichtet. Charakteristische Signale der entstehenden Produkte sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Für das ^1H -NMR-Spektrum sind die Verschiebungen der aromatischen Protonen angegeben.

	^{11}B -NMR (192 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) / ppm	^{19}F -NMR (565 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) / ppm	^1H -NMR (600 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$) / ppm
$[\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{Cl}(\text{dtbq})]\text{OTf}$ (29)	5.27	-78.89	7.48/7.09
$[\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{Br}(\text{dtbq})]\text{OTf}$ (30)	5.36/4.21	-78.89	7.69/7.10
$[\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{NCS})(\text{dtbq})]\text{OTf}$ (31)	5.34/-1.77	-78.84	7.15/7.09
$[\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{N}_3)(\text{dtbq})]\text{OTf}$ (32)	5.27/2.73	-78.88	7.21/7.08

5. Literaturverzeichnis

- [1] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, New York, **2011**.
- [2] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2007**.
- [3] H. Brown, B. C. Rao, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1135–1136.
- [4] H. Brown, B. C. Rao, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1136–1137.
- [5] H. C. Brown, *Tetrahedron* **1961**, *12*, 117–138.
- [6] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866.
- [7] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Letters* **1979**, *20*, 3437.
- [8] R. Brückner, W. Zettlmeier, *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden*, Springer Berlin Heidelberg, **2014**.
- [9] M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2474–2475.
- [10] R. D. Dewhurst, E. C. Neeve, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9594–9607.
- [11] H. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 2139–2154.
- [12] H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11600–11617.
- [13] J. Horn, A. Widera, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 2009–2017.
- [14] J. Horn, Synthese guanidinstabilisierter Diboran(4)-Verbindungen und Untersuchung ihrer Nukleophilie, Dissertation, Heidelberg, **2018**.
- [15] A. Widera, D. Vogler, H. Wadepohl, E. Kaifer, H. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11456–11459.
- [16] D. Vogler, Reduktion von *ortho*-Chinonen mittels Diboran(4)-Verbindungen, Masterarbeit, Heidelberg, **2018**.
- [17] J. L. Hoard, S. Geller, R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1892–1893.
- [18] W. J. Shaw, J. C. Linehan, N. K. Szymczak, D. J. Heldebrant, C. Yonker, D. M. Camaioni, R. T. Baker, T. Autrey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7493–7496.
- [19] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079–4124.
- [20] N. E. Stubbs, A. P. M. Robertson, E. M. Leitao, I. Manners, *Journal of Organometallic Chemistry* **2013**, *730*, 84–89.
- [21] Z. Huang, S. Wang, R. D. Dewhurst, N. V. Ignat'ev, M. Finze, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8800–8816.
- [22] G. R. Eaton, *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, 547.
- [23] W. L. Smith, *J. Chem. Educ.* **1977**, *54*, 469.
- [24] W. N. Lipscomb, *The Journal of Chemical Physics* **1954**, *22*, 985–988.
- [25] W. H. Eberhardt, B. Crawford, W. N. Lipscomb, *The Journal of Chemical Physics* **1954**, *22*, 989–1001.
- [26] R. E. Dickerson, W. N. Lipscomb, *The Journal of Chemical Physics* **1957**, *27*, 212–217.
- [27] W. N. Lipscomb, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 257–262.
- [28] W. N. Lipscomb, *Science* **1977**, *196*, 1047–1055.
- [29] M. E. O'Neill, K. Wade, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 461–464.
- [30] K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792.

- [31] D. M. P. Mingos, *Nature Physical Science* **1972**, 236, 99–102.
- [32] D. M. P. Mingos, *Accounts of Chemical Research* **1984**, 17, 311–319.
- [33] J. F. Valliant, K. J. Guenther, A. S. King, P. Morel, P. Schaffer, O. O. Sogbein, K. A. Stephenson, *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, 232, 173–230.
- [34] P. Stockmann, M. Gozzi, R. Kuhnert, M. B. Sárosi, E. Hey-Hawkins, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 3497–3512.
- [35] M. Mayer, M. Rohdenburg, V. Van Lessen, M. C. Nierstenhöfer, E. Aprà, S. Grabowsky, K. R. Asmis, C. Jenne, J. Warneke, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 4591–4594.
- [36] V. Ďord'ovič, M. Uchman, M. Reza, J. Ruokolainen, A. Zhigunov, O. I. Ivankov, P. Matějčíček, *RSC Adv.* **2016**, 6, 9884–9892.
- [37] V. Ďord'ovič, Z. Tošner, M. Uchman, A. Zhigunov, M. Reza, J. Ruokolainen, G. Pramanik, P. Cigler, K. Kalíková, M. Gradzielski, P. Matejicek, *Langmuir* **2016**, 32, 6713–6722.
- [38] L. Gan, A. Chidambaram, P. G. Fonquernie, M. E. Light, D. Choquesillo-Lazarte, H. Huang, E. Solano, J. Fraile, C. Viñas, F. Teixidor, J. A. R. Navarro, K. C. Stylianou, J. G. Planas, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 8299–8311.
- [39] H. W. Smith, W. N. Lipscomb, *The Journal of Chemical Physics* **1965**, 43, 1060–1064.
- [40] G. Süß-Fink, *Chemie in unserer Zeit* **1986**, 20, 90–100.
- [41] M. A. Vincent, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5677–5680.
- [42] R. R. Mohr, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1053–1057.
- [43] B. Rušćić, M. Schwarz, J. Berkowitz, *The Journal of Chemical Physics* **1989**, 91, 4576–4581.
- [44] J. F. Stanton, J. Gauss, R. J. Bartlett, T. Helgaker, P. Jørgensen, H. J. Aa. Jensen, P. R. Taylor, *The Journal of Chemical Physics* **1992**, 97, 1211–1216.
- [45] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3574–3583.
- [46] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6242–6245.
- [47] H. Nöth, W. Meister, *Chemische Berichte* **1961**, 94, 509–514.
- [48] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1925**, 58, 643–657.
- [49] Thomas. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 3265–3266.
- [50] G. Urry, T. Wartik, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 5809–5809.
- [51] R. E. Moore, I. Schlesinger, **1954**.
- [52] G. Urry, G. Garrett, I. Schlesinger, *Inorganic Chemistry* **1963**, 2.
- [53] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 96–115.
- [54] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 4530–4534.
- [55] O. Ciobanu, S. Leingang, H. Wadepohl, H. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 322–329.
- [56] N. Schulenberg, M. Jäkel, E. Kaifer, H. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 4809–4819.
- [57] O. Ciobanu, F. Allouti, P. Roquette, S. Leingang, M. Enders, H. Wadepohl, H. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 5482–5493.

- [58] N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadepohl, H. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 5201–5210.
- [59] A. Wagner, S. Litters, J. Elias, E. Kaifer, H. Himmel, *Chemistry A European J.* **2014**, 20, 12514–12527.
- [60] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12613–12616.
- [61] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Guethlein, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zöllner, *Chemistry A European J.* **2012**, 18, 8605–8609.
- [62] H. Braunschweig, C. Claes, F. Guethlein, *Journal of Organometallic Chemistry* **2012**, 706–707, 144–145.
- [63] E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. I. Mkhaliid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 9091–9161.
- [64] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, 314, 113–115.
- [65] H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1946–1948.
- [66] M. Yamashita, K. Nozaki, *Pure and Applied Chemistry* **2008**, 80, 1187–1194.
- [67] M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9570–9571.
- [68] N. Dettenrieder, H. M. Dietrich, C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4461–4465.
- [69] A. V. Protchenko, K. H. Birjkumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6500–6503.
- [70] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361–363.
- [71] D. P. Curran, A. Solovyev, M. Makhlof Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10294–10317.
- [72] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19044–19047.
- [73] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, 336, 1420–1422.
- [74] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. V. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12412–12413.
- [75] S. Pietsch, E. C. Neeve, D. C. Apperley, R. Bertermann, F. Mo, D. Qiu, M. S. Cheung, L. Dang, J. Wang, U. Radius, Z. Lin, C. Kleeberg, T. B. Marder, *Chemistry A European J.* **2015**, 21, 7082–7098.
- [76] M. Gao, S. B. Thorpe, W. L. Santos, *Org. Lett.* **2009**, 11, 3478–3481.
- [77] M. Gao, S. B. Thorpe, C. Kleeberg, C. Slebodnick, T. B. Marder, W. L. Santos, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 3997–4007.
- [78] S. B. Thorpe, X. Guo, W. L. Santos, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 424–426.
- [79] I. Schlesinger, A. B. Burg, *Chem. Rev.* **1942**, 31, 1, 1–41.
- [80] R. W. Kirk, D. L. Smith, W. Airey, P. L. Timms, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1392–1396.
- [81] M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985.
- [82] P. J. Bailey, S. Pace, *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, 214, 91–141.
- [83] A. Neuba, S. Herres-Pawlis, O. Seewald, J. Börner, A. J. Heuwing, U. Flörke, G. Henkel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2010**, 636, 2641–2649.
- [84] J. L. Bear, Y. Li, B. Han, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1395–1398.

- [85] F. A. Cotton, D. J. Timmons, *Polyhedron* **1998**, *17*, 179–184.
- [86] F. A. Cotton, J. Gu, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13280–13281.
- [87] F. A. Cotton, J. Gu, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3741–3745.
- [88] F. Albert Cotton, C. A. Murillo, D. J. Timmons, C. A. Murillo, *Chem. Commun.* **1999**, 1427–1428.
- [89] R. Clérac, F. A. Cotton, L. M. Daniels, J. P. Donahue, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2581–2584.
- [90] F. A. Cotton, N. E. Gruhn, J. Gu, P. Huang, D. L. Lichtenberger, C. A. Murillo, L. O. Van Dorn, C. C. Wilkinson, *Science* **2002**, *298*, 1971–1974.
- [91] F. A. Cotton, N. S. Dalal, P. Huang, C. A. Murillo, A. C. Stowe, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 670–672.
- [92] J. F. Berry, F. Albert Cotton, P. Huang, C. A. Murillo, *Dalton Trans.* **2003**, 1218–1219.
- [93] M. H. Chisholm, J. Gallucci, C. M. Hadad, J. C. Huffman, P. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16040–16049.
- [94] F. A. Cotton, C. A. Murillo, J. H. Reibenspies, D. Villagrán, X. Wang, C. C. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8373–8378.
- [95] F. A. Cotton, J. P. Donahue, N. E. Gruhn, D. L. Lichtenberger, C. A. Murillo, D. J. Timmons, L. O. Van Dorn, D. Villagrán, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 201–213.
- [96] F. A. Cotton, N. S. Dalal, P. Huang, S. A. Ibragimov, C. A. Murillo, P. M. B. Piccoli, C. M. Ramsey, A. J. Schultz, X. Wang, Q. Zhao, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1718–1726.
- [97] N. Schulenberg, Synthese und Chemie Guanidinat-stabilisierter Borane, Dissertation, Heidelberg, **2011**.
- [98] P. Koelle, H. Noeth, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 399–418.
- [99] W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5016–5036.
- [100] P. Eisenberger, C. M. Crudden, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4874–4887.
- [101] Y. Hayashi, J. J. Rohde, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5502–5503.
- [102] A. Del Grosso, P. J. Singleton, C. A. Muryn, M. J. Ingleson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2102–2106.
- [103] O. P. Shitov, S. L. Ioffe, V. A. Tartakovskii, S. S. Novikov, *Russ. Chem. Rev.* **1970**, *39*, 905–922.
- [104] A. Widera, H. Wadepohl, H. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5897–5901.
- [105] A. Widera, E. Filbeck, H. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 3017–3029.
- [106] E. Filbeck, L. Kistner, D. Vogler, D. Bučak Gasser, L. Flórido Martins, M. Schöner, E. Kaifer, H. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *2022*, e202201105.
- [107] L. Kistner, E. Filbeck, P. Ihle, D. Bučak Gasser, S. W. H. Häussermann, D. Kowatsch, E. Kaifer, H. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, *26*, e202300038.
- [108] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188–5240.
- [109] E. Wiberg, H. Michaud, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1954**, *9*, 497–499.
- [110] P. J. Paetzold, H.-J. Hansen, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1966**, *345*, 79–86.

- [111] R. Hausser-Wallis, H. Oberhammer, W. Einholz, P. O. Paetzold, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3286–3289.
- [112] P. I. Paetzold, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1963**, *326*, 53–57.
- [113] P. I. Paetzold, P. P. Habereeder, R. Müllbauer, *Journal of Organometallic Chemistry* **1967**, *7*, 45–50.
- [114] W. Fraenk, T. Habereeder, T. M. Klapötke, H. Nöth, K. Polborn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4283–4286.
- [115] H. F. Bettinger, M. Filthaus, H. Bornemann, I. M. Oppel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4744–4747.
- [116] T. Thiess, G. Bélanger-Chabot, F. Fantuzzi, M. Michel, M. Ernst, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15480–15486.
- [117] P. I. Paetzold, P. P. Habereeder, R. Müllbauer, *Journal of Organometallic Chemistry* **1967**, *7*, 51–60.
- [118] P. I. Paetzold, G. Maier, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 281–288.
- [119] W. Pieper, D. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3801–3812.
- [120] M. Filthaus, L. Schwertmann, P. Neuhaus, R. W. Seidel, I. M. Oppel, H. F. Bettinger, *Organometallics* **2012**, *31*, 3894–3903.
- [121] M. Müller, C. Maichle-Mössmer, H. F. Bettinger, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11773.
- [122] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 565–598.
- [123] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 633–645.
- [124] R. Huisgen, *Pure and Applied Chemistry* **1989**, *61*, 613–628.
- [125] C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057–3064.
- [126] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599.
- [127] M. Meldal, C. W. Tornøe, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952–3015.
- [128] J. E. Moses, A. D. Moorhouse, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1249–1262.
- [129] J. M. Holub, K. Kirshenbaum, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1325.
- [130] A. Qin, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2522.
- [131] E. Haldón, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 9528–9550.
- [132] M. S. Singh, S. Chowdhury, S. Koley, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 5257–5283.
- [133] Y.-W. Yao, Y. Zhou, B.-P. Lin, C. Yao, *Tetrahedron Letters* **2013**, *54*, 6779–6781.
- [134] A. Solovyeu, Q. Chu, S. J. Geib, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15072–15080.
- [135] E. Merling, V. Lamm, S. J. Geib, E. Lacôte, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2690–2693.
- [136] R. L. Melen, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4795.
- [137] R. L. Melen, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1161–1174.
- [138] M. Müller, C. Maichle-Mössmer, H. F. Bettinger, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5478–5483.
- [139] D. Prieschl, G. Bélanger-Chabot, X. Guo, M. Dietz, M. Müller, I. Krummenacher, Z. Lin, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1065–1076.
- [140] N. Schulenberg, S. Litters, E. Kaifer, H. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 2657–2661.
- [141] A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5277.
- [142] A. Wagner, E. Kaifer, H. Himmel, *Chemistry A European J.* **2013**, *19*, 7395–7409.

- [143] M. Frick, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11645–11648.
- [144] M. Frick, J. Horn, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry A European J.* **2018**, *24*, 16983–16986.
- [145] S. Litters, M. Ganschow, E. Kaifer, H. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 5188–5195.
- [146] S. Litters, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Nature Chem.* **2013**, *5*, 1029–1034.
- [147] S. Litters, Neue Strategien zur Bor-Bor-Bindungsknüpfung: Hydridabspaltung als Initialschritt für die Synthese kationischer Di- Und Tetraborane, Dissertation, Heidelberg, **2016**.
- [148] A. Widera, E. Kaifer, H. Wadepohl, H. Himmel, *Chemistry A European J.* **2018**, *24*, 1209–1216.
- [149] A. Widera, Das Zusammenspiel zwischen Elektronendefizit Und Elektronenreichtum in guanidinatstabilisierten Boran-Kationen, Dissertation, Heidelberg, **2020**.
- [150] J. Elias, E. Kaifer, H. Himmel, *Chemistry A European J.* **2019**, *25*, 6553–6561.
- [151] J. Elias, Neuartige synthetische Zugänge zu elektronenpräzisen Bor-Bor-Einfachbindungen, Dissertation, Heidelberg, **2019**.
- [152] A. Widera, E. Filbeck, H. Wadepohl, E. Kaifer, H. Himmel, *Chemistry A European J.* **2020**, *26*, 3435–3440.
- [153] E. Filbeck, A. Widera, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry A European J.* **2021**, *27*, 15737–15750.
- [154] O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5538–5541.
- [155] B. Schulze, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2522.
- [156] J. T. Fletcher, B. J. Bumgarner, N. D. Engels, D. A. Skoglund, *Organometallics* **2008**, *27*, 5430–5433.
- [157] J. D. Crowley, P. H. Bandeen, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 612–623.
- [158] M. Navarro, A. Tabey, G. Szalóki, S. Mallet-Ladeira, D. Bourissou, *Organometallics* **2021**, *40*, 1571–1576.
- [159] L. Radhakrishna, B. S. Kote, H. S. Kunchur, M. K. Pandey, D. Mondal, M. S. Balakrishna, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 5480–5493.
- [160] P. Font, H. Valdés, G. Guisado-Barríos, X. Ribas, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 9351–9360.
- [161] C. A. Johns, G. M. Golzar Hossain, K. M. Abdul Malik, S. Zahir Haider, U. K. Rowzatur Romman, *Polyhedron* **2001**, *20*, 721–726.
- [162] N. Niklas, O. Walter, F. Hampel, R. Alsfasser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3367–3373.
- [163] A. Majumder, G. M. Rosair, A. Mallick, N. Chattopadhyay, S. Mitra, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1753–1762.
- [164] A. M. T. Bygott, R. J. Geue, S. F. Ralph, A. M. Sargeson, A. C. Willis, *Dalton Trans.* **2007**, 4778.
- [165] I. B. Lozada, J. D. Braun, J. A. G. Williams, D. E. Herbert, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 17568–17578.
- [166] F. Ahmad, N. Abbas, A. Ihsan, M. S. Ghafoor, G. Shabir, A. Saeed, *Transit. Met. Chem.* **2023**, *48*, 343–351.
- [167] D. J. Szalda, C. Creutz, D. Mahajan, N. Sutin, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2372–2379.

- [168] J. Faus, M. Julve, F. Lloret, M. C. Munoz, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2013–2017.
- [169] J.-Z. Gu, D.-Y. Lv, Z.-Q. Gao, J.-Z. Liu, W. Dou, *Transition. Met. Chem.* **2011**, *36*, 53–58.
- [170] L. Rigamonti, N. Bridonneau, G. Poneti, L. Tesi, L. Sorace, D. Pinkowicz, J. Jover, E. Ruiz, R. Sessoli, A. Cornia, *Chemistry A European J.* **2018**, *24*, 8857–8868.
- [171] D. B. G. Williams, M. Lawton, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8351–8354.
- [172] J. Hu, D. Zhang, F. W. Harris, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 707–708.
- [173] *ChemDraw Professional 16.0*, PerkinElmer, **2016**.
- [174] N. G. Connelly, T. Damhus, *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, Royal Society Of Chemistry, **2005**.
- [175] H. A. Favre, W. H. Powell, *Nomenclature of Organic Chemistry*, The Royal Society Of Chemistry, **2013**.
- [176] 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.
- [177] *MestReNova, V14.2.0*, Mestre Lab S.L., **2020**.
- [178] L. Patiny, A. Borel, *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, *53*, 1223–1228.
- [179] *OriginPro, Version 2021b*, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, **2021**.
- [180] *Saint*, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany, **2016**.
- [181] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods in Enzymology* **1997**, *276*, 307–326.
- [182] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 3–10.
- [183] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112–122.
- [184] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section C* **2015**, *71*, 3–8.
- [185] G. M. Sheldrick, *SHELX-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, **1997**.
- [186] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [187] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226–235.
- [188] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2016**, *72*, 171–179.
- [189] M. Von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746–1757.
- [190] S. G. Balasubramani, G. P. Chen, S. Coriani, M. Diedenhofen, M. S. Frank, Y. J. Franzke, F. Furche, R. Grotjahn, M. E. Harding, C. Hättig, A. Hellweg, B. Helmich-Paris, C. Holzer, U. Huniar, M. Kaupp, A. Marefat Khah, S. Karbalaee Khani, T. Müller, F. Mack, B. D. Nguyen, S. M. Parker, E. Perlt, D. Rappoport, K. Reiter, S. Roy, M. Rückert, G. Schmitz, M. Sierka, E. Tapavicza, D. P. Tew, C. Van Wüllen, V. K. Voora, F. Weigend, A. Wodyński, J. M. Yu, *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152*, 184107.
- [191] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chemical Physics Letters* **1989**, *162*, 165–169.
- [192] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 91–100.

-
- [193] *TURBOMOLE, Vers. 7.5*, Universität Karlsruhe Und Forschungszentrum Karlsruhe GmbH 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, Seit 2007, **2020**.
- [194] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters* **1995**, *240*, 283–290.
- [195] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [196] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [197] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [198] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 154104.
- [199] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [200] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters* **1998**, *294*, 143–152.
- [201] R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *Gauss View*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2016**.
- [202] *Chemcraft - Graphical Software for Visualization of Quantum Chemistry Computations, Version 1.8, Build 682*, **2023**.

6. Anhang

A Abkürzungsverzeichnis

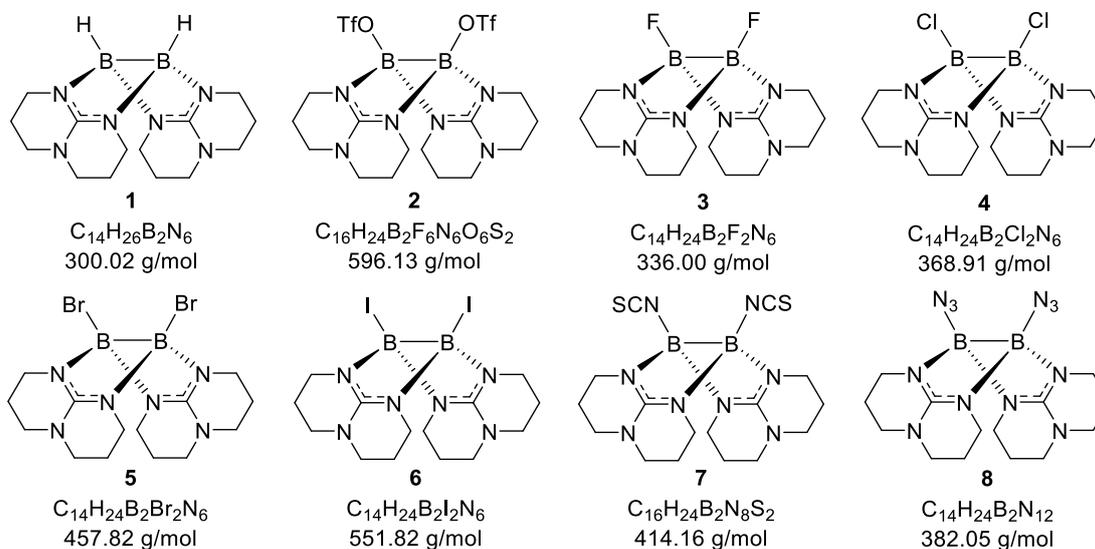
Abkürzung	Bedeutung	Abkürzung	Bedeutung
abs.	Absolut	HR	High Resolution
ATR	Attenuated Total Reflection	Htbn	1,5,7-Triazabicyclo[4.3.0]non-6-en
Äq.	Äquivalente(n)	Htbo	1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-en
Ar	Aryl-Rest	IR	Infrarot
B3LYP	Becke, 3 Parameter, Lee-Yang-Parr	Kat.	Katalysator
ber.	berechnet	Me	Methyl-Gruppe
BP86	Becke88-Perdew86	Mes	Mesityl-Gruppe
bsp.	beispielsweise	<i>n</i> -	<i>n</i> - (lineare Alkylkette)
Bu	Butyl-Gruppe	nb	nicht bindend
bzw.	beziehungsweise	naph	1,2-Naphthochinon
cat	Catechol	NHC	N-Heterocyclisches Carben
CCDC	Cambridge Crystallographic Database	<i>i</i> -	<i>iso</i> - (verzweigte Alkylkette)
cod	Cyclooctadienyl-Gruppe	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Cy	Cyclohexyl-Gruppe	<i>o</i> -	<i>ortho</i> -
DCB	Dichlorbenzol	OMe	Methoxy-Gruppe
DCM	Dichlormethan	OTf	Trifluormethansulfonat-Gruppe
DFT	Dichtefunktionaltheorie	Ph	Phenyl-Gruppe
Dip	2,6-Diisopropylphenyl-Gruppe	phen	9,10-Phenanthrenchinon
DMAP	4-Dimethylaminopyridin	pin	Pinakolat
dtbq	3,5-Di-tert-butyl-o-benzochinon	Pr	Propyl-Gruppe
EI	Electron Ionisation	Py	Pyridin
ESI	Electrospray Ionisation	pyren	4,5-Pyrenchinon
ESR	Elektronen Spin Resonanz	R	Rest
et al.	et alii (und andere)	RT	Raumtemperatur
Et	Ethyl-Gruppe	SV(P)	Split Valence Polarization
exp.	Experimental (experimentell)	tcbq	3,4,5,6-Tetrachloro-o-benzochinon
gef.	Gefunden (gemessen)	THF	Tetrahydrofuran
hfac	Hexafluoracetylacetonat-Gruppe	TMS	Trimethylsilyl-Gruppe
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	Tol	Toloyl-Gruppe
hppH	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2 <i>H</i> -pyrimido[1,2- α]pyrimidin	TZVP(P)	Triple-Zeta Valence (double) polarization
		UV-Vis	Ultraviolet-Visible
		Xyl	Xylyl-Gruppe

B Symbolverzeichnis

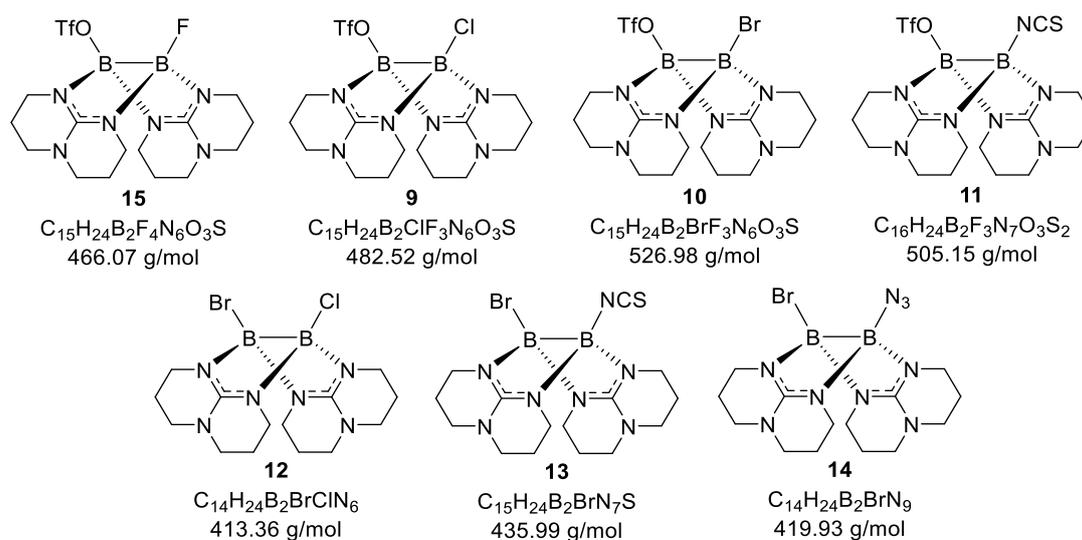
Symbol	Bezeichnung	Einheit	Bezeichnung
α	Winkel	°	Grad
d	Bindungsabstand	Å	Ångström
D^0	Standardbindungsdissoziationsenergie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Kilojoule pro Mol
δ	Chemische Verschiebung im NMR	ppm	parts per million
E_{Homo}	Homo-Orbitalenergie	eV	Elektronenvolt
Δ_{RG}^0	Freie Standardreaktionsenthalpie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Kilojoule pro Mol
Δ_{RH}^0	Standardreaktionsenthalpie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Kilojoule pro Mol
I	Kernspin	-	-
${}^nJ_{\text{AB}}$	Kopplungskonstante im NMR	Hz	Hertz
l	Wellenlänge	nm	Nanometer
m	Masse	g	Gramm
		mg	Milligramm
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis	$\text{kg}\cdot\text{C}^{-1}$	Kilogramm pro Coulomb
n	Stoffmenge	mol	Mol
p	Druck	bar	Bar
		mbar	Millibar
PA	Protonenaffinität	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Kilojoule pro Mol
t	Zeit	min	Minuten
		h	Stunden
		d	Tage
T	Temperatur	°C	Grad Celsius
		K	Kelvin
V	Volumen	ml	Milliliter
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl im IR	cm^{-1}	Schwingungen pro Zentimeter

C Verbindungsverzeichnis

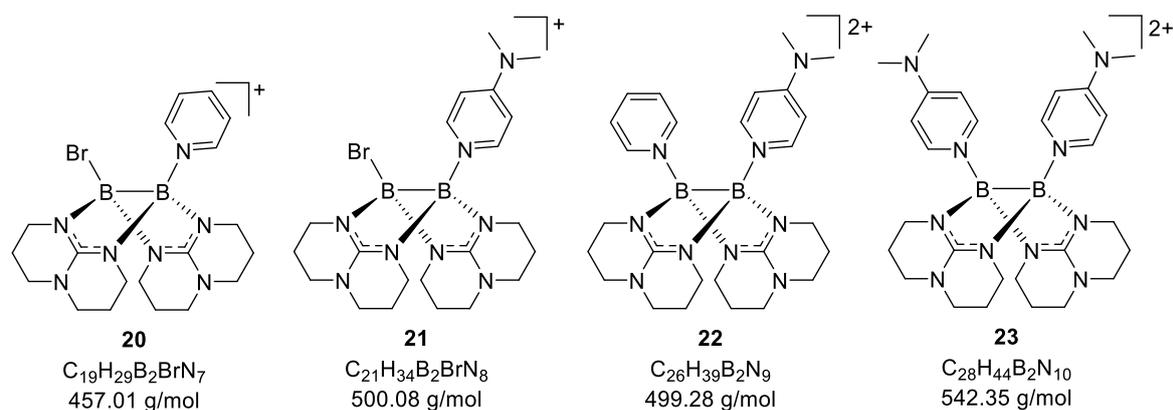
Neutrale, symmetrisch substituierte Diborane(4)



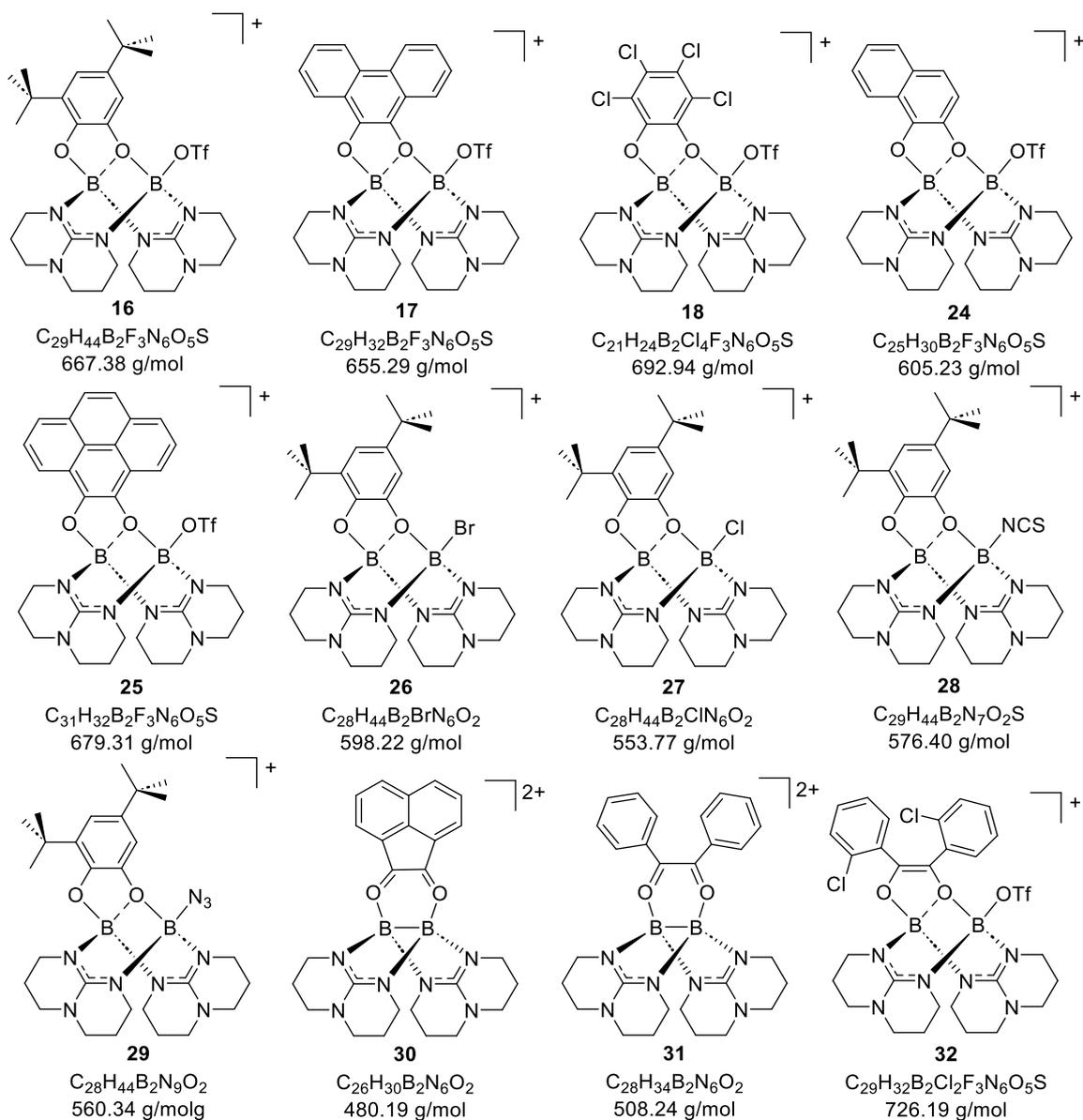
Neutrale, unsymmetrisch substituierte Diborane(4)



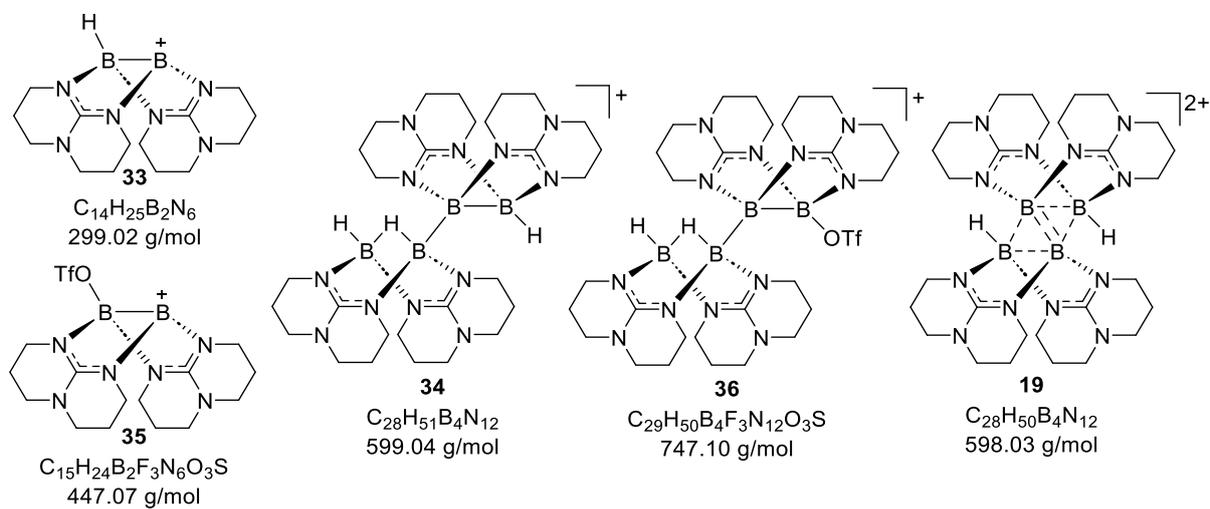
Kationische Diborane(4) mit Pyridin und DMAP



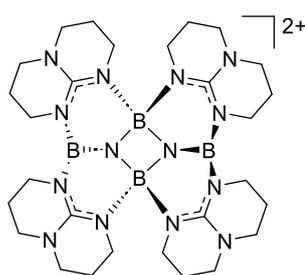
Kationische Diborane(4) mit *ortho*-Chinonen und 1,2-Diketonen



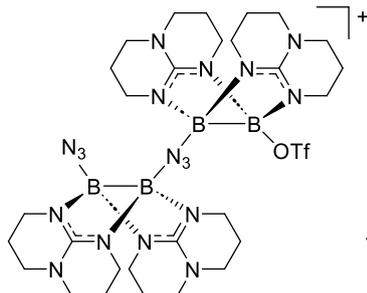
Tetraborverbindungen und mögliche Übergangszustände



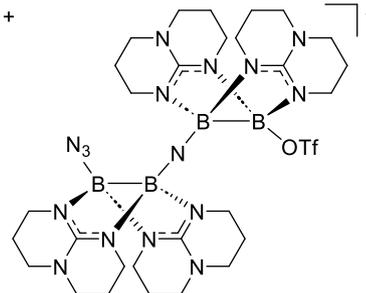
Tetraborverbindungen und mögliche Übergangszustände



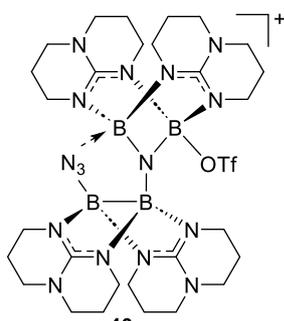
37
 $C_{28}H_{48}B_4N_{14}$
 624.03 g/mol



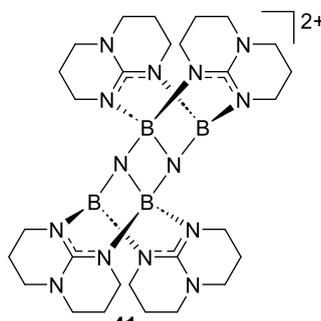
38
 $C_{29}H_{48}B_4F_3N_{18}O_3S$
 829.12 g/mol



39
 $C_{29}H_{48}B_4F_3N_{16}O_3S$
 801.11 g/mol

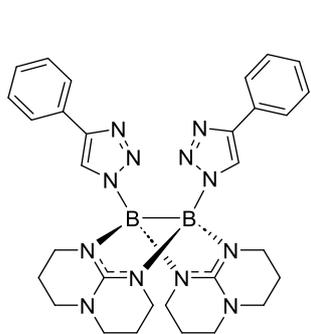


40
 $C_{29}H_{48}B_4F_3N_{16}O_3S$
 801.11 g/mol

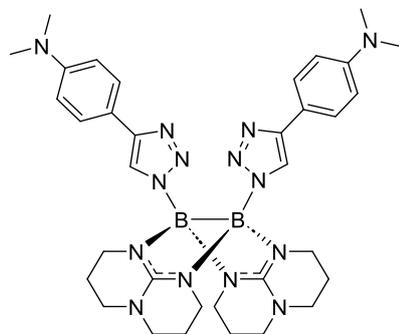


41
 $C_{28}H_{48}B_4N_{14}$
 624.03 g/mol

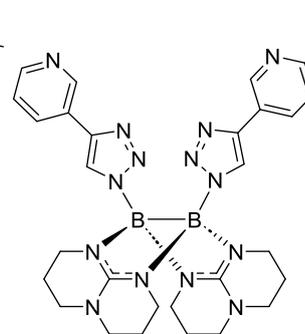
Cycloadditionsprodukte des Diazido-Diborans



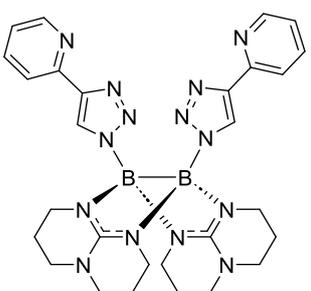
42
 $C_{30}H_{36}B_2N_{12}$
 586.32 g/mol



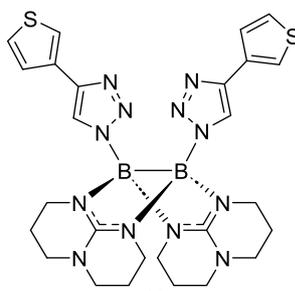
43
 $C_{34}H_{46}B_2N_{14}$
 672.46 g/mol



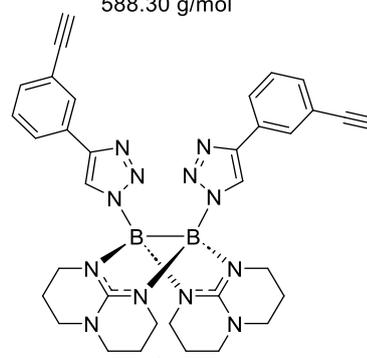
44
 $C_{28}H_{34}B_2N_{14}$
 588.30 g/mol



45
 $C_{28}H_{34}B_2N_{14}$
 588.30 g/mol

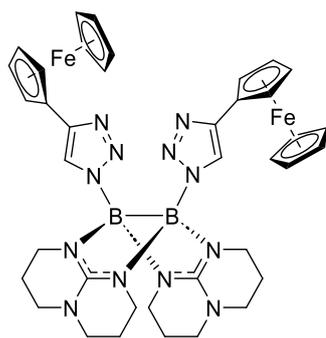
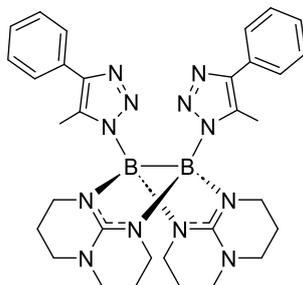
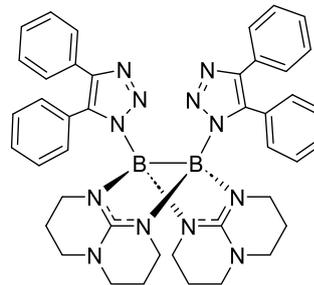


46
 $C_{26}H_{32}B_2N_{12}S_2$
 598.37 g/mol

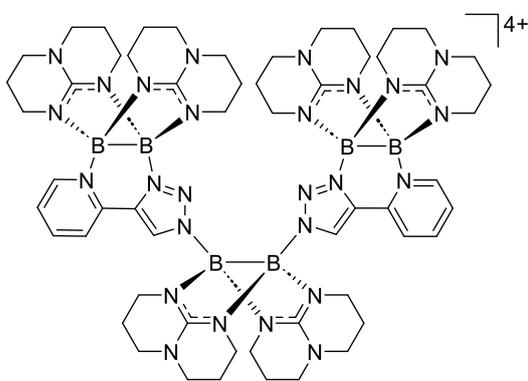
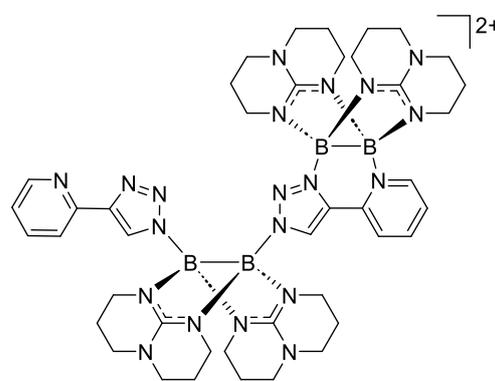
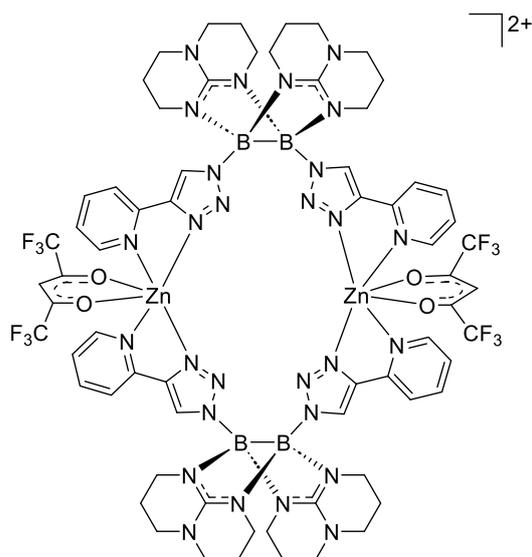
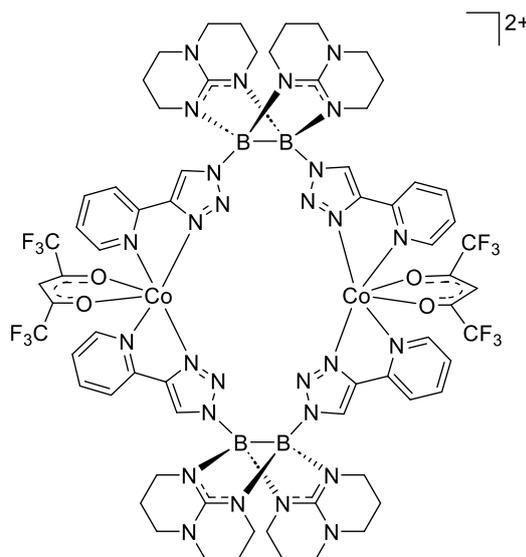


47
 $C_{34}H_{36}B_2N_{12}$
 634.37 g/mol

Cycloadditionsprodukte des Diazido-Diborans

**48**
 $C_{38}H_{44}B_2Fe_2N_{12}$
 802.16 g/mol
**49**
 $C_{32}H_{40}B_2N_{12}$
 614.38 g/mol
**50**
 $C_{42}H_{44}B_2N_{12}$
 738.52 g/mol

Komplexverbindungen mit Cycloadditionsprodukten als Ligand

**51**
 $C_{56}H_{82}B_6N_{26}$
 1184.31 g/mol
**52**
 $C_{42}H_{58}B_4N_{20}$
 886.31 g/mol
**53**
 $C_{66}H_{70}B_4F_{12}N_{28}O_4Zn_2$
 1721.46 g/mol
**54**
 $C_{66}H_{70}B_4Co_2F_{12}N_{28}O_4$
 1708.57 g/mol

D Kristallstrukturdaten

Verbindung	B ₂ (hpp) ₂ F ₂ (3)	B ₂ (hpp) ₂ Br ₂ (5)
CCDC number	–	2120343
Empirical formula	C ₁₅ H ₂₆ B ₂ Cl ₂ F ₂ N ₆	C ₁₆ H ₂₈ B ₂ Br ₂ Cl ₄ N ₆
Formula weight	420.94	627.68
Temperature [K]	100.00	100.0
Crystal system	triclinic	orthorhombic
Space group (number)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>Pnma</i> (62)
<i>a</i> [Å]	7.845(5)	22.646(2)
<i>b</i> [Å]	8.303(6)	12.3273(11)
<i>c</i> [Å]	14.659(10)	8.5158(7)
α [°]	86.259(19)	90
β [°]	85.76(2)	90
γ [°]	80.020(19)	90
Volume [Å ³]	936.5(11)	2377.3(4)
<i>Z</i>	2	4
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.493	1.754
μ [mm ⁻¹]	0.380	3.877
<i>F</i> (000)	440	1256
Crystal size [mm ³]	0.363×0.27×0.201	0.221×0.14×0.052
Crystal colour	colourless	clear colourless
Crystal shape	block	plank
Radiation	MoK α (λ =0.71073 Å)	MoK α (λ =0.71073 Å)
2 θ range [°]	4.99 to 51.99 (0.81 Å)	4.88 to 56.63 (0.75 Å)
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-29 ≤ <i>h</i> ≤ 30 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Reflections collected	18966	23126
Independent reflections	3676 <i>R</i> _{int} = 0.1221 <i>R</i> _{sigma} = 0.1055	3090 <i>R</i> _{int} = 0.0730 <i>R</i> _{sigma} = 0.0412
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.7 %	100.0 %
Data / Restraints / Parameters	3676/0/244	3090/0/151
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.125	1.063
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.1050 <i>wR</i> ₂ = 0.2870	<i>R</i> ₁ = 0.0324 <i>wR</i> ₂ = 0.0608
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.1597 <i>wR</i> ₂ = 0.3273	<i>R</i> ₁ = 0.0475 <i>wR</i> ₂ = 0.0668
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	0.72/-0.61	0.99/-1.12

Verbindung	B ₂ (hpp) ₂ I ₂ (6)	B ₂ (hpp) ₂ (NCS) ₂ (7)
CCDC number	–	2120345
Empirical formula	C ₁₆ H ₂₈ B ₂ Cl ₄ I ₂ N ₆	C ₁₆ H ₂₄ B ₂ N ₈ S ₂
Formula weight	721.66	414.17
Temperature [K]	100.00	100.0
Crystal system	orthorhombic	monoclinic
Space group (number)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>C</i> <i>c</i> (9)
<i>a</i> [Å]	8.6975(4)	12.739(2)
<i>b</i> [Å]	12.4574(6)	15.667(3)
<i>c</i> [Å]	22.8628(10)	10.1279(18)
α [°]	90	90
β [°]	90	91.214(7)
γ [°]	90	90
Volume [Å ³]	2477.1(2)	2020.9(6)
<i>Z</i>	4	4
ρ _{calc} [gcm ⁻³]	1.935	1.361
μ [mm ⁻¹]	2.988	0.284
<i>F</i> (000)	1400	872
Crystal size [mm ³]	0.705×0.17×0.106	0.203×0.19×0.148
Crystal colour	colourless	colourless
Crystal shape	needle	block
Radiation	MoK _α (λ=0.71073 Å)	MoK _α (λ=0.71073 Å)
2θ range [°]	4.84 to 55.00 (0.77 Å)	4.02 to 54.97 (0.77 Å)
Index ranges	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 –16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 –29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 –13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Reflections collected	79917	24812
Independent reflections	5692 <i>R</i> _{int} = 0.0597 <i>R</i> _{sigma} = 0.0225	4620 <i>R</i> _{int} = 0.0726 <i>R</i> _{sigma} = 0.0508
Completeness to θ = 25.242°	99.9 %	99.9 %
Data / Restraints / Parameters	5692/0/281	4620/2/263
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.134	1.064
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0325 <i>wR</i> ₂ = 0.0855	<i>R</i> ₁ = 0.0672 <i>wR</i> ₂ = 0.1832
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0331 <i>wR</i> ₂ = 0.0858	<i>R</i> ₁ = 0.0792 <i>wR</i> ₂ = 0.2000
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	0.95/-1.17	0.46/-0.48

Verbindung	B ₂ (hpp) ₂ (N ₃) ₂ (8)	B ₂ (hpp) ₂ (OTf)Cl (9)
CCDC number	2120346	2120344
Empirical formula	C ₁₄ H ₂₄ B ₂ N ₁₂	C ₈ H ₁₃ BCl _{1.50} F _{1.50} N ₃ O _{1.50} S _{0.50}
Formula weight	382.07	283.73
Temperature [K]	100.0	100.0
Crystal system	monoclinic	triclinic
Space group (number)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	15.8187(18)	9.2288(4)
<i>b</i> [Å]	13.1616(15)	10.8961(5)
<i>c</i> [Å]	8.5854(10)	13.2949(6)
α [°]	90	77.600(2)
β [°]	99.123(3)	84.277(2)
γ [°]	90	67.063(2)
Volume [Å ³]	1764.9(3)	1202.29(10)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.438	1.567
μ [mm ⁻¹]	0.096	0.524
<i>F</i> (000)	808	584
Crystal size [mm ³]	0.236×0.12×0.086	0.708×0.462×0.234
Crystal colour	colourless	clear colourless
Crystal shape	needle	block
Radiation	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)
2 θ range [°]	4.05 to 57.60 (0.74 Å)	4.14 to 68.69 (0.63 Å)
Index ranges	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -7 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflections collected	4563	106196
Independent reflections	4563 <i>R</i> _{int} = 0.0902 <i>R</i> _{sigma} = 0.0588	10078 <i>R</i> _{int} = 0.0530 <i>R</i> _{sigma} = 0.0238
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.8 %	99.6 %
Data / Restraints / Parameters	4563/0/254	10078/0/307
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.161	1.062
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.0905 <i>wR</i> ₂ = 0.2250	<i>R</i> ₁ = 0.0344 <i>wR</i> ₂ = 0.0852
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.1022 <i>wR</i> ₂ = 0.2297	<i>R</i> ₁ = 0.0402 <i>wR</i> ₂ = 0.0890
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	0.59/-0.43	0.96/-0.46

Verbindung	B₂(hpp)₂(OTf)Br (10)	B₂(hpp)₂(OTf)(NCS) (11)
CCDC number	2120349	2120348
Empirical formula	C ₁₆ H ₂₆ B ₂ BrCl ₂ F ₃ N ₆ O ₃ S	C ₁₆ H ₂₄ B ₂ F ₃ N ₇ O ₃ S ₂
Formula weight	611.92	505.16
Temperature [K]	100.0	100.00
Crystal system	triclinic	orthorhombic
Space group (number)	$P\bar{1}$ (2)	$Pna2_1$ (33)
<i>a</i> [Å]	9.3122(4)	49.546(2)
<i>b</i> [Å]	10.8490(4)	8.8940(4)
<i>c</i> [Å]	13.3508(6)	14.6374(7)
α [°]	77.930(2)	90
β [°]	84.754(2)	90
γ [°]	67.245(2)	90
Volume [Å ³]	1216.24(9)	6450.1(5)
<i>Z</i>	2	12
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.671	1.561
μ [mm ⁻¹]	2.051	0.310
<i>F</i> (000)	620	3144
Crystal size [mm ³]	0.646×0.343×0.142	0.23×0.136×0.118
Crystal colour	clear light colourless	colourless
Crystal shape	plate	block
Radiation	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)
2 θ range [°]	4.15 to 61.20 (0.70 Å)	4.31 to 58.00 (0.73 Å)
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-67 ≤ <i>h</i> ≤ 66 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflections collected	76806	144873
Independent reflections	7436 $R_{\text{int}} = 0.0489$ $R_{\text{sigma}} = 0.0225$	17146 $R_{\text{int}} = 0.0583$ $R_{\text{sigma}} = 0.0326$
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.8 %	99.9 %
Data / Restraints / Parameters	7436/0/307	17146/1/892
Goodness-of-fit on F^2	1.034	1.120
Final <i>R</i> indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0232$ $wR_2 = 0.0594$	$R_1 = 0.0731$ $wR_2 = 0.1945$
Final <i>R</i> indexes [all data]	$R_1 = 0.0261$ $wR_2 = 0.0613$	$R_1 = 0.0780$ $wR_2 = 0.1983$
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	0.56/-0.47	1.94/-0.77

Verbindung	B ₂ (hpp) ₂ Br(NCS) (13)	20 (Br)
CCDC number	2120347	2208346
Empirical formula	C ₁₅ H ₂₃ B ₂ BrN ₇ S	C ₂₀ H ₃₁ B ₂ Br ₂ Cl ₂ N ₇
Formula weight	434.99	621.86
Temperature [K]	100.0	100.00
Crystal system	orthorhombic	triclinic
Space group (number)	<i>Pbca</i> (61)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	16.7035(10)	6.6660(4)
<i>b</i> [Å]	15.5342(9)	12.8306(10)
<i>c</i> [Å]	16.8091(10)	15.5669(11)
α [°]	90	88.039(3)
β [°]	90	79.419(3)
γ [°]	90	77.718(3)
Volume [Å ³]	4361.5(4)	1278.81(16)
<i>Z</i>	8	2
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.325	1.615
μ [mm ⁻¹]	1.994	3.403
<i>F</i> (000)	1784	628
Crystal size [mm ³]	0.268×0.122×0.108	0.355×0.225×0.192
Crystal colour	colourless	colourless
Crystal shape	needle	block
Radiation	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)
2 θ range [°]	4.32 to 52.00 (0.81 Å)	4.19 to 54.72 (0.77 Å)
Index ranges	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflections collected	80071	25791
Independent reflections	4282 <i>R</i> _{int} = 0.1664 <i>R</i> _{sigma} = 0.0578	5660 <i>R</i> _{int} = 0.0457 <i>R</i> _{sigma} = 0.0397
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.9 %	99.1 %
Data / Restraints / Parameters	4282/42/245	5660/0/298
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.122	1.098
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0940 w <i>R</i> ₂ = 0.2102	<i>R</i> ₁ = 0.0450 w <i>R</i> ₂ = 0.1158
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.1105 w <i>R</i> ₂ = 0.2208	<i>R</i> ₁ = 0.0568 w <i>R</i> ₂ = 0.1235
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	0.96/-1.02	1.40/-0.65

Verbindung	21(Br)	23(2Br)
CCDC number	2208347	–
Empirical formula	C ₂₁ H ₃₄ B ₂ Br ₂ N ₈	C ₄₀ H ₅₂ B ₂ Br ₂ Cl ₄ N ₁₀
Formula weight	580.00	996.15
Temperature [K]	100.0	100.0
Crystal system	monoclinic	orthorhombic
Space group (number)	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (12)	<i>Pnma</i> (62)
<i>a</i> [Å]	19.906(2)	28.299(2)
<i>b</i> [Å]	15.4322(19)	11.6032(8)
<i>c</i> [Å]	8.7193(10)	19.1298(14)
α [°]	90	90
β [°]	101.078(4)	90
γ [°]	90	90
Volume [Å ³]	2628.6(5)	6281.3(8)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.466	1.053
μ [mm ⁻¹]	3.109	1.491
<i>F</i> (000)	1184	2040
Crystal size [mm ³]	0.241×0.167×0.12	0.497×0.488×0.156
Crystal colour	colourless	colourless
Crystal shape	block	plate
Radiation	MoK α (λ =0.71073 Å)	MoK α (λ =0.71073 Å)
2 θ range [°]	4.17 to 51.99 (0.81 Å)	2.57 to 55.00 (0.77 Å)
Index ranges	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-36 ≤ <i>h</i> ≤ 36 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Reflections collected	48975	307307
Independent reflections	2687 <i>R</i> _{int} = 0.1337 <i>R</i> _{sigma} = 0.0696	7561 <i>R</i> _{int} = 0.0741 <i>R</i> _{sigma} = 0.0230
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.8 %	99.9 %
Data / Restraints / Parameters	2687/0/160	7561/0/297
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.064	1.093
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0819 <i>wR</i> ₂ = 0.1796	<i>R</i> ₁ = 0.0742 <i>wR</i> ₂ = 0.1948
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0956 <i>wR</i> ₂ = 0.1868	<i>R</i> ₁ = 0.0796 <i>wR</i> ₂ = 0.1994
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	2.53/-1.41	1.31/-1.08

Verbindung	24(OTf)	25(OTf)
CCDC number	1944030	–
Empirical formula	C ₂₇ H ₃₂ B ₂ Cl ₂ F ₆ N ₆ O ₈ S ₂	C ₃₃ H ₃₄ B ₂ Cl ₂ F ₆ N ₆ O ₈ S ₂
Formula weight	839.27	913.30
Temperature [K]	120.0	100.0
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group (number)	$P\bar{1}$ (2)	$P\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	12.366(4)	9.289(6)
<i>b</i> [Å]	13.352(5)	12.852(9)
<i>c</i> [Å]	13.473(5)	16.056(11)
α [°]	101.351(16)	78.97(2)
β [°]	108.564(15)	81.455(19)
γ [°]	117.557(13)	83.27(2)
Volume [Å ³]	1705.8(12)	1853(2)
<i>Z</i>	2	2
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.6338	1.637
μ [mm ⁻¹]	0.405	0.380
<i>F</i> (000)	861.6315	936
Crystal size [mm ³]	0.541×0.466×0.336	0.143×0.111×0.054
Crystal colour	clear light yellow	clear colourless
Crystal shape	plate	cube
Radiation	Mo <i>K</i> _α ($\lambda=0.71073$ Å)	Mo <i>K</i> _α ($\lambda=0.71073$ Å)
2 θ range [°]	4.82 to 59.98 (0.71 Å)	4.45 to 56.74 (0.75 Å)
Index ranges	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflections collected	66454	42251
Independent reflections	9838 <i>R</i> _{int} = 0.0353 <i>R</i> _{sigma} = 0.0216	9138 <i>R</i> _{int} = 0.0827 <i>R</i> _{sigma} = 0.0726
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.1 %	99.9 %
Data / Restraints / Parameters	9838/0/488	9138/0/532
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.0354	1.011
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0408 <i>wR</i> ₂ = 0.1141	<i>R</i> ₁ = 0.0568 <i>wR</i> ₂ = 0.1163
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0471 <i>wR</i> ₂ = 0.1180	<i>R</i> ₁ = 0.1134 <i>wR</i> ₂ = 0.1418
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	0.75/-0.83	0.50/-0.61

Verbindung	26(OTf)	27(OTf)
CCDC number	–	–
Empirical formula	C ₃₁ H ₄₈ B ₂ BrCl ₄ F ₃ N ₆ O ₅ S	C ₃₁ H ₄₈ B ₂ Cl ₅ F ₃ N ₆ O ₅ S
Formula weight	917.14	872.68
Temperature [K]	100.00	100.00
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group (number)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	13.659(4)	13.6925(11)
<i>b</i> [Å]	34.413(8)	34.201(3)
<i>c</i> [Å]	8.653(2)	8.6026(6)
α [°]	90	90
β [°]	100.321(9)	100.266(3)
γ [°]	90	90
Volume [Å ³]	4001.3(17)	3964.0(5)
<i>Z</i>	4	4
ρ _{calc} [gcm ⁻³]	1.522	1.462
μ [mm ⁻¹]	1.407	0.480
<i>F</i> (000)	1888	1816
Crystal size [mm ³]	0.429×0.24×0.136	0.541×0.363×0.14
Crystal colour	colourless	clear colourless
Crystal shape	block	block
Radiation	MoK _α (λ=0.71073 Å)	MoK _α (λ=0.71073 Å)
2θ range [°]	3.85 to 52.00 (0.81 Å)	3.85 to 55.29 (0.77 Å)
Index ranges	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -42 ≤ <i>k</i> ≤ 42 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -44 ≤ <i>k</i> ≤ 44 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Reflections collected	118493	183028
Independent reflections	7817 <i>R</i> _{int} = 0.0967 <i>R</i> _{sigma} = 0.0380	9216 <i>R</i> _{int} = 0.0681 <i>R</i> _{sigma} = 0.0256
Completeness to θ = 25.242°	99.2 %	100.0 %
Data / Restraints / Parameters	7817/0/502	9216/0/502
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.038	1.052
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0562 <i>wR</i> ₂ = 0.1536	<i>R</i> ₁ = 0.0323 <i>wR</i> ₂ = 0.0783
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0632 <i>wR</i> ₂ = 0.1591	<i>R</i> ₁ = 0.0377 <i>wR</i> ₂ = 0.0817
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	0.62/-1.75	0.40/-0.35

Verbindung	28(OTf)	29(OTf)
CCDC number	–	–
Empirical formula	C ₃₂ H ₄₈ B ₂ Cl ₄ F ₃ N ₇ O ₅ S ₂	C ₃₁ H ₄₈ B ₂ Cl ₄ F ₃ N ₉ O ₅ S
Formula weight	895.31	879.26
Temperature [K]	100.00	100.00
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group (number)	$P\bar{1}$ (2)	$P2_1/c$ (14)
<i>a</i> [Å]	8.6394(7)	13.5733(12)
<i>b</i> [Å]	13.7666(12)	33.878(3)
<i>c</i> [Å]	19.0977(16)	8.8626(7)
α [°]	110.031(3)	90
β [°]	93.731(3)	102.516(3)
γ [°]	101.725(3)	90
Volume [Å ³]	2066.9(3)	3978.5(6)
<i>Z</i>	2	4
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.439	1.468
μ [mm ⁻¹]	0.449	0.416
<i>F</i> (000)	932	1832
Crystal size [mm ³]	0.382×0.151×0.093	0.885×0.203×0.112
Crystal colour	colourless	colourless
Crystal shape	block	block
Radiation	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)
2 θ range [°]	4.56 to 56.00 (0.76 Å)	3.90 to 52.99 (0.80 Å)
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -42 ≤ <i>k</i> ≤ 42 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Reflections collected	92817	161344
Independent reflections	9988 $R_{\text{int}} = 0.0597$ $R_{\text{sigma}} = 0.0299$	8221 $R_{\text{int}} = 0.0993$ $R_{\text{sigma}} = 0.0324$
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	100.0 %	100.0 %
Data / Restraints / Parameters	9988/0/502	8221/6/502
Goodness-of-fit on F^2	1.016	1.028
Final <i>R</i> indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0362$ $wR_2 = 0.0901$	$R_1 = 0.0368$ $wR_2 = 0.0838$
Final <i>R</i> indexes [all data]	$R_1 = 0.0451$ $wR_2 = 0.0953$	$R_1 = 0.0456$ $wR_2 = 0.0899$
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	0.47/-0.54	0.32/-0.37

Verbindung	19(2OTf)	37(2OTf)
CCDC number	–	–
Empirical formula	C ₃₂ H ₅₄ B ₄ Cl ₄ F ₆ N ₁₂ O ₆ S ₂	C ₃₂ H ₅₂ B ₄ Cl ₄ F ₆ N ₁₄ O ₆ S ₂
Formula weight	1066.03	1092.03
Temperature [K]	100.0	100.0
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group (number)	$P\bar{1}$ (2)	$P2_1/n$ (14)
<i>a</i> [Å]	13.0292(10)	8.9274(9)
<i>b</i> [Å]	13.5464(10)	22.608(2)
<i>c</i> [Å]	14.4450(10)	11.3070(13)
α [°]	86.633(3)	90
β [°]	66.654(3)	90.842(3)
γ [°]	73.945(3)	90
Volume [Å ³]	2245.8(3)	2281.9(4)
<i>Z</i>	2	2
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.576	1.589
μ [mm ⁻¹]	0.440	0.437
<i>F</i> (000)	1104	1128
Crystal size [mm ³]	0.359×0.273×0.267	0.228×0.13×0.116
Crystal colour	clear colourless	colourless
Crystal shape	cube	block
Radiation	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)
2 θ range [°]	3.66 to 56.00 (0.76 Å)	4.03 to 52.00 (0.81 Å)
Index ranges	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Reflections collected	121950	32291
Independent reflections	10813 $R_{\text{int}} = 0.0426$ $R_{\text{sigma}} = 0.0177$	4461 $R_{\text{int}} = 0.1191$ $R_{\text{sigma}} = 0.0719$
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.9 %	99.8 %
Data / Restraints / Parameters	10813/115/669	4461/0/307
Goodness-of-fit on F^2	1.047	1.021
Final <i>R</i> indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0541$ $wR_2 = 0.1359$	$R_1 = 0.0517$ $wR_2 = 0.1187$
Final <i>R</i> indexes [all data]	$R_1 = 0.0600$ $wR_2 = 0.1408$	$R_1 = 0.0858$ $wR_2 = 0.1381$
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	1.29/-0.55	0.62/-0.42

Verbindung	42	44
CCDC number	2169533	2169534
Empirical formula	C ₃₁ H ₃₈ B ₂ Cl ₂ N ₁₂	C ₂₉ H ₃₆ B ₂ Cl ₂ N ₁₄
Formula weight	671.25	673.24
Temperature [K]	100.0	100.00
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group (number)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)
<i>a</i> [Å]	12.1037(10)	11.5768(18)
<i>b</i> [Å]	11.3746(11)	23.704(4)
<i>c</i> [Å]	23.861(2)	11.7721(18)
α [°]	90	90
β [°]	96.036(4)	91.008(5)
γ [°]	90	90
Volume [Å ³]	3266.9(5)	3229.9(9)
<i>Z</i>	4	4
ρ _{calc} [gcm ⁻³]	1.365	1.384
μ [mm ⁻¹]	0.243	0.248
<i>F</i> (000)	1408	1408
Crystal size [mm ³]	0.256×0.231×0.144	0.297×0.113×0.101
Crystal colour	light yellow	clear light yellow
Crystal shape	block	plate
Radiation	MoK _α (λ=0.71073 Å)	MoK _α (λ=0.71073 Å)
2θ range [°]	3.97 to 52.12 (0.81 Å)	3.86 to 55.00 (0.77 Å)
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -4 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -30 ≤ <i>k</i> ≤ 30 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Reflections collected	6410	156618
Independent reflections	6410 <i>R</i> _{int} = 0.072 <i>R</i> _{sigma} = 0.0238	7423 <i>R</i> _{int} = 0.0724 <i>R</i> _{sigma} = 0.0244
Completeness to θ = 25.242°	99.9 %	100.0 %
Data / Restraints / Parameters	6410/0/434	7423/0/433
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.099	1.048
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0752 w <i>R</i> ₂ = 0.1842	<i>R</i> ₁ = 0.0584 w <i>R</i> ₂ = 0.1464
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0794 w <i>R</i> ₂ = 0.1861	<i>R</i> ₁ = 0.0761 w <i>R</i> ₂ = 0.1595
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	0.48/-0.47	0.38/-0.63

Verbindung	46	53(2[Zn(hfac) ₃])
CCDC number	2169535	2294216
Empirical formula	C ₂₇ H ₃₄ B ₂ Cl ₂ N ₁₂ S ₂	C ₁₀₂ H ₈₈ B ₄ Cl ₁₂ F ₄₈ N ₂₈ O ₁₆ Zn ₄
Formula weight	683.30	3604.12
Temperature [K]	100.00	100.00
Crystal system	orthorhombic	triclinic
Space group (number)	<i>Pna</i> 2 ₁ (33)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	23.191(2)	13.084(3)
<i>b</i> [Å]	11.9264(12)	17.495(3)
<i>c</i> [Å]	11.3127(11)	18.005(3)
α [°]	90	107.568(7)
β [°]	90	107.201(7)
γ [°]	90	99.095(7)
Volume [Å ³]	3129.0(5)	3612.3(12)
<i>Z</i>	4	1
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.451	1.657
μ [mm ⁻¹]	0.384	1.007
<i>F</i> (000)	1424	1800
Crystal size [mm ³]	0.104×0.101×0.053	0.559×0.371×0.234
Crystal colour	colourless	colourless
Crystal shape	plate	block
Radiation	MoK α (λ =0.71073 Å)	MoK α (λ =0.71073 Å)
2 θ range [°]	3.84 to 52.27 (0.81 Å)	4.21 to 53.00 (0.80 Å)
Index ranges	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Reflections collected	70528	132470
Independent reflections	6205 <i>R</i> _{int} = 0.1757 <i>R</i> _{sigma} = 0.0797	14966 <i>R</i> _{int} = 0.0866 <i>R</i> _{sigma} = 0.0493
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	100.0 %	99.9 %
Data / Restraints / Parameters	6205/6/431	14966/104/1118
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.021	1.103
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0512 <i>wR</i> ₂ = 0.1067	<i>R</i> ₁ = 0.0821 <i>wR</i> ₂ = 0.2126
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0852 <i>wR</i> ₂ = 0.1279	<i>R</i> ₁ = 0.1039 <i>wR</i> ₂ = 0.2385
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	0.38/-0.53	1.83/-1.36

Verbindung	54(2hfac)
CCDC number	2294215
Empirical formula	$C_{83.50}H_{87}B_4Cl_{15}Co_2F_{24}N_{28}O_8$
Formula weight	2759.66
Temperature [K]	100.00
Crystal system	triclinic
Space group (number)	$P\bar{1}$ (2)
a [Å]	13.139(3)
b [Å]	14.794(4)
c [Å]	17.585(5)
α [°]	95.262(10)
β [°]	106.762(9)
γ [°]	110.462(9)
Volume [Å ³]	2995.1(13)
Z	1
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.530
μ [mm ⁻¹]	0.710
$F(000)$	1393
Crystal size [mm ³]	0.49×0.292×0.244
Crystal colour	light yellow
Crystal shape	block
Radiation	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)
2θ range [°]	4.05 to 56.40 (0.75 Å)
Index ranges	$-17 \leq h \leq 17$ $-19 \leq k \leq 19$ $-23 \leq l \leq 23$
Reflections collected	113859
Independent reflections	14454 $R_{\text{int}} = 0.0886$ $R_{\text{sigma}} = 0.0593$
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.9 %
Data / Restraints / Parameters	14454/18/775
Goodness-of-fit on F^2	1.046
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0801$ $wR_2 = 0.2362$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0925$ $wR_2 = 0.2493$
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	1.65/-1.65

Liste der wissenschaftlichen Beiträge

Teile der vorliegenden Dissertation wurden bereits in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht, beziehungsweise auf Konferenzen vorgestellt.

Publikationen:

- I. „Boron(II) Cations: Interplay between Lewis-Pair Acceptor and Electron Donor Properties“
A. Widera, **D. Vogler**, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 11627–11630; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018** *57*, 11456–11459.
- II. „Electron Transfer in Complexes of B^{II} Cations with Organic π -acceptors: A Combined Experimental and Quantum-chemical Study“
D. Vogler, N. Wolf, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 14354–14366.
- III. „Derivatization of an especially electron-rich diborane“
D. Vogler, L. Haas, N. Wolf, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 693–696.
- IV. „Bistriazoles Connected Through a B-B Bridge, Synthesized by Highly Selective Dipolar Cycloaddition Reactions of a Diazido-diborane(4)“ *Hot Paper*
D. Vogler, M. Schöner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2022**, e202201389 (1–7).
- V. „Synthesis of Symmetrically and Unsymmetrically Substituted Cationic Diborane(4) Compounds with Distinct Structural Motifs and Properties“
E. Filbeck⁺, L. Kistner⁺, **D. Vogler**⁺, D. Bučak Gasser, L. F. Martins, M. Schöner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202201105 (1–12).
([+]) These authors contributed equally to this work)
- VI. „On the coordination chemistry of triazolyl-substituted diborane ligands, prepared by 1,3-dipolar cycloaddition reactions between diazido-diboranes and alkynes“
D. Vogler, M. Schenker, K. H. Ng, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, e202300565 (1–5).

Vorträge:

- I. „Reduktion von *ortho*-Chinonen mittels Diboran(4)-Verbindungen“
Deutsches Borchemikertreffen, Reimlingen, **2018**.
- II. „Reduktion von *ortho*-Chinonen mittels Diboran(4)-Verbindungen“
Skilizium, Lantsch, Schweiz, **2019**.
- III. „Elektronentransfer von Diboran(II)-Dikationen auf organische Substrate“
Deutsches Borchemikertreffen, Lindenfels, **2019**.
- IV. „Elektronentransfer von Diboran(II)-Dikationen auf organische Substrate“
Skilizium, Engelberg, Schweiz, **2020**.
- V. „Highly selective dipolar cycloaddition reactions of a diazido-diborane“
Skilizium, Champéry, Schweiz, **2022**.
- VI. „Highly selective dipolar cycloaddition reactions of a diazido-diborane“
9th European Conference on Boron Chemistry (Euroboron), Barcelona, Spanien,
2022.
- VII. „Synthese und Chemie von neutralen Diboran(4)-Verbindungen“
Skilizium, Andermatt, Schweiz, **2023**.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel* sehr herzlich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die stete Unterstützung und die mir gewährte Freiheit bei der Anfertigung dieser Arbeit bedanken. Die konstruktiven Gespräche und Ratschläge haben mir sehr geholfen und das mir entgegengebrachte Vertrauen und der offene Umgang haben mich sehr motiviert. Bedanken möchte ich mich zudem für die Möglichkeit an der Euroboron in Barcelona teilnehmen zu können. Die Reise war eine wertvolle Erfahrung und gab mir die Gelegenheit meine Forschungsergebnisse auch einem internationalen Publikum vorzustellen.

Prof. Dr. Lutz Greb danke ich herzlich für die Übernahme des Koreferats.

Das Erstellen einer solchen Arbeit ist nicht ganz ohne fremde Hilfe möglich, daher möchte ich mich bei allen Analytikabteilungen und Werkstätten der Chemischen Institute für ihre Arbeit bedanken. Dem gesamten *X-Ray-Team* unserer Arbeitsgruppe danke ich für das Messen meiner Proben. Bei *Lizzy* möchte ich mich zudem für das Lösen der Strukturen bedanken. Generell gilt mein Dank *allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des AK Himmels*, die im Rahmen ihrer Gerätezuständigkeit und Aufgaben stets für einen reibungslosen Ablauf des Laboralltags gesorgt haben. *Karin* und *Silke* bin ich dankbar für die fortwährende Hilfe bei allen bürokratischen Angelegenheiten. Oft sind es doch die unscheinbaren Dinge, die einem das Leben erleichtern.

Eine große Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit waren auch meine Bachelorstudenten und Forschungspraktikanten *Nina, Tobias, Gent, Lea, Maximilian, Lilliana, Kim* und *Maurice*. Die Zusammenarbeit mit euch war nicht nur produktiv, sondern hat auch sehr viel Spaß gemacht. Jeder von euch ist einzigartig und ich denke gerne an die gemeinsame Zeit zurück, auch wenn ich dadurch permanent den Duft von Käsespätzle in der Nase oder immer wiederkehrende Ohrwürmer habe. Danke an *Maximilian* und *Tobias*, dass ich mich auch im JCF immer auf euch verlassen konnte und ihr mich letztlich als Vorsitzender beerbt habt. Ich könnte mir das JCF-Heidelberg in keinen besseren Händen vorstellen.

Ein riesengroßes Dankeschön richtet sich an meine Korrekturleserin *Carmen*. Deine konstruktiven und aufmunternden Anmerkungen haben diese Arbeit deutlich besser gemacht.

Weiter gilt mein Dank der *gesamten Arbeitsgruppe Himmel und Greb und allen ehemaligen Mitgliedern*. Die Hilfsbereitschaft, die Atmosphäre und der Zusammenhalt waren und sind

einfach phänomenal und unvergleichlich. Ich bin froh und stolz, dass ich in den letzten Jahren ein Teil dieser Gemeinschaft sein durfte. Die gemeinsamen Abende im Kaffeezimmer und Aktivitäten abseits des Labors werden mir für immer in guter Erinnerung bleiben. Ein großes Lob richtet sich an dieser Stelle an die „neueren“ Mitglieder unserer Gruppe *Lea, Stefan, Eliane, Carmen, Max* und *Sebastian J.* die mich nicht daran zweifeln lassen, dass es noch lange so bleiben wird. Danke auch an *Lizzy, Ute, Petra, Simone L., Thomas* und *Olaf* für die schöne Zusammenarbeit und natürlich die netten und abwechslungsreichen Gespräche in den unzähligen Mittagspausen.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinem langjährigen Laborpartner *Erik* bedanken, der es mit seiner bewundernswerten Ruhe und Gelassenheit schafft den Laboralltag zu meistern und dabei immer ein offenes Ohr für mich hat. Ich habe unsere gemeinsame Zeit und die vielen Gespräche sehr genossen und hätte mir wohl keinen besseren Laborpartner wünschen können. Danken möchte ich an dieser Stelle auch *Simone S.*, die mit ihrer offenen und netten Art wenigstens für einige Monate unser Labor bereichert hat. *Jana* und *Julian* danke ich für die herzliche Aufnahme und die Hilfe gerade in der Anfangsphase meiner Promotion. Ich bin froh, dass wir nach wie vor in Kontakt stehen. Bei *Sebastian H.* möchte ich mich für die guten Gespräche über das wahrscheinlich wichtigste Thema der Welt, den Fußball, und natürlich das ein oder andere Feierabendbierchen bedanken. *Lucas* danke ich für die vielen schönen Karaokeabende und das gemeinschaftliche Schauen des Eurovision Songcontests. Ich hoffe diese Tradition bleibt noch lange bestehen. Danke auch für den gemeinsamen und meistens erfolgreichen Kampf gegen zu hohe Wasser- und Sauerstoffwerte und alle anderen Wehwehchen der Gloveboxen. Ein Hoch auf MPink und seine „Helden“.

Johanna, bei dir will ich mich für die vielen Gespräche, Pizzaabende und natürlich dafür bedanken, dass du auch in meinen eher weniger glanzvollen Momenten für mich da warst. Du bist die gute Seele der Arbeitsgruppe und ich bewundere deinen Ehrgeiz und deine Disziplin, die dich bis nach Australien geführt haben. Ein Unterwasserhockeytraining bin ich dir noch schuldig. Danke natürlich auch für deine Strickarbeit, die Marius mit Sicherheit zum bestgekleidetsten Baby der Krabbelgruppe gemacht haben. Ich freue mich auf den Tag, wenn wir endlich zusammen auf dem Schützenfest in Osterberg über die letzten Jahre lachen können.

Besonders möchte ich auch *Markus* danken, der mich nach meinem Praktikum davon überzeugen konnte der Borchemie treu zu bleiben. Ich habe so viel von dir gelernt, ob im Labor oder fürs Leben. Deine lustige und offene Art sucht ihres gleichen und hat zu unzähligen

schönen und unvergesslichen Momenten geführt. Mit keinem anderen kann man besser diskutieren oder auch einfach mal den größten Quatsch verzapfen. Ich hoffe, dass ich mit der Abgabe meiner Arbeit nun selbst endlich vom Padawan zum Meister aufgestiegen bin.

Ein weiteres riesengroßes Dankeschön richtet sich an meine Lieblingsnachbarin *Lena*. Auch du warst und bist weiterhin immer für mich da, wenn ich jemanden zum Reden oder einfach zum Lachen brauche. Für niemanden kletterte ich lieber nachts über Zäune, wage mich in den Bereich des Extremsports oder lass mich sogar auf eine Partie Jungle Speed ein. Die gemeinsame Zeit und deine Freundschaft bedeuten mir sehr viel.

Mein größter Dank gilt am Ende meiner Frau *Laura*, die seit nunmehr fünfzehn Jahren hinter mir steht und auf deren Hilfe ich immer zählen kann. Du bist das Beste, was mir passieren konnte. Ich bin unendlich dankbar für unseren kleinen *Marius*, der uns zu einer richtigen kleinen Familie gemacht hat und dessen Lachen die schönste Motivation ist. Weiter danke ich meinen Eltern *Karl-Heinz* und *Petra*, die mich schon mein ganzes Leben bedingungslos unterstützen. Ohne euch wäre das Alles nicht möglich gewesen. Vielen Dank!

Eidesstattliche Versicherung

Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung für die Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und Naturwissenschaften der Universität Heidelberg

- 1- Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Synthese unterschiedlich substituierter guanidinatstabilisierter Diborane(4) und Untersuchung ihrer Reaktivität“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
- 2- 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.
- 3- Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
- 4- Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
- 5- 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 die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Ort und Datum

Unterschrift