

---

**Steuerung der Struktur und Reaktivität  
guanidinat-stabilisierter Diboran(4)-  
Verbindungen durch verschiedene  
Substitutionsmuster**

---

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde  
der Gesamtfakultät für Mathematik,  
Ingenieur- und Naturwissenschaften  
der Universität Heidelberg

vorgelegt von

**M. Sc. Lucas Kistner**

aus Baden-Baden

Tag der Disputation: 27.09.2024

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



Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2020 bis August 2024 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 Dario Kowatsch, Andreas Marz, David Bučak Gasser, Frederick Koch, Patrick Ihle, Fabian Grieser, Julian Krauß und Julius Döllmann 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 meine Familie*



When you become the image of your own imagination,  
it's the most powerful thing you could ever do.

RuPaul



## Kurzzusammenfassung

Die Chemie unsymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen wird maßgeblich durch die polarisierte BB-Bindung bestimmt. Diese Arbeit befasst sich mit unsymmetrischen Diboran-Mono- und Dikationen. Für letztere gibt es kaum Beispiele in der Literatur. Ausgangsverbindung ist in dieser Arbeit das zweifach guanidinat-stabilisierte Diboran(4)  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ , das durch seine elektronenreichen Substituenten eine hohe Elektronendichte in der BB-Bindung besitzt. Das analoge Ditriflato-Diboran  $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ , erhalten aus Reaktion mit Methyltriflat, ist eine ideale Ausgangsverbindung zur Synthese kationischer Diborane, da sich die Triflat-Gruppen leicht abstrahieren und substituieren lassen.

Die Reaktion des Ditriflato-Diborans mit bizyklischen Guanidinen und Amidinen liefert Diboran-Monokationen mit Schaufelradstrukturen, die dank der Delokalisierung der positiven Ladung auf beide Bor-Atome und auf die Substituenten eine hohe Stabilität in polaren, protischen Lösungsmitteln besitzen. Sie lassen sich aufgrund des Elektronenreichtums der Substituenten leicht oxidieren. Bei Reaktion des Ditriflato-Diborans mit 2-Pyridylthiolat wird eine ähnliche Struktur erhalten, in der die Ladung nun klar auf einem Bor-Atom lokalisiert ist.

Entsprechende unsymmetrische Dikationen werden durch Reaktion des Ditriflato-Diborans mit Pyridylphosphinen erhalten. Auch diese zeigen eine hohe Stabilität in polaren, protischen Lösungsmitteln. Durch Wahl geeigneter Substituenten am Phosphin und einer geeigneten Alkylbrückenlänge zwischen Pyridin und Phosphin bindet das Pyridylphosphin zunächst nur über das Pyridin-Stickstoff-Atom an das Diboran. Dieses Intermediat eignet sich zur Aktivierung von *para*-Methylbenzaldehyd. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden essenzielle Punkte bestimmt, die für eine FLP-artige Chemie auf Basis von Diboran-Dikationen von Bedeutung sind und die Grundlage für das Design weiterer Diboran-Dikation-FLPs bilden.

Unsymmetrische dikationische Diborane ohne intrinsisch unsymmetrische bidentate Lewis-Basen werden aus dem Ditriflato-Diboran bei konsekutiver Zugabe zweier unterschiedlicher Pyridin-Derivate erhalten. Die Wahl des ersten Substituenten beeinflusst die Reaktionskinetik. Mit elektronenarmen Basen wird die Bor-Triflat-Bindung gestärkt und die zweite Substitution kann spektroskopisch verfolgt werden. So konnte aufgeklärt werden, dass die Substitution einem  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus folgt. Bei Verwendung eines Pyrazin-Substituenten führt die Methylierung dieses zu einem Elektronentransfer von der BB-Bindung auf das Pyrazin. Mit 4,4'-Bipyridin können verbrückte tetrakationische Diboran-Dimere erhalten werden. Hier wird während der Bildung ebenfalls von einem solchen Elektronentransfer ausgegangen, da radikalische Intermediate detektierbar sind.

Eine grundlegende Veränderung der Reaktivität des Diboran(4) wird durch Variation des bizyklischen Guanidins erreicht. Methylgruppen steigern dessen Elektronenreichtum und führen zu sterischen Einschränkungen. Die Folge ist, dass sich hier das Diboran(4)  $[\text{HB}(\mu\text{-mhpp})]_2$  nunmehr katalysatorfrei bildet und Wasserstoff aktivieren kann. Durch umfangreiche quantenchemische Rechnungen konnte ein Mechanismus vorgeschlagen werden. Nach Vergleich mit dem Mechanismus einer literaturbekannten katalysatorfreien Dehydrokupplung konnten wesentliche Merkmale herausgearbeitet werden, die für eine erfolgreiche Dehydrokupplung erforderlich sind. Auf Basis dieser lassen sich weitere Borane entwickeln, welche katalysatorfrei Diboran(4)-Verbindungen bilden. Eine einfache Hydrid-Abstraktion vom erhaltenen Diboran(4) liefert ein Monokation, in welchem einer der Guanidin-Substituenten von einer *side-on*- zu einer *end-on*-Koordination umgelagert ist. Ein solches Diboran-Monokation ist für das Diboran(4) ohne Methylgruppen unbekannt. Nach zweifacher Hydridabstraktion zum entsprechenden Ditriflato-Diboran können die Triflat-Gruppen durch Pyridin substituiert werden, wobei ein Dikation erhalten wird.



## Abstract

The chemistry of unsymmetric diborane(4) compounds is largely determined by the polarized BB bond. This work deals with unsymmetric diborane mono- and dications. There are only few examples of the latter in literature. The starting compound in this work is the double guanidinate-stabilized diborane(4)  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ , which has a high electron density on the BB bond due to its electron-rich substituents. The analogous ditriflate-diborane  $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ , obtained from reaction with methyl triflate, is an ideal starting compound for the synthesis of cationic diboranes, since the triflate groups can readily be abstracted and substituted.

The reaction of the ditriflate-diborane with bicyclic guanidates and amidinates yields diborane monocations with paddle-wheel structures, which expose high stability in polar, protic solvents thanks to the delocalization of the positive charge on both boron atoms and on the substituents. They can easily be oxidized due to the electron richness of the substituents. When the ditriflate-diborane reacts with 2-pyridylthiolate, a similar structure is obtained in which the charge is now clearly localized on one boron atom.

Corresponding unsymmetric dications are obtained by reacting the ditriflate-diborane with pyridylphosphines. These also show high stability in polar, protic solvents. By selecting suitable substituents on the phosphine and a suitable alkyl bridge length between pyridine and phosphine, the pyridylphosphine initially binds to the diborane only via the pyridine nitrogen atom. This intermediate is suitable for the activation of *para*-methylbenzaldehyde. Based on these results, essential points were determined that are crucial for FLP-like chemistry with diborane dications and form the basis for the design of further diborane-dication-FLPs.

Unsymmetric dicationic diboranes without intrinsically unsymmetric bidentate Lewis bases are obtained from the ditriflate-diborane upon consecutive addition of two different pyridine derivatives. The choice of the first substituent influences the reaction kinetics. The boron-triflate bond is strengthened with electron-deficient bases and the second substitution can be followed spectroscopically. Thus, it could be clarified that the substitution follows an  $\text{S}_{\text{N}}1$  mechanism. When a pyrazine substituent is used, the methylation of this leads to an electron transfer from the BB bond to the pyrazine. With 4,4'-bipyridine, bridged tetracationic diborane dimers can be obtained. Electron transfer during formation is also assumed here, as radical intermediates are detectable.

A fundamental change in the reactivity of diborane(4) is achieved by varying the bicyclic guanidinate. Methyl groups increase its electron richness and lead to steric restrictions. As a result, the diborane(4)  $[\text{HB}(\mu\text{-mhpp})]_2$  now forms without a catalyst and can activate dihydrogen. Extensive quantum chemical calculations made it possible to propose a mechanism. After comparison with the mechanism of a catalyst-free dehydrocoupling known from literature, essential features required for successful dehydrocoupling were identified. On this basis, further boranes capable of forming diborane(4) compounds catalyst-free can be developed. A single hydride abstraction from the resulting diborane(4) yields a monocation in which one of the guanidinate substituents is rearranged from a *side-on* to an *end-on* coordination. Such a diborane monocation is unknown for diborane(4) without methyl groups. After twofold hydride abstraction to the corresponding ditriflate-diborane, the triflate groups can be substituted by pyridine, yielding a dication.



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Theoretischer Kenntnisstand.....</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation und Zielsetzung .....	1
1.2	Das Element Bor .....	2
1.3	Borane .....	3
1.4	Bor-Heteroatom-Verbindungen .....	5
1.5	Frustrierte Lewis-Paare .....	6
1.6	Direkte, elektronenpräzise Bor-Bor-Bindungen .....	8
1.7	Dehydrokupplungsreaktionen .....	11
1.8	Diborane auf hpp-Basis .....	12
1.9	Reaktivität von Diboran(4)-Verbindungen .....	16
1.9.1	Diborierungen .....	16
1.9.2	Reaktivität des Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ .....	18
1.10	Kationische Diboran(4)-Verbindungen .....	21
1.10.1	Monokationische Borverbindungen .....	21
1.10.2	Dikationische Borverbindungen .....	24
<b>2</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>29</b>
2.1	Diboran-Monokationen mit Schaufelradstrukturen.....	29
2.1.1	Tris-hpp-Diboran-Monokation .....	30
2.1.2	Diboran-Monokation mit tbn- und tbo-Substituenten .....	32
2.1.3	Diboran-Monokation mit Amidinat-Substituent .....	34
2.1.4	Diboran-Monokation mit Pyridin-Substituenten.....	35
2.1.5	Reaktivität der Diboran-Monokationen .....	37
2.2	Pyridylphosphin-stabilisierte Diboran-Dikationen.....	39
2.2.1	Diboran-Dikation mit Diphenyl-2-Pyridylphosphin.....	39
2.2.2	Vergrößerung des Pyridyl-Phosphin-Abstands.....	41
2.2.3	Erhöhung der Nucleophilie des Phosphins .....	43
2.2.4	Quantenchemische Betrachtung der FLP-Chemie .....	45
2.2.5	Kinetik des Ringschlusses .....	48
2.2.6	Intervention in den Ringschluss durch FLP-artige Chemie.....	52
2.2.7	Charakteristika und Definition der FLP-artigen Chemie.....	57
2.2.8	Weitere Ansätze zu FLP-artiger Chemie mit Diboran-Dikationen .....	58
2.3	Unsymmetrische dikationische Diborane .....	64
2.3.1	Unsymmetrische Diboran-Dikationen mit Phthalazin-Substituenten.....	64

2.3.2	Tetrakationisches Diboran-Dimer mit Phthalazin-Substituenten.....	69
2.3.3	Unsymmetrische Diboran-Dikationen mit DMAP-Substituenten .....	71
2.3.4	Tetrakationisches Diboran-Dimer mit DMAP-Substituenten .....	75
2.3.5	Vergleich verbrückter Diboran-Dimere .....	77
2.3.6	Kinetik der Diboran-Dikation-Bildung.....	79
2.3.7	Quantenchemische Untersuchung der Diboran-Dikationen.....	85
2.3.8	Diboran-Dikationen mit Pyrazin-Substituenten .....	87
2.4	Diborane auf Basis von mhpp-Substituenten.....	93
2.4.1	Quantenchemische Untersuchung des Diboran(4) mit methylierten hpp-Substituenten.....	93
2.4.2	Synthese des mhpp-Substituenten.....	95
2.4.3	mhppH-Boran-Addukt.....	97
2.4.4	Dehydrokupplung des mhppH-Boran-Addukts .....	99
2.4.5	NMR-spektroskopische Untersuchung der Dehydrokupplung .....	101
2.4.6	Quantenchemische Untersuchung der Dehydrokupplung .....	104
2.4.7	Reversibilität der Dehydrokupplung.....	111
2.4.8	Hydridabstraktionsreaktion mit Methyltriflat .....	114
2.4.9	Zweifache Hydridabstraktion .....	118
2.4.10	Hydridabstraktionsreaktionen mit Trimethylsilyl-Halogeniden.....	122
2.4.11	Pyridin-stabilisiertes Diboran-Dikation .....	124
<b>3</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>127</b>
<b>4</b>	<b>Experimentelle Vorschriften .....</b>	<b>134</b>
4.1	Allgemeine Vorschriften .....	134
4.2	Analytische und spektroskopische Methoden .....	135
4.3	Quantenchemische Methoden .....	137
4.4	Synthesevorschriften.....	139
4.4.1	Bekannte Diboran-Ausgangsverbindungen .....	139
4.4.2	Diboran-Monokationen mit Schaufelradstrukturen.....	143
4.4.3	Pyridylphosphin-Synthese .....	151
4.4.4	Pyridylphosphin-stabilisierte Diboran-Dikationen.....	156
4.4.5	Symmetrische dikationische Diborane.....	171
4.4.6	Unsymmetrische mono- und dikationische Diborane.....	179
4.4.7	Verbrückte tetrakationische Diboran-Dimere.....	188
4.4.8	Kinetik-Experimente zu dikationischen Diboranen mit BTFP-Substituenten	192
4.4.9	Dikationische Diborane mit Pyrazin-Substituenten.....	194

4.4.10	Vorstufen und Synthese von mhppH .....	202
4.4.11	Borane und Diborane mit mhpp-Substituenten .....	222
<b>5</b>	<b>Literatur</b> .....	<b>236</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>245</b>
A.1	Abkürzungsverzeichnis .....	245
A.2	Symbolverzeichnis .....	248
A.3	Verbindungsverzeichnis .....	249
A.4	NMR-Verschiebungen .....	252
A.5	Kristallstrukturdaten .....	254
A.6	Liste wissenschaftlicher Beiträge .....	270
<b>B</b>	<b>Danksagung</b> .....	<b>272</b>
<b>C</b>	<b>Eidesstattliche Versicherung</b> .....	<b>279</b>



# 1 Theoretischer Kenntnisstand

## 1.1 Motivation und Zielsetzung

*Boron is a truly schizophrenic element. [...] It's an element of complete frustration. It doesn't know what it wants to do. The outcome is something horribly complicated.*<sup>[1]</sup>

Diese Aussage von Professor Artem R. Oganov der Stony Brook University New York in der New York Times 2009 beschreibt präzise die Schwierigkeit, aber auch die Einzigartigkeit des Elements Bor, mit welcher sich Chemiker bei der Arbeit mit diesem konfrontiert sehen. Bor nimmt eine Sonderstellung unter den Elementen des Periodensystems ein. Es ist (mit Ausnahme der ersten Periode) das einzige Element, dessen Valenzschale weniger als zur Hälfte mit Elektronen gefüllt ist und dennoch nicht in Metallgittern kristallisiert. Die Folge ist eine einzigartige Chemie.<sup>[2]</sup>

Von Willkür kann jedoch auch bei Bor keine Rede sein. Bor und seine Verbindungen folgen ebenfalls Regeln in der Chemie. So formulierte Kenneth Wade 1971 die Wade-Regeln zur Strukturvorhersage von Boran-Verbindungen,<sup>[3]</sup> die daraufhin unter anderem von David M. P. Mingos für allgemeine Cluster weiterentwickelt wurden.<sup>[4,5]</sup>

Während dem Nachbarn des Bors, dem Kohlenstoff, mit der Organischen Chemie ein eigenes Forschungsgebiet gewidmet ist, fristet Borchemie vergleichsweise ein Nischendasein. Nichtsdestotrotz spielt die Borchemie auch in der organischen Synthese eine signifikante Rolle. Die Brownsche Hydroborierung ist eine Standardsynthese für Alkohole.<sup>[6]</sup> Bei Suzuki-Kreuzkupplungen werden Boron-Säuren eingesetzt, um Kohlenstoff-Fragmente zu verbinden.<sup>[7]</sup> Die Bedeutung der Borchemie in der organischen Synthese wird durch die Nobelpreise 1979<sup>[8]</sup> sowie 2010<sup>[7]</sup> für die oben genannten Reaktionen verdeutlicht.

So ist es nicht verwunderlich, dass inzwischen wesentliche Fortschritte im Feld der Borchemie erreicht wurden. Es existieren diverse Arzneimittel auf Borbasis, wie beispielsweise Vaborbactam, einem Mittel gegen Harnwegsinfektionen.<sup>[9]</sup> Borverbindungen wurden auch bereits in Katalysereaktionen erfolgreich eingesetzt.<sup>[10]</sup>

Forschung auf dem Gebiet der metallfreien Katalyse bietet das Potential, Übergangs- und Seltenerdmetalle in chemischen Prozessen zu ersetzen. Sowohl ökologische als auch ökonomische Vorteile lassen sich hieraus ziehen. Neben der Giftigkeit verschiedener Metallkomplexe und der schlechten Arbeitsbedingungen in den Abbaustätten basieren Seltenerd-katalysatoren, wie der Name schon hervorhebt, auf raren, teuren Elementen, was deren Anwendung nur mangels adäquater Alternativen wirtschaftlich werden lässt.<sup>[11]</sup> Die Forschung im Feld der Borchemie kann einen wesentlichen Beitrag zur Abwendung von klassischer

Übergangsmetallkatalyse hin zur metallfreien Hauptgruppenelementkatalyse leisten.

Bor-Verbindungen sind auf Grund ihres Elektronenmangels meist Elektrophile.<sup>[2]</sup> Nukleophile Borane und Diborane sind in Literatur dagegen selten zu finden.<sup>[12]</sup> Sie sind jedoch besonders wertvoll, da sie das Repertoire an möglichen Substraten in Katalysen und Kreuzkupplungen um die Gruppe der Elektrophile erweitern können. Ein besonders elektronenreiches, nukleophiles Diboran(4) mit elektronenpräziser, direkter BB-Bindung wurde 2007 von der Gruppe von Himmel vorgestellt,<sup>[13]</sup> welches mit diversen Elektrophilen reagieren kann.<sup>[14–23]</sup> Weiterhin ist es in der Lage, nach Hydridabstraktion dikationische Diborane zu bilden.<sup>[24–28]</sup> Diese verbinden die Elektrophilie von Borylkationen mit der Nukleophilie der elektronenreichen BB-Bindung.<sup>[24,25]</sup> Der amphiphile Charakter ist entsprechend Gegenstand der Forschung für den Einsatz in katalytischen Reaktionen.

Ziel dieser Arbeit war die Synthese unsymmetrischer Diborane und Diboran-Dikationen auf Basis des von Himmel *et al.* vorgestellten Diborans.<sup>[13,21]</sup> Gerade für dikationische Diborane sind bis dato kaum Beispiele in Literatur bekannt.<sup>[29,30]</sup> Dabei vereinen diese den hohen Elektronendefizit einer dikationischen Diboran-Spezies mit einer polarisierten BB-Bindung. Die Reaktivität der beiden Boratome ist folglich unterschiedlich und kann durch die chemische Umgebung der beiden Bor-Atome gezielt gesteuert werden. Eine systematische Untersuchung dieser Verbindungen und deren Reaktivität wurde angestrebt.

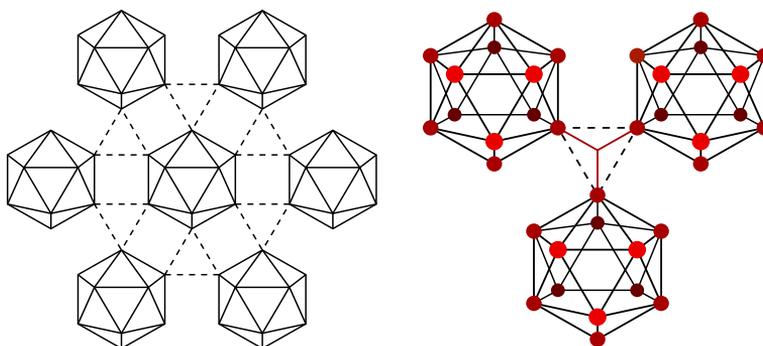
Weiterhin sollte die Nukleophilie des elektronenreichen Diboran(4) der Gruppe von Himmel gesteigert werden. Dessen Elektronenreichtum, charakterisiert durch ein hohes HOMO,<sup>[31]</sup> ist die Basis dessen Reaktivität und essenziell zur Synthese dikationischer Diborane. Eine Steigerung der Nukleophilie könnte das Repertoire an Reaktionen erweitern und die Reaktivität entscheidend beeinflussen. Hierfür wurde geplant, die Substituenten des Diboran(4) so zu variieren, dass der Elektronenreichtum steigt, ohne die die Gesamtstruktur maßgeblich zu verändern.

## 1.2 Das Element Bor

Das Element Bor ist allgemein weit weniger bekannt als dessen Nachbarlement, der Kohlenstoff. Wie in Abschnitt 1.1 bereits erwähnt, ist es (mit Ausnahme der ersten Periode) das einzige Element mit weniger als vier Valenzelektronen, das nicht in Metallgittern kristallisiert. Vielmehr bevorzugt es aufgrund seiner hohen Ionisierungsenergie und seiner vergleichsweise hohen Elektronegativität kovalente Bindungen, obwohl für die vier Valenzorbitale nur drei Valenzelektronen zur Verfügung stehen. Seine einzigartige Chemie wird folglich maßgeblich durch diesen Elektronenmangel bestimmt. Sie zeigt sich schon in den ungewöhnlichen Modifikationen des elementaren Bors.<sup>[2]</sup>

Das Grundmotiv aller Modifikationen stellt ein B<sub>12</sub>-Ikosaeder dar. Von den 36 Valenzelektronen der Bor-Atome füllen gemäß Molekülorbital-Theorie 26 Elektronen die 13 bindenden Orbitale dieser Ikosaeder. Die restlichen zehn

Valenzelektronen stehen zur Ausbildung von Bindungen zwischen den  $B_{12}$ -Icosaedern zur Verfügung. Im  $\alpha$ -rhomboedrischen Bor beispielsweise werden sechs Elektronen für elektronenpräzise Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen zu sechs weiteren Icosaedern benachbarter Schichten genutzt. Die verbleibenden vier Elektronen kommen in sechs Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen zu je zwei weiteren Icosaedern zum Einsatz (Abbildung 1-1).<sup>[32,33]</sup> Allgemein ist das Motiv der Mehrzentrenbindung ein gängiges Motiv in Bor-Verbindungen, was den oben beschriebenen Elektronenmangel des Elements verdeutlicht.

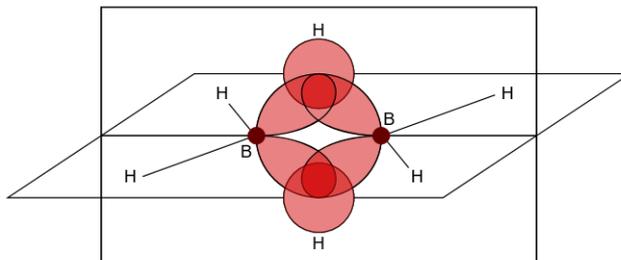


**Abbildung 1-1:** Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse im  $\alpha$ -rhomboiden Bor. Links: Verknüpfung einer Auswahl an  $B_{12}$ -Icosaedern in der kubisch-dichtesten Packung. Rechts: Darstellung einer geschlossenen Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-BBB-Bindung zwischen drei  $B_{12}$ -Icosaedern.<sup>[32,33]</sup>

### 1.3 Borane

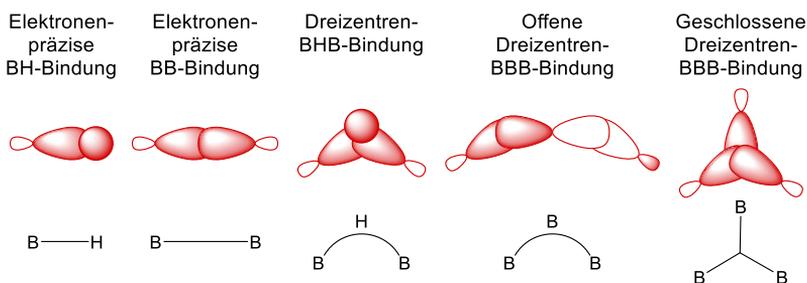
Die einfachsten Vertreter der Borverbindungen sind die Borwasserstoff-Verbindungen bzw. Borane. Da Bor jedoch nur drei elektronenpräzise Bindungen ausbilden kann, kann durch solche Bindungen kein Elektronenoktett erreicht werden; ein p-Orbital bleibt vakant. Das  $BH_3$ -Molekül ist in seiner freien Form unter Standardbedingungen daher nicht existent. Vielmehr dimerisiert es zu einem  $B_2H_6$ -Molekül. Hierbei werden pro Bor-Atom zwei der drei H-Atome weiterhin über elektronenpräzise Bindungen an das Bor-Atom gebunden. Das s-Orbital des dritten H-Atoms überlappt jedoch mit je einem  $sp^3$ -Hybridorbital der beiden Bor-Atome und bildet so eine Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-BHB-Bindung aus (Abbildung 1-2). In einem  $B_2H_6$ -Molekül liegen folglich vier elektronenpräzise und zwei verbrückende Mehrzentrenbindungen vor.<sup>[2,34,35]</sup>

Die Strukturklasse der Boran-Verbindungen ist vielfältig. Die Benennung der Borane erfolgt über die Anzahl an Bor-Atomen pro Molekül sowie über die Anzahl an hydridischen Substituenten. Die Anzahl an Bor-Atomen wird über ein Präfix bestimmt, während die Anzahl an Wasserstoff-Atomen über eine arabische Zahl in Klammern angegeben wird.<sup>[2]</sup> Das  $B_2H_6$ -Molekül wird entsprechend als Diboran(6) deklariert.



**Abbildung 1-2:** Orbitalbild des  $B_2H_6$ -Moleküls mit Fokus auf die zentralen Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-BHB-Bindungen.<sup>[2,34,35]</sup>

Das Diboran(6) stellt den einfachsten Vertreter der Borane dar. Höhere Polyborane werden jedoch ebenfalls über eine Kombination aus elektronenpräzisen und Mehrzentrenbindungen stabilisiert. Es wird zwischen BH-, BB-, BHB-, geschlossenenen BBB- sowie offenen BBB-Bindungen unterschieden (Abbildung 1-3). Hierbei sind die s-Orbitale der Wasserstoffatome sowie die s- und p-Orbitale der Boratome bzw. Linearkombinationen dieser zu Hybridorbitalen beteiligt.<sup>[2,34–37]</sup>



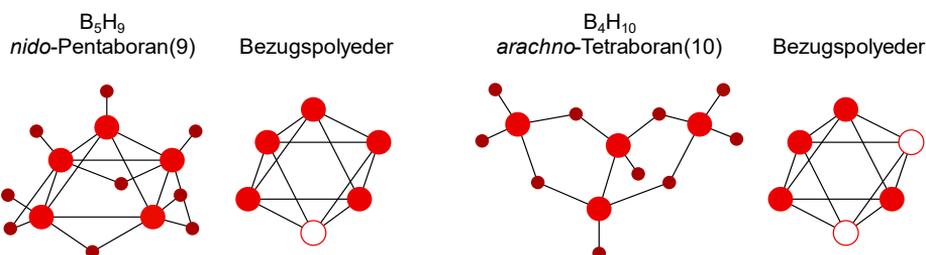
**Abbildung 1-3:** Orbitalbilder der möglichen Bindungsmodi in Boranen: Elektronenpräzise BH-Bindung, elektronenpräzise BB-Bindung, Dreizentren-BHB-Bindung, offene Dreizentren-BBB-Bindung sowie geschlossene Dreizentren BBB-Bindung.<sup>[2,34–37]</sup>

Die Struktur der Polyborane leitet sich aus dem Verhältnis von Gerüstelektronen zu Gerüstatomen ab. Die Borane bilden allgemein Polyederstrukturen aus, wobei die Polyederecken von Bor-Atomen besetzt sind.<sup>[36,38–48]</sup> Mit Hilfe der von Kenneth Wade aufgestellten Wade-Regeln lassen sich hierbei die Anzahl unbesetzter Polyeder-Ecken und somit die Struktur vorhersagen.<sup>[3,49]</sup> Besitzt das Molekül bei  $n$  Gerüst-Atomen  $2n + 4$  Gerüstelektronen, so handelt es sich um eine *nido*-Struktur. Hierbei ist eine Ecke unbesetzt und das Bezugspolyeder, von welchem sich die Struktur ableitet, besitzt  $n + 1$  Ecken (vgl. Tabelle 1-1; vgl. Abbildung 1-4 links). Bei  $2n + 6$  Gerüstelektronen handelt es sich um eine *arachno*-Struktur (vgl. Abbildung 1-4 rechts), bei  $2n + 8$  um ein *hypho*-Struktur. Hierbei sind entsprechend zwei bzw. drei Ecken unbesetzt und das Bezugspolyeder hat  $n + 2$  bzw.  $n + 3$  Ecken. Einen Spezialfall bilden die *closo*-Borane. Hierbei sind  $2n + 2$  Gerüstelektronen vorhanden und alle Ecken

sind besetzt, was jedoch nur bei anionischen Boranen möglich ist. Höhere Borane, bei welchen mehrere Polyeder miteinander verknüpft vorliegen, werden *conjuncto*-Borane genannt.

**Tabelle 1-1:** Struktur und Nomenklatur der Borane.<sup>[3,49]</sup>

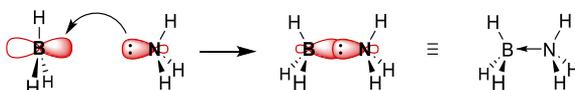
Zahl unbesetzter Polyederecken	Bezeichnung	Gerüst-elektronen	Beispiele
0	<i>closo</i> -Borane	$2n + 2$	$B_6H_6^{2-}$
1	<i>nido</i> -Borane	$2n + 4$	$B_5H_9$
2	<i>arachno</i> -Borane	$2n + 6$	$B_4H_{10}$
3	<i>hypho</i> -Borane	$2n + 8$	$B_5H_{12}^-$



**Abbildung 1-4:** Darstellung der Strukturen des nido-Pentaborans(9)  $B_5H_9$ <sup>[38–41]</sup> sowie des arachno-Tetraboran(10)  $B_4H_{10}$ <sup>[43–45]</sup> sowie des Bezugspolyeders. Die großen Kreise stehen für Bor-Atome, die kleinen für Wasserstoffatome. Die leeren Kreise sind unbesetzte Ecken.

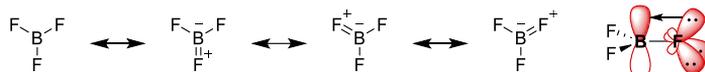
## 1.4 Bor-Heteroatom-Verbindungen

Während bei den Bor-Wasserstoff-Verbindungen die Mehrzentrenbindung das zentrale Strukturmotiv darstellt, kann der Elektronenmangel in Bor-Heteroatom-Verbindungen durch weitere Bindungsmotive ausgeglichen werden. Additionsverbindungen sind hierbei weit verbreitet. Dank seines vakanten p-Orbitals ist das freie  $BH_3$ -Molekül eine exzellente Lewis-Säure. Entsprechend können diverse Lewis-Basen addieren, durch eine dative Bindung den Elektronenmangel ausgleichen und formal das Elektronenoktett füllen (Schema 1-1).<sup>[2]</sup> Einfache, kommerziell erhältliche Beispiele sind Amminborane ( $R_3N \cdot BH_3$ ), Dimethylsulfidboran ( $Me_2S \cdot BH_3$ ) oder Tetrahydrofuranboran ( $THF \cdot BH_3$ ).<sup>[50]</sup> Die Stabilisierung durch dative Bindung ist der Mehrzentrenbindung oftmals überlegen. Dies lässt sich an der Möglichkeit erkennen, die obigen Beispiele durch einfache Reaktion der entsprechenden Lewisbasen mit  $B_2H_6$  herzustellen bzw. durch anschließenden Basenaustausch.<sup>[51–53]</sup>



**Schema 1-1:** Darstellung des Transfers von Elektronendichte aus dem nichtbindenden Orbital von  $NH_3$  in das vakante p-Orbital von  $BH_3$ .

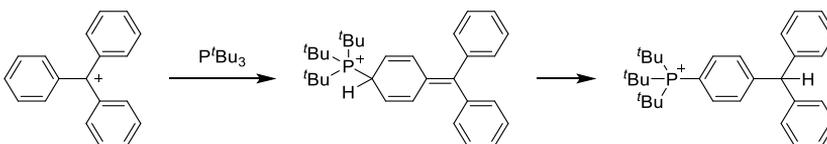
Eine weitere Stabilisierungsmöglichkeit sind  $\pi$ -Bindungen. Wasserstoffatome besitzen keine nichtbindenden Valenzelektronen. Bei Vertretern der Pnikogene, Chalkogene und Halogene sieht dies jedoch anders aus. Während  $\text{BH}_3$  frei nicht stabil ist und direkt dimerisiert oder Lewisbasen addiert, zeigt  $\text{BF}_3$  eine hohe Stabilität. Die nichtbindenden Orbitale schieben Elektronendichte in das vakante p-Orbital und gleichen so den Elektronenmangel formal aus (Schema 1-2). Diese formale Doppelbindung ist dabei nicht auf eine einzelne BF-Bindung limitiert, sondern gleichermaßen auf alle drei BF-Bindungen delokalisiert. Die BF-Bindung in  $\text{BF}_3$  liegt mit 130 ppm zwischen einer BF-Einfachbindung (135 ppm) und einer BF-Doppelbindung (125 ppm) entsprechend der Delokalisation.<sup>[2,54–57]</sup>



**Schema 1-2:** Mesomere Grenzstrukturen in  $\text{BF}_3$  zur Stabilisierung durch  $\pi$ -Bindungen sowie Darstellung des Elektronenschubs von nichtbindenden Orbitalen am Fluor in das vakante p-Orbital am Bor.<sup>[2]</sup>

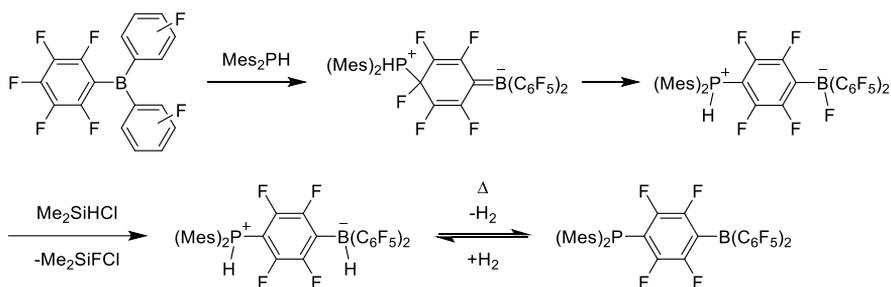
## 1.5 Frustrierte Lewis-Paare

Die durch das vakante p-Orbital verursachte Elektrophilie von Boranen führt, wie in Abschnitt 1.4 beschrieben, zur Ausbildung von Lewis-Säure-Base-Addukten dieser mit nukleophilen Reaktionspartnern. Die meisten dieser Reaktionen lassen sich gemäß der Unterteilung von G. N. Lewis als Reaktion zwischen Elektronenpaar-Donor und Elektronenpaar-Akzeptor beschreiben.<sup>[58]</sup> Seit Einführung dieses Konzepts 1923 wurden jedoch auch Systeme gefunden, die zwar die elektronischen Voraussetzungen für solche Lewis-Paare besitzen, jedoch keine Adduktbildung vollführen. So beschrieben Stephan *et al.* 2006, dass Tritylkationen mit Aminen, Pyridinen und Phosphinen nicht zwangsläufig die erwarteten Addukte ausbilden.<sup>[59]</sup> Der sterische Anspruch von Tri-*tert*-butylphosphin verhindert das Anlagern an das elektrophile, zentrale Kohlenstoff-Atoms des Tritylkations. Es wurde hierfür der Begriff des Frustrierten Lewis-Paars (FLP) eingeführt; die Frustration rührt von der theoretischen elektronischen Möglichkeit einer Adduktbildung, aber der gleichzeitigen sterischen Hinderung dieser her.<sup>[60]</sup> Im beschriebenen Fall kommt es als Folge zu einem nukleophilen Angriff des Phosphins an einem Aromaten des Tritylkations in *para*-Position. Anschließend folgt eine Umlagerung des Hydrids der Angriffsstelle an das Carbokation (Schema 1-3).



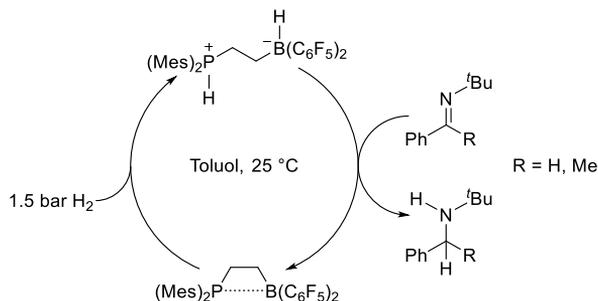
**Schema 1-3:** Reaktion eines Tritylkations mit Tri-*tert*-butylphosphin. Aufgrund des sterischen Anspruchs der Reaktionspartner kann sich kein Lewis-Säure-Base-Addukt ausbilden.<sup>[59]</sup>

Die Beobachtung dieser veränderten Reaktivität schürte Hoffnung auf eine Reihe bislang unbekannter Reaktivitäten in ähnlichen Systemen. Borane als exzellente Elektrophile waren eine naheliegende Option für die Erstellung solcher Systeme. Entsprechend führte die Gruppe von Douglas Versuche mit Tris(pentafluorophenyl)boran (BCF) und sterisch anspruchsvollen Phosphinen durch. Dimesitylphosphin substituiert, analog zu der oben beschriebenen Reaktion, ein Fluorid des BCF in *para*-Position; das Fluorid addiert im Anschluss an das Bor-Atom (Schema 1-4). Nach Hydrid-Fluorid-Austausch mittels Chlor(dimethyl)silan besitzt das System sowohl ein hydridisches als auch ein protisches Wasserstoff-Atom. Erhitzen auf 100 °C führt zur Wasserstoff-Eliminierung. Interessanter jedoch ist, dass diese Reaktion reversibel ist. Dieses unimolekulare FLP, in welchem Lewis-Säure und -Base im gleichen Molekül vorliegen, kann Wasserstoff bei Raumtemperatur heterolytisch spalten. Eine solche Reaktivität wurde zuvor nur bei Übergangsmetallhaltigen Systemen beobachtet.<sup>[61]</sup>



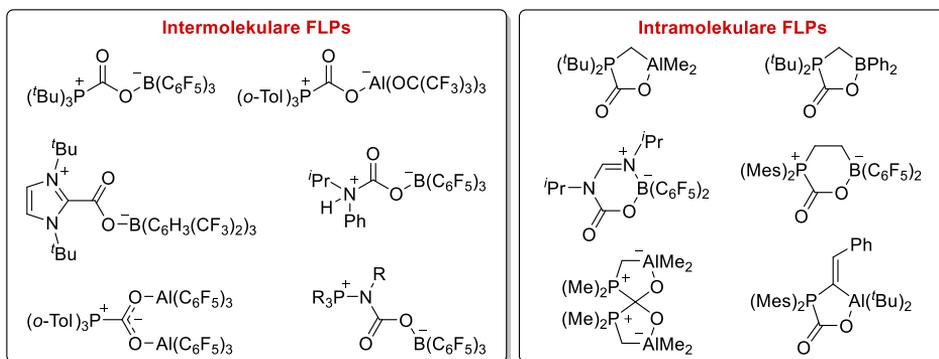
**Schema 1-4:** Bildung eines unimolekularen FLPs aus BCF und Dimesitylphosphin. Das Beispiel ist das erste System, welches Wasserstoff bei Raumtemperatur aktivieren kann, ohne ein Übergangsmetall zu benötigen.<sup>[61]</sup>

Die Entwicklung von FLPs nahm in den Folgejahren rasant an Fahrt auf, weswegen hier nur eine Auswahl an frühen, besonderen oder exemplarischen Systemen und Reaktivitäten aufgezeigt wird. Ein erstes Beispiel für den Einsatz von FLPs in einer katalytischen Hydrierung wurde von Erker *et al.* 2008 vorgestellt. Unter milden Bedingungen werden hierbei Imine mit Hilfe eines intramolekularen FLPs zu Aminen hydriert (Schema 1-5).<sup>[62]</sup>



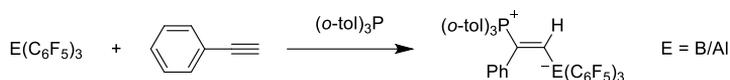
**Schema 1-5:** Katalytische Hydrierung von Iminen mit Hilfe eines intramolekularen FLPs.<sup>[62]</sup>

FLPs beschränken sich jedoch nicht auf die Aktivierung von Wasserstoff, auch wenn diese Aktivierung aufgrund der Unpolarität und Reaktionsträgheit des Wasserstoffs eine Sonderstellung einnimmt.<sup>[2]</sup> So können auch diverse andere kleine Moleküle wie Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Schwefeldioxid, Distickstoffmonoxid und sogar Radikale wie Stickstoffmonoxid aktiviert werden.<sup>[63]</sup> Die Aktivierung kann dabei sowohl durch intermolekulare als auch durch intramolekulare FLPs erfolgen. Beispiele für die Aktivierung von Kohlendioxid sind in Abbildung 1-5 aufgeführt.<sup>[64–75]</sup>



**Abbildung 1-5:** Auswahl an CO<sub>2</sub>-Aktivierungen mit inter- und intramolekularen FLPs.<sup>[64–75]</sup>

Auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe wurden erfolgreich von FLPs aktiviert. Dabei ist keine Voraussetzung, dass es sich um polare Verbindungen handelt, wie die erfolgreiche Aktivierung von Ethen zeigt.<sup>[68,76]</sup> Ein Beispiel für die Aktivierung von Phenylacetylen ist in Schema 1-6 aufgeführt.<sup>[77]</sup>



**Schema 1-6:** Aktivierung von Phenylacetylen mit einem intermolekularen FLP.<sup>[77]</sup>

## 1.6 Direkte, elektronenpräzise Bor-Bor-Bindungen

Kohlenstoff, der direkte Nachbar von Bor, zeichnet sich durch seine mannigfaltige Chemie aus, speziell durch seine ausgeprägte Möglichkeit zur Bildung stabiler Kohlenstoff-Ketten. Eine solche Kettenbildung ist für Bor nicht bekannt. Theoretisch sind die thermodynamischen Voraussetzungen zur Kettenbildung günstig. Die Enthalpie einer elektronenpräzisen Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-BB-Bindung liegt mit  $D_0 = 298 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Bereich von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ( $D_0 = 345 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und übersteigt sogar jene von Silizium-Silizium-Bindungen ( $D_0 = 222 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), eines Elements, das ebenfalls für die Fähigkeit zur Kettenbildung bekannt ist (Tabelle 1-2). Jedoch ist die Bildung von Bor-Heteroatom-Bindungen stark begünstigt. Die Bindungsenthalpie von Bor-Sauerstoff-Bindungen ( $D_0 = 536 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) oder Bor-Stickstoff-Bindungen

**Tabelle 1-2:** Bindungsenthalpien ausgewählter homoatomarer Bindungen und verschiedener Bor-Heteroatom-Bindungen.<sup>[78]</sup>

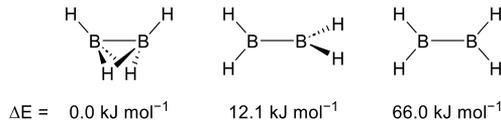
Bindungstyp	Bindungsenthalpie [kJ mol <sup>-1</sup> ]
Bor-Bor	293
Kohlenstoff-Kohlenstoff	345
Silizium-Silizium	222
Bor-Sauerstoff	536
Bor-Stickstoff	446
Bor-Kohlenstoff	372

( $D_0 = 446 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) übersteigt deutlich jene von Bor-Bor-Bindungen; exotherme Zersetzungsreaktionen dieser sind die Folge.<sup>[78,79]</sup> Doch nicht nur thermodynamisch sind Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-BB-Bindungen ungünstig. Auch kinetisch sind die  $sp^2$ -hybridisierten Verbindungen labil. Die elektronenpräzisen Diboran(4)-Verbindungen zeichnen sich durch die zentrale homoatomare Bor-Bor-Bindung sowie durch vier Bindungen zu Substituenten aus. Die verbleibenden vakanten p-Orbitale bieten hervorragende Angriffspunkte für Nukleophile. Durch geeignete  $\pi$ -basische Substituenten kann, wie in Abschnitt 1.4 beschrieben, der Elektronenmangel jedoch verringert werden. Auch die Addition von neutralen Lewis-Basen verringert den Säurecharakter der Diboran(4)-Verbindungen. Des Weiteren können sterisch anspruchsvolle Substituenten die p-Orbitale abschirmen und so einen nukleophilen Angriff verhindern.<sup>[79,80]</sup>

Computersimulationen von Osorio *et al.* von 2012 beschäftigen sich mit der Stabilität einfacher Boran-Ketten.<sup>[81]</sup> Hierbei wurden neben der Kettenstruktur die Energien diverser Strukturen mit Mehrzentrenbindungen bestimmt. Es zeigte sich, dass in keinem Fall die Struktur ohne Mehrzentrenbindung die energetisch günstigste ist (vgl. Tabelle 1-3). Solche Di- und Polyborane sind folglich bei Standardbedingungen nicht existent. Als Beispiel sind in Abbildung 1-6 die möglichen Strukturen des Diboran(4)  $B_2H_4$  sowie die berechneten Energien der

**Tabelle 1-3:** Energiewerte der energiegunstigsten klassischen Struktur von Boranen der Zusammensetzung  $B_nH_{n+2}$  in Relation zu der jeweils energiegunstigsten Struktur mit Mehrzentrenbindungen.<sup>[81]</sup>

Boran	Relative Energie [kJ mol <sup>-1</sup> ]
$B_2H_4$	12.1
$B_3H_5$	107.1
$B_4H_6$	175.3
$B_5H_7$	260.7

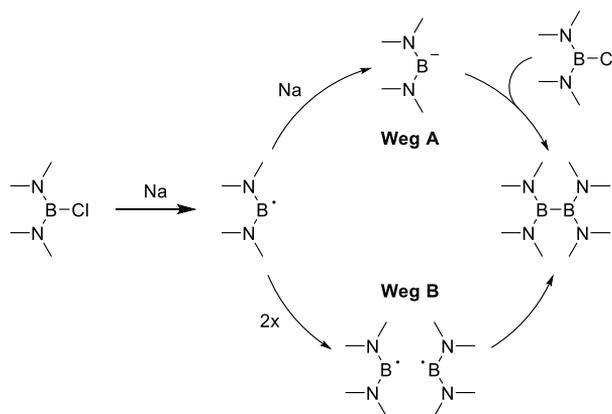


**Abbildung 1-6:** Strukturen sowie via MNDO-Analyse berechnete Energien des Diboran(4)  $B_2H_4$  in Relation zum energiegunstigsten Isomer.<sup>[81]</sup>

Diboran-Verbindungen aufgeführt. Stabile Diboran(4)-Verbindungen ohne Mehrzentrenbindungen sind demnach, wie oben beschrieben, nur mit geeigneten Substituenten zu erwarten. Es verwundert daher nicht, dass auf dem Gebiet der Diboran(4)-Verbindungen seit der ersten Synthese nur langsam Fortschritte erzielt wurden.<sup>[79]</sup>

Die erste Synthese gelang erst 1925. Stock *et al.* brachten flüssiges  $BCl_3$  im Zinklichtbogen zur Reaktion. Neben dem überwiegend unverbrauchtem  $BCl_3$  konnten auch geringe Mengen des Diboran(4)  $B_2Cl_4$  nachgewiesen werden.<sup>[82]</sup> 1949 konnten Schlesinger *et al.* die Reaktion verbessern. Mittels Glimmentladung auf  $BCl_3$  zwischen zwei Quecksilberelektroden wird das Diboran(4) in besserer Ausbeute und Reinheit erhalten als bei der Variante von Stock.<sup>[83,84]</sup> Eine Ausbeute bis 70 % konnte Timms 1972 durch eine Gasphasenreaktion von Kupferdampf mit  $BCl_3$  erreichen.<sup>[85]</sup> Eine simple Route zur Synthese von  $B_2Cl_4$  in Lösung wurde 2017 von der Gruppe von Braunschweig vorgestellt.<sup>[86]</sup> Hierbei wird allerdings schon von Tetramethoxy-Diboran(4) ausgegangen. Mit  $BBr_3$  wird hieraus das Tetrabromo-Diboran(4) gewonnen; mit  $GaCl_3$  wird im Anschluss das Diboran(4)  $B_2Cl_4$  erhalten.

Eine bis heute gängige Methode zur Bildung einer direkten BB-Bindung konnten Brotherton *et al.* 1960 etablieren.<sup>[87]</sup> Diamid-stabilisiertes Haloboran wird hierbei mittels Natrium reduziert. Der genaue Mechanismus ist bis heute ungeklärt. Es

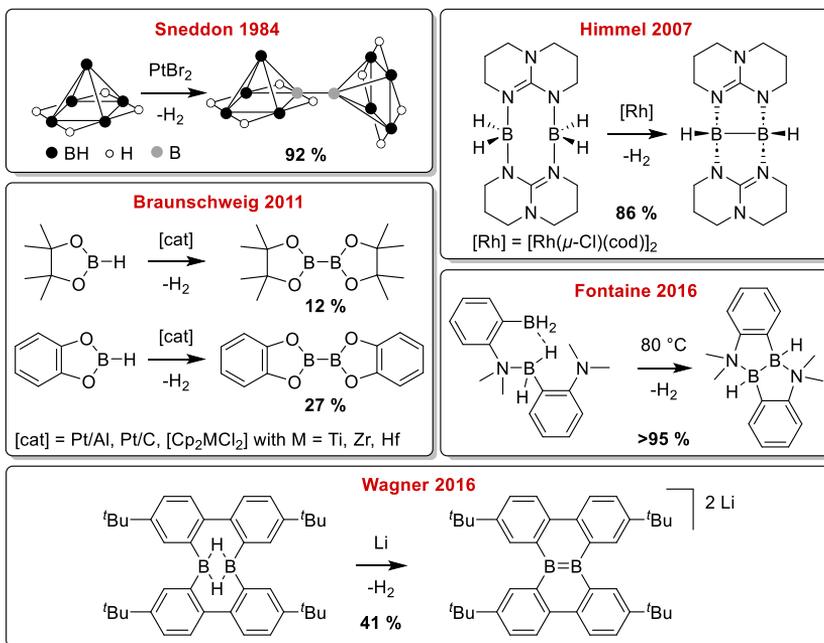


**Schema 1-7:** Postulierte Reaktionswege zur Darstellung eines Diamidodiboran(4) gemäß der Methode von Brotherton. Weg A: das Haloboran wird zweifach reduziert und substituiert im Anschluss die Bor-Halogen-Bindung eines weiteren Haloborans. Weg B: zwei einfach reduzierte Haloborane kombinieren zum Diboran(4).<sup>[79]</sup>

werden zwei vergleichbare Reaktionswege vermutet (Schema 1-7). Im ersten Weg wird ein Äquivalent des Haloborans zweifach zu einem Boryl-Anion reduziert. Dieses greift nukleophil an einem weiteren Äquivalent des Haloborans an und substituiert das Halogenid unter Bildung der Bor-Bor-Bindung. Im zweiten Weg werden zwei Äquivalente des Haloborans zu Radikalen reduziert. Diese kombinieren im Anschluss zum Diboran(4). Sowohl Boryl-Anionen als auch Boryl-Radikale wurden inzwischen isoliert, was beide Routen möglich erscheinen lässt.<sup>[88–93]</sup> Die Effizienz der Syntheseroute leidet unter der Bildung diverser Nebenprodukte sowie den halogenhaltigen Abfallprodukten. Dennoch ist in Ermangelung geeigneter Alternativen bis heute dies die Standardmethode zur Erzeugung von Diboran(4)-Verbindungen.<sup>[79]</sup>

## 1.7 Dehydrokupplungsreaktionen

Eine Alternative zu reduktiven Element-Element-Kupplungsreaktionen sind Dehydrokupplungen. Hierbei werden Element-Wasserstoff-Verbindungen eingesetzt und als „Abfallprodukt“ entsteht ausschließlich wertvoller Wasserstoff. Ökonomisch und ökologisch bietet diese Route folglich Vorteile. Entsprechend wurden schon diverse Dehydrokupplungsreaktionen verschiedener Hauptgruppenelemente erforscht und veröffentlicht.<sup>[94,95]</sup> Beispiele für den Einsatz von Dehydrokupplungen zur Bildung von elektronenpräzisen Bor-Bor-Bindungen sind jedoch bis heute rar. Die erste Dehydrokupplung gelang Sneddon *et al.* 1982



**Schema 1-8:** Übersicht über die bedeutendsten Entwicklungen in der Diboran- bzw. Diboren-Synthese durch Wasserstoff-Eliminierung.

(Schema 1-8).<sup>[96]</sup> Hierbei wurden Pentaboran(9) sowie andere Borane mit  $\text{PtBr}_2$  in guter Ausbeute gekuppelt. Erst 2007 konnte von der Gruppe von Himmel ein weiteres Boran via Dehydrokupplung zum Diboran(4) umgewandelt werden.<sup>[13]</sup> Hierbei kam ein hppH-stabilisiertes Boran zum Einsatz (hppH = 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin). Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktion nur mit Katalysator effizient abläuft.<sup>[21]</sup> Ohne Katalysator wird bevorzugt das Diboran(6)  $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$  gebildet. Die genauen Abläufe werden in Abschnitt 1.8 im Detail beleuchtet. Braunschweig *et al.* stellte 2013 Untersuchungen zu diversen homogenen und heterogenen Katalysatoren zur Bildung von Dipinakolato- und Dicatecholodiboran(4) aus Pinakolboran(3) bzw. Catecholboran(3) vor.<sup>[97,98]</sup> Diese Arbeiten bieten eine Alternative zu den bisherigen Reduktionsmethoden für die Synthese dieser gängigen Diboran(4)-Verbindungen.

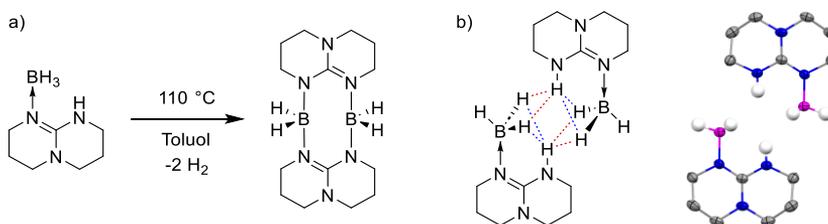
Die Reduktion eines Tetraaryldiboran(6) mit Lithium stellt zwar keine Dehydrokupplung im klassischen Sinne dar; dennoch wird bei der 2016 von Wagner *et al.* beschriebenen Reaktion zum Diboran-Dianion ebenfalls ausschließlich Wasserstoff frei, was die Reaktion in eine Gruppe mit den bisher beschriebenen Beispielen platziert.<sup>[99]</sup> Einen Meilenstein konnten ebenfalls 2016 Fontaine *et al.* vorstellen. Ausgehend von einem *ansa*-Dimethylaminohydroboran konnte das entsprechende Diboran(4) quantitativ ohne Katalysator oder Reduktionsmittel, lediglich durch Erhitzen, gebildet werden.<sup>[100]</sup> Dabei war die Reaktion sehr empfindlich gegenüber dem Substitutionsmuster am Stickstoff. Mit anderen Substituenten konnte das Molekül als FLP fungieren; eine thermische Dehydrokupplung wurde hierbei aber nicht beobachtet.<sup>[101]</sup>

## 1.8 Diborane auf hpp-Basis

Inspiziert von Ergebnissen der Matrix-Isolationstechnologie und quantenchemischer Rechnungen, wonach eine Dehydrokupplung von Gallanen thermodynamisch nahezu neutral ablaufen sollten,<sup>[102–105]</sup> wurde versucht, eine solche Dehydrokupplung mit dem Gallan-hppH-Addukt  $\text{GaH}_3 \cdot \text{hppH}$  durchzuführen. Aufgrund der geringen Stabilität wurde jedoch auf das einfachere Boran-hppH-Addukt  $\text{BH}_3 \cdot \text{hppH}$  gewechselt (siehe Schema 1-9).<sup>[13]</sup> hppH wurde als stabilisierender Substituent gewählt, da Guanidine eine ähnliche Basizität wie Alkoxide besitzen<sup>[106]</sup> und hppH bereits zur Synthese von Metall-Metall-(Mehrfach)bindungen eingesetzt wurden.<sup>[107–114]</sup> Dies ist möglich, da die konjugierte Base,  $\text{hpp}^-$ , zwei räumlich nahe basische Zentren besitzt und dank seiner rigiden Struktur die zu koppelnden Metalle in räumliche Nähe bringt.<sup>[115]</sup> Wie sich in späteren Studien von Daniel Rudolph jedoch zeigte, konnte eine Dehydrokupplung des Gallan-hppH-Addukts zum Digallan(4) nicht erfolgreich durchgeführt werden.<sup>[116]</sup>

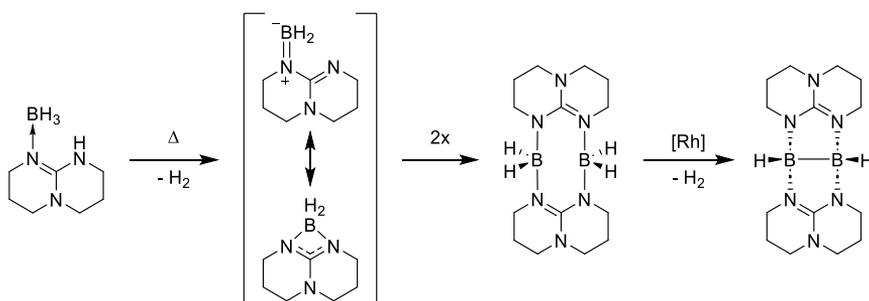
Das Erhitzen des Boran-Addukt  $\text{BH}_3 \cdot \text{hppH}$  brachte unterschiedliche Ergebnisse. Bei Erhitzen auf 110 °C in Toluol wird das Diboran(6)  $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$  erhalten (Schema 1-9 a).<sup>[117]</sup> Eine weitere Reaktion zum Diboran(4)  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$  (**1**) ist

thermisch nicht möglich.<sup>[21]</sup> Als Grundlage für die einfache thermische Dehydrokupplung zum Diboran(6) wurde die spezielle Struktur des Boran-Addukts  $\text{BH}_3 \cdot \text{hppH}$  im Festkörper herangezogen. Das Boran-Addukt bildet Dimere, sowohl mit intra- als auch mit intermolekularen Proton-Hydrid-Kontakten zwischen dem protischen N-gebundenen Wasserstoff und den hydridischen B-gebundenen Wasserstoffen (Schema 1-9 b). Es wurde vermutet, dass hierdurch die Aktivierungsbarriere herabgesetzt wird und einfach das Diboran(6) erhalten wird.<sup>[13]</sup>



**Schema 1-9:** a) Dehydrokupplung des Boran-Addukts  $\text{BH}_3 \cdot \text{hppH}$  zum Diboran(6)  $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ .<sup>[117]</sup> b) Proton-Hydrid-Kontakte innerhalb eines  $\text{BH}_3 \cdot \text{hppH}$ -Dimers sowie zugehörige Festkörperstruktur.<sup>[13]</sup> Farbschema: C: grau, H: weiß, B: pink, N: blau. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind ausgespart.

Bei Erhitzen des Boran-Addukts  $\text{BH}_3 \cdot \text{hppH}$  auf lediglich  $80\text{ °C}$  konnte das Diboran(4)  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$  (**1**) nachgewiesen werden.<sup>[13,117]</sup> Für eine erfolgreiche, saubere Reaktion wurde jedoch in den anschließenden Jahren eine katalysierte Route entwickelt. In einer Eintopfreaktion in Toluol unter Rückfluss kann das Diboran(4) **1** aus  $\text{hppH}$  und Trimethylaminboran sowie  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$  als Katalysator erhalten werden.<sup>[21,118]</sup> Als postulierter Reaktionspfad (Schema 1-10) wird angenommen, dass sich im ersten Schritt das Boran-Addukt  $\text{BH}_3 \cdot \text{hppH}$  bildet. Dieses abstrahiert Wasserstoff, wobei sich ein zyklisches Diazaboret bildet, welches im Gleichgewicht mit einer Dienstruktur steht. Letztere ist nur um  $3\text{ kJ mol}^{-1}$  ungünstiger als die geschlossene Struktur. In einer

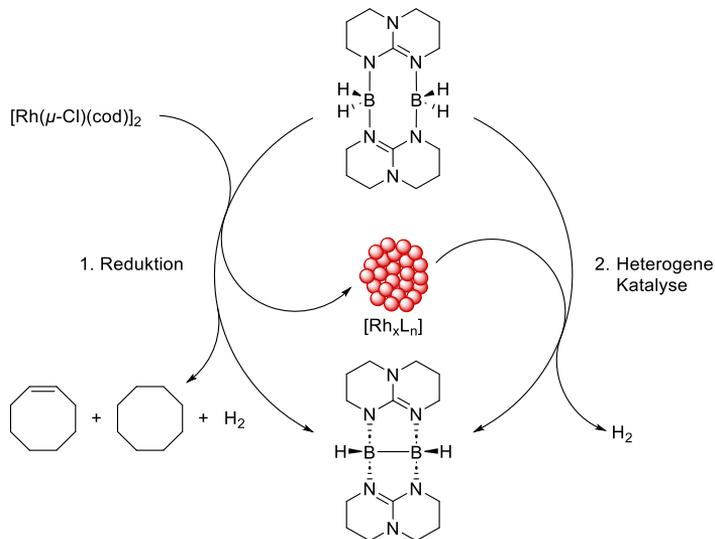


**Schema 1-10:** Postulierter Reaktionspfad der Dehydrokupplung vom Boran-Addukt  $\text{BH}_3 \cdot \text{hppH}$  zum Diboran(4)  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$  (**1**). Zunächst wird ein Äquivalent Wasserstoff abstrahiert, wobei sich ein Diazaboret bildet, im Gleichgewicht mit einer offenen Dienstruktur. Die Dienstruktur dimersiert in einer  $[4 + 4]$ -Zykloaddition zum Diboran(6)  $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ . Unter Rhodiumkatalyse eliminiert dieses ein weiteres Äquivalent Wasserstoff unter Ausbildung einer direkten Bor-Bor-Bindung.<sup>[13,21,118]</sup>

[4 + 4]-Zykloaddition bildet sich im Anschluss, das Diboran(6).<sup>[13]</sup> Diese Schritte laufen alle bereits thermisch ab. Für eine katalysatorfreie Dehydrokupplung zum Diboran(4) **1** ist laut quantenchemischer Rechnungen von Arne Wagner *et al.* die Barriere mit  $\Delta G_R^\ddagger = 164 \text{ kJ mol}^{-1}$  zu hoch.<sup>[21]</sup>

In umfangreichen Studien haben Arne Wagner *et al.* die Katalyse vom Diboran(6) zum Diboran(4) **1** ausführlich untersucht. Diverse Rhodium(I)- und Iridium(I)-Katalysatoren sowie  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  wurden eingesetzt, in Kombination mit UV-Bestrahlung. Als bester Katalysator hat sich  $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]$  erwiesen. Von den käuflich erwerblichen Katalysatoren war  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$  nur geringfügig weniger effizient.<sup>[21]</sup>

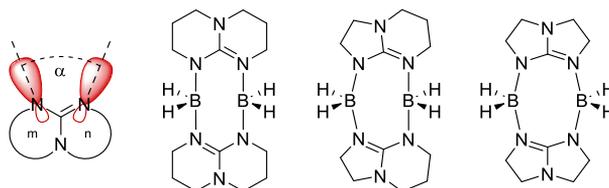
Die Lösung färbt sich während der Reaktion trüb schwarz, was auf die Bildung von Rhodium-Nanopartikeln hindeutet (Schema 1-11). Durch die Detektion von Cycloocten und Cyclooctan direkt nach Beginn der Reaktion via GC-MS konnte nachgewiesen werden, dass der Wasserstoff, der bei der Dehydrokupplung frei wird, den Liganden des Präkatalysators hydriert und diesen so destabilisiert. Dieser wird im Anschluss ebenfalls durch den Wasserstoff zu Rhodium(0)-Partikeln reduziert. Wird ein Überschuss Cyclooctadien zugegeben, so bleibt der Präkatalysator intakt. Ebenso kann durch Triphenylphosphin der Rhodium(I)-Oxidationszustand stabilisiert werden und eine Präzipitation verhindert werden. Auch Quecksilber als Katalysatorgift kann dies verhindern.<sup>[21]</sup>



**Schema 1-11:** Schritte der rhodiumkatalysierten Dehydrokupplung. Im ersten Schritt wird der homogene Katalysator durch das Diboran(6) reduziert, wobei Rhodium(0)-Nanopartikel, Cycloocten, Cyclooctan und Wasserstoff entstehen. An der Oberfläche der Rhodium(0)-Nanopartikel findet die eigentliche heterogene Katalyse vom Diboran(6) zum Diboran(4) **1** statt.<sup>[21]</sup>

Die Katalyse an der Oberfläche der Rhodium(0)-Partikel liefert den maßgeblichen Beitrag zur katalytischen Dehydrokupplung zum Diboran(4). Werden die Partikel durch Mikrofiltration entfernt, so findet die Reaktion dank homogenkatalytischer Prozesse weiterhin statt; die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt jedoch erheblich.<sup>[21]</sup>

Das System reagiert empfindlich auf Veränderungen der Struktur. Werden anstelle von hppH mit zwei Sechsringen im Bicyklus die bicyklischen Guanidine tbnH (tbnH = 1,5,7-Triazabicyclo[4.3.0]non-6-en) oder tboH (tboH = 1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-en) eingesetzt, mit einem Sechs- und einem Fünfring bzw. mit zwei Fünfringen, so können zwar die Boran-Addukte sowie die entsprechenden Diboran(6)-Verbindungen erhalten werden; eine (katalytische) Dehydrokupplung zum Diboran(4) ist jedoch nicht möglich (Abbildung 1-7).<sup>[119]</sup> Als Grund wird hierbei die Geometrie der beteiligten Orbitale angesehen. Der Winkel zwischen den ans Bor bindenden Orbitale der Stickstoffliganden steigt mit sinkender Ringgröße; der Abstand zwischen den Boratomen steigt entsprechend.<sup>[118]</sup> Ein geringer Abstand dieser ist aber offenbar essenziell für eine erfolgreiche Dehydrokupplung. Die Bedeutung dieses Orbitalwinkels wird deutlich bei der Reaktion von tbnH bzw. tboH mit dem Diboran(4)  $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ . Mit tbnH wird, analog zu hppH, das Diboran(4)-Dikation  $[(Me_2NH)B(\mu-tbn)]_2$  erhalten. Mit tboH ist dies aufgrund des hohen Orbitalwinkels nicht möglich.<sup>[119]</sup>



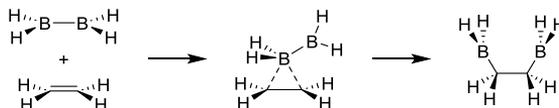
**Abbildung 1-7:** Schematische Darstellung der Abhängigkeit des Winkels  $\alpha$  zwischen den Orbitalen der Stickstoffatome von den Ringgrößen des bicyklischen Guanidins ( $m, n = 5, 6$ ). Kleinere Ringgrößen führen zu größeren BB-Abständen in den entsprechenden Diboran(6)-Verbindungen.<sup>[118]</sup>

Des Weiteren ist es essenziell, ein Guanidin einzusetzen. Wird anstelle des Guanidins das Amidin ohnH (ohnH = 1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydro-1,8-naphthyridin) eingesetzt, so findet nicht einmal die Dehydrokupplung zum Diboran(6) statt; es wird ausschließlich das Boran-Addukt erhalten. Auch hier konnte durch Reaktion mit dem Diboran(4)  $[BCl(NMe_2)_2]$  gezeigt werden, dass sich das Amidin prinzipiell zur Stabilisierung von Diboran(4)-Verbindungen eignet. Durch Reaktion mit Iod konnte die Dehydrokupplung schlussendlich tatsächlich initiiert werden. Allerdings werden hier vier Äquivalente Wasserstoff frei, unter Bildung des Diiodido-Diboran(4)  $[B(\mu-ohn)]_2$ . Nachteilhaft an dieser Route ist, dass bis dato keine Folgereaktion mit dem erhaltenen Diboran(4) möglich war.<sup>[120]</sup>

## 1.9 Reaktivität von Diboran(4)-Verbindungen

### 1.9.1 Diborierungen

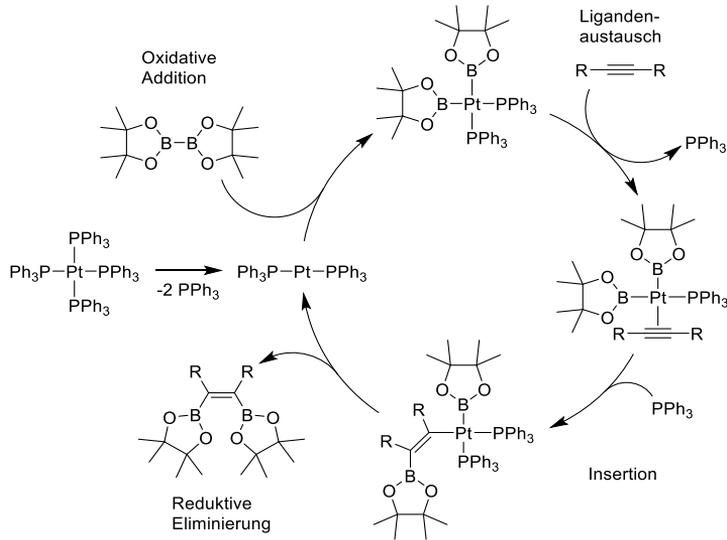
Diboran(4)-Verbindungen weisen, wie in Abschnitt 1.4 erwähnt, aufgrund ihrer vakanten p-Orbitale eine hohe Elektrophilie auf. Entsprechend können sie, analog zur Brownschen Hydroborierung,<sup>[6]</sup> zur Diborierung von Alkenen und anderen Mehrfachbindungen eingesetzt werden. Erstmals beschrieben wurde eine solche Diborierung von Schlesinger *et al.* 1954, für die Reaktion von Tetrachloridoboran(4) mit Ethen.<sup>[121]</sup> In einer formalen [2 + 2]-Zykloaddition addiert hierbei die Diboran(4)-Spezies an die Doppelbindung.<sup>[122]</sup> MNDO-Rechnungen (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) von Chadha und Ray haben jedoch im Falle einer Reaktion von Ethen und Diboran(4) ergeben, dass das Ethen zunächst nur an einem der beiden Bor-Atome angreift (Schema 1-12). Dabei kommt es zur Bildung eines Dreirings und einer signifikant verlängerten Bor-Bor-Bindung. Die Umlagerung im Anschluss zum diborierten Produkt erfolgt nahezu ohne Barriere.<sup>[123]</sup> Auf gleichem Reaktionspfad ist gemäß MNDO-Rechnungen ebenfalls eine Diborierung von Acetylen möglich.<sup>[124]</sup>



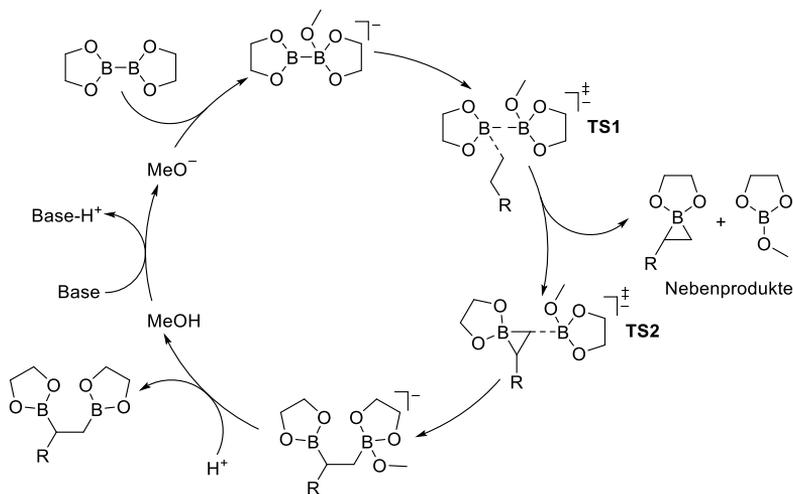
**Schema 1-12:** Reaktionspfad der Diborierung von Ethen mit Diboran(4). Laut MNDO-Rechnungen findet keine [2 + 2]-Zyklusaddition statt. Stattdessen addiert zunächst ein Borzentrum an die Doppelbindung, wobei sich die Bor-Bor-Bindung verlängert. Es kommt zur Umlagerung des Addukts zur diborierten Spezies.<sup>[123]</sup>

$\pi$ -Stabilisierte Diboran(4)-Verbindungen wie Bispinacolato- oder Biscatecholato-Diboran(4) reagieren aufgrund ihrer verringerten Elektrophilie nicht mit Alkenen unter Diborierung dieser. Eine solche Reaktion kann jedoch mit Katalysator ermöglicht werden (Schema 1-13). Im Reaktionsmechanismus, für welchen es für jeden Schritt experimentelle Belege gibt, addiert zunächst das Diboran(4) oxidativ an den aktivierten Katalysator  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ . In einer Ligandenaustauschreaktion kann das ungesättigte Substrat ebenfalls an den Katalysator binden. Es kommt zur Insertion des Substrats in die Bor-Katalysator-Bindung unter Verlust der Mehrfachbindung. Zuletzt wird unter Bildung einer weiteren Substrat-Boran-Bindung das 1,2-diborierte Produkt reaktiv eliminiert.<sup>[125–127]</sup>

Eine weitere Möglichkeit, die Diborierung zu initiieren ist die Zugabe katalytischer Mengen Alkoxide in überschüssigem Alkohol. Für die Diborierung von Alkenen wurde von Fernández *et al.* ein Mechanismus postuliert (Schema 1-14). Zunächst addiert in diesem Beispiel Methanolat an das Diboran(4). Das stark polarisierte  $\text{BB}-\sigma$ -Orbital greift am terminalen Alken-Kohlenstoff am antibindenden  $\pi^*$ -Orbital nukleophil an. Das nicht-terminale Kohlenstoffatom des Alkens erfährt eine negative Polarisierung und greift am nahegelegenen Boratom an. Hierbei kann es



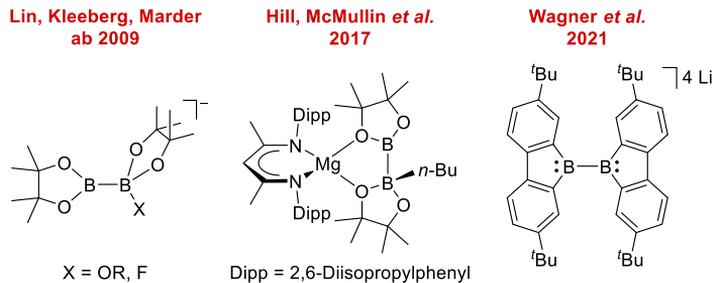
**Schema 1-13:** Übergangsmetallkatalysierte Diborierung eines Alkynes. Nach Katalysatoraktivierung addiert das Dipinakolato-Diboran oxidativ an die Palladium(0)-Spezies. Durch Ligandenaustausch substituiert ein Alkin einen Phosphinliganden und koordiniert an das Palladium-Zentrum. Nach Insertion in die Palladium-Bor-Bindung wird das diborierte Alken via reduktiver Eliminierung freigesetzt.<sup>[125–127]</sup>



**Schema 1-14:** Postulierter Reaktionspfad der alkoxidkatalysierten Diborierung. Das Alkoxid addiert an das Diboran und polarisiert dessen BB-Bindung. Diese greift nukleophil an das antbindende Olefin-Orbital an. Das nicht-terminale Alken-Kohlenstoffatom wird negativ polarisiert und addiert an das nahegelegene Boratom. Nach Umlagerung und Abstraktion des Alkoxids wird das diborierte Produkt erhalten. TS: *Transition State* (Übergangszustand).<sup>[128,129]</sup>

zur Spaltung des Diborans kommen; es entsteht ein Methylborsäureester und ein Boriran, welcher zu einem Hydroborierungsprodukt als Nebenprodukt weiter reagieren kann. Alternativ zur Spaltung kommt es zu einer Umlagerung, wobei nach Methanolatabstraktion das diborierte Produkt erhalten wird.<sup>[128,129]</sup>

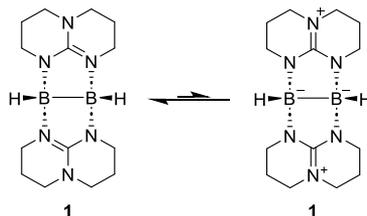
Im obigen Fall kommt es durch die Addition des Alkoxids zu einer Umpolung der Verbindung. Das elektrophile Diboran(4) reagiert im Anschluss nukleophil und greift im LUMO des Alkens an.<sup>[128]</sup> Die Gruppe der nukleophilen Diboran(4)-Verbindungen ist im Vergleich zu den elektrophilen Diboran(4)-Verbindungen wesentlich weniger umfangreich, jedoch umso wertvoller, da sie das Repertoire an möglichen Substraten für Borierungen erweitern.<sup>[12]</sup> Damit haben sie das Potential, den Weg für Folgereaktionen in der organischen Chemie, wie z.B. für Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen, auch für elektrophile Substrate zu ebnen. Eine Auswahl an nukleophilen Diboranen mit direkter BB-Bindung ist in Abbildung 1-8 aufgeführt.<sup>[130–137]</sup>



**Abbildung 1-8:** Beispiele für nukleophile Diborane mit direkter BB-Bindung.<sup>[130–137]</sup>

### 1.9.2 Reaktivität des Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$

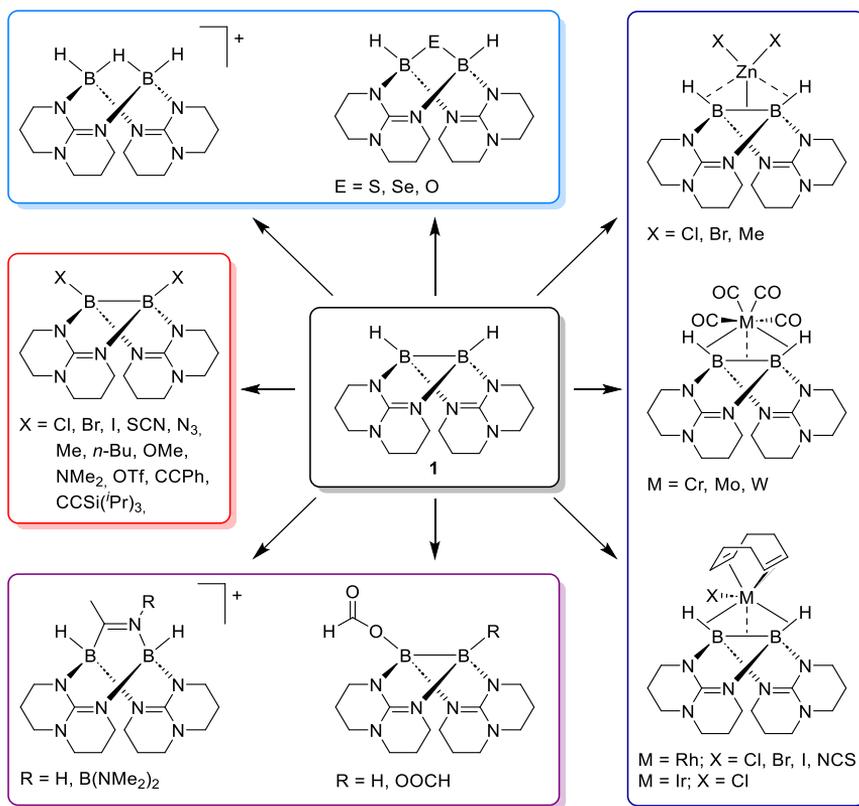
Das in Abschnitt 1.8 vorgestellte Diboran(4)  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$  **1** gehört zur Gruppe der nukleophilen Diboran(4)-Verbindungen. Dies kommt durch den speziellen Elektronenreichtum der Guanidinat-Substituenten zustande.<sup>[106]</sup> Diese schieben Elektronendichte sowohl in die Bor-Bor-Bindung als auch in die Bor-Wasserstoff-Bindungen. Die Folge ist eine nukleophile Reaktivität.<sup>[12]</sup> Der Elektronenreichtum



**Schema 1-15:** Mesomere Grenzstrukturen des Diboran(4)  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$  (**1**) zur Verdeutlichung der Nukleophilie der BB-Bindung.

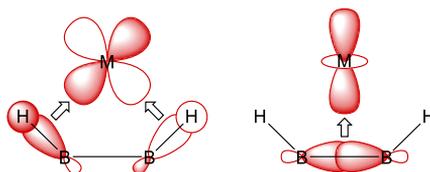
der zentralen Diboran(4)-Einheit kann durch eine mesomere Grenzstruktur verdeutlicht werden (Schema 1-15), wonach formal negative Ladungen an den Bor-Atomen zu erwarten sind.

Der nukleophile Charakter des Diboran(4) **1** zeigt sich schon bei einer sehr einfachen Reaktion, einer Protonierung. Die elektronenreiche Bindung kann ein Proton addieren (Schema 1-16, hellblauer Kasten links).<sup>[14,15]</sup> So geht die direkte Bor-Bor-Bindung verloren und die beiden Bor-Atome werden über eine Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-BHB-Bindung verbrückt. Ebenfalls einen Verlust der Bor-Bor-Bindung liefert die Oxidation mit Chalkogenen (Schema 1-16, hellblauer Kasten rechts). Bei Reaktion mit Schwefel wird dieses verbrückend in die Bor-Bor-Bindung insertiert, unter Bildung von  $[\text{H}_2\text{B}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-hpp})_2]$ .<sup>[118]</sup> Die entsprechenden verbrückten Diboran(6)-Verbindungen konnten ebenfalls mit Selen und Sauerstoff nachgewiesen werden.<sup>[118,138]</sup>



**Schema 1-16:** Übersicht über diverse Reaktionen der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$  **1**. Hellblau: Reaktionen unter Verlust der direkten Bor-Bor-Bindung.<sup>[14,15,118,138]</sup> Dunkelblau: Komplexbildungsreaktionen.<sup>[18-21]</sup> Violett: Hydroborierungs- und Diborierungsreaktionen an Elektrophilen.<sup>[22,139]</sup> Rot: Substitutionen der Hydride.<sup>[23,31,120,140]</sup>

Der Elektronenreichtum in der Bor-Bor-Bindung sowie in den Bor-Wasserstoff-Bindungen liefert die Möglichkeit dieser, als Komplex-Ligand zu fungieren. So wurden schon Komplexe von Zinkhalogeniden, Gruppe-Sechs-Metallen und Gruppe-Neun-Metallen generiert (Schema 1-16, dunkelblauer Kasten).<sup>[18–21]</sup> Der Bindungsmodus ist dabei unterschiedlich in den verschiedenen Komplexen. Zink koordiniert bevorzugt die Bor-Bor-Bindung, während die Gruppe-Sechs-Metalle die Bor-Wasserstoff-Bindungen koordinieren. Dies hängt von den verfügbaren Orbitalen ab. Frühe Übergangsmetalle binden (formal) über die leeren  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale, während späte Übergangsmetalle die leeren  $d_{z^2}$  sowie  $d_{x^2-y^2}$  für Bindungen einsetzen können (Abbildung 1-9).<sup>[20]</sup>



**Abbildung 1-9:** Orbitalbild der Bindungsmodi des Diboran(4) **1** an frühe (links) und späte (rechts) Übergangsmetalle.<sup>[20]</sup>

Das Diboran(4) **1** ist nicht auf Hydride als Substituenten beschränkt. Vielmehr können diverse Halogenide, Pseudohalogenide oder Alkylreste als Substituenten dienen (Schema 1-16, roter Kasten).<sup>[23,120,140]</sup> Auch von der Einführung von Triflat-, Methoxy-, Amid- und Alkynylsubstituenten wurde bereits erfolgreich berichtet.<sup>[31]</sup> Durch nukleophile Substitution am Dichlorido-Diboran konnte Anna Widera Methyl- und Butylsubstituenten anfügen. Arbeiten von Daniel Vogler zeigen systematisch die Möglichkeit, den Triflat-Substituenten durch (Pseudo)halogenide zu substituieren. Dabei wurde aufgezeigt, dass das neutrale Diboran zur Dismutierung neigt. Bei Anwesenheit zweier verschiedener Diborane mit (Pseudo)halogenid-Substituenten können sich sowohl die rein- als auch die mischsubstituierten Diborane bilden.<sup>[140]</sup>

Dem Charakter eines nukleophilen Diborans entsprechend ist das Diboran(4) **1** in der Lage, mit Elektrophilen zu reagieren. Bei Reaktion mit  $\text{CO}_2$  insertiert dieses in die Bor-Wasserstoff-Bindungen, je nach Reaktionsbedingungen einseitig oder beidseitig (Schema 1-16, violetter Kasten, rechts).<sup>[22]</sup> Eine Reaktion mit Acetonitril dagegen braucht die Anwesenheit einer weiteren Lewisäure. Im Beisein von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$  insertiert Acetonitril verbrückend in die Bor-Bor-Bindung (Schema 1-16, violetter Kasten, links).<sup>[139]</sup> Das koordinierte  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}$ -Monokation kann dabei mit  $\text{H}_2\text{O}$  hydrolysiert und durch ein Proton ersetzt werden.

## 1.10 Kationische Diboran(4)-Verbindungen

### 1.10.1 Monokationische Borverbindungen

Bei Bor-Kationen wird, je nach Koordination, zwischen drei verschiedenen Typen unterschieden:  $sp^3$ -hybridisierte Boronium-Kationen,  $sp^2$ -hybridisierte Borenium-Kationen und  $sp$ -hybridisierte Borinium-Kationen (Abbildung 1-10). Die Hybridisierung ergibt sich aus der Koordination von entsprechend zwei, einem oder keinem Neutral-Liganden. Borinium-Kationen sind aufgrund der zwei vakanten p-Orbitale am reaktivsten. Häufig werden sie durch stark  $\pi$ -basische Substituenten stabilisiert. Auch sterisch anspruchsvolle Substituenten eignen sich hierfür. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität werden bevorzugt Gasphasenuntersuchungen an solchen Spezies durchgeführt. Borenium-Kationen besitzen aufgrund der Stabilisierung durch einen Neutralliganden eine geringere Reaktivität als Borinium-Kationen. Hier ist bereits eine Untersuchung in Lösung möglich. Die größte Gruppe an Bor-Kationen bilden jedoch die Boronium-Kationen. Diese sind durch ihre vierfache Koordination vor nukleophilen Angriffen am besten geschützt.<sup>[141,142]</sup>



**Abbildung 1-10:** Allgemeine Strukturen von Boronium-, Borenium- und Borinium-Ionen.<sup>[141,142]</sup>

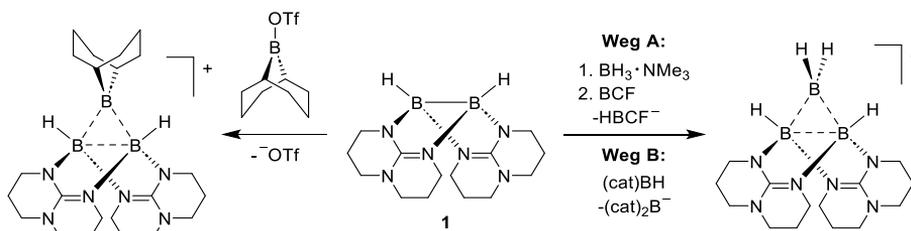
Zur Darstellung solcher kationischer Borverbindungen wurden diverse Synthesewege etabliert, die in einem Übersichtsartikel von Piers *et al.* zusammengefasst wurden. Die verschiedenen Herangehensweisen für Borenium- und Boriniumionen sind in Tabelle 1-4 zusammengefasst. Da Bor-Kationen nur über zwei Valenzelektronen zur Ausbildung von  $\sigma$ -Bindungen verfügen, ist es wenig verwunderlich, dass nahezu alle bisher publizierten kationischen Bor-Verbindungen über  $\pi$ -azide Substituenten verfügen. Wie in Abschnitt 1.4 beschrieben, stabilisieren diese die vakanten p-Orbitale am Bor durch Elektronendichte-Schub. Die Überlappung der p-Orbitale am Bor mit den  $\pi$ -aziden Orbitalen der Substituenten ist dabei bei Borinium-Kationen am besten. Hier ergibt sich eine allen-artige Struktur, wobei beide p-Orbitale durch  $\pi$ -Rückbindung maximale Stabilsierung erfahren.<sup>[141,142]</sup>

**Tabelle 1-4:** Übersicht über die verschiedenen Methoden zur Darstellung niedrigkoordinierter Borenium- und Borinium-Kationen.<sup>[141,142]</sup>

Methoden	Reaktionsgleichung
1 Heterolytische BX-Bindungsspaltung	$\begin{array}{c} \text{X} \\   \\ \text{R}-\text{B}-\text{R}' \end{array} + \text{MX}_n \longrightarrow [\text{R}-\text{B}^+-\text{R}']^- \text{MX}_{n+1}$
2 Nukleophile Substitution	$\begin{array}{c} \text{L} \\   \\ \text{X}-\text{B}-\text{X} \\   \\ \text{X} \end{array} + \text{MX}_n \longrightarrow \left[ \begin{array}{c} \text{L} \\   \\ \text{X}-\text{B}^+-\text{X} \end{array} \right]^- \text{MX}_{n+1}$
3 Elektrophiler Angriff auf eine BN-Doppelbindung	$\text{R}_2\text{N}-\text{B}=\text{NR}' + \text{Me}_3\text{SiX} \longrightarrow \left[ \text{R}_2\text{N}-\text{B}^+-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{R}' \right]^- \text{X}$
4 Protischer Angriff an einer BN-Bindung	$\begin{array}{c} \text{NR}'_2 \\   \\ \text{R}-\text{N}-\text{B}-\text{N}-\text{R} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} + \text{HX} \longrightarrow \left[ \begin{array}{c} \text{NR}'_2 \\   \\ \text{R}-\text{N}-\text{B}^+-\text{N}-\text{R} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]^- \text{X}$
5 Basen-Addition an ein Borinium-Ion	$[\text{R}_2\text{N}-\text{B}^+-\text{NR}'_2]^- \text{X} + \text{L} \longrightarrow \left[ \begin{array}{c} \text{L} \\   \\ \text{R}_2\text{N}-\text{B}^+-\text{NR}'_2 \end{array} \right]^- \text{X}$
6 Metathese	$\begin{array}{c} \text{L} \\   \\ \text{R}-\text{B}-\text{X} \\   \\ \text{R}' \end{array} + \text{AgY} \xrightarrow{-\text{AgX}} \left[ \begin{array}{c} \text{L} \\   \\ \text{R}-\text{B}^+-\text{R}' \end{array} \right]^- \text{Y} \quad \text{X, Y = Hal}$

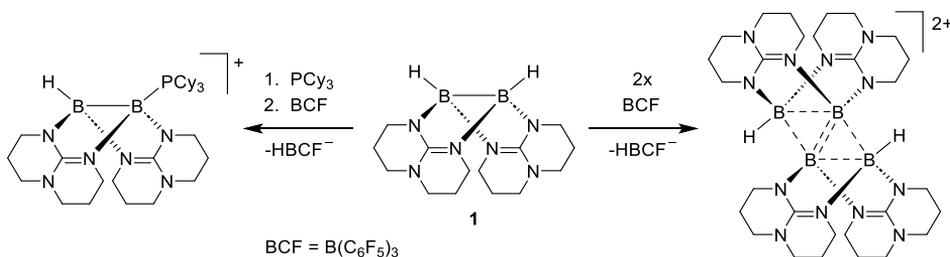
Wie das Beispiel des protonierten guanidinat-stabilisierten Diborans in Abschnitt 1.9.2 (Schema 1-16, hellblauer Kasten) zeigt, können nicht nur neutrale, substituierte Diborane aus  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$  (**1**) erhalten werden.<sup>[14,15]</sup> Im obigen Fall wird der Elektronenreichtum der zentralen HBBH-Einheit ausgenutzt, um eine kationische Spezies anzulagern. Die Vorgehensweise folgt im weitesten Sinne Variante 3 in Tabelle 1-4; auch bei der betrachteten Reaktion erfolgt der Angriff eines Elektrophils, allerdings direkt an eine Bor-Bor-Bindung. Diese Methodik wurde weiterhin ausgenutzt, um Bor-Dreiringe mit einer Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung zu generieren. Durch Addition eines kationischen Boryl-Ions auf 9-BBN-Basis konnte das  $\text{B}_3\text{H}_6^+$ -Analogon erhalten werden (Schema 1-17 links).<sup>[16,17]</sup>

Die kationische Boryl-Spezies zur Bildung einer  $\text{B}_3$ -Spezies kann weiterhin *in situ* durch Hydridabstraktion erzeugt werden. So konnte durch Zugabe des Hydridabstraktionsmittels BCF zu einer Mischung des Diboran(4) **1** sowie Trimethylaminboran ein unsubstituierter Bor-Dreiring generiert werden (Schema 1-17 rechts).<sup>[23]</sup> Die gleiche Spezies wird durch Reaktion des Diboran(4) **1** mit Catecholboran erhalten.<sup>[23]</sup> Eine weitere Variante basiert auf der Reaktion von (2-thio)BBr mit dem Diboran(4) **1**, wobei Bromid abstrahiert wird.<sup>[143]</sup>



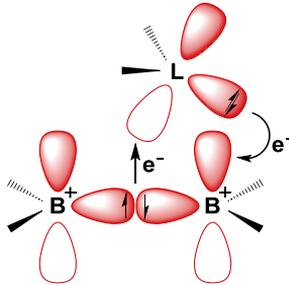
**Schema 1-17:** Bildung kationischer Bor-Dreiringe durch Addition einer kationischer Borylspezies an das Diboran(4) **1**. Links: Reaktion mit TfO-9-BBN. Rechts: Reaktion mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  sowie BCF (Weg A) oder mit Catecholboran. Beide Reaktionen liefern dasselbe Kation.<sup>[16,17,23]</sup>

Monokationische guanidinat-stabilisierte Diborane werden jedoch nicht nur durch Anlagerung kationischer Spezies an die elektronenreiche, nukleophile HBBH-Einheit des Diboran(4) **1** erhalten. Die Ausnutzung ebenjenes Elektronenreichtums zur Hydridabstraktion ist ebenfalls möglich. Durch Zugabe des Hydridabstraktionsmittels BCF zum Diboran(4) **1** wird das monokationische Diboran  $[(\text{PCy}_3)(\text{H})\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  erhalten (Schema 1-18 links), welches durch die neutrale Lewis-Base Tricyclohexylphosphin stabilisiert wird. Durch Zugabe von anionischen Nucleophilen können so asymmetrische Diborane erhalten werden. Die Abtrennung dieser von der  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)]^-$ -Spezies konnte jedoch bis dato nicht erreicht werden.<sup>[144]</sup>



**Schema 1-18:** Reaktionsprodukte der Hydridabstraktion von  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$  **1** mit BCF unter Anwesenheit (links) und Abwesenheit (rechts) einer Lewisbase ( $\text{PCy}_3$ ).<sup>[144]</sup>

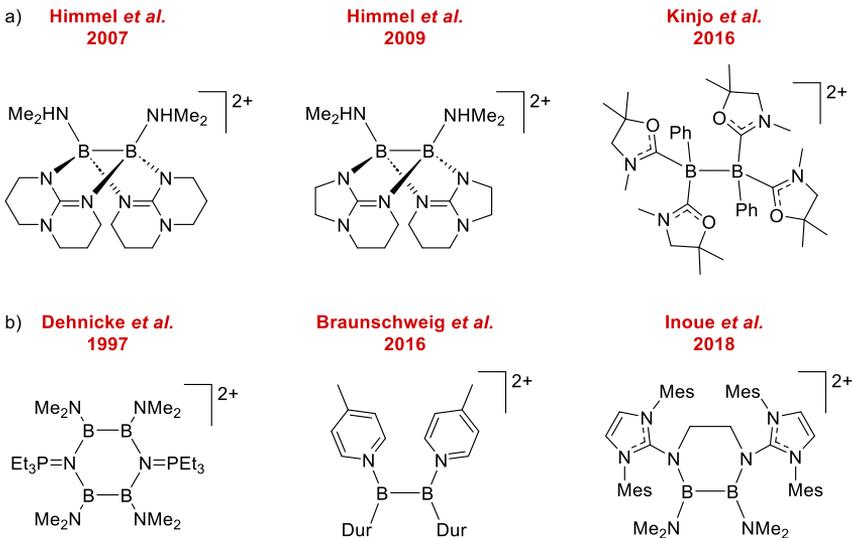
Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten ist bei obiger Reaktion entscheidend. Das freie Monokation ist nicht stabil. Das Vorliegen der Lewisbase in der Reaktionslösung zur Stabilisierung des Monokations ist daher essenziell. Bei Abwesenheit einer neutralen Lewis-Base dimerisieren zwei monokationische Diborane zu einem dikationischen Tetraboran (Schema 1-18 rechts).<sup>[145]</sup> Dabei kommt der amphiphile Charakter der guanidinat-stabilisierten Monokationen zum Tragen (Abbildung 1-11).<sup>[24,25]</sup> Die zentrale Bor-Bor-Bindung ist ein Lewisdonor, während die kationischen Borzentren Lewisakzeptoren darstellen. Das entstehende Produkt enthält eine zentrale, rhomboedrische  $\text{B}_4$ -Einheit, welche als zwei anellierte  $\text{B}_3$ -Ringe mit je einer Drei-Zentren-Zwei-Elektronenbindung verstanden werden kann. Entsprechend ist die zentrale Bor-Bor-Bindung kürzer als jene an den Rhomboederkanten.<sup>[145]</sup>



**Abbildung 1-11:** Schematische Darstellung des amphiphilen Charakters eines nukleophilen, dikationischen Diboran(4). Die elektronenreiche BB-Bindung fungiert als Elektronendonator, die vakanten p-Orbitale an den Bor-Atomen als Elektronenakzeptor.<sup>[24,25]</sup>

### 1.10.2 Dikationische Borverbindungen

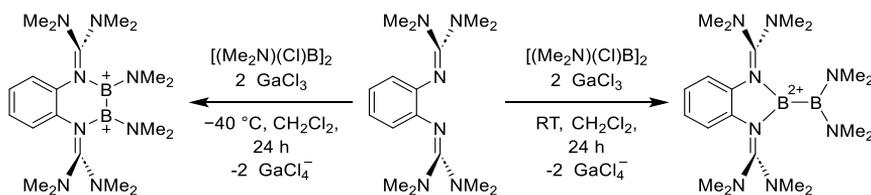
Das freie dikationische Diboran  $[B(\mu\text{-hpp})]_2^{2+}$  konnte bis dato nicht durch zweifache Hydridabstraktion aus dem Diboran(4) **1** gewonnen werden. Lange Zeit waren die Diborane  $[(\text{Me}_2\{\text{H}\}\text{N})B(\mu\text{-hpp})]_2^{2+}$  (2007) sowie  $[(\text{Me}_2\{\text{H}\}\text{N})B(\mu\text{-tbn})]_2^{2+}$  (2009) die einzigen bekannten dikationischen Diborane mit elektronenpräziser BB-Bindung (Abbildung 1-12 a).<sup>[119,146,147]</sup> Sie wurden durch Substitution der Chloridsubstituenten des Diboran(4)  $[(\text{Me}_2\text{N})(\text{Cl})\text{B}]_2$  mit dem entsprechenden bicyclischen Guanidin erhalten. Erst 2016 konnte diese Gruppe von Kinjo *et al.* durch Oxidation einer Boryleneinheit erweitert werden.<sup>[148]</sup> Bei diesen dikationischen Diboranen handelt es sich um  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Dikationen.



**Abbildung 1-12:** Übersicht über eine Auswahl an Diboran-Dikationen mit elektronenpräziser BB-Bindung. a)  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Diboran-Dikationen.<sup>[119,146–148]</sup> b)  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Diboran-Dikationen.<sup>[149–151]</sup>

Inzwischen sind auch dikationische Diborane bekannt mit  $sp^2$ -hybridisierten Bor-Atomen bekannt (Abbildung 1-12 b). Offiziell wurde hierbei der erste Vertreter bereits 1997 beschrieben; hier verteilt sich jedoch die dikationische Ladung auf zwei Diboran(4)-Einheiten.<sup>[149]</sup> Verbindungen mit nur einer einzigen Diboran-Einheit mit elektronenpräziser BB-Bindung wurden 2016 von der Gruppe von Braunschweig<sup>[150]</sup> und 2018 von der Gruppe von Inoue vorgestellt.<sup>[151]</sup> Beide haben gemein, dass sterisch anspruchsvolle Substituenten die elektrophilen Bor-Zentren schützen.

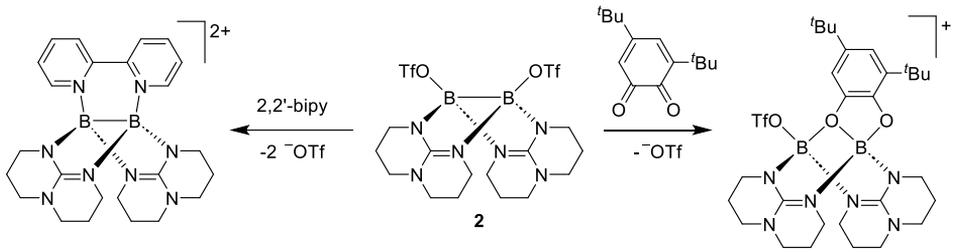
Während diese  $sp^2$ -hybridisierten Diboran(4)-Dikationen symmetrischer Natur sind, konnten in unserer Gruppe von Florian Schön unsymmetrische Vertreter synthetisiert werden. Die Reaktion von guanidinyli-funktionalisierten Aromaten (GFA) mit dem Diboran(4)  $[(Me_2N)(Cl)B]_2$  führt, nach Substitution der Chlorid-Substituenten, je nach Reaktionsbedingungen zu einer *side-on*-Koordination der Diboran(4)-Einheit, oder, nach Umlagerung eines Dimethylamid-Substituenten, zu einer *end-on*-Koordination der Diboran(4)-Einheit (Schema 1-19). Interessanterweise ist bei letzterem die dikationische Ladung auf einem der Bor-Atome zentriert, was eine unterschiedliche Reaktivität der beiden Bor-Zentren erwarten lässt.<sup>[29,30]</sup>



**Schema 1-19:** Reaktion eines Bisguanidins mit dem Diboran(4)  $[(Me_2N)(Cl)B]_2$ . Abhängig von Temperatur und Reaktionszeit wird ein *side-on*-koordiniertes (links) oder umgelagertes, *end-on*-koordiniertes (rechts) dikationisches Reaktionsprodukt erhalten.<sup>[29,30]</sup>

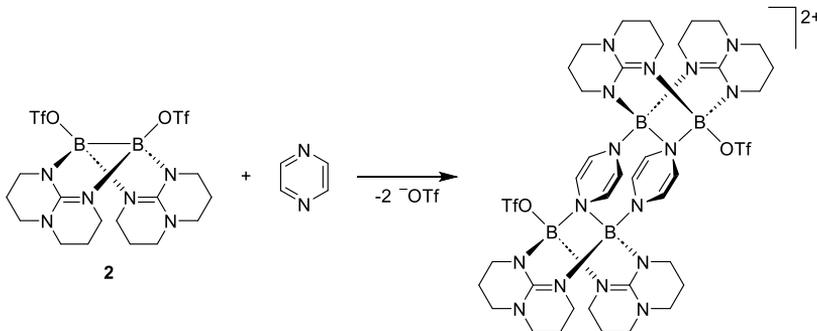
Das Diboran(4) **1** widersetzt sich einer zweiten Hydridabstraktion durch BCF. Jedoch können die Hydridsubstituenten durch Methyltriflat entfernt werden.<sup>[31]</sup> In der entstehenden Verbindung  $[(TfO)B(\mu\text{-hpp})]_2$  (**2**) sind die Triflatsubstituenten nur schwach gebunden. Durch Zugabe lewisbasischer Verbindungen werden diese verdrängt, unter Bildung des basenstabilisierten dikationischen Diborans  $[(L)B(\mu\text{-hpp})]_2^{2+}$  (Schema 1-20 links).<sup>[24–27,29,30]</sup> So konnte indes eine Vielzahl unterschiedlicher Diboran-Dikationen generiert werden. Durch Einsatz mehrzähliger Liganden geeigneter Geometrie konnten zudem Cyclophane auf Basis des dikationischen Diborans erhalten werden.<sup>[28,152]</sup>

Die Wahl geeigneter redoxaktiver Liganden führt zu einem Elektronentransfer von der Bor-Bor-Bindung auf den Liganden. Das erste Beispiel wurde von Anna Widera *et al.* bei Reaktion des Ditriflato-Diborans mit Phenazin beschrieben.<sup>[24,25]</sup> Systematischer wurde im Anschluss der Elektronentransfer vom Diboran(4) auf



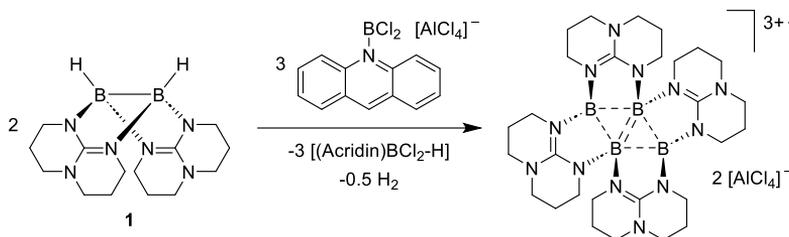
**Schema 1-20:** Beispielhafte Reaktionen des Ditriflato-Diborans **2** mit Lewisbasen. Links: Reaktion mit 2,2'-Bipyridin ohne Elektronentransfer.<sup>[26,27]</sup> Rechts: Reaktion mit einem *ortho*-Chinon. Nach Addition an das Diboran wird das Chinon zum Catechol reduziert; das Molekül lagert um und addiert eine Triflato-Gruppe.<sup>[24,25,153]</sup>

1,2-Benzochinone untersucht. Hierbei werden die entsprechenden *ortho*-Catechole gebildet (Schema 1-20 rechts). Ein Chinon-Addukt ohne Elektronentransfer konnte jedoch bis dato nicht verwirklicht werden.<sup>[24,25,153]</sup> Wird Pyrazin als verbrückender Ligand eingesetzt, entsteht nicht ein simples Cyclophan wie beim Einsatz von 4,4'-Bipyridin; stattdessen oxidieren sie das Diboran, zwei Triflat-Gruppen werden addiert und zwei Pyrazin-Einheiten verbrücken in reduzierter Form die beiden oxidierten Diboran-Einheiten (Schema 1-21).<sup>[28]</sup>



**Schema 1-21:** Reaktion des Ditriflato-Diborans **2** mit einem Äquivalent Pyrazin. Es wird kein Cyclophan erhalten, da die Pyrazin-Einheiten reduziert werden.<sup>[28]</sup>

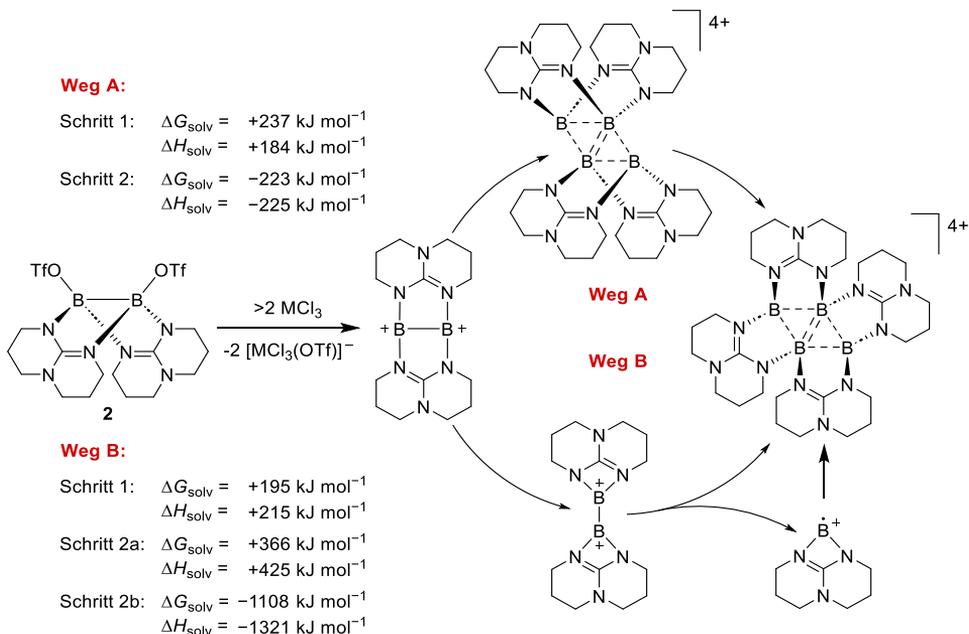
Versuche, das freie dikationische Diboran  $[B(\mu\text{-hpp})]_2^{2+}$  zu generieren blieben bis dato erfolglos. Bei Einsatz des stärkeren Hydridabstraktionsmittels  $[(\text{Acridin})\text{BCl}_2][\text{AlCl}_4]$  wurde abermals, wie bei BCF (vgl. Schema 1 18 rechts), eine Dimerisierung zweier Diboran-Einheiten beobachtet. Allerdings kommt es hierbei zu einer Umlagerung der bityklischen Guanidinat-Einheiten (Schema 1-22). Bei dem Produkt handelt es sich um ein trikationisches Tetraboran mit zentraler  $B_4$ -Rhomboedereinheit, welche eine Vier-Zentren-Fünf-Elektronen-Einheit aufweist.<sup>[154,155]</sup>



**Schema 1-22:** Hydridabstraktion vom Diboran(4) **1** mit  $[(\text{Acridin})\text{BCl}_2][\text{AlCl}_4]$ . Anders als mit BCF verbleibt kein borgebundenes Hydrid (vgl. Schema 1-18 rechts). Das trikationische Produkt enthält wiederum eine zentrale  $\text{B}_4$ -Rhombodereinheit, jedoch mit Vier-Zentren-Fünf-Elektronen-Bindung; die hpp-Substituenten sind umgelagert.<sup>[154,155]</sup>

Durch Abstraktion der Triflatsubstituenten des Ditriflato-Diborans **2** mit Erdmetallchloriden konnte eine ähnliche Verbindung erhalten werden. Es handelt sich allerdings in diesem Fall um ein tetrakationisches Tetraboran. Die zentrale  $\text{B}_4$ -Rhombodereinheit weist hierbei eine Vier-Zentren-Vier-Elektronen-Einheit auf. Anna Widera hat auf Basis quantenchemischer Rechnungen einen möglichen Reaktionsweg postuliert (Schema 1-23). Ein Weg basiert auf der Dimerisierung zweier Dikation-Einheiten und anschließender Umlagerung der hpp-Substituenten (Weg A). Beim zweiten Weg erfolgt zunächst die Umlagerung der hpp-Substituenten und im Anschluss die Dimerisierung, optional mit vorheriger homolytischer Bindungsspaltung (Weg B). Die beiden Wege besitzen, unter Einbezug von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel, eine vergleichbare freie Enthalpie der Zwischenstufen ( $\Delta G_{\text{R}} = +237 \text{ kJ mol}^{-1}$  für Weg A vs.  $\Delta G_{\text{R}} = +195 \text{ kJ mol}^{-1}$  für Weg B). Da keine Barrieren berechnet wurden, kann keine Aussage über den bevorzugten Pfad getroffen werden. Auch finden sich keine spektroskopischen oder experimentellen Hinweise auf einen der beiden Reaktionswege. Es fällt jedoch auf, dass die Bildung der Radikal-Intermediate sehr endergon wäre ( $\Delta G_{\text{R}} = +366 \text{ kJ mol}^{-1}$  pro homolytischer BB-Spaltung), was diese Zwischenstufe unwahrscheinlicher erscheinen lässt. Interessanterweise ist die Reaktion vom Dikation zum Tetrakation endergon. Da das Produkt aus der Reaktionslösung ausfällt, wird davon ausgegangen, dass eine günstige Gitterenergie die Produktbildung fördert.<sup>[26,27]</sup>

Berechnungen für eine Tetramerisierung des Fragments  $[\text{HBNH}_3]^{2+}$  mit einem Hydrid und einem Amin anstelle des Guanidinat-Substituenten liefern eine stark endergone freie Reaktionsenthalpie von  $\Delta G_{\text{R}} = +1062 \text{ kJ mol}^{-1}$  in der Gasphase. Bei Stabilisierung des B-Fragments durch einen Guanidinat-Substituenten (vgl. Schema 1-23 unten rechts) ist die Reaktion auch in Gasphase exergon, mit einer freien Reaktionsenthalpie von  $\Delta G_{\text{R}} = -157 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Das Produkt konnte als fluoreszenter Sigma-Aromat kristallisiert und isoliert werden und verdeutlicht die Fähigkeit der hpp-Substituenten, hohe Ladungen zu stabilisieren.<sup>[26,27]</sup>



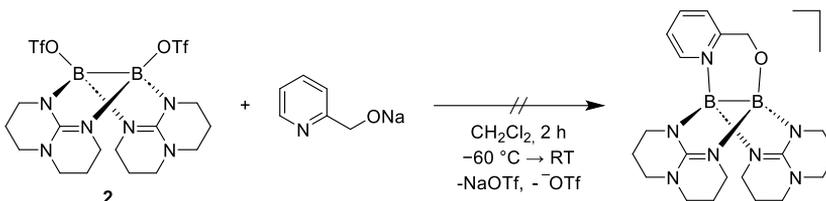
**Schema 1-23:** Postulierter Reaktionspfad zur Bildung des tetrakationischen Tetraborans nach Abstraktion der Triflatgruppen des Ditriflato-Diborans **2** mit Erdmetallchloriden. Zwei Wege werden in Betracht gezogen. Weg A: Das freie Dikation dimerisiert und lagert im Anschluss die hpp-Substituenten um. Weg B: Das freie Dikation lagert zunächst die hpp-Substituenten um. Nach homolytischer Spaltung der BB-Bindung tetramerisieren die Boryl-Radikalfragmente.<sup>[26,27]</sup>

## 2 Ergebnisse

### 2.1 Diboran-Monokationen mit Schaufelradstrukturen

Inspiziert von den Auswirkungen von Alkoxiden auf Diboran(4)-Verbindungen im Zusammenhang mit übergangsmetallfreien Diborierungen (vgl. Abschnitt 1.9.1, Schema 1-14) sollte überprüft werden, ob im Falle des hpp-stabilisierten Diboran(4) **1** ebenfalls die Reaktivität durch Zugabe eines Alkoxids gesteuert werden kann. Im Falle des von Fernandes *et al.* publizierten vorgeschlagenen Katalysezyklus polarisiert das Alkoxid die BB-Bindung stark, wodurch eine unterschiedliche Reaktivität der beiden Bor-Atome erreicht wird.<sup>[128,129]</sup> Um dies für das hpp-stabilisierte Diboran(4) **1** ebenfalls zu erreichen, wurde 2-Pyridylmethanol als Alkohol gewählt (Schema 2-1). Die Verbindung vereint eine Alkoholgruppe mit einer Pyridin-Einheit. Pyridin-Derivate wie 2,2'-Bipyridin oder Phenanthrolin wurden in unserer Gruppe von Anna Widera eingesetzt, um freie Dikationen des hpp-stabilisierten Diboran(4) **1** zu generieren (siehe Abschnitt 1.10.2, Schema 1-20).<sup>[24–28]</sup>

Es wurde erwartet, dass mit 2-Pyridylmethanolat durch das Alkoholat die Bindung polarisiert wird, während die Pyridineinheit das zweite, kationische Bor-Atom stabilisiert. Dies ist nötig, da durch die Geometrie des Moleküls eine Planarisierung des zweiten Bor-Atoms bei gleichzeitiger  $sp^3$ -Hybridisierung des alkoxid-gebundenen Bor-Atoms nicht möglich ist. Das zweite Bor-Atom braucht folglich weiterhin einen Substituenten, z.B. Triflat (ungeladen) oder Pyridin (kationisch). Weiterhin hilft das Pyridin in 2-Pyridylmethanolat zu verhindern, dass eine Mischung aus einfach und zweifach alkoxid-substituierten Produkten entsteht; letztere wurden bereits von Julian Horn *et al.* beschrieben (vgl. Abschnitt 1.9.2, Schema 1-16).<sup>[31]</sup> Durch die intramolekulare Ringbildung sollte das zweite Bor-Atom einen Schutz vor nukleophilen Angriffen erhalten.



**Schema 2-1:** Versuch der Addition von 2-Pyridylmethanolat an das Ditriflato-Diboran **2** zur Darstellung eines unsymmetrischen, monokationischen Diborans.

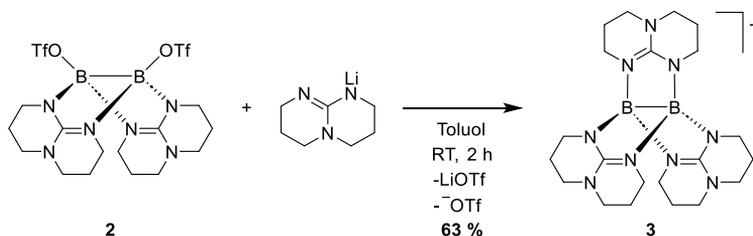
Trotz zahlreicher Versuche bei verschiedenen Reaktionsbedingungen wurde das gewünschte Produkt nicht isoliert. Hierbei spielte es keine Rolle, ob das Alkoxid *in situ* erzeugt wurde, oder mit Natriumamid bereits zuvor isoliert und zur Reaktionslösung gegeben wurde (Schema 2-1). In ESI<sup>+</sup>-Massenspektren konnte das gewünschte Ion zwar detektiert werden; jedoch war eine Vielzahl an Neben- und Zersetzungsprodukten zu sehen, wie sie auch in den NMR-Spektren

beobachtet wurden. Es ist denkbar, dass das elektronenreiche Alkoxid im Falle des elektronenreichen hpp-stabilisierten Diborans dieses durch eine zu hohe Elektronendichte destabilisiert. Es wurde daher nach anderen Verbindungen mit einem ähnlichen Strukturmotiv gesucht. Da die Dikationen mit Pyridin-Derivaten eine hohe Stabilität zeigten,<sup>[26–28]</sup> lagen auch hier nach Substituenten auf Stickstoffbasis im Fokus.

### 2.1.1 Tris-hpp-Diboran-Monokation

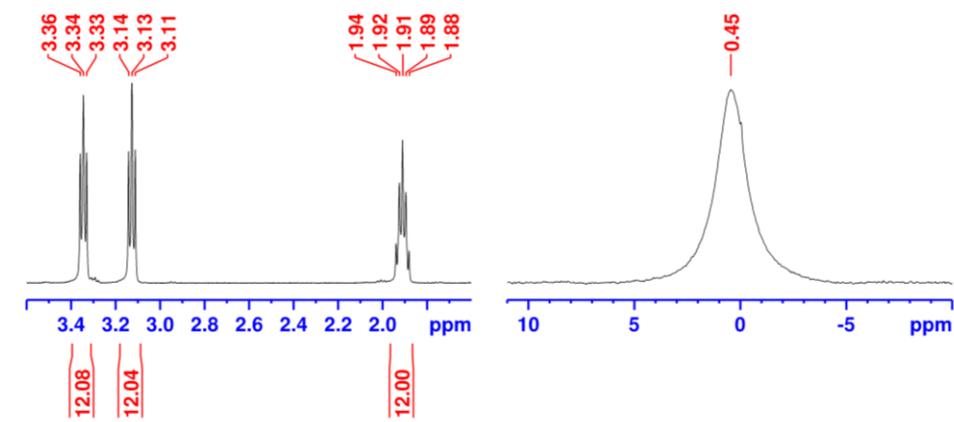
Eine Möglichkeit lieferte das Diboran(4) **1** selbst: der hpp-Substituent stabilisiert in seiner anionischen Form das Diboran(4) **1**. Dabei kann der Substituent gemäß seiner mesomeren Grenzstruktur als Amid mit benachbartem Imin verstanden werden. Die Mesomerie dürfte auch die Elektronendichte gleichmäßig auf beide Bor-Atome verteilen und eine entstehende positive Ladung auf alle Stickstoff-Atome des Guanidins verteilen. Dies ist gleichermaßen Vorteil und Nachteil: vorteilhaft ist die zu erwartende erhöhte Stabilität. Nachteilhaft ist, dass die antizipierte Polarisierung der BB-Bindung verloren geht. Dies wurde für eine erste prinzipielle Untersuchung dieser Reaktivität jedoch in Kauf genommen. Denn ein weiterer Vorteil dieses Substituenten ist seine ideale Geometrie; der BB-Abstand ist bereits passend für den hpp-Substituenten, da dieser im Diboran(4) **1** durch ebendiese hpp-Substituenten vorgegeben wird.

Bei der Reaktion wurde zunächst  $\text{hpp}^-$  *in situ* aus  $n\text{-BuLi}$  und  $\text{hppH}$  bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  in Toluol erzeugt. Dieses wurde zum Ditriflato-Diboran **2** gegeben (Schema 2-2); eine feine, farblose Suspension entstand, welche abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat konnte das gewünschte Produkt  $[\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_3][\text{OTf}]$  (**3(OTf)**) in 63 % kristalliner Ausbeute isoliert werden.



**Schema 2-2:** Bildung des *tris*-hpp-Diboran-Monokations **3** mit Schaufelradstruktur durch Reaktion des Ditriflato-Diborans **2** mit  $\text{hpp}^-$ .

Das Produkt zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Dichlormethan- $d_2$  drei Signale: bei  $\delta = 3.34$  (t), 3.13 (t) und bei 1.91 (tt) ppm (Abbildung 2-1 links). Dies ist in Einklang mit der erwarteten Struktur. Das Diboran(4) **1** und das Ditriflato-Diboran **2** erfahren durch ihre dachartige Struktur eine Symmetrierniedrigung der hpp-Substituenten. Es werden verschiedene Signale der Wasserstoff-Atome in Abhängigkeit von ihrer Orientierung in die Dachstruktur hinein oder aus der Dachstruktur heraus erhalten. Die planare Symmetrie der hpp-Substituenten wird im Diboran-Monokation **3** durch die Entstehung einer dreizähligen Drehachse in

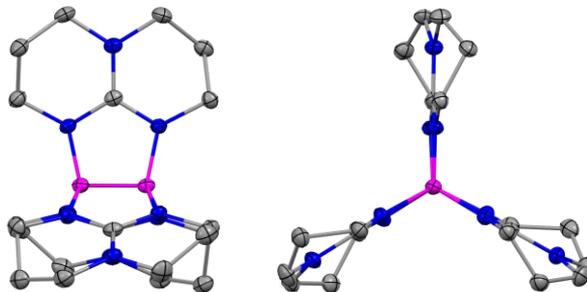


**Abbildung 2-1:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (399.89 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (links) und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (128.30 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (rechts) des Diboran-Monokation-Salzes **3**(OTf).

der BB-Bindung und Spiegelebenen innerhalb der hpp-Substituenten gemäß einer  $D_{3h}$ -Symmetrie wieder hergestellt (vgl. Abbildung 2-2 rechts). Ebenfalls im Einklang mit der Struktur ist das einzelne  $^{11}\text{B}$ -Signal bei  $\delta = 0.45$  ppm in Dichlormethan- $d_2$  (Abbildung 2-1 rechts), was am unteren Ende des typischen Bereichs von Boronium-Kationen liegt.<sup>[141,142]</sup> Dies verdeutlicht die Delokalisation der Ladung auf die hpp-Substituenten.

Dank Kristallisation aus heißem Toluol konnten für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (*single crystal X-ray diffraction analysis*, SCXRD-Analyse) geeignete Kristalle erhalten werden und so eine Festkörperstruktur bestimmt werden (Abbildung 2-2). Das Molekül entspricht der erwarteten Struktur, die gemäß Wang *et al.* als Schaufelradstruktur (*paddlewheel*) bezeichnet wird.<sup>[156]</sup> Eine dreizählige Drehachse ist erkennbar, unter Vernachlässigung der Verzerrung der hpp-Substituenten aus der Planarität heraus. Der Bor-Bor-Abstand spricht mit  $d = 1.659(5)$  bzw.  $1.660(5)$  Å (zwei Moleküle pro asymmetrische Einheit) für die Existenz einer einfachen Bindung. Diese ist wesentlich kürzer als jene des Edukts Ditriflato-Diborans **2** mit  $d = 1.708(4)$  Å.<sup>[31]</sup> Dies liegt vermutlich an den unflexiblen hpp-Substituenten. Eine vergleichbare Struktur ohne BB-Bindung, dafür mit zusätzlichen Chlorid-Substituenten wurde 2010 in unserer Gruppe von Oxana Ciobanu *et al.* publiziert. Hierbei liegt der BB-Abstand bei  $d = 2.901(8)$  Å, ein deutlicher Unterschied zum hier vorliegenden Molekül.

Beim Diboran-Monokation **3** ist die positive Ladung offenbar über beide Bor-Atome und alle hpp-Substituenten delokalisiert. Dies geht aus den vergleichbaren BN-Bindungslängen ( $d = 1.541(4) - 1.555(5)$  Å) und den vergleichbaren Bindungslängen zwischen den bor-gebundenen Stickstoff-Atomen und den zentralen Guanidin-Kohlenstoff-Atomen ( $d = 1.344(4) - 1.356(5)$  Å) hervor. Die Delokalisation der Ladung wird weiterhin durch quantenchemische Rechnungen



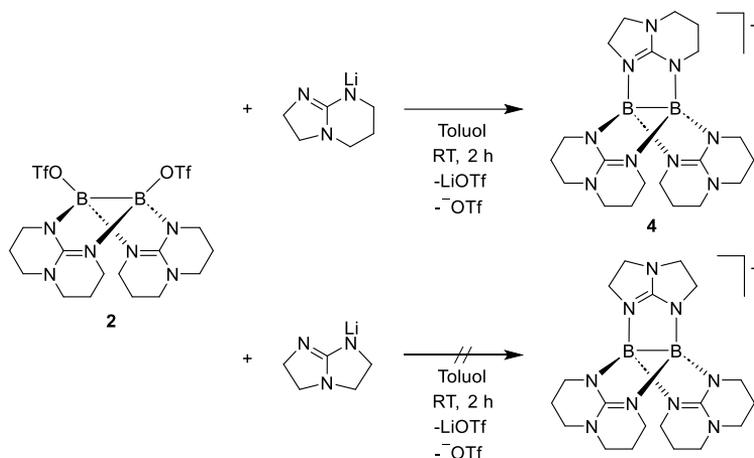
**Abbildung 2-2:** Festkörperstruktur des Diboran-Monokations **3** in Seitenansicht (links) und mit Blick entlang der BB-Bindung (rechts). Bei letzterer ist die dreizählige Drehachse des Moleküls erkennbar. Die Schwingungsellipsoide decken 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab. Farbcode: C grau, B pink, N blau. Alle Wasserstoffatome, Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

bestätigt (B3LYP+D3/def2-TZVP). Demnach tragen die Bor-Atome Ladungen von 0.474 und 0.475 e und die bor-gebundenen Stickstoff-Atome Ladungen von  $-0.537$  e. Die distalen Guanidin-Stickstoff-Atome tragen, passend zur in Abschnitt 1.9.2, Schema 1-15 vorgestellten mesomeren Grenzstruktur der hpp-Substituenten in Diboranen mit  $-0.393$  e eine weniger negative Ladung, im Einklang mit einer stärkeren Delokalisation der positiven Ladung auf diese Stickstoff-Atome.

### 2.1.2 Diboran-Monokation mit tbn- und tbo-Substituenten

Auf Basis des Erfolgs der Reaktion wurde getestet, ob sich weitere bicyclische Guanidine für die Darstellung solcher Schaufelradstrukturen eignen. Auch hierfür finden sich Beispiele ohne BB-Bindung, aber mit zusätzlichen Hydrid-Substituenten in Literatur. In unserer Gruppe konnten von Wagner *et al.* die Verbindungen mit drei tbn- bzw. drei tbo-Substituenten aus den jeweiligen Diboran(6)-Verbindungen durch Hydridabstraktion mit BCF generiert werden.<sup>[21]</sup> Entsprechend wurde versucht, das Ditriflato-Diboran **2** mit *in situ* erzeugtem  $\text{tbn}^-$  bzw.  $\text{tbo}^-$  umzusetzen (Schema 2-3). Die Vorgehensweise entsprach der in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen für  $\text{hpp}^-$ .

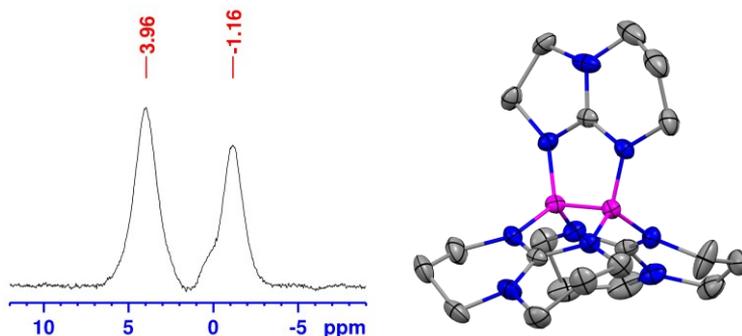
Während für die Reaktion mit  $\text{tbo}^-$  keine Produktbildung nachgewiesen werden konnte, wurde bei Einsatz von  $\text{tbn}^-$  das gewünscht Produkt  $[\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-tbn})][\text{OTf}]$  (**4(OTf)**) erhalten. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum sind in Dichlormethan- $d_2$  zwei Signale bei  $\delta = 3.81$  und  $-1.33$  ppm erkennbar (Abbildung 2-3 links), passend zu den zwei unterschiedlich substituierten Bor-Atomen in Verbindung **4**. Jedoch leidet auch diese Reaktion unter Nebenreaktionen; eine reine Isolation des Produktes war nicht möglich, weshalb auf Ausbeutenbestimmung verzichtet wurde. Ein negativer Einfluss der Geometrie auf die Reaktion liegt nahe. Wie in Abschnitt 1.8 beschrieben, steigt mit sinkender Ringgröße der Winkel zwischen den nichtbindenden Orbitalen der Guanidinat-



**Schema 2-3:** Reaktionen zur Bildung von Diboran-Monokationen mit Schaufelradstrukturen. Die Diborane werden durch je zwei hpp-Substituenten sowie durch einen tbn-Substituenten (oben) oder einen tbo-Substituenten (unten, Reaktion nicht erfolgreich) stabilisiert.

Stickstoff-Atomen.<sup>[119]</sup> Der Erfolg der Reaktion konnte aber mit SCXRD-Analyse bestätigt werden (Abbildung 2-3 rechts). Die Kristalle wurden hierfür aus einer gesättigten Dichlormethan- $d_2$ -Lösung bei Raumtemperatur erhalten.

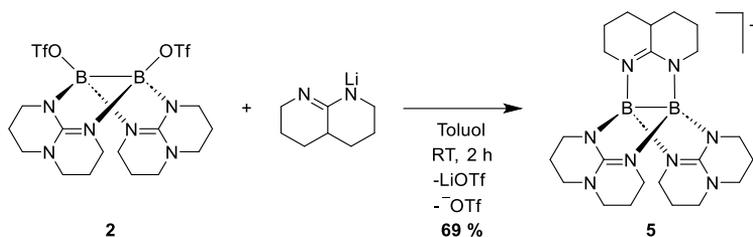
Der tbn-Substituent hat offenbar nur einen geringen Einfluss auf die BB-Bindungslänge; sie liegt hier bei  $d = 1.677(3)$  Å, etwas länger als im Diboran-Monokation **3**. Die BB-Bindungslänge ist offenbar durch die hpp-Substituenten und ihrem kleineren Orbitalwinkel vorgegeben. Entsprechend ist die Bindung von tbn<sup>-</sup> ungünstig und von tbo<sup>-</sup> unmöglich; letzteres zeigte sich schon in Literatur als ungeeignet für Umsetzungen mit Diboranen. Während tbnH an das Diboran(4) [(Me<sub>2</sub>N)(Cl)B]<sub>2</sub> addiert, wurde keine Reaktion mit tboH beobachtet.



**Abbildung 2-3:** Links: <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum (128.30 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) des Diboran-Monokation-Salzes **4**(OTf). Rechts: Festkörper-Struktur des Diboran-Monokations **4**. Die Schwingungsellipsoide decken 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab. Farbcode: C grau, B pink, N blau. Alle Wasserstoffatome und Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

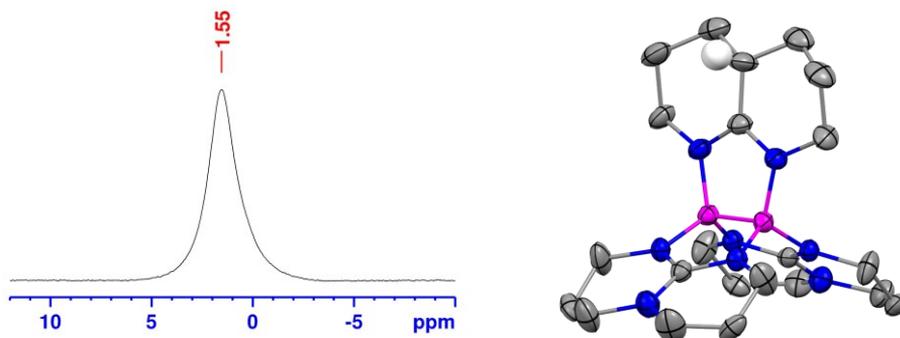
### 2.1.3 Diboran-Monokation mit Amidinat-Substituent

Einen geeigneten Orbitalwinkel besitzt auch das Amidinat  $\text{ohn}^-$  (vgl. Abschnitt 1.8).<sup>[120]</sup> Im Vergleich zu  $\text{hpp}^-$  ist dieses jedoch weniger elektronenreich. Die Synthese wurde analog zum Vorgehen bei  $\text{hpp}^-$  durchgeführt (Schema 2-4). Die Reaktion verlief erfolgreich und das gewünschte Produkt  $[\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-ohn})][\text{OTf}]$  (**5(OTf)**) konnte in 69 % Ausbeute isoliert werden. Durch die CH-Gruppe an Stelle des dritten Guanidin-Stickstoff-Atoms kommt es jedoch zu einer deutlichen Symmetrie-Erniedrigung; eine Drehachse ist hier nicht vorhanden. Doch nicht nur im Vergleich zum Diboran-Monokation **3** verringert sich die Symmetrie; im Vergleich zum Diboran(4) **1** und zum Ditriflato-Diboran **2** mit  $\text{C}_{2h}$ -Symmetrie geht die Spiegelebene innerhalb der BB-Bindung verloren. Das Produkt besitzt lediglich  $\text{C}_s$ -Symmetrie. Entsprechend sind  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wesentlich komplexer als bei Verbindung **3** (vgl. Abschnitt 4.4.2). Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum sowie eine Festkörperstruktur sind in Abbildung 2-4 dargestellt.



**Schema 2-4:** Bildung des Diboran-Monokations **5** mit Schaufelradstruktur durch Reaktion des Ditriflato-Diborans **2** mit  $\text{ohn}^-$ .

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal des Diboran-Monokations **5** bei  $\delta = 1.55$  ppm in Dichlormethan- $d_2$  ist im Vergleich zu Verbindung **3** um  $\Delta\delta = 1.20$  ppm tieffeldverschoben, im Einklang mit dem geringeren Elektronenreichtum des Amidinats verglichen mit dem Guanidinat. Kristalle, die sich zur SCXRD-Analyse eignen, wurden aus einer gesättigten Ethanol-Lösung bei  $-18$  °C erhalten. Die BB-Bindungslänge ist mit  $d = 1.651(3)$  Å vergleichbar mit jener von Verbindung **3** und sogar noch etwas kürzer. Die BN-Bindungslängen zu den  $\text{hpp}$ -Substituenten sind etwas kürzer als jene zum  $\text{ohn}$ -Substituenten ( $d = 1.538(3) - 1.545(3)$  Å vs.  $d = 1.552(2)$  Å). Die Bindungslängen zwischen den bor-gebundenen Stickstoff-Atomen und den zentralen Amidin-Kohlenstoff-Atomen sind in den  $\text{hpp}$ -Substituenten dagegen leicht länger als im  $\text{ohn}$ -Substituenten ( $d = 1.345(2) - 1.348(2)$  Å vs.  $d = 1.336(2)$  Å).

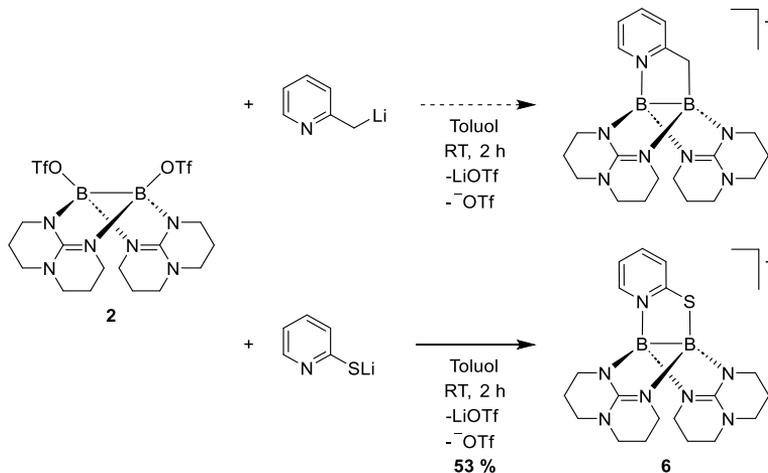


**Abbildung 2-4:** Links:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (128.30 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) des Diboran-Monokation-Salzes **5**(OTf). Rechts: Festkörper-Struktur des Diboran-Monokations **5**. Die Schwingungsellipsoide decken 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab. Farbcode: C grau, H weiß, B pink, N blau. Alle nicht relevanten Wasserstoffatome und Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

### 2.1.4 Diboran-Monokation mit Pyridin-Substituenten

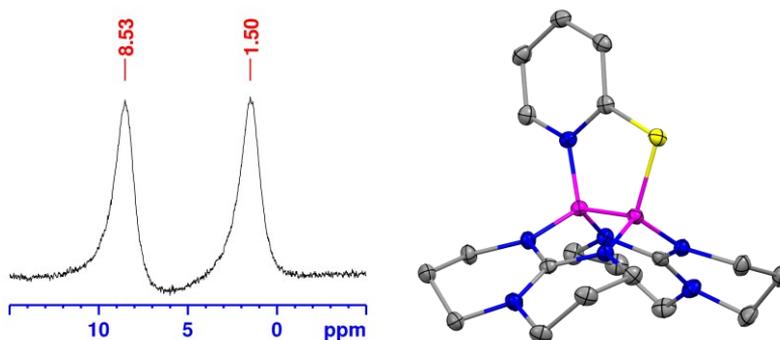
Wie zu Beginn von Abschnitt 2.1 beschrieben war die Reaktion von 2-Pyridylmethanolat mit Ditriflato-Diboran **2** nicht erfolgreich. Im Vergleich zu den Diboran-Monokationen **3**, **4** und **5** hätte das Produkt jedoch von einer klaren Trennung des kationischen und des neutralen Zentrums profitiert. Dies ist bei  $\text{hpp}^-$ ,  $\text{tbn}^-$  und  $\text{ohn}^-$  aufgrund der Mesomerie nicht gegeben. Um die Problematik der starken Oxophilie des Bors (vgl. Abschnitt 1.6, Tabelle 1-2), welche als Hauptursache für die Zersetzung des Produkts angesehen wurde, zu umgehen, wurden analoge Reaktionen mit 2-Picolinat und 2-Pyridylthiolat durchgeführt (Schema 2-5). Die Bor-Kohlenstoff-Bindung ist um  $164 \text{ kJ mol}^{-1}$  schwächer als die Bor-Sauerstoff-Bindung; zudem verfügen Alkylreste über keinen +M-Effekt.<sup>[78]</sup> Die Bor-Schwefel-Bindung ist ebenfalls um ca.  $140 \text{ kJ mol}^{-1}$  schwächer als die Bor-Sauerstoff-Bindung;<sup>[2]</sup> mit Schwefelsubstituenten wurden bereits in der Vergangenheit erfolgreich die Hydride des Diboran(4) **1** substituiert.<sup>[118]</sup>

Die Reaktionen wurden analog zur Vorgehensweise mit  $\text{hpp}^-$  durchgeführt (siehe Abschnitt 2.1.1) (Schema 2-5). Die Reaktion mit Picolinat verlief jedoch unselektiv. Ein breites Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum in THF- $d_6$  bei  $\delta = 3.10 \text{ ppm}$  deutet zwar auf die Bildung einer einzelnen Borspezies hin; jedoch konnte diese nicht isoliert und zweifelsfrei nachgewiesen werden. Anders sieht dies bei 2-Pyridylthiolat aus. Hier konnte das Produkt  $[\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-SPy})][\text{OTf}]$  (**6**(OTf)) in 53 % kristalliner Ausbeute aus einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung, überschichtet mit Diethylether, bei  $-18 \text{ }^\circ\text{C}$  isoliert werden.



**Schema 2-5:** Umsetzung des Ditriflato-Diborans **2** mit Lithium-2-picolinat (oben) und mit Lithium-2-pyridylthiolat (unten).

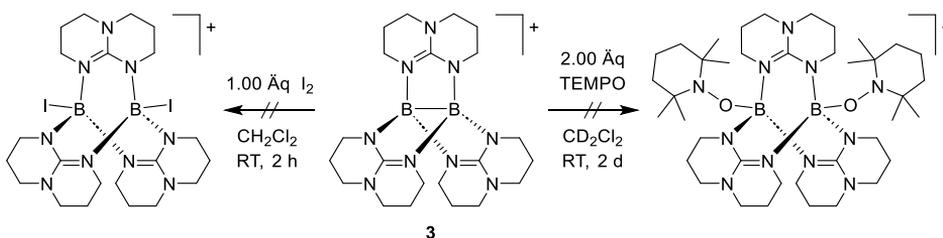
Der BSC-Bindungswinkel konnte dank SCXRD-Analyse bestimmt werden; er beträgt im Festkörper  $93.69(8)^\circ$  (vgl. Abbildung 2-5 rechts). Die BB-Bindungslänge liegt mit  $d = 1.672(3)$  ppm im Bereich der Diboran-Monokationen **3**, **4** und **5**. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum weist in Dichlormethan- $d_2$  zwei Signale bei  $\delta = 8.53$  und  $1.50$  ppm (Abbildung 2-5 links), passend zu einem neutralen und einem kationischen Bor-Atom. Laut quantenchemischer Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) beträgt die Ladung am pyridin-gebundenen Bor-Atom  $0.497$  e, während das schwefel-gebundene Bor-Atom eine Ladung von  $0.226$  e trägt. Die Ladungstrennung bzw. -lokalisation auf einem Bor-Atom ist somit klar erkennbar.



**Abbildung 2-5:** Links:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) des Diboran-Monokation-Salzes **6**(OTf). Rechts: Festkörper-Struktur des Diboran-Monokations **6**. Die Schwingungsellipsoide decken 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab. Farbcode: C grau, B pink, N blau, S gelb. Alle Wasserstoffatome und Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

### 2.1.5 Reaktivität der Diboran-Monokationen

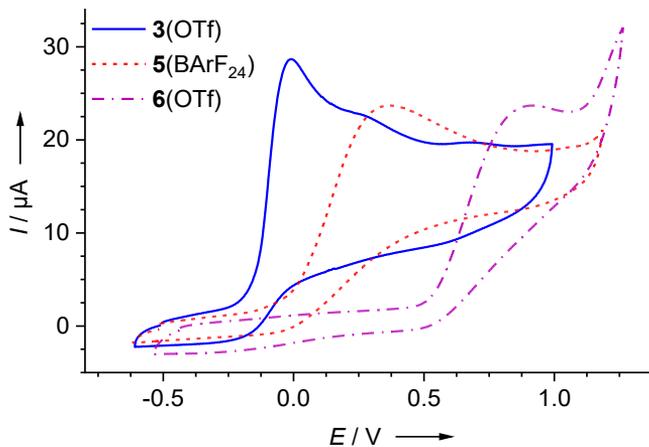
Das von Ciobanu *et al.* publizierte, in Abschnitt 2.1.1 erwähnte Diboran mit drei hpp-Substituenten, ohne direkte BB-Bindung und Chlorid-Substituenten kann formal als Oxidationsprodukt des Diboran-Monokations **3** mit elementarem Chlor angesehen werden. Quantenchemische Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) belegen, dass eine solche Reaktion mit  $\Delta G_R = -291 \text{ kJ mol}^{-1}$  (bei 298 K, 1 bar) stark exergon wäre. Es wurde daher untersucht, ob sich eine solche Reaktivität verwirklichen lässt. Es wurde aufgrund der milderer Reaktivität und einfacheren Handhabbarkeit elementares Iod verwendet. Die Reaktion war jedoch nicht erfolgreich (Schema 2-6 links). Es konnte ausschließlich Zersetzungsprodukt nachgewiesen werden. Auch eine radikal-induzierte Reaktion mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) führte ausschließlich zur Zersetzung (Schema 2-6 rechts).



**Schema 2-6:** Versuche zur BB-Bindungsoxidation im Diboran-Monokation **3** mit Iod (links) und TEMPO (rechts).

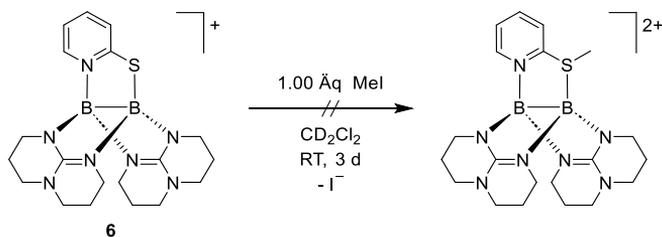
Es wurden daher allgemein die Redox Eigenschaften der Diboran-Monokation-Salze **3**(OTf), **5**(BARF<sub>24</sub>) und **6**(OTf) genauer untersucht. Im Cyclovoltammogramm lassen sich bei allen Verbindungen ausschließlich nicht-reversible Oxidationsbanden detektieren (Abbildung 2-6). Dieses Phänomen ist unabhängig vom verwendeten Anion, wie die Verwendung eines BARF<sub>24</sub>-Anions im Falle des Monokations **5** zeigt. Reduktionsereignisse wurden nicht beobachtet, daher wurde der Reduktionsbereich im Cyclovoltammogramm ausgelassen. Bemerkenswert ist das niedrige Oxidationspotential von **3**(OTf) mit  $E_{Ox} = 0.01 \text{ V}$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegenüber dem Ferrocenium/Ferrocen-Redoxpaar (blaue Linie). Dies kann als Resultat des Elektronenreichtums der hpp-Substituenten gesehen werden. Die Oxidationspotentiale von **5**(BARF<sub>24</sub>) sowie **6**(OTf) mit ohn- bzw. SPy-Substituenten liegen mit  $E_{Ox} = 0.37 \text{ V}$  (rote gestrichelte Linie) und  $E_{Ox} = 0.92 \text{ V}$  (violette Strichpunkt-Linie) deutlich höher. Letzteres wurde ebenfalls versucht mit Iod zu reagieren; die Reaktion blieb hierbei jedoch völlig aus.

Weiterhin wurde versucht, das Diboran-Monokation **6** durch Methylierung des Sulfids zu labilisieren (Schema 2-7). Die Erzeugung einer dativen Bindung anstelle einer kovalenten Bindung könnte Zugang zu weiteren Substitutionen am entsprechenden Bor-Atom ermöglichen. Eine Reaktion mit Methyljodid blieb jedoch aus. Die Nukleophilie des entsprechenden Sulfids ist offenbar zu gering, um eine solche Reaktion einzugehen.



**Abbildung 2-6:** Cyclovoltammogramme (Oxidationsbereich) der Diboran-Monokation-Salze **3**(OTf) (blaue Linie), **5**(BArF<sub>24</sub>) (rote, gestrichelte Linie) und **6**(OTf) (violette Strichpunkt-Linie) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, gemessen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s<sup>-1</sup> mit <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> als Leitsalz. Die Potentiale wurden gegen das Ferrocenium/Ferrocen-Redoxpaar referenziert.

Allgemein zeigen die Verbindungen eine hohe Stabilität. Auch in protischen, nukleophilen Lösungsmittel zeigt sich keine Zersetzung der Verbindungen. Die hohe Stabilität steht jedoch in Diskrepanz mit einer erwünschten Reaktivität der Verbindungen. Eine BN-Bindungsöffnung zur Addition von Nucleophilen oder zur Aktivierung kleiner Moleküle in FLP-artiger Chemie findet nicht statt. Für solche Reaktivitäten bedarf es schwächerer Bindungspartner. Eine mögliche Anwendung der Verbindungen liegt im Feld schwach koordinierender Kationen. Speziell das Diboran-Monokation **3** könnte sich auf Grund seiner hohen Ladungsdelokalisation auf drei hpp-Substituenten und seiner hohen Symmetrie für dieses Gebiet eignen. Ein Verhalten analog zu ionischen Flüssigkeiten wurde für **3**(BArF<sub>24</sub>) und **5**(BArF<sub>24</sub>) jedoch nicht beobachtet.



**Schema 2-7:** Versuch zur Labilisierung der BS-Bindung im Diboran-Monokation **6** durch Methylierung des Sulfids.

## 2.2 Pyridylphosphin-stabilisierte Diboran-Dikationen

Die in Abschnitt 2.1 vorgestellten Verbindungen zeigten eine zu hohe Stabilität. Ein Angriff von Nucleophilen oder eine Insertion kleiner Moleküle konnte nicht erreicht werden. Für eine solche Reaktivität eignen sich, wie in Abschnitt 1.5 beschrieben, besonders FLPs auf Basis von Boranen und Phosphinen. Für das hpp-stabilisierte Diboran gibt es aus unserer Gruppe in Arbeiten von Sebastian Litters *et al.* und Julian Horn bereits ein Beispiel, in welchem Tricyclohexylphosphin an das monokationische Diboran addiert (vgl. Abschnitt 1.10.1, Schema 1-18). Laut NMR-Experimenten abstrahiert das Phosphin bei hohen Temperaturen vom Diboran. Zudem konnte es durch andere nukleophile, neutrale und anionische Lewisbasen substituiert werden.<sup>[144,157]</sup>

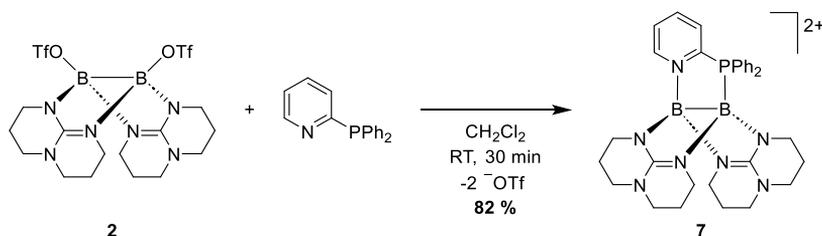
Es lag folglich nahe, ein System zu entwickeln, welches sowohl eine Bor-Phosphor-Bindung enthält, als auch die Bor-Bor-Bindung polarisiert. Weiterhin sollten auch mögliche Koppelprodukte abtrennbar bzw. austauschbar sein. Dies war beim HBCF-Anion in den Arbeiten von Sebastian Litters *et al.* und Julian Horn nicht möglich.<sup>[144,157]</sup>

### 2.2.1 Diboran-Dikation mit Diphenyl-2-Pyridylphosphin

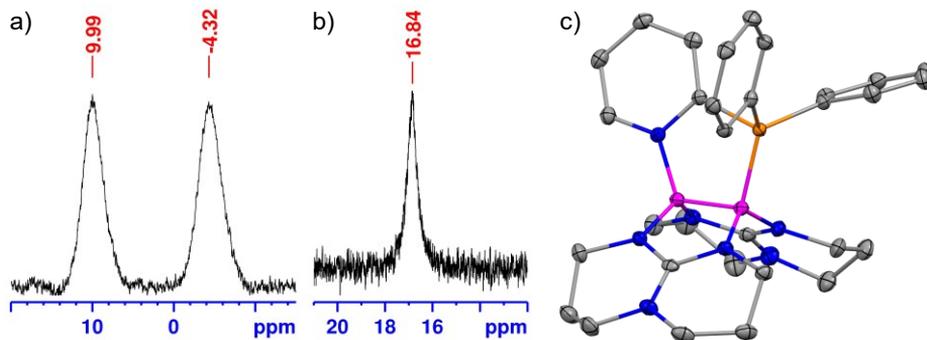
Als Substituent wurde Diphenyl-2-pyridylphosphin gewählt. Es wurde erwartet, dass analog zu den Dikationen unserer Gruppe aus Arbeiten von Anna Widera *et al.* eine starke, stabile Bor-Stickstoff-Bindung erhalten werden würde, während die Bor-Phosphor-Bindung idealerweise schwächer wäre.<sup>[24–28]</sup> Auch wurde erhofft, dass die Fünfring-Struktur aufgrund ihrer geringen Flexibilität ungünstig bzw. instabil sein würde und damit eine solche Öffnung ermöglichen würde.

Die Synthese erfolgte bei Raumtemperatur in Dichlormethan (Schema 2-8). Zum Ditriflato-Diboran **2** wurde der Pyridylphosphin-Substituent gegeben, wobei direkt eine Gelbfärbung der Lösung eintrat. Nach Überschichten der Reaktionslösung mit *n*-Pentan konnten für SCXRD-Analyse geeignete Kristalle erhalten werden. Das Produkt **7**(OTf)<sub>2</sub> wurde auf diesem Weg in 82 % kristalliner Ausbeute isoliert.

Die Struktur des Diboran-Dikations **7** entsprach den Erwartungen (Abbildung 2-7 c). Die Bor-Bor-Bindungsabstand entspricht mit  $d = 1.698(3)$  bzw.



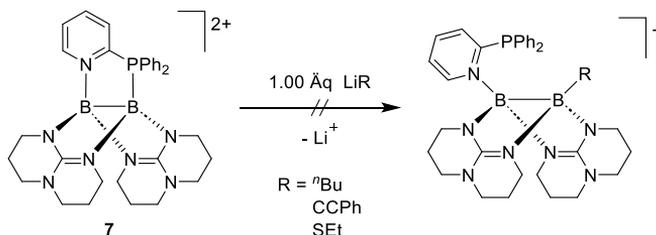
**Schema 2-8:** Addition von Diphenyl-2-pyridylphosphin an das Ditriflato-Diboran **2** unter Substitution der Triflat-Gruppen. Als Produkt wird das Diboran-Dikation **7** erhalten.



**Abbildung 2-7:**  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (128.30 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (links) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (161.88 MHz) (Mitte) des Diboran-Dikation-Salzes  $7(\text{OTf})_2$ . Rechts: Festkörper-Struktur des Diboran-Dikations  $7$ . Die Schwingungsellipsoide decken 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab. Farbcode: C grau, B pink, N blau, P orange. Alle Wasserstoffatome, Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

1.701(3) Å (zwei Moleküle pro asymmetrischer Einheit) einer intakten BB-Bindung. Der Bor-Phosphor-Bindungsabstand liegt bei  $d = 1.963(2)$  bzw. 1.964(2) Å. Es handelt sich um eine eher lange BP-Einfachbindung.<sup>[158]</sup> Eine Frustration des Systems ist aber nicht gegeben. Der BPC-Winkel liegt bei  $97.16(9)^\circ$  bzw.  $98.12(9)^\circ$ . Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum erscheinen in Dichlormethan- $d_2$  die Produktsignale bei  $\delta = 9.99$  und  $-4.32$  ppm (Abbildung 2-7 a). Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt in Dichlormethan- $d_2$  ein Signal bei  $\delta = 16.84$  ppm (Abbildung 2-7 b).

Um die Stärke der BP-Bindung zu evaluieren, wurde versucht, diese mit anionischen Nucleophilen zu substituieren (Schema 2-9). Reaktionen mit *n*-Butyllithium und mit Lithium-Phenylacetylid führten jedoch hauptsächlich zur Zersetzung des Diboran-Dikations  $7$ . Bei Einsatz der schwächeren Base Lithium-Ethylthiolat konnte dagegen keine Reaktion beobachtet werden. Ebenso zeigte die analoge Reaktion mit der Neutralbase Pyridin keine Veränderungen der



**Schema 2-9:** Versuche zur Umsetzung des Diboran-Dikations  $7$  mit anionischen Nucleophilen und BP-Bindungsöffnung. Verwendete Reagenzien: *n*-Butyllithium (Reaktion in THF), Lithium-Phenylacetylid (Reaktion in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und Lithium-Ethylthiolat (Reaktion in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

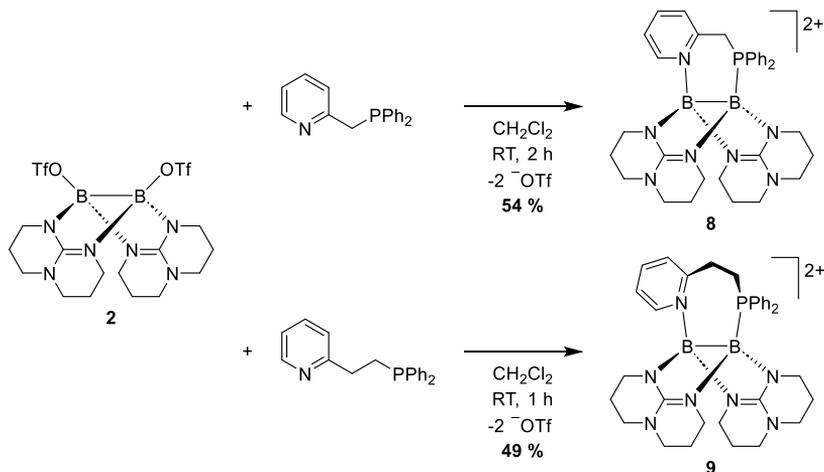
Signale des Diboran-Dikations **7** in den NMR-Spektren. Es muss hieraus geschlossen werden, dass die BP-Bindung zu stark ist und sich nicht zur Aktivierung kleiner Moleküle oder zur Substitution durch Nucleophile eignet.

Hinweise auf den Grund liefern quantenchemische Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP). Gemäß NBO-Analyse (*natural bond orbital*) beträgt die Ladung am stickstoff-gebundenen Bor-Atom 0.552 e, am phosphor-gebundenen Bor-Atom dagegen nur 0.113 e. Interessant ist dies unter Betrachtung der Ladungsänderung am Pyridylphosphin-Substituenten: Die Ladung am Stickstoff-Atom des freien Pyridyl-Phosphins erhöht sich unter Bindung an das Diboran nur um 0.033 e (-0.428 e vs. 0.395 e), jene am Phosphor-Atom dagegen um 0.540 e (0.787 e vs. 1.327 e). Das Phosphin überträgt folglich einen erheblichen Teil seiner Elektronendichte auf das Bor-Atom, anders als für eine FLP-artige Verbindung erhofft. Dies ist auch anhand der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen in Dichlormethan- $d_2$  zu erkennen. Das Phosphinsignal erfährt eine Tieffeldverschiebung von  $\delta = -4.01$  ppm im Substrat zu  $\delta = 16.84$  ppm im Produkt **7**(OTf) $_2$  (Abbildung 2-7 Mitte). Gleichzeitig zeigen die Ergebnisse jedoch auch, dass durch Bindung des Pyridins der kationische Charakter am stickstoff-gebundenen Bor-Atom kaum verändert wird. Die Wahl des Pyridin-Substituenten eignet sich folglich, um das Bor-Atom zu blockieren, ohne dessen kationischen Eigenschaften zu beeinflussen.

### 2.2.2 Vergrößerung des Pyridyl-Phosphin-Abstands

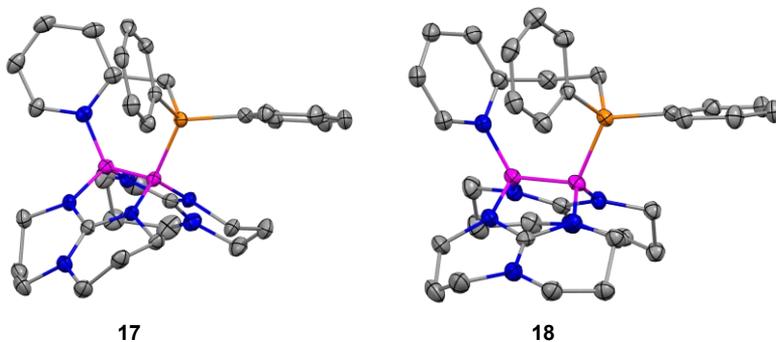
Zur Erreichung des angestrebten FLP-artigen Charakters bedurfte es folglich einer Anpassung des Substituenten. Da, wie im vorigen Abschnitt gezeigt, der Pyridin-Substituent ideal geeignet ist, um fest zu binden, ohne den kationischen Charakter an den Bor-Atomen zu verändern, wurde auf eine Variation dieses verzichtet. Stattdessen wurde sowohl der Abstand zwischen der Pyridin- und der Phosphin-Einheit durch Einführung einer Alkylbrücke als auch die Substituenten am Phosphin variiert. Ersteres sollte die Molekülgeometrie ändern und durch Abwandlung der Ringgröße im finalen Molekül Einfluss auf die BP-Bindung nehmen. Zweites sollte den sterischen Anspruch am Phosphor erhöhen und damit die Bindungsbildung zwischen dem Bor- und dem Phosphor-Atom erschweren.

Der Abstand zwischen der Pyridin-Einheit und der Phosphin-Einheit wurde durch Einführung einer Methylen- bzw. einer Ethylenbrücke erhöht. Die Reaktionen der beiden Pyridylphosphine wurden auf gleiche Weise wie die Reaktion von 2-Pyridyldiphenylphosphin mit Ditriflato-Diboran **2** durchgeführt (Schema 2-10). Die beiden Produkte **8**(OTf) $_2$  und **9**(OTf) $_2$  wurden in 54 % bzw. 49 % kristalliner Ausbeute erhalten; ersteres aus einer Ethanol-Lösung, überschichtet mit Diethylether, zweites aus einer Dichlormethan-Lösung, überschichtet mit Diethylether. Wie die Möglichkeit von Ethanol als Lösungsmittel schon andeutet, war es auch bei diesen Verbindungen nicht möglich, die Bor-Phosphor-Bindung zu substituieren oder in FLP-artiger Chemie einzusetzen.



**Schema 2-10:** Reaktion des Ditriflato-Diborans **2** mit Pyridylphosphinen. Oben: Die Pyridin-Einheit und das Phosphin sind über eine Methylenbrücke verbunden. Als Produkt wird das Diboran-Dikation **8** erhalten. Unten: Die Pyridin-Einheit und das Phosphin sind über eine Ethylenbrücke verbunden. Als Produkt wird das Diboran-Dikation **9** erhalten.

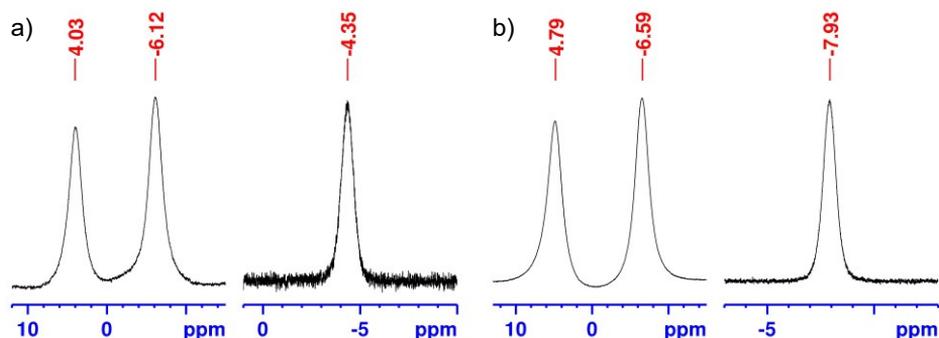
Dennoch hatte die Einführung von Alkylbrücken einen Einfluss auf das Molekül. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Diboran-Dikation-Salzes **8**(OTf) $_2$  zeigt in Dichlormethan- $d_2$  sehr breite Banden ohne nennenswerte Auflösung der Signale, mit Ausnahme der Pyridyl-Signale. Eine Erklärung liefert hierfür die Festkörperstruktur (Abbildung 2-8 links). Während der Fünfring im Diboran-Dikation **7**, aufgespannt von der Pyridylphosphin-Einheit und der Diboran-Einheit, nahezu planar ist, mit einem BBNC-Winkel von lediglich  $5.7(1)^\circ/6.2^\circ$  (zwei Moleküle pro asymmetrischer Einheit), so weicht der Sechsring im Diboran-Dikation **8** mit einem BBNC-Winkel von  $29.6(2)^\circ$  schon deutlich von dieser Planarität ab. Die beiden Enantiomere, die sich so ergeben, wandeln sich offenbar in Lösung ineinander um, jedoch mit einer hohen Barriere. Dies führt in NMR-



**Abbildung 2-8:** Festkörperstrukturen der Diboran-Dikationen **8** (links) und **9** (rechts). Die Schwingungsellipsoide decken 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab. Farbcode: C grau, B pink, N blau, P orange. Alle Wasserstoffatome und Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Spektren zu einer solchen beobachteten Linienverbreiterung.<sup>[159]</sup> Noch deutlicher wird der Effekt der Alkylbrücke im Diboran-Dikation **9**. Hier zeigen  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in Dichlormethan- $d_2$  Signale zweier unterschiedlicher Phenyl-Gruppen. Die annähernde  $C_s$ -Symmetrie des Diboran-Dikations **7** ist hier nun endgültig aufgehoben; es werden zwei Enantiomere gebildet, die sich auch in Lösung nicht mehr ineinander umwandeln und nebeneinander vorliegen. Auch die Festkörperstruktur zeigt für den Siebenring die größte Abweichung von einer Planarität, mit einem BBNC-Winkel von  $57.5(5)^\circ$  (Abbildung 2-8 rechts).

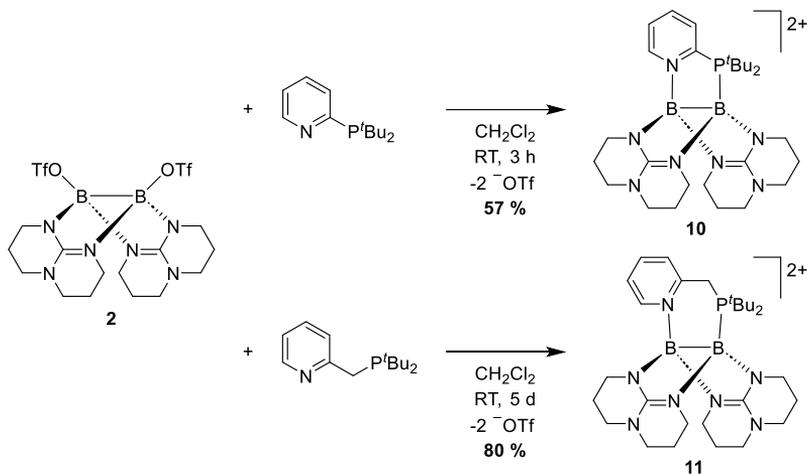
In den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren erscheinen die Signale in Dichlormethan- $d_2$  bei  $\delta = 4.03$  und  $-6.12$  ppm für Verbindung **8**(OTf) $_2$  (Abbildung 2-9 a links) und bei  $\delta = 4.79$  und  $-6.59$  ppm für Verbindung **9**(OTf) $_2$  (Abbildung 2-9 b links). Es fällt eine deutliche Hochfeldverschiebung im Vergleich zu den Signalen von Verbindung **7**(OTf) $_2$  auf. Dies ist vermutlich auf den höheren Elektronenreichtum am Phosphor-Atom durch die zusätzliche Alkylgruppe anstelle einer Pyridyl-Gruppe zurückzuführen. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigen in Dichlormethan- $d_2$  Signale bei  $\delta = -4.35$  ppm für Verbindung **8**(OTf) $_2$  (Abbildung 2-9 a rechts) und bei  $\delta = -7.93$  ppm für Verbindung **9**(OTf) $_2$  (Abbildung 2-9 b rechts). Auch hier lässt sich eine deutliche Hochfeldverschiebung im Vergleich zu den Signalen von Verbindung **7**(OTf) $_2$  beobachten, im Einklang mit dem stärkeren +I-Effekts der Alkylbrücke.



**Abbildung 2-9:**  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (links) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (242.96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (Mitte links) des Diboran-Dikation-Salzes **8**(OTf) $_2$  sowie  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (links) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (242.96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (Mitte links) des Diboran-Dikation-Salzes **9**(OTf) $_2$ .

### 2.2.3 Erhöhung der Nukleophilie des Phosphins

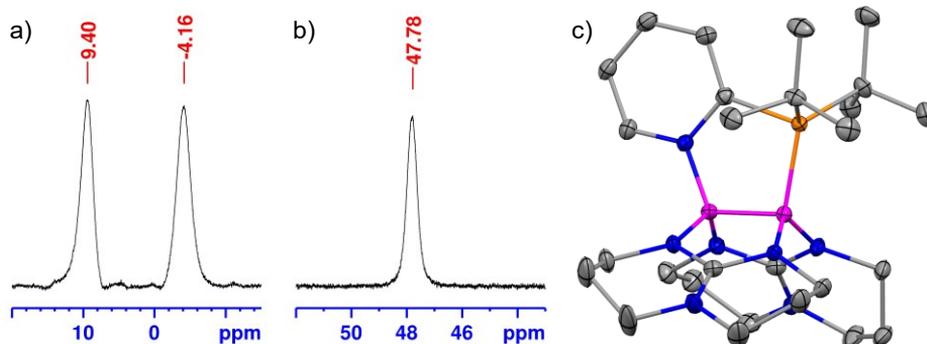
Da die Einführung von Alkylbrücken allein die BP-Bindung noch nicht destabilisieren konnte, wurden die Phenylsubstituenten am Phosphin durch sterisch anspruchsvollere *tert*-Butylsubstituenten ausgetauscht. Es wurde neben 2-Pyridyldi-*tert*-butylphosphin auch die Variante mit Methylenebrücke gemäß Literaturvorschrift synthetisiert;<sup>[160]</sup> die Synthese der Variante mit Ethylenebrücke war dagegen nicht erfolgreich und wurde nicht weiterverfolgt. Die Umsetzung der



**Schema 2-11:** Reaktionen des Ditriflato-Diborans **2** mit Pyridylphosphinen mit *tert*-Butylgruppen am Phosphin. Oben: Reaktion mit 2-Pyridyldi-*tert*-butylphosphin zum Diboran-Dikation **10**. Unten: Die Pyridin-Einheit und das Phosphin sind über eine Methylenebrücke verbunden. Als Produkt wird das Diboran-Dikation **11** erhalten.

Pyridylphosphine mit dem Ditriflato-Diboran **2** erfolgte analog zu den vorangegangenen Reaktionen (Schema 2-11).

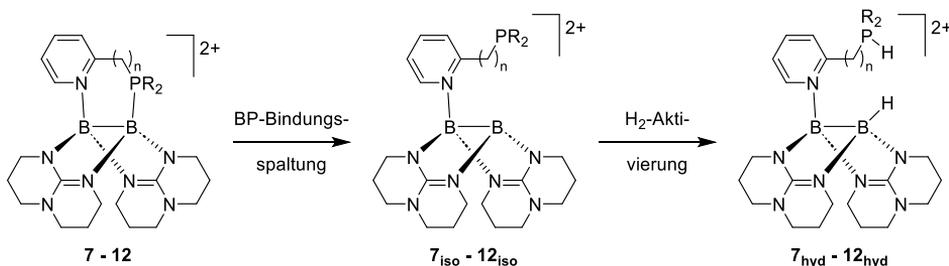
Die Produkte **10**(OTf)<sub>2</sub> und **11**(OTf)<sub>2</sub> konnten erfolgreich in 57 % bzw. 80 % Ausbeute isoliert werden, erstere kristallin aus Dichlormethan, überschichtet mit *n*-Pentan. Eine Festkörperstruktur konnte daher nur für das Diboran-Dikation **10** bestimmt werden (Abbildung 2-10 rechts). Trotz der sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butylsubstituenten in die BP-Bindung intakt. Die Fünfringstruktur, aufgespannt vom Pyridylphosphin und dem Diboran, ist vergleichbar mit jener im Diboran-Dikation **7**. Die NMR-Spektren beider Verbindungen deuten ebenfalls auf eine intakte BP-Bindung in Lösung hin (für **10**(OTf)<sub>2</sub>: Abbildung 2-10 a und b; für **11**(OTf)<sub>2</sub>: vgl. Abschnitt 2.2.5, Abbildung 2-11 und Abschnitt 2.2.6, Abbildung 2-15). Die Verschiebungen der Signale im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum erscheinen in Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> bei  $\delta = 9.40$  und  $-4.16$  ppm für das Diboran-Dikation-Salz **10**(OTf)<sub>2</sub> bzw.  $\delta = 3.62$  und  $-4.38$  ppm für das Diboran-Dikation-Salz **11**(OTf)<sub>2</sub>, vergleichbar mit den Verschiebungen von **7**(OTf)<sub>2</sub>, **8**(OTf)<sub>2</sub> und **9**(OTf)<sub>2</sub>. Weiterhin ist das Spektrum des Diboran-Dikation-Salzes **11**(OTf)<sub>2</sub> vergleichbar mit jenem des Diboran-Dikation-Salzes **8**(OTf)<sub>2</sub>; auch hier ist eine starke Linienverbreiterung erkennbar. Eine BP-Bindungsöffnung wurde in beiden Fällen auf Grund der NMR- und SCXRD-Daten nicht erwartet und konnte auch nicht experimentell erreicht werden.



**Abbildung 2-10:**  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (links) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (242.96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (Mitte) des Diboran-Dikation-Salzes **10**(OTf) $_2$ . Rechts: Festkörperstruktur des Diboran-Dikations **10**. Die Schwingungsellipsoide decken 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab. Farbcode: C grau, B pink, N blau, P orange. Alle Wasserstoffatome und Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

## 2.2.4 Quantenchemische Betrachtung der FLP-Chemie

Um die Problematik der heterolytischen BP-Bindungsöffnung der Verbindungen **7** bis **11** zu verstehen und um die Verbindungen miteinander zu vergleichen, wurden quantenchemische Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) zu einer hypothetischen FLP-artigen Aktivierung von elementarem Wasserstoff durchgeführt (Schema 2-12). Die Berechnungen sollten Daten liefern, ob sich die Verbindungen prinzipiell für solche Aktivierungen eignen und welche Verbindung die besten Voraussetzungen liefert. Hierfür wurde die Reaktion in zwei unabhängige Schritte unterteilt: 1) die heterolytische BP-Bindungsspaltung; 2) die Wasserstoffspaltung samt Hydrierung des FLPs. Die berechneten Werte sind in Tabelle 2-1 aufgeführt. Zur Vollständigkeit wurde das Diboran-Dikation **12** mit einer Ethylenbrücke und *tert*-Butylsubstituenten in die Berechnungen mit aufgenommen, auch wenn dieses aufgrund der Schwierigkeit der Synthese des Liganden nicht experimentell realisiert wurde.



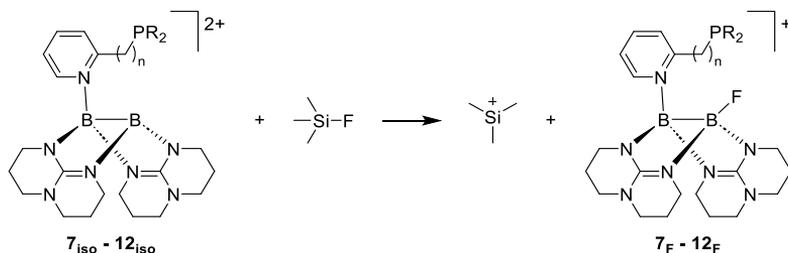
**Schema 2-12:** Hypothetische, FLP-artige Aktivierung von Wasserstoff durch die Diboran-Dikationen **7** – **12** in zwei Schritten. Zur Vollständigkeit wurde das Diboran-Dikation **12** mit  $n = 2$  und  $\text{R} = \text{tBu}$  aufgenommen. Die quantenchemisch berechneten freien Enthalpie-Werte (B3LYP+D3/def2-TZVP) der BP-Bindungsspaltung und der  $\text{H}_2$ -Aktivierung können Tabelle 2-1 entnommen werden.  $n$  und  $\text{R}$  können Tabelle 2-1 entnommen werden.

Die Gesamtreaktion ist in allen Fällen endergon, da der Betrag der endergonen BP-Bindungsspaltung für alle Verbindungen jenen der exergonen Hydrierung übersteigt. Es lässt sich jedoch ein großer Unterschied zwischen den Verbindungen erkennen. Für die Diboran-Dikationen **7** und **10** ist die Hydrierung am ungünstigsten mit  $\Delta G_R = +1 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $-22 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dies lässt sich auf die höhere sterische Hinderung der Verbindungen **7**<sub>iso</sub> und **10**<sub>iso</sub> zurückführen. Durch die fehlende Alkylbrücke kann sich das Phosphin nicht von den hpp-Substituenten „wegdrehen“. Dieser Mangel an Flexibilität könnte auch für die Aktivierung anderer kleiner Moleküle wie CO<sub>2</sub>, CO oder SO<sub>2</sub> nachteilhaft sein. Weiterhin ist in allen Fällen die Wasserstoff-Aktivierung mit den *tert*-butylsubstituierten Varianten exergoner als mit den entsprechenden phenylsubstituierten Verbindungen. Der stärkere +I-Effekt der Alkylgruppen im Vergleich zu den Arylgruppen begünstigt folglich die H<sub>2</sub>-Aktivierung. Gleichzeitig wirkt sich dieser Effekt nicht in gleicher Maßen stark auf die Stärke der BP-Bindung aus; hier ist der Unterschied bei max.  $18 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die offenen Diboran-Diaktionen **8**<sub>iso</sub> vs. **11**<sub>iso</sub> und sogar invers für **9**<sub>iso</sub> vs. **12**<sub>iso</sub>.

**Tabelle 2-1:** Quantenchemisch berechnete freie Enthalpie-Werte (B3LYP+D3/def2-TZVP) für die BP-Bindungsspaltung und die H<sub>2</sub>-Aktivierung der hypothetischen, FLP-artigen Aktivierung von Wasserstoff in zwei Schritten aus Schema 2-12.

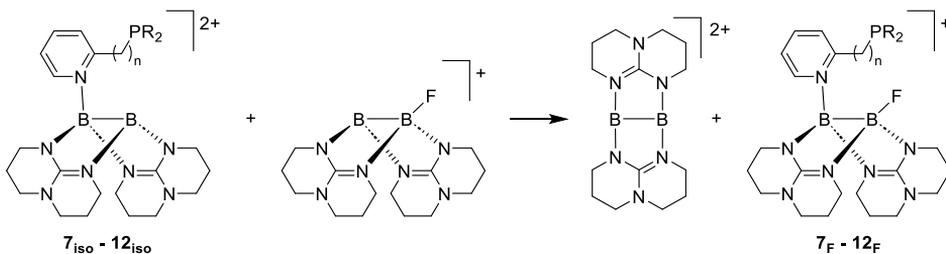
Verbindung	n	R	BP-Bindungsspaltung [kJ mol <sup>-1</sup> ]	H <sub>2</sub> -Aktivierung [kJ mol <sup>-1</sup> ]
<b>7</b>	0	Ph	91	1
<b>8</b>	1	Ph	120	-32
<b>9</b>	2	Ph	132	-47
<b>10</b>	0	<sup>t</sup> Bu	103	-22
<b>11</b>	1	<sup>t</sup> Bu	138	-78
<b>12</b>	2	<sup>t</sup> Bu	125	-98

Wasserstoff ist aufgrund seiner Unpolarität und seiner hohen Dissoziationsenergie ein anspruchsvolles Reagenz für Aktivierungsreaktionen. Zur Evaluation der Fähigkeit der offenen Diboran-Diaktionen **7**<sub>iso</sub> bis **12**<sub>iso</sub> zur Aktivierung negativ polarisierter Reaktionspartner wurde die Fluoridionenaffinität (FIA =  $-\Delta H$ ) bestimmt (Tabelle 2-2). Der Vergleich der FIA mit jener des Trimethylsilyl-Kations TMS<sup>+</sup> ermöglicht eine Einstufung der Lewis-Säurestärken in Relation zu anderen Lewissäuren. Das TMS<sup>+</sup>/TMSF-System wurde erstmals von Krossing *et al.* als Ankersystem zur einheitlichen Bestimmung von Lewis-Säurestärken vorgeschlagen<sup>[161]</sup> und in einer extensiven Studie von Greb *et al.* für die Berechnung akkurater FIAs genutzt.<sup>[162]</sup> In der vorliegenden Arbeit wurde entschieden, die FIAs in Relation zu TMS<sup>+</sup> anstelle des absoluten Werts anzugeben (Schema 2-13). So ergeben sich auch negative FIAs.



**Schema 2-13:** Hypothetische Reaktion zur quantenchemischen Berechnung (B3LYP+D3/def2-TZVP) der Fluoridionenaffinität der offenen Diboran-Dikationen  $7_{\text{iso}} - 12_{\text{iso}}$  in Relation zum Trimethylsilyl-Kation  $\text{TMS}^+$ .

Der Vergleich mit  $\text{TMS}^+$  ist jedoch nicht optimal; ein Vergleich eines Dikations mit einem Monokation ist kein fairer Vergleich aufgrund der unterschiedlichen Ladungen. Es wurde daher noch ein Vergleich zum hypothetischen freien Dikation  $[\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2^{2+}$  gezogen (Schema 2-14). Dieses Dikation wurde als Zwischenstufe bei der Reaktion des Ditriflato-Diborans **2** mit Erdmetallchloriden postuliert (vgl. Abschnitt 1.10.2, Schema 1-23). Weiterhin problematisch ist der sterische Anspruch der Pyridylphosphine, welcher eine Fluorid-Addition behindert. Die quantenchemischen Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) wurden sowohl in Gasphase als unter Berücksichtigung des polarisierenden Lösungsmittels Dichlormethan (COSMO-Rechnung, *conductor-like screening model*,  $\epsilon_r = 8.93$ ), um sowohl die intrinsischen Eigenschaften als auch deren Verhalten unter experimentellen Bedingungen zu bestimmen.



**Schema 2-14:** Hypothetische Reaktion zur quantenchemischen Berechnung (B3LYP+D3/def2-TZVP) der Fluoridionenaffinität der offenen Diboran-Dikationen  $7_{\text{iso}} - 12_{\text{iso}}$  in Relation zum Diboran-Dikation  $[\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2^{2+}$ .

In der Gasphase ist die FIA der offenen Diboran-Dikationen  $8_{\text{iso}}$ ,  $9_{\text{iso}}$ ,  $11_{\text{iso}}$  sowie  $12_{\text{iso}}$  höher als jene von  $\text{TMS}^+$ . Wie schon zuvor bei der Hydrierung beobachtet, sorgt die fehlende Alkylbrücke in  $7_{\text{iso}}$  und  $12_{\text{iso}}$  für eine erhöhte sterische Abstoßung zwischen dem Pyridylphosphin-Substituenten und dem Fluorid, weswegen hier eine geringere FIA beobachtet wird. Eine Verlängerung der Alkylkette von Methylen auf Ethylen bewirkt jedoch kaum eine Erhöhung der FIA. Werden die FIAs in Dichlormethan verglichen, so ergibt sich für alle Verbindungen eine geringere FIA als für  $\text{TMS}^+$ . Die Stabilisierung der offenen Diboran-Dikationen  $7_{\text{iso}}$  bis  $12_{\text{iso}}$  ist offenbar höher als jene des kleinen  $\text{TMS}^+$ . Dennoch bleibt die FIA

auf hohem Niveau im Bereich von Lewis-Supersäuren.<sup>[163]</sup> Bei Vergleich der FIAs von **7**<sub>iso</sub> bis **12**<sub>iso</sub> mit  $[\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2^{2+}$ , so fällt auf, dass in Gasphase die FIA von  $[\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2^{2+}$  höher ist, sich der Effekt jedoch in Dichlormethan, außer für Verbindung **10**<sub>iso</sub>, umkehrt. Hier ist die Stabilisierung von  $[\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2^{2+}$  offenbar höher als von **7**<sub>iso</sub> bis **12**<sub>iso</sub>.

**Tabelle 2-2:** Fluoridionenaffinität (FIA =  $-\Delta H$  in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) der offenen Diboran-Dikationen **7**<sub>iso</sub> – **12**<sub>iso</sub> gegenüber dem hypothetischen Diboran-Dikation  $[\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2^{2+}$  (Schema 2-14) und gegenüber dem Trimethylsilyl-Kation (Schema 2-13), sowohl ohne als auch mit Einfluss eines polarisierenden Lösungsmittels ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , COSMO-Rechnung mit  $\epsilon_r = 8.93$ ).

Verbindung	FIA vs. $[\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2^{2+}$		FIA vs. $\text{TMS}^+$	
	$\epsilon_r = 1$	$\epsilon_r = 8.93$	$\epsilon_r = 1$	$\epsilon_r = 8.93$
<b>7</b> <sub>iso</sub>	-47	3	-16	-121
<b>8</b> <sub>iso</sub>	-25	24	5	-99
<b>9</b> <sub>iso</sub>	-14	33	16	-91
<b>10</b> <sub>iso</sub>	-59	-15	-29	-139
<b>11</b> <sub>iso</sub>	-15	29	16	-95
<b>12</b> <sub>iso</sub>	-15	27	15	-97

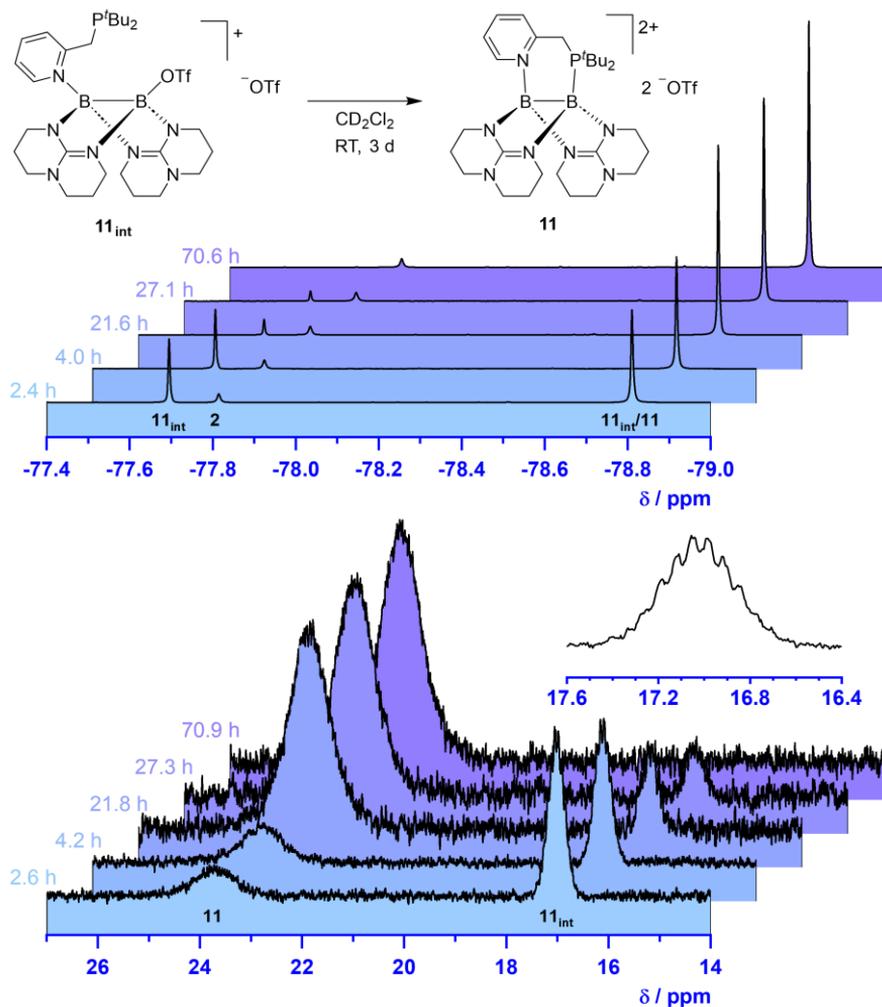
Die hohe FIA der Verbindungen **7**<sub>iso</sub> bis **12**<sub>iso</sub> ist unter anderem durch die Sterik der hpp-Substituenten bedingt. Diese verhindern eine Planarisierung der dreifach koordinierten Bor-Atome. Dies lässt sich anhand der drei Bindungswinkel an dem Bor-Atom (zwei BBN- und ein NBN-Winkel) genauer untersuchen. Zwar kommt es zu einer gewissen Planarisierung nach BP-Bindungsspaltung (z.B.  $313^\circ$  vs.  $349^\circ$  für Verbindung **11**); eine Planarisierung zu  $360^\circ$  findet jedoch nicht statt. Entsprechend steigt für dieses Bor-Atom die Lewis-Azidität.<sup>[164]</sup> Zudem trägt dieses Bor-Atom laut NBO-Analyse eine hohe positive Ladung ( $0.794 e$  vs.  $0.141 e$  im geschlossenen Diboran-Diakation **11**).

Die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen zeigen das Potential der Diboran-Dikationen **7** bis **11** zur Aktivierung kleiner Moleküle in FLP-artiger Chemie. Speziell konnte gezeigt werden, dass Alkylsubstituenten die Aktivierung begünstigen und Alkylbrücken zwischen Pyridyl- und Phosphineinheit sterische Vorteile bietet. Das Hauptproblem besteht jedoch in der starken BP-Bindung. Eine Öffnung dieser war experimentell nicht möglich und auch die berechneten Werte zeigen, dass diese ungünstig ist. Die Aktivierung muss folglich vor der BP-Bindungsknüpfung erfolgen; ansonsten bilden sich die stabilen geschlossenen Verbindungen **7** bis **11**.

### 2.2.5 Kinetik des Ringschlusses

Die Möglichkeit zur Intervention in die BP-Bindungsbildung liefert Verbindung **11**. Anders als bei den Diboran-Dikationen **7** bis **10** bildet sich die Verbindung nicht innerhalb kurzer Zeit, sondern benötigt mindestens drei Tage, weswegen

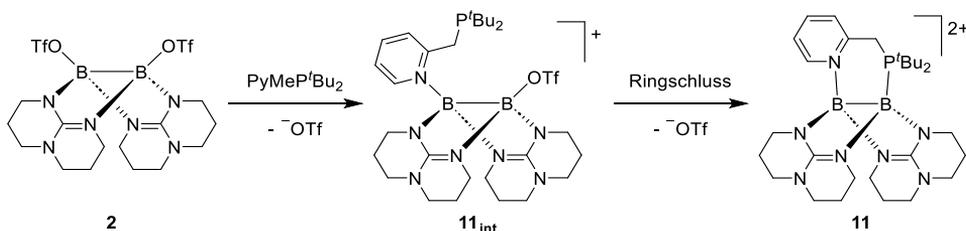
allgemein fünf Tage Reaktionszeit für garantiert vollständigen Umsatz gewählt wurde. In den  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren kann dabei die Bildung eines Intermediates, im folgenden **11**<sub>int</sub>(OTf) genannt, beobachtet werden. Dieses bildet sich direkt nach Zugabe des Pyridylphosphins zum Ditriflato-Diboran **2**. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum sind in Dichlormethan- $d_2$  zwei Signale mit einem Verhältnis von ca. 1:1 detektierbar (Abbildung 2-11 oben); eines bei  $\delta = -78.78$  ppm aufgrund von freiem Triflat und eines bei  $\delta = -77.70$  ppm. Letzteres dürfte aufgrund der ähnlichen Verschiebung wie jenes des Ditriflato-Diboran **2** bei  $\delta = -78.78$  ppm von einem bor-gebundenen Triflat-Substituent herrühren. Dieses Signal verschwindet über den Verlauf der Reaktion, während das Signal bei



**Abbildung 2-11:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Verlauf (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (oben) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verlauf (161.88 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (unten) der Reaktion des Ditriflato-Diborans **2** mit einem Äquivalent ((2-Pyridyl)methyl)di-*tert*-butylphosphin.

$\delta = -78.78$  ppm an Intensität gewinnt, passend zur Bildung von **11**(OTf)<sub>2</sub>. Gleichzeitig kann im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum in Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> ein Signal bei  $\delta = 17.05$  ppm detektiert werden (Abbildung 2-11 unten). Die sichtbare <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-Hyperfeinkopplung spricht hierbei gegen eine direkte Bindung an einen Bor-Kern, dessen Quadrupolmoment diese Hyperfeinkopplung unterdrücken würde. Im Verlauf der Reaktion verschwindet auch dieses Signal, während ein breites Signal bei  $\delta = 23.62$  ppm ohne Hyperfeinkopplung auftaucht. Dieses gehört zu dem Diboran-Dikation-Salz **11**(OTf)<sub>2</sub> mit direkter BP-Bindung.

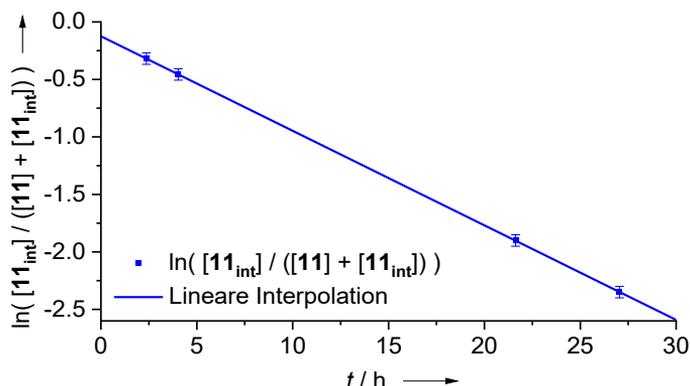
Die Daten legen nahe, dass der Pyridylphosphin-Substituent zunächst fast ausschließlich über das Pyridin-Stickstoff-Atom an das Ditriflato-Diboran **2** bindet. Ein vorgeschlagener Reaktionsweg ist im Schema 2-15 dargestellt. Aus <sup>1</sup>H-NMR-Daten geht hervor, dass ca. 90 % diesen Angriffsmodus wählen; 10 % binden direkt sowohl über das Pyridin als auch über das Phosphin (12 % laut <sup>19</sup>F-NMR-Daten). Der Ringschluss vom monokationischen Intermediat **11**<sub>int</sub> zum Diboran-Dikation **11** findet im Anschluss sehr langsam, über den Verlauf von drei Tagen, statt.



**Schema 2-15:** Schrittweise Substitution der Triflat-Gruppen des Ditriflato-Diborans **2** durch ((2-Pyridyl)methyl)di-*tert*-butylphosphin.

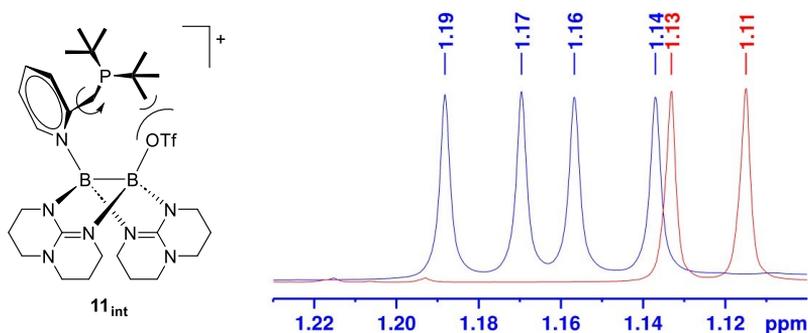
Anhand der Signal-Intensitätsverhältnisse in den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren (vgl. Abbildung 2-11 oben) kann eine Reaktionsrate bestimmt werden (Abbildung 2-12). Die Reaktion ist in Einklang mit einer Reaktion erster Ordnung mit einer Ratenkonstante  $k = 1.97 \pm 0.01 \text{ d}^{-1}$  und einer Halbwertszeit  $t_{1/2} = 8.45 \pm 0.03 \text{ h}^{-1}$ ; ein Umsatz von 99.9 % wird entsprechend nach  $t = 84.5 \pm 0.3 \text{ h}$  erwartet. Um einen vollständigen Umsatz zu garantieren, wurde die Reaktion generell fünf Tage gerührt. Der Ringschluss war dabei unempfindlich gegenüber koordinierender Lösungsmittel wie Acetonitril oder Tetrahydrofuran. Es darf dabei aber nicht vergessen werden, dass das Ditriflato-Diboran **2** gegenüber diesen Lösungsmitteln nicht stabil ist. Eine Zugabe ist erst nach Bildung des Intermediats **11**<sub>int</sub> möglich.

Es überrascht, dass eine solch lange Reaktionszeit nur mit ((2-Pyridyl)methyl)di-*tert*-butylphosphin beobachtet wurde. Hinweise auf den Grund liefert das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktion nach 2 h Reaktionszeit (Abbildung 2-13 rechts, blaue Linie) im Vergleich zum ((2-Pyridyl)methyl)di-*tert*-butylphosphin (rote Linie). Die beiden *tert*-Butylgruppen von Verbindung **11**<sub>int</sub> erzeugen in Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> zwei Dubletts bei  $\delta = 1.18$  (<sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 11.2 Hz) und 1.15 ppm (<sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 11.8 Hz), das



**Abbildung 2-12:** Lineare Interpolation des natürlichen Logarithmus des Anteils des Intermediats  $11_{\text{int}}$  in der Reaktionlösung der Bildung des Diboran-Dikations  $11$  (Schema 2-15). Der Anteil wurde über  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren bestimmt (Abbildung 2-11 oben), die Reaktion folgt einer Kinetik erster Ordnung.

freie Pyridylphosphin im Vergleich dagegen nur eines bei  $\delta = 1.12$  ppm ( $^3J_{\text{HP}} = 10.9$  Hz). Die Symmetrie der *tert*-Butylgruppen wird im Intermediat  $11_{\text{int}}$  folglich gebrochen. Laut quantenchemischer Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) ist die Phosphingruppe mit einem BBNC-Diederwinkel von  $54.9^\circ$  von der BB-Bindung weggedreht und das Phosphin zeigt von der BB-Achse weg. Damit sich aus dieser Position eine BP-Bindung ausbilden kann, bedarf es einer Rotation um die Pyridin-Methylen-Bindung, um das Phosphin in der Nähe des entsprechenden Bor-Atoms zu positionieren (Abbildung 2-13 links). Offenbar ist eine solche Rotation durch die *tert*-Butylgruppen sterisch gehindert, anders als bei den Phenylgruppen eines hypothetischen Intermediats  $8_{\text{int}}$ . Zur Bildung des Diboran-Dikations  $10$  bedarf es aufgrund der fehlenden Alkylbrücke keine Prä-Positionierung des Phosphins; auch hier findet die Bildung von  $10$  schnell statt. ((2-Pyridyl)methyl)di-*tert*-butylphosphin verbindet folglich die Vorteile der sterisch

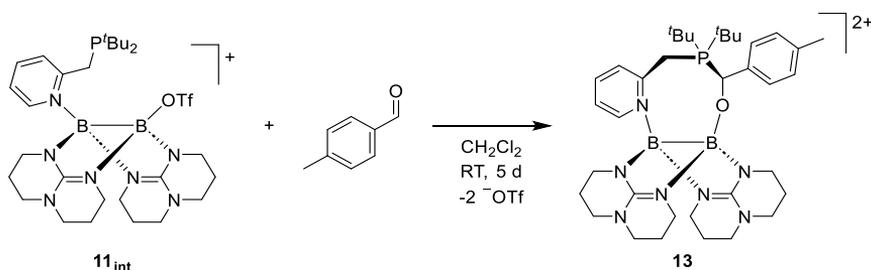


**Abbildung 2-13:** Links: Schematische räumliche Struktur des Intermediats  $11_{\text{int}}$ . Rechts:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von freiem ((2-Pyridyl)methyl)di-*tert*-butylphosphin (rote Kurve) und des Intermediats  $11_{\text{int}}$ , generiert aus einer Mischung des Pyridylphosphins und des Ditriflato-Diborans  $2$  nach 2 h Reaktionszeit.

anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen mit der Flexibilität der Alkylbrücke und ermöglicht so die Bildung eines langlebigen Intermediats **11<sub>int</sub>**, welches Potential für FLP-artige Chemie besitzt.

## 2.2.6 Intervention in den Ringschluss durch FLP-artige Chemie

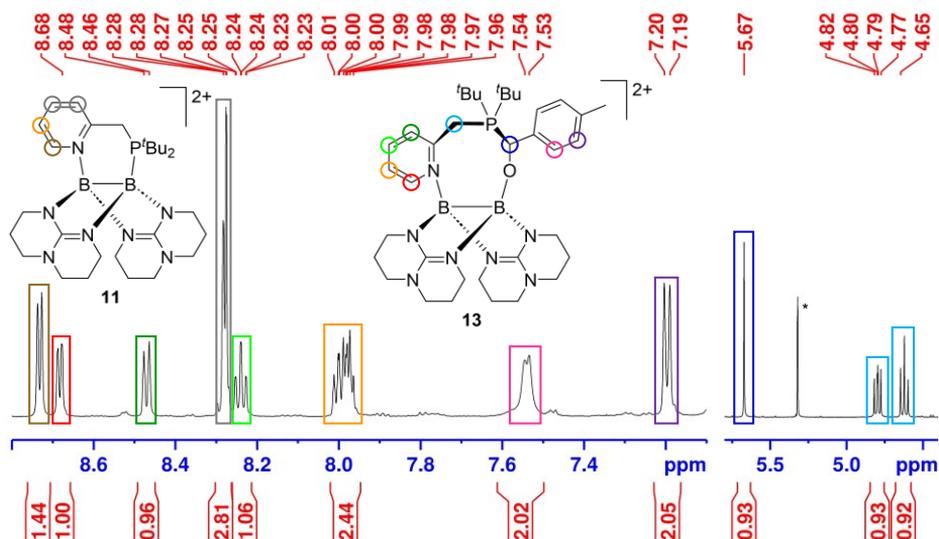
Dank der Langlebigkeit des Intermediats **11<sub>int</sub>** sollte es möglich sein, in die Reaktion von **11<sub>int</sub>** zum geschlossenen Diboran-Dikation **11** zu intervenieren und Moleküle in FLP-artiger Weise zu aktivieren (Schema 2-16). Als Reagenz wurde *para*-Methylbenzaldehyd gewählt. Die Methylgruppe eignet sich ideal als Sonde zur Verfolgung des Reaktionsfortschritts über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. Verbindung **11<sub>int</sub>**(OTf) wurde *in situ* in einem NMR-Ansatz erzeugt. Nach 5 min Reaktionszeit wurden ca. 0.44 Äq. *para*-Methylbenzaldehyd zugegeben und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt. Neben den erwarteten Signalen des Ringschlussprodukts **11**(OTf)<sub>2</sub> konnte auch neue Signale detektiert werden, die nicht zu **11**(OTf)<sub>2</sub>, zum Ditriflato-Diboran **2**, zum Pyridylphosphin oder zum *para*-Methylbenzaldehyd gehören (Abbildung 2-14).



**Schema 2-16:** FLP-artige Aktivierung von *para*-Methylbenzaldehyd mit dem Diboran-Monokation **11<sub>int</sub>** unter Bildung des dikationischen Aktivierungsprodukts **13**.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt in Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> im aromatischen Bereich, neben den Signalen des Ringschlussprodukts **11**(OTf)<sub>2</sub> bei  $\delta = 8.73$ , 8.28 und einem Teil des Multipletts bei 7.98 ppm, Signale bei  $\delta = 8.68$ , 8.47, 8.24 und wiederum 7.98 ppm, die laut COSY-Messungen zu einer Pyridyl-Einheit gehören (Abbildung 2-14). Gemeinsam mit den Signalen bei  $\delta = 7.54$  ppm und  $\delta = 7.20$  ppm, welche die doppelte Intensität besitzen, passen diese Signale zum erwarteten dikationischen Aktivierungsprodukt **13**. Weitere charakteristische Signale erscheinen bei  $\delta = 5.67$  (s), 4.80 (dd) und 4.62 (dd) ppm. Das Wasserstoff-Atom des Singulett bei  $\delta = 5.67$  ppm bindet gemäß HSQC-Messungen an ein Kohlenstoff-Atom, dessen Kern im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum in Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> ein Dublett-Signal bei 76.3 ppm erzeugt. Das Dublett mit einer Kopplungskonstante  $^1J_{CP} = 37$  Hz spricht für eine Bindung direkt an einen Phosphor-Atom,<sup>[159]</sup> im Einklang mit Struktur **13**. Die Signale bei  $\delta = 4.80$  und 4.62 ppm gehören zu zwei Wasserstoff-Atomen, welche laut HSQC-Messungen an dasselbe Kohlenstoff-Atom binden. Dies ist in Einklang mit den Wasserstoff-

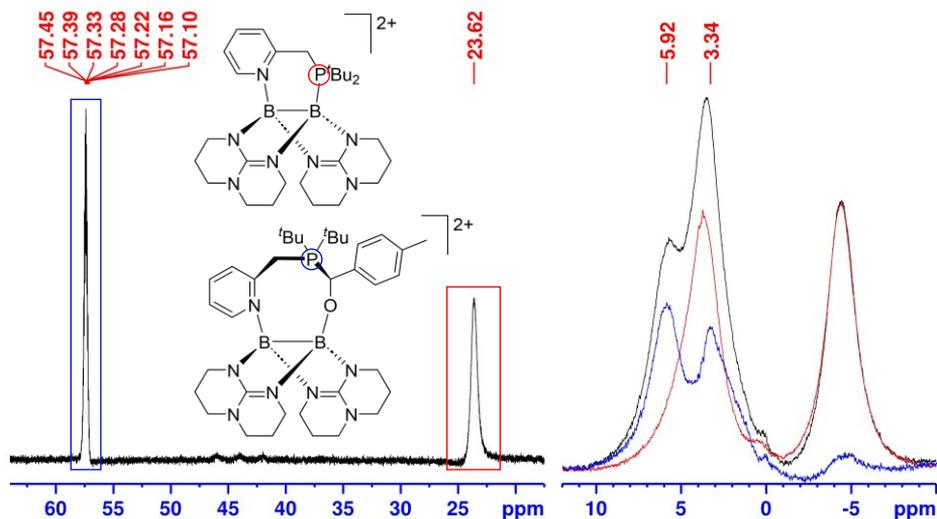
Atomen der Methylenbrücke in Struktur **13**, sofern zwei Enantiomere dieser Verbindung existieren. Im Diboran-Dikation **9** konnte gezeigt werden, dass die von der BB-Bindung und der Pyridylphosphin-Einheit aufgespannte Ringstruktur stark von einer Planarität abweicht (vgl. Abschnitt 2.2.2). Die Racemisierung der beiden möglichen Isomere (Abweichung aus der Planarität in die beiden unterschiedlichen Richtungen) findet dort laut NMR-Messungen nicht statt. In der hier postulierten Verbindung **13** spannen die BB-Bindung, die Pyridylphosphin-Einheit und das aktivierte *para*-Methylbenzaldehyd einen Achtring auf. Es ist zu erwarten, dass dieser ebenfalls von der Planarität abweicht und die beiden möglichen Enantiomere durch die noch größere Ringstruktur isoliert vorliegen.



**Abbildung 2-14:** Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (600.18 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) der Reaktion des Ditriflato-Diboran **2** mit ((2-Pyridyl)methyl)di-*tert*-butylphosphin und 0.44 Äq. *para*-Methylbenzaldehyd nach fünf Tagen Reaktionszeit. Es lässt sich sowohl das Ringschlussprodukt **11**(OTf) $_2$  als auch das Aktivierungsprodukt **13**(OTf) $_2$  detektieren.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt in Dichlormethan- $d_2$  zwei Signale bei  $\delta = 57.39$  und  $23.62$  ppm (Abbildung 2-15 links). Letzteres gehört zum Ringschlussprodukt **11**(OTf) $_2$ . Ersteres zeigt  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -Hyperfeinkopplung, passend zum Aktivierungsprodukt **13**(OTf) $_2$ , da hier keine nahe Bindung zu einem Quadrupolkern vorliegt, welche die Hyperfeinkopplung unterdrücken würde. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum lassen sich in Dichlormethan- $d_2$  drei breite Signale bei  $\delta = 5.75$ ,  $3.50$  und  $-4.38$  ppm detektieren (Abbildung 2-15 rechts, schwarze Linie). Nach Abzug des Spektrums des Ringschlussprodukts **11**(OTf) $_2$  (rote Linie) sind zwei Signale bei  $\delta = 5.92$  und  $3.34$  ppm mit ähnlicher Intensität erkennbar (blaue Linie), passend zum Aktivierungsprodukt **13**(OTf) $_2$ .

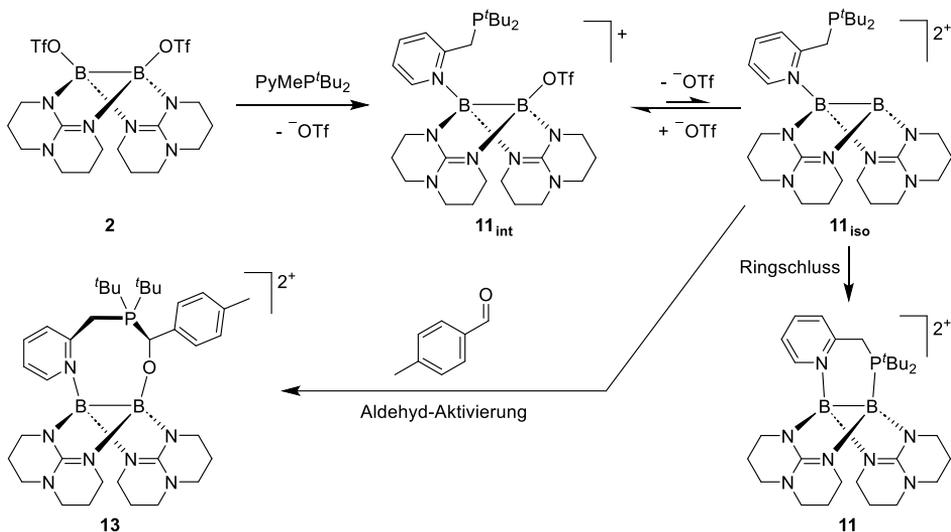
Die NMR-Daten sprechen deutlich für die Bildung des Aktivierungsprodukts **13**(OTf) $_2$ . Auch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist die erwartete Anzahl an Signalen detektierbar (vgl. Abschnitt 4.4.4). In Schema 2-17 ist ein



**Abbildung 2-15:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (242.96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (links) und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (rechts, schwarze Kurve) der Reaktion des Ditriflato-Diboran **2** mit ((2-Pyridyl)methyl)di-*tert*-butylphosphin und 0.44 Äq. *para*-Methylbenzaldehyd nach fünf Tagen Reaktionszeit. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum lassen sich das Ringschlussprodukt **11**(OTf) $_2$  als auch das Aktivierungsprodukt **13**(OTf) $_2$  detektieren. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum lassen sich nach Subtraktion des Spektrums des Ringschlussprodukts **11**(OTf) $_2$  (rote Kurve) zwei Signale des Aktivierungsproduktes **13**(OTf) $_2$  erkennen (blaue Kurve).

möglicher Reaktionsweg vorgeschlagen. Das Pyridylphosphin bindet im ersten Schritt nur über das Pyridyl-Stickstoff-Atom an das Ditriflato-Diboran **2**. Es bildet das monokationische Addukt **11** $_{\text{int}}$ , welches als FLP-Ruhezustand verstanden werden kann. Dieses steht mit der aktiven FLP-Spezies **11** $_{\text{iso}}$  im Gleichgewicht. Bei dieser ist der verbliebene Triflat-Substituent abstrahiert, wobei das Gleichgewicht stark auf Seite des Ruhezustands liegt. Bei Abwesenheit eines zu aktivierenden Reagenzes reagiert die aktivierte FLP-Form langsam zu der inaktiven Spezies **11**. Diese wird auch in kleinen Mengen direkt aus dem Ditriflato-Diboran **2** und dem Pyridylphosphin gebildet, vermutlich bei günstiger Orientierung des Pyridylphosphins während des Angriffs. Bei Anwesenheit eines zu aktivierenden Reagenzes, hier *para*-Methylbenzaldehyd, konkurrieren Ringschluss und Aktivierung des Reagenzes miteinander; beide Reaktionen finden parallel statt.

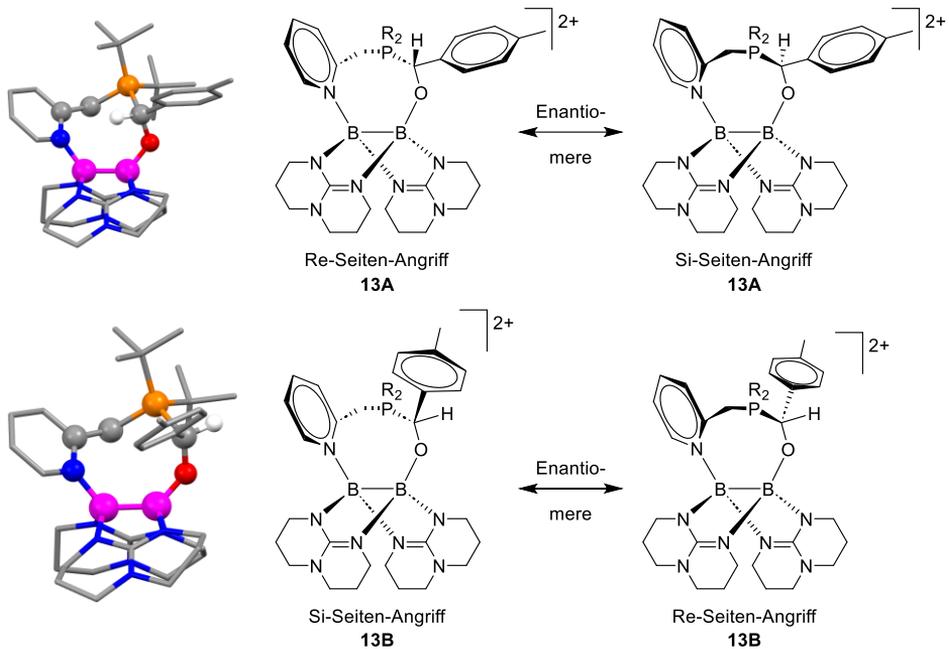
Interessanterweise wird bei der Reaktion nur ein Diastereomer detektiert. Theoretisch sind zwei Diastereomere denkbar, abhängig von der Präorientierung des Pyridylphosphins zu BB-Achse und ob ein *Re*- oder *Si*-seitiger Angriff am *para*-Methylbenzaldehyd erfolgt. Die beiden möglichen Produkte sind in Abbildung 2-16 als **13A** und **13B** dargestellt. Es handelt sich um vier mögliche Produkte, wobei je zwei Enantiomere sind und die gleichen spektroskopischen Eigenschaften besitzen. Werden zwei Diastereomere miteinander verglichen, so



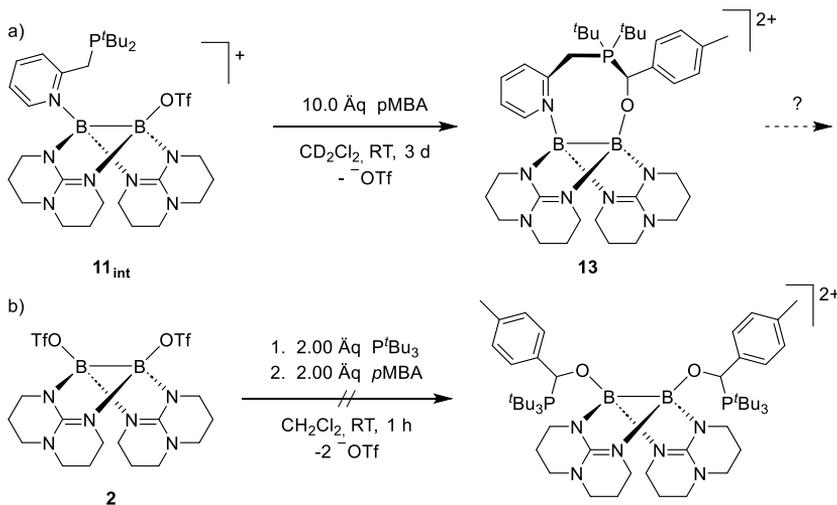
**Schema 2-17:** Postulierter Reaktionspfad zur Bildung des Aldehyd-Aktivierungsprodukts **13**. Das Ditriflato-Diboran **2** bildet mit dem Pyridylphosphin im ersten Schritt das einfach substituierte Intermediat **11<sub>int</sub>**, welches mit der triflat-abstrahierten Form **11<sub>iso</sub>** im Gleichgewicht steht. Dieses kann einen Ringschluss zum Ditriflato-Dikation **11** vollführen, oder das Aldehyd aktivieren.

ist Verbindung **13A** laut quantenchemischer Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) um  $\Delta G = 17 \text{ kJ mol}^{-1}$  günstiger als Verbindung **13B**. Werden die beiden Diastereomere mit dem Ringschlussprodukt **11** und freiem *para*-Methylbenzaldehyd verglichen, so ist Verbindung **13A** um  $\Delta G_R = -12 \text{ kJ mol}^{-1}$  günstiger als das Ringschlussprodukt **11**, während Verbindung **13B** um  $\Delta G_R = +5 \text{ kJ mol}^{-1}$  ungünstiger ist. Die Folgerung liegt nahe, dass es sich bei dem beobachteten Aktivierungsprodukt am ehesten um Verbindung **13A** handelt. Leider konnte keine SCXRD-Analyse zur Bestimmung einer Festkörperstruktur durchgeführt werden, welche die Vermutung bestätigt.

Es scheint verwunderlich, dass in obiger Reaktion nur 0.44 Äquivalente des *para*-Methylbenzaldehyds eingesetzt wurden. Es könnte erwartet werden, dass bei Überschuss an *para*-Methylbenzaldehyd die Reaktionsgeschwindigkeit der Aktivierung den Ringschluss unterdrückt (Schema 2-18 a). Bei höheren Äquivalenten *para*-Methylbenzaldehyd wurden jedoch Folgereaktionen beobachtet. Die charakteristischen Signale des Aktivierungsproduktes **13** verschwinden; stattdessen wird im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in Dichlormethan- $d_2$  ein Signal bei  $\delta = 85.8 \text{ ppm}$  detektiert, welches keine CP-Kopplung aufweist. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum entsteht in Dichlormethan- $d_2$  ein Signal bei  $\delta = 41.94 \text{ ppm}$  und ein kleineres Dublett bei  $\delta = 44.90$  ( $^1J_{\text{PH}} = 463 \text{ Hz}$ ) ppm, welches auf eine direkte PH-Bindung hindeutet. Leider konnte keines der Folgeprodukte bis dato identifiziert werden.



**Abbildung 2-16:** Darstellung der verschiedenen möglichen Enantiomere der Aktivierung von *para*-Methylbenzaldehyd durch das Diboran-Monokation **11<sub>int</sub>**. Die berechneten Strukturen (B3LYP+D3/def2-TZVP) unterscheiden sich um  $\Delta G = 17 \text{ kJ mol}^{-1}$  zugunsten von Isomer **13A**. Farbcode: C grau, H weiß, B pink, N blau, O rot, P orange. Alle nicht relevanten Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet



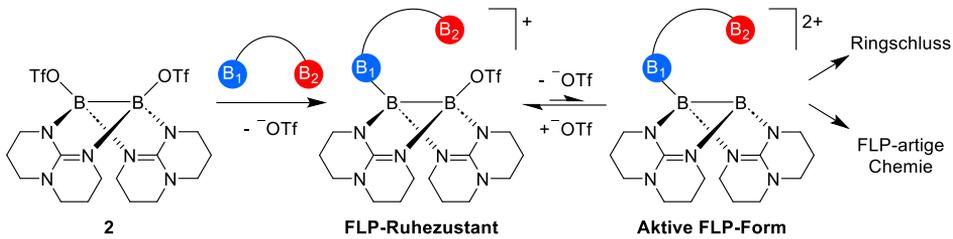
**Schema 2-18:** Oben: Reaktion des Pyridylphosphin-Diboran-Addukts **11<sub>int</sub>** mit einem Überschuss *para*-Methylbenzaldehyd. Es wird nicht das Aktivierungsprodukt **13** erhalten, da dieses zu nicht identifizierten Folgeprodukten weiter reagiert. Unten: Erfolgreicher Versuch der Aktivierung von *para*-Methylbenzaldehyd in einer 1:2-Mischung aus Ditriflato-Diboran **2** und Tri-*tert*-butylphosphin. Es wird ausschließlich Zersetzung beobachtet.

Der gewählte Substituent ((2-Pyridyl)methyl)di-*tert*-butylphosphin ist eine gute Wahl zur Erzeugung eines FLPs ausgehend vom Ditriflato-Diboran **2**. Die Pyridyl-Einheit lokalisiert das Phosphin in räumlicher Nähe zum Bor-Atom. Außerdem stabilisiert er das Diboran gegenüber Acetonitril und Tetrahydrofuran (vgl. Abschnitt 2.2.5). Wird auf die Pyridyl-Einheit verzichtet und stattdessen zwei Äquivalente Tri-*tert*-butylphosphin eingesetzt, so ist die Aktivierung von *para*-Methylbenzaldehyd nicht erfolgreich (Schema 2-18 b). Es können nur Zersetzungsprodukte beobachtet werden, welche nicht identifiziert wurden.

### 2.2.7 Charakteristika und Definition der FLP-artigen Chemie

Bei der hier vorgestellten Verbindung **11**<sub>int</sub> handelt es sich nicht um ein FLP im herkömmlichen Sinn. Das Phosphin und das Boran können direkt aneinander binden; eine anschließende heterolytische BP-Bindungsspaltung sowie Aktivierung anderer Reagenzien wurde nicht beobachtet. Dennoch lässt sich eine FLP-artige Chemie daraus ableiten, welche erstmals auf dikationischen Diboranen mit direkter Bor-Bor-Bindung basiert. Solange das Ringschlussprodukt **11** noch nicht gebildet wurde, kann *para*-Methylbenzaldehyd aktiviert werden. Ein allgemeines Schema zu dieser Reaktivität kann Schema 2-19 entnommen werden. Mit Hilfe der gewonnenen Daten lässt sich ein allgemeines Konzept zum Design solcher FLP-artiger Verbindungen erstellen. Es umfasst folgende Punkte:

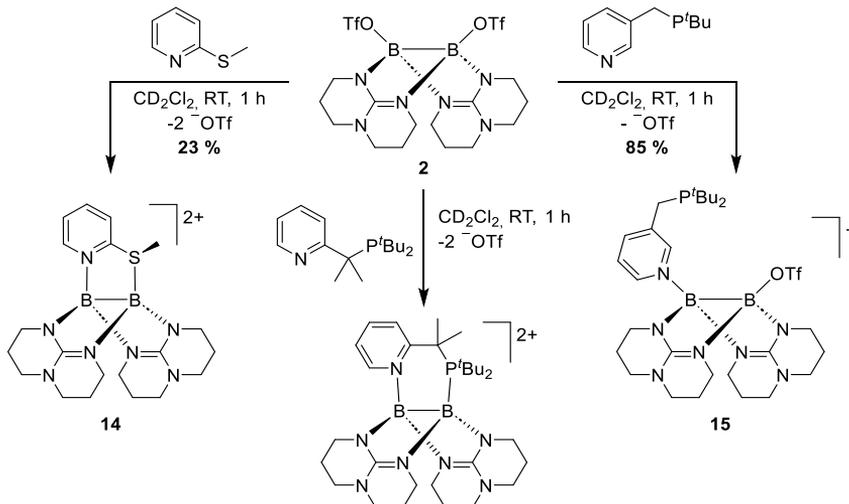
- 1) Eine bidentate, unsymmetrische Lewis-Base wird benötigt. Ein basisches Zentrum bindet an ein Bor-Atom des Diborans, während das zweite basische Zentrum sowie das zweite Bor-Atom zur Aktivierung anderer Moleküle zur Verfügung stehen. Im vorliegenden Fall wurde ein Pyridyl-Phosphin gewählt. Die Pyridin-Einheit bindet dabei schnell und fest an das Diboran, sorgt aber gleichzeitig für eine hohe positive Ladung am Diboran und damit für Lewis-Azidität des zweiten Bor-Atoms.
- 2) Das zweite Bor-Atom wird durch einen hemilabilen Substituenten in einer Art FLP-Ruhezustand geschützt. Das FLP wird so stabilisiert und vor anderen nukleophilen Angriffen geschützt. Der hemilabile Substituent kann sich aber gleichzeitig heterolytisch abspalten und so die Aktivierung anderer Reagenzien durch das nun aktive FLP ermöglichen. Im vorliegenden Fall ist eine Triflat-Gruppe der hemilabile Substituent.
- 3) Durch geeignete sterische Zwänge wird ein Ringschluss ver- oder zumindest behindert. Im vorliegenden Fall konnte die Kombination aus *tert*-Butylgruppen am Phosphin und der Methylenbrücke zwischen Phosphin und Pyridin den Ringschluss sterisch behindern und so stark verlangsamen; es wurde damit Zeit für die Aktivierung von *para*-Methylbenzaldehyd eingeräumt.
- 4) Geeignete Substituenten erhöhen die Lewis-Azidität des zweiten Bor-Atoms. Im vorliegenden Fall verhindern die hpp-Substituenten die Ausbildung einer Planarität des sp<sup>2</sup>-hybridisierten Bor-Atoms in der aktiven FLP-Form; die Lewis-Azidität wird verstärkt.



**Schema 2-19:** Allgemeines Schema zu den essenziellen Schritten der hier vorgestellten FLP-artigen Chemie. Ein bidentater Ligand bindet bevorzugt über eine Bindungsstelle B<sub>1</sub> an das Ditriflato-Diboran **2**. Das entstehende Monokation steht mit einem triflat-abstrahierten Dikation im Gleichgewicht. Letzteres kann in FLP-artiger Chemie Moleküle aktivieren oder einen Ringschluss vollziehen.

### 2.2.8 Weitere Ansätze zu FLP-artiger Chemie mit Diboran-Dikationen

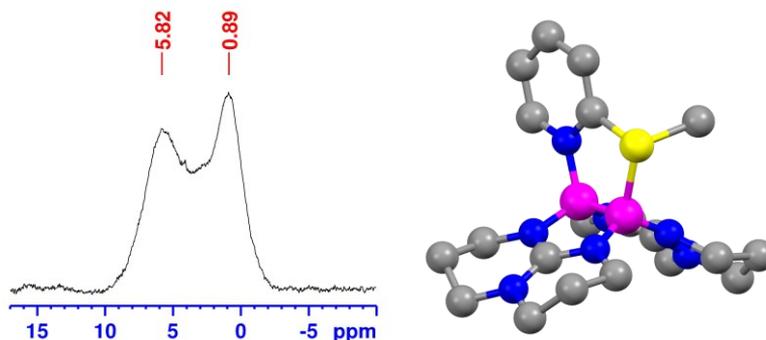
Mit Hilfe der in Abschnitt 2.2.7 aufgestellten Voraussetzungen für eine FLP-artige Chemie dikationischer Diborane mit direkter BB-Bindung wurde versucht, weitere geeignete Pyridin-Substituenten zu entwickeln. Die Pyridin-Einheit sollte dabei nicht verändert werden, da sie sich als ideal für eine stabile Bindung bei gleichzeitiger hoher Ladung, lokalisiert am Diboran, erwiesen hat (Abschnitt 2.2.1). Auch wurde die Diboran-Struktur mit seinen hpp-Substituenten nicht verändert, da es nur wenige Beispiel für dikationische Diborane mit direkter BB-Bindung gibt (vgl. Abschnitt 1.10.2).<sup>[24–27,29,30,146–151]</sup> Es wurden drei Pyridin-



**Schema 2-20:** Mögliche Kandidaten für die in Abschnitt 2.2.7 beschriebene FLP-artige Chemie mit abgewandelten Substituenten. Links: Das Phosphin wird durch einen Thioether ersetzt. Mitte: Die Brücke zwischen Pyridin und Phosphin trägt zwei Methylgruppen. Rechts: Die Brücke zwischen Pyridin und Phosphin befindet sich in *meta*- anstatt in *ortho*-Position des Pyridins.

Derivate ins Auge gefasst: 2-(Methylthio)pyridin mit einem Thioether als zweite Lewis-Base, ((2-Pyridyl)isopropyl)di-*tert*-butylphosphin mit einer Isopropylenanstelle einer Methylenbrücke sowie ((3-Pyridyl)methyl)di-*tert*-butylphosphin mit der Methylenbrücke in *meta*-Position zum Pyridin-Stickstoff-Atom anstelle der *ortho*-Position (Schema 2-20).

Zur Synthese des FLP-Ruhezustands **14** mit 2-(Methylthio)pyridin wurde dieses in äquimolarer Menge zum Ditriflato-Diboran **2** gegeben. Gemäß NMR-Daten wird dabei die in Schema 2-20 gezeigte Verbindung erhalten. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum lassen sich in Dichlormethan- $d_2$  zwei Signale bei  $\delta = 5.82$  und  $0.89$  ppm detektieren (Abbildung 2-17). Die Methylgruppe ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 2.56$  ppm erkennbar. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt keine gebundenen Triflat-Gruppen mehr an. Quantenchemische Rechnungen bestätigen die Existenz eines Stereozentrums am Schwefel-Atom, womit die Verbindung unsymmetrisch bezüglich einer Spiegelebene durch die BB-Bindung ist.

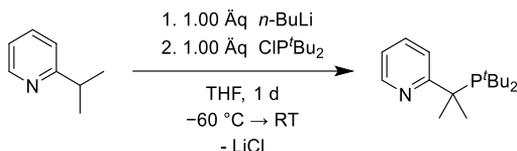


**Abbildung 2-17:**  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (128.30 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (links) und berechnete Struktur (B3LYP+D3/def2-TZVP) des Diboran-Dikations **14**.

Leider konnte die Verbindung nicht rein isoliert werden. Sie zeigt in Lösung bereits innerhalb eines Tages Folgereaktionen, die nicht identifiziert wurden. Eine offene Form, in welcher die BS-Bindung heterolytisch gespalten wurde, ist nur um  $\Delta G = 23 \text{ kJ mol}^{-1}$  ungünstiger als die geschlossene Form. Die BS-Bindung ist folglich deutlich schwächer als die in Abschnitt 2.2.4 beschriebenen BP-Bindungen, was für FLP-Chemie vorteilhaft, für die Isolation des Moleküls allerdings ungünstig ist. Da die Verbindung das dritte Kriterium der in Abschnitt 2.2.7 beschriebenen Charakteristika der untersuchten FLP-artigen Chemie nicht erfüllt und FLPs mit Thioethern in Literatur eher rar sind,<sup>[165–170]</sup> wurde diese Verbindung nicht weiterverfolgt.

Die Idee hinter der Nutzung von ((2-Pyridyl)isopropyl)di-*tert*-butylphosphin (Schema 2-20 Mitte) lag in der Vergrößerung des sterischen Anspruchs der Alkylgruppe, um so eine Rotation um die Pyridyl-Alkyl-Bindung zu hindern und die Ringschlussreaktion zu verlangsamen. ((2-Pyridyl)isopropyl)di-*tert*-butylphosphin ist nicht literaturbekannt. Es wurde eine Syntheseroute analog zur Darstellung von

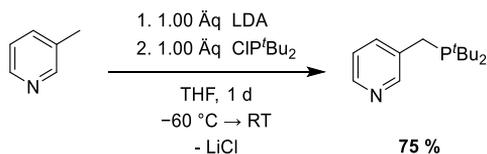
((2-Pyridyl)methyl)diphenylphosphin gewählt (Schema 2-21).<sup>[171]</sup> *n*-Butyllithium wurde zu 2-Isopropylpyridin gegeben, um das Isopropyl-Wasserstoff-Atom zu deprotonieren. Die entstehende Spezies wurde zu Di-*tert*-butylchlorophosphin getropft, um das Chlorid zu substituieren und so das gewünschte Pyridylphosphin zu erhalten.



**Schema 2-21:** Synthese von ((2-Pyridyl)isopropyl)di-*tert*-butylphosphin.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum deutet in Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> speziell im aromatischen Bereich mit vier Pyridin-Signalen bei  $\delta = 8.43, 7.73, 7.56$  und  $7.04$  ppm auf eine erfolgreiche Produktbildung hin. Auch ein Dublett bei  $\delta = 1.71$  (<sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 6.8 Hz) ppm spricht für eine phosphor-gebundene Isopropyl-Einheit. Im weiteren aliphatischen Bereich zeigt sich jedoch eine Vielzahl an Signalen. Es muss von Nebenreaktionen oder Zersetzungen des Phosphins ausgegangen werden. Dies bestätigt sich im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum. Bei Vergleich der Signalintensitäten der Vielzahl an Signalen in Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> ergibt sich für das vermutete Produktsignal bei  $\delta = 71.04$  ppm nur ein Anteil an der Produktmischung von 73 %; bei Betrachtung des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums sogar nur ein Anteil von ca. zwei Dritteln. Der sterische Anspruch der Isopropylgruppen und der *tert*-Butylgruppen behindert offenbar eine glatte Reaktion. Dieser Ansatz wurde daher nicht weiter verfolgt.

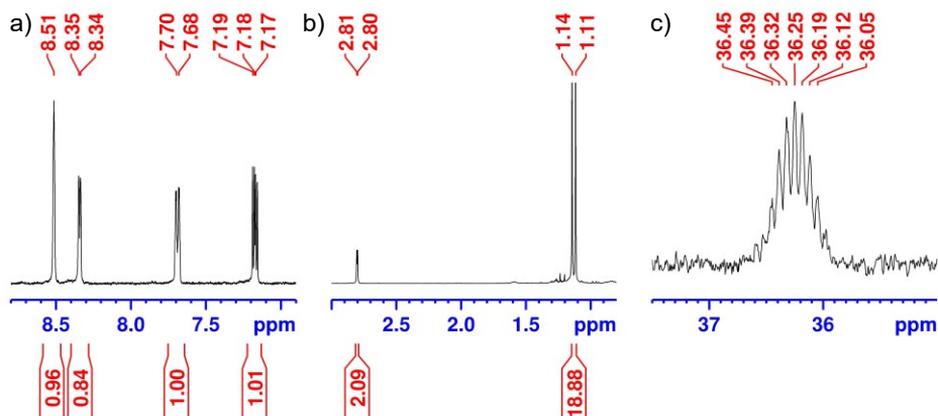
Der Einsatz von ((3-Pyridyl)methyl)di-*tert*-butylphosphin verfolgte die Strategie der kompletten Verhinderung einer Ringschlussreaktion (Schema 2-20 rechts). Durch Verschiebung der Methylenbrücke an die *meta*-Position des Pyridinrings ist ein Ringschluss aufgrund des zu hohen Bor-Phosphor-Abstands sterisch nicht mehr möglich. Das Pyridylphosphin wurde analog zum Diphenyl-2-pyridylphosphin aus 3-Picolin synthetisiert (Schema 2-22), aber mit LDA anstelle von *n*-Butyllithium.



**Schema 2-22:** Synthese von ((3-Pyridyl)methyl)di-*tert*-butylphosphin.

Aufgrund der ungünstigen *meta*-Position der Methylgruppe ohne Resonanz zum Pyridin-Stickstoff-Atom wurde zur Deprotonierung die sterisch anspruchsvollere Base Lithiumdiisopropylamid (LDA) gewählt. Die deprotonierte Spezies wurde *in situ* erzeugt und zu Di-*tert*-butylchlorophosphin gegeben, um das Chlorid zu

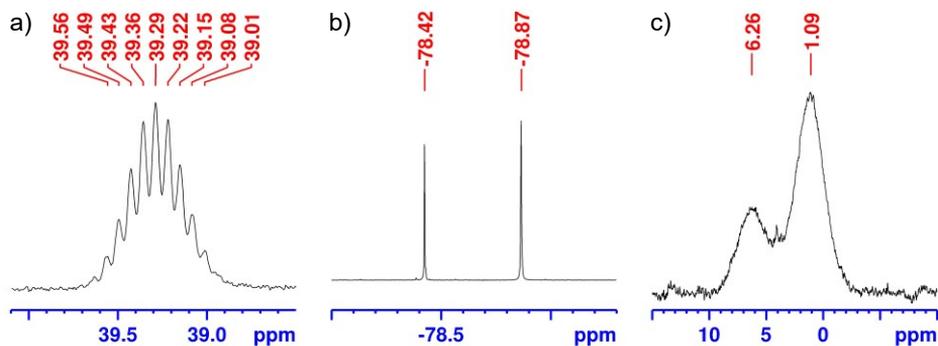
substituieren und so das gewünschte Pyridylphosphin zu erhalten. Die Reaktion verläuft sehr sauber; in  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum konnten in Dichlormethan- $d_2$  keine nennenswerten Nebenprodukte detektiert werden (Abbildung 2-18). Letzteres zeigt ein Signal bei  $\delta = 36.25$  ppm, nahezu identisch mit jenem von ((2-Pyridyl)methyl)di-*tert*-butylphosphin bei  $\delta = 36.27$  ppm.



**Abbildung 2-18:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (399.89 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (a und b) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (161.88 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (c) der Synthese von ((3-Pyridyl)methyl)di-*tert*-butylphosphin.

Nach Umsetzung des Pyridylphosphins mit Ditriflato-Diboran **2** wurde erwartet, dass das Pyridylphosphin im Produkt **15** abermals nur über das Pyridyl-Stickstoff-Atom an das Diboran bindet (vgl. Schema 2-20 rechts). Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wurde in Dichlormethan- $d_2$  ein Signal mit Hyperfeinkopplung ( $J_{\text{PH}} = 10.8$  Hz) bei  $\delta = 39.29$  ppm detektiert (Abbildung 2-19 a). Diese entsteht durch die Kopplung des Phosphor-Kerns mit den Wasserstoff-Kernen der Alkyl-Substituenten. Die Hyperfeinkopplung spricht gegen eine intra- oder intermolekulare Bindung an ein Bor-Atom mit dessen Quadrupol-Kern. Die Kopplung zu diesem würde, wie für Verbindung **7** bis **11** gesehen, die Hyperfeinkopplung unterdrücken und zu einem breiten Signal führen. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum lassen sich in Dichlormethan- $d_2$  zwei Signale bei  $\delta = -78.42$  und  $-78.87$  ppm detektieren (Abbildung 2-19 b), passend zu einer bor-gebundenen und einer freien Triflat-Gruppe. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt in Dichlormethan- $d_2$  zwei Signale bei  $\delta = 6.26$  und  $1.09$  ppm (Abbildung 2-19 c). Auch wenn die Struktur nicht mittels SCXRD-Analyse bestätigt werden konnte, so lassen die NMR-Daten den Schluss zu, dass das erwartete Diboran-Monokation **15** gebildet wurde. Interessanterweise ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, anders als für Verbindung **11**<sub>int</sub>, für die *tert*-Butylgruppen in Dichlormethan- $d_2$  nur ein Dublett detektierbar; der Pyridylphosphin-Substituent kann folglich mit geringer Barriere über die BB-Achse „schwingsen“ und liegt nicht in zwei isolierten Isomeren vor.

Das Diboran-Monokation **15** erfüllt die in Abschnitt 2.2.7 aufgestellten Kriterien für die in dieser Arbeit vorgestellte FLP-artige Chemie. Es wurde daher versucht, wie

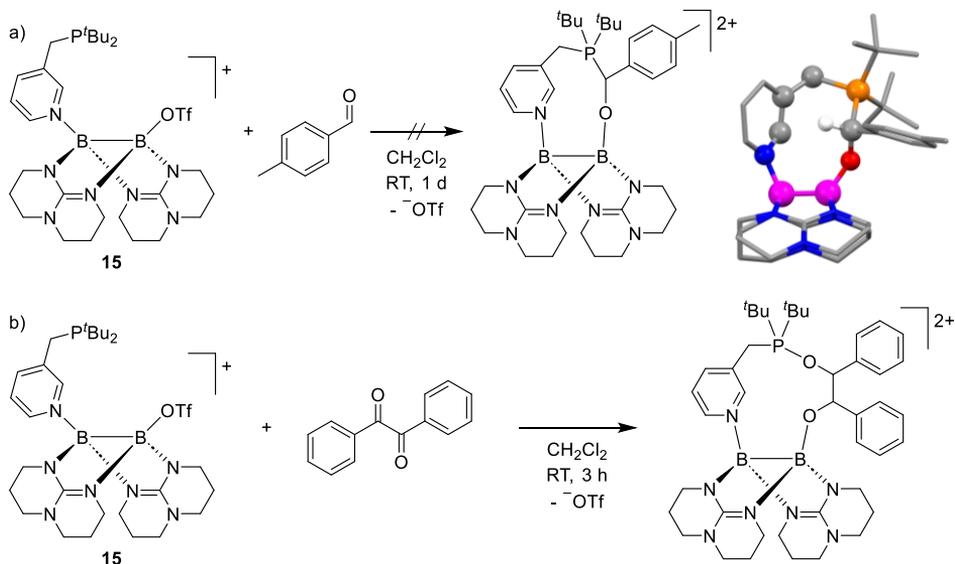


**Abbildung 2-19:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (161.88 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (a),  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (b) und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (128.30 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (c) des Diboran-Monokation-Salzes **15**(OTf) aus der Reaktion von Ditriflato-Diboran **2** mit ((3-Pyridyl)methyl)di-*tert*-butylphosphin (Schema 2-20 rechts).

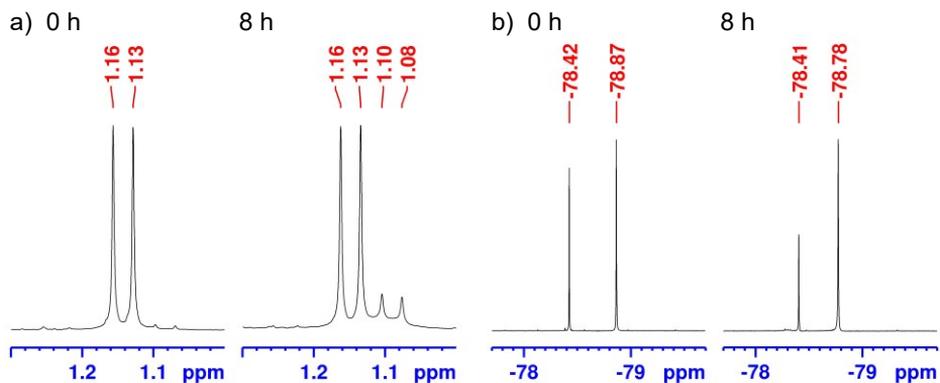
mit Verbindung **11**<sub>int</sub> *para*-Methylbenzaldehyd zu aktivieren (Schema 2-23 a). Diese Reaktion war jedoch nicht erfolgreich. Zwar ist sie gemäß quantenchemischer Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) gegenüber dem Addukt **15**<sub>iso</sub> mit heterolytisch abstrahiertem Triflat-Substituenten und freiem *para*-Methylbenzaldehyd exergon ( $\Delta G_{\text{R}} = -86 \text{ kJ mol}^{-1}$ ); die Winkel des berechneten Energieminimums jedoch sehr ungünstig. Die Methylenbrücke liegt nicht in einer Ebene mit dem Pyridin-Aromaten; stattdessen liegt der berechnete Winkel zwischen dem Aromaten und der Methylenbrücke bei  $163.7^\circ$ . Insgesamt ist der Aromat verzerrt und weicht von der erwarteten Planarität ab. Zersetzungsreaktionen sind daher in diesem Fall gegenüber der Bildung des Aktivierungsprodukts stark begünstigt.

Um die Ringspannung des Aktivierungsproduktes zu verringern, wurde als zu aktivierendes Reagenz Benzil eingesetzt (Schema 2-23 b). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lässt sich in Dichlormethan- $d_2$  nach 1 h bei  $\delta = 1.09 \text{ ppm}$  ein neues Dublett der *tert*-Butylgruppen erkennen, welches nach 8 h an Intensität gewonnen hat (Abbildung 2-20 linke Spektren). Passend hierzu verringert sich im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum in Dichlormethan- $d_2$  das Signal der bor-gebundenen Triflat-Gruppe bei  $\delta = -78.42 \text{ ppm}$  (Abbildung 2-20 rechte Spektren) und im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erscheint in Dichlormethan- $d_2$  ein neues Signal bei 41.95 ppm. Diese Indizien deuten auf eine Aktivierung des Benzils hin, können sie aber nicht gesichert bestätigen.

Auch wenn mit den neuen Pyridylphosphinen noch keine Aktivierung gesichert nachgewiesen werden konnte, so zeigen speziell die Ergebnisse für ((3-Pyridyl)methyl)di-*tert*-butylphosphin und dem Diboran-Monokation **15** das Potential der neuen Position der Methylenbrücke und von neuen Pyridylphosphin-Designs im Allgemeinen. Die Anpassung der Pyridylphosphine an verschiedene Reagenzien könnte Zugang zu weiteren Aktivierungsprodukten und eventuell auch zu Folgereaktionen bieten.



**Schema 2-23:** Versuche zur Aktivierung von *para*-Methylbenzaldehyd (a) und Benzil (b) mit dem Diboran(4)-Monokation **15**. Die laut quantenchemischen Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) ungünstige Konformation des *para*-Methylbenzaldehyd-Aktivierungsprodukts (vgl. oben rechts) verhindert hier die Produktbildung. Farbcode: C grau, H weiß, N blau, B pink, P orange. Alle nicht relevanten Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet



**Abbildung 2-20:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (399.89 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (linke Spektren) und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (rechte Spektren) vor der Reaktion und 8 h nach Zugabe von Benzil zum Diboran-Monokation **15**.

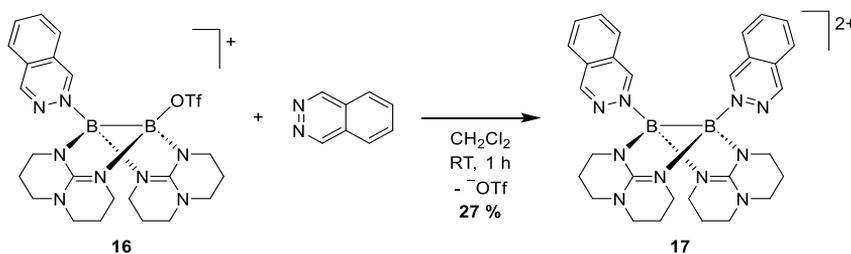
## 2.3 Unsymmetrische dikationische Diborane

In den beiden vorangegangenen Kapiteln 2.1 und 2.2 konnten erfolgreich unsymmetrische Diboran-Mono- und Dikationen synthetisiert werden. Die Asymmetrie wurde hierbei jedoch stets durch die Addition eines intrinsisch unsymmetrischen Substituenten mit zwei unterschiedlichen lewis-basischen Zentren erreicht (z.B. 2-Pyridylthiolat, 2-Pyridyldiphenylphosphin). Die beiden lewis-basischen Zentren sind im finalen Produkt folglich miteinander verbrückt. Dies limitiert die Anzahl möglicher Substituenten; nicht jede gewünschte Kombination ist einfach synthetisierbar. Auch die Anwendungen dieser sind je nach Substituent limitierter, da eine Veränderung in der Umgebung eines lewis-basischen Zentrums auch Einfluss auf das zweite hat. Es kam daher die Frage auf, ob auch unsymmetrische dikationische Diborane ohne verbrückende Lewisbasen synthetisierbar sein könnten. Bis dato gibt es für solche unsymmetrische Diboran-Dikationen kaum Beispiele in Literatur (vgl. Abschnitt 1.10.2).<sup>[29,30]</sup>

Als Ausgangsverbindung wurde hierfür die von Anna Widera *et al.* publizierte Verbindung  $[(\text{phaz})(\text{TfO})\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2][\text{OTf}]$  (**16**(OTf)), bei welcher eine Triflat-Gruppe des Ditriflato-Diborans **2** durch Phthalazin (phaz) substituiert wurde (vgl. Schema 2-24).<sup>[28]</sup> Angestrebt worden war eine Koordination des Phthalazins und eine anschließende Reduktion des Phthalazins durch das Diboran, wobei die NN-Bindung gespalten werden sollte. Stattdessen wurde nur eine einfache Substitution erreicht.

### 2.3.1 Unsymmetrische Diboran-Dikationen mit Phthalazin-Substituenten

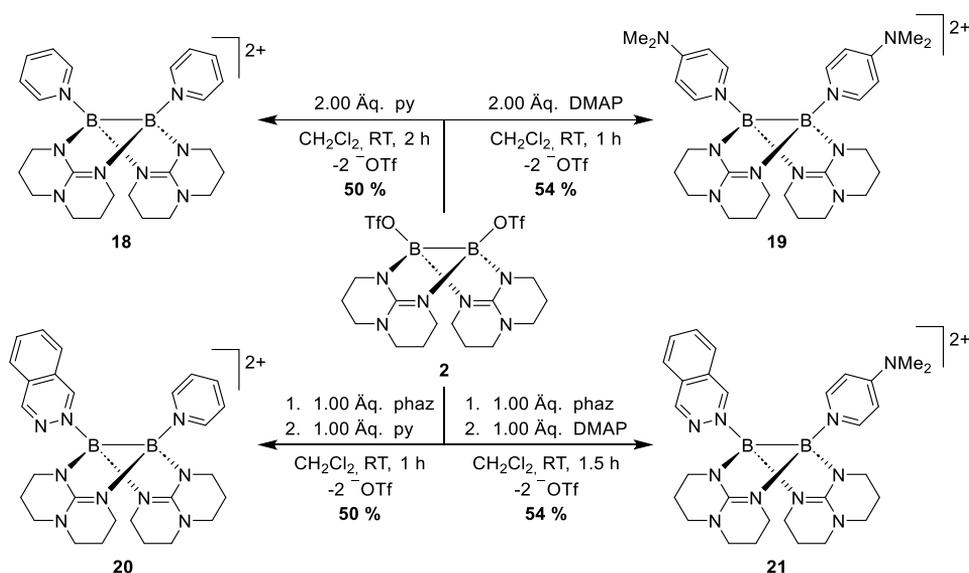
Dass gezielt eine Triflat-Gruppe substituiert wurde, stellt ein interessantes Merkmal dieser Reaktion dar. Es warf die Frage auf, ob es sich um eine intrinsische Eigenschaft des Phthalazin-Substituenten handelt, eine zweite Substitution nicht zuzulassen, oder ob es sich um eine intrinsische Eigenschaft des Ditriflato-Diborans **2** handelt, zunächst nur an einer Seite substituiert zu werden. Es wurde daher versucht, das Diboran-Phthalazin-Monoaddukt **16**(OTf) mit einem weiteren Äquivalent Phthalazin umzusetzen. Es zeigte sich, dass diese Reaktion problemlos abläuft und Produkt **17**(OTf)<sub>2</sub> in 27 % kristalliner Ausbeute



**Schema 2-24:** Reaktion des Diboran-Monokations **16** zum Diboran-Dikation **17**.

aus einer Ethanol-Lösung überschichtet mit Diethylether bei 3 °C erhalten wird. Es handelt sich folglich um eine Eigenschaft des Ditriflato-Diborans **2**, dass die Substitutionen nacheinander stattfinden. Die Struktur, bestimmt via SCXRD, ist in Abbildung 2-21 aufgeführt.

Ermutigt von diesem Ergebnis wurde nun versucht, auch unsymmetrische Diboran-Dikationen zu synthetisieren. Als Strategie wurde gewählt, das Diboran-Phthalazin-Monoaddukt **16** zum einen mit Pyridin (py), zum anderen mit 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) umzusetzen (Schema 2-25). Um eine Vergleichbarkeit mit den jeweiligen symmetrisch substituierten Dikationen zu ermöglichen, wurden diese ebenfalls dargestellt, durch Umsetzung des Ditriflato-Diborans **2** mit zwei Äquivalenten des jeweiligen Pyridin-Derivats.

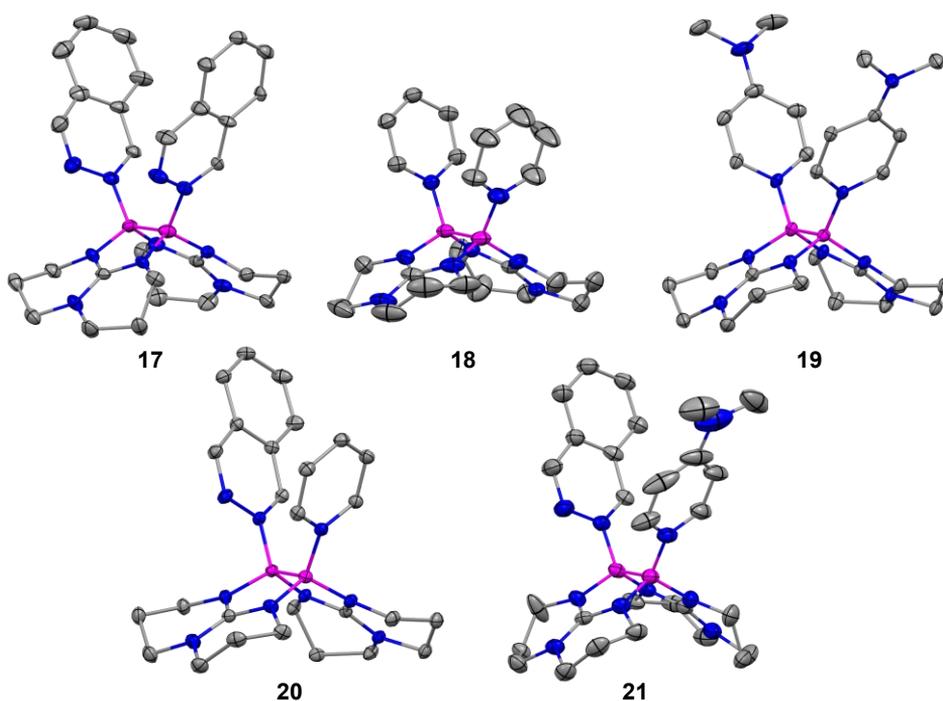


**Schema 2-25:** Syntheserouten zur Darstellung der symmetrischen und unsymmetrischen Diboran-Dikationen **18**, **19**, **20** sowie **21**. Bei Verbindung **20** und **21** wurde die Zwischenstufe, das einfach phthalazin-substituierte Diboran-Monokation **16** jeweils gemäß Literaturvorschrift isoliert und im Anschluss weiter umgesetzt.<sup>[28]</sup> Eine Umsetzung *in situ* ist aber ebenfalls möglich.

Alle Reaktionen verliefen erfolgreich; es konnten die Dikationen **18**, **19**, **20** sowie **21** erhalten werden. Durch Kristallisation in verschiedenen Lösungsmittelkombinationen (Tabelle 2-3) konnte von allen Verbindungen Kristalle erhalten werden (50, 54, 50 und 55 % kristalline Ausbeute) und mittels SCXRD-Analyse eine Festkörperstruktur bestimmt werden (Abbildung 2-21). Die BB-Bindungsängen sowie die Verschiebungen der Signale in den <sup>11</sup>B-NMR-Spektren sind in Tabelle 2-3 aufgeführt.

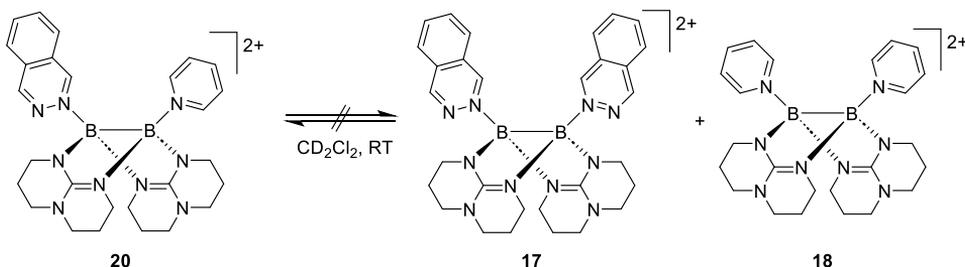
**Tabelle 2-3:** Bedingungen zur Kristallisation diverser symmetrischer und unsymmetrischer Diboran-Dikation-Salze (vgl. Schema 2-24, Schema 2-25) sowie zugehörige BB-Bindungs-längen und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale in Dichlormethan- $d_2$ .

Verbindung	Kristallisationsbedingungen	$d(\text{BB}) / \text{Å}$	$^{11}\text{B}$ $\delta / \text{ppm}$
<b>17</b> (OTf) $_2$	Ethanol/Diethylether, 3 °C	1.70(1)	4.59
<b>18</b> (OTf) $_2$	Dichlormethan/Diethylether, -18 °C	1.705(5)	3.71
<b>19</b> (OTf) $_2$	Ethanol, -18 °C	1.719(2)	2.30
<b>20</b> (OTf) $_2$	Ethanol/Diethylether, RT	1.723(2)	4.19
<b>21</b> (OTf) $_2$	Tetrahydrofuran/Diethylether, 3 °C	1.722(6)	3.06



**Abbildung 2-21:** Festkörperstrukturen der Diboran-Dikationen **18**, **19**, **20** sowie **21**. Die Schwingungsellipsoide decken 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab. Farbcode: C grau, B pink, N blau. Alle Wasserstoffatome, Gegenionen und Lösungsmittel-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Auffällig ist, dass anders als bei den gemischten Dihalogenid- bzw. Dipseudohalogenid-Diboranen keine Dismutierung der Substituenten stattfindet (Schema 2-26). Über diesen Effekt bei hpp-stabilisierten Diboranen hatten Daniel Vogler *et al.* berichtet.<sup>[140]</sup> Bei den hier dargestellten unsymmetrischen Diboran-Dikationen **20** und **21** kommt es in Lösung jedoch nicht zur Bildung der entsprechenden symmetrischen Dikationen **17**, **18** und **19**. Die Pyridin-Derivate



**Schema 2-26:** Nicht ablaufende Dismutierung zwischen dem unsymmetrischen Diboran-Dikation **20** und den symmetrischen Diboran-Dikationen **17** und **18**.

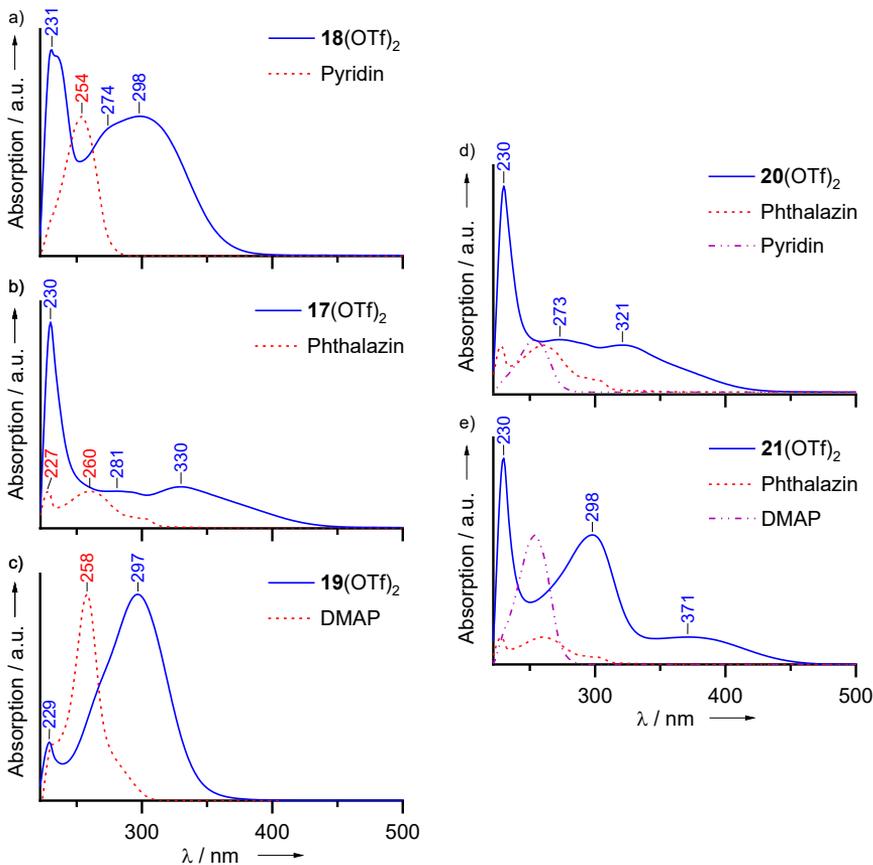
binden offenbar zu stark an das Dikation, um eine solche Reaktivität zu ermöglichen. Die starke Bor-Pyridin-Bindung wurde auch bereits im vorangegangenen Abschnitt 2.2 bei der Bindung des Diboran-Dikations an Pyridylphosphine beobachtet und beschrieben.

Da die unsymmetrischen Dikationen eine gelbe Farbe aufweisen, wurden UV-Vis-Messungen zur Bestimmung der Absorptionsspektren der Verbindungen aufgenommen. Diese wurden mit den Absorptionsspektren der jeweiligen symmetrischen Verbindungen verglichen (Abbildung 2-22).

Die Absorptionsmaxima in den Verbindungen **17**(OTf)<sub>2</sub> bis **21**(OTf)<sub>2</sub> sind im Vergleich zu den Absorptionsmaxima der freien Pyridin-Derivate bathochrom verschoben. In Arbeiten von Anna Widera *et al.* und Erik Filbeck *et al.* wurde von Charge-Transfer-Banden von der BB-Bindung auf die Pyridin-Derivate berichtet.<sup>[28,152]</sup> Diese können auch hier speziell bei Verbindung **17**(OTf)<sub>2</sub> mit zwei Phthalazin-Substituenten beobachtet werden (Abbildung 2-22 b). Das Absorptionsmaximum ist von  $\lambda = 260$  nm für Phthalazin zu  $\lambda = 281$  nm in Verbindung **17**(OTf)<sub>2</sub> rotverschoben. Zudem ist eine Charge-Transfer-Bande bei  $\lambda = 330$  nm detektierbar. Auch für Verbindung **18**(OTf)<sub>2</sub> mit zwei Pyridin-Substituenten ist dieses Muster zu erkennen, wenn auch nicht so deutlich (Abbildung 2-22 a). Hier ist das Absorptionsmaximum von  $\lambda = 254$  nm für Pyridin zu  $\lambda = 274$  nm rotverschoben. Das Maximum wird jedoch von der Charge-Transfer-Bande bei  $\lambda = 298$  nm überlagert und ist nur noch als Schulter dieser Bande erkennbar. Für Verbindung **19**(OTf)<sub>2</sub> mit zwei DMAP-Substituenten (Abbildung 2-22 c) ist das Absorptionsmaximum unter der Charge-Transfer-Bande bei  $\lambda = 297$  nm quasi nicht mehr erkennbar.

Es fällt auf, dass die Absorptionsspektren der unsymmetrischen Diboran-Dikationen **20**(OTf)<sub>2</sub> und **21**(OTf)<sub>2</sub> in Näherung als Summe der Absorptionsspektren der jeweiligen symmetrischen Verbindungen **17**(OTf)<sub>2</sub>, **18**(OTf)<sub>2</sub> und **19**(OTf)<sub>2</sub> verstanden werden können; die Absorptionsmaxima der jeweiligen symmetrischen Verbindungen sind in den unsymmetrischen Verbindungen in guter Näherung weiterhin vorhanden.

Im Absorptions-Spektrum von Verbindung **20**(OTf)<sub>2</sub> mit einem Phthalazin- und einem Pyridin-Substituenten (Abbildung 2-22 d) ist die Charge-Transfer-Bande des Pyridin-Substituenten von  $\lambda = 298$  nm in der symmetrischen Verbindung **18**(OTf)<sub>2</sub> zu  $\lambda = 273$  nm verschoben. Angesichts der Breite der Bande und der Überlagerung mit dem Spektrum des Phthalazin-Substituenten ist dies in akzeptabler Übereinstimmung. Die Charge-Transfer-Bande des Phthalazin-Substituenten ist mit einem Maximum bei  $\lambda = 321$  nm ebenfalls unter Berücksichtigung der Bandenbreite mit jener Charge-Transfer-Bande der symmetrischen Verbindung **17**(OTf)<sub>2</sub> bei  $\lambda = 330$  nm in guter Übereinstimmung.



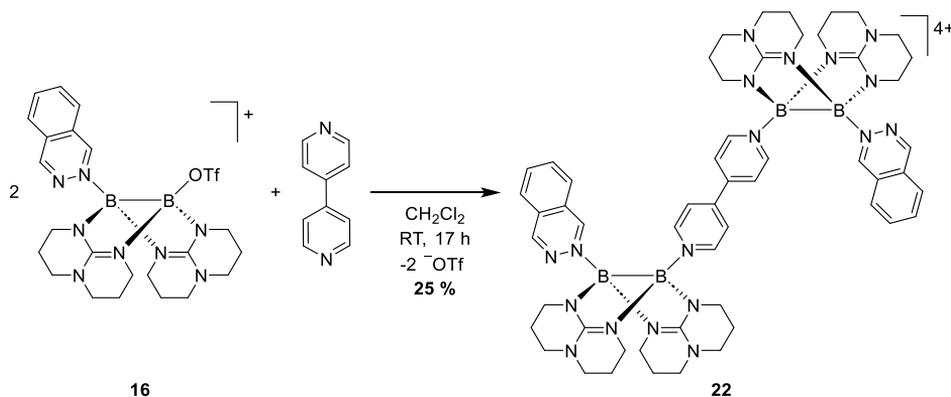
**Abbildung 2-22:** UV-Vis-Absorptionsspektren der symmetrischen Diboran-Dikationen **18**(OTf)<sub>2</sub>, **17**(OTf)<sub>2</sub> und **19**(OTf)<sub>2</sub> (links) und der unsymmetrischen Diboran-Dikationen **20**(OTf)<sub>2</sub> und **21**(OTf)<sub>2</sub> (rechts) sowie der jeweilig eingesetzten freien Pyridin-Derivate. Die Absorptionsmaxima der freien Pyridin-Derivate wurde auf die Intensität des entsprechenden bathochrom verschobenen Charge-Transfer-Maximums in den jeweiligen Diboran-Dikationen normiert. Alle Spektren wurden mit dem Savitzky-Golay-Filter geglättet (15 Fensterpunkte).<sup>[172]</sup>

Im Absorptions-Spektrum von Verbindung **21**(OTf)<sub>2</sub> mit einem Phthalazin- und einem DMAP-Substituenten (Abbildung 2-22 e) fällt die gute Übereinstimmung der Charge-Transfer-Bande des DMAP-Substituenten mit jener der symmetrischen Verbindung **19**(OTf)<sub>2</sub> auf ( $\lambda = 298$  nm vs.  $\lambda = 297$  nm). Diese ist angesichts ihrer hohen Intensität, speziell im Vergleich zu den Banden des Phthalazin-Substituenten, wenig überraschend. Die Charge-Transfer-Bande des Phthalazin-Substituenten weicht mit einem Maximum bei  $\lambda = 371$  nm unter den hier betrachteten Banden am stärksten von der Bande der symmetrischen Verbindung **17**(OTf)<sub>2</sub> bei  $\lambda = 330$  nm ab. Unter Berücksichtigung der Bandenbreite und einer Überlagerung mit Teilen der sehr intensiven Bande des DMAP-Substituenten ist dies aber ein verständliches Phänomen.

Es lässt sich, trotz der Abweichungen von den Spektren der symmetrischen Verbindungen, schließen, dass sich die Substituenten isoliert betrachten lassen und keinen bzw. nur einen geringen direkten Einfluss aufeinander haben. Das Ziel, zwei individuell regulierbare Substituenten zu addieren, welche eigene Eigenschaften für das jeweilige Diboran-Dikation beitragen, wurde somit erreicht.

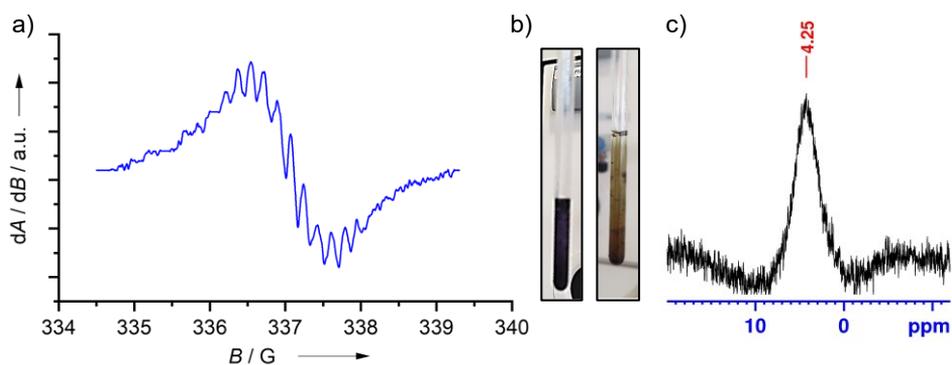
### 2.3.2 Tetrakationisches Diboran-Dimer mit Phthalazin-Substituenten

Mit 4,4'-Bipyridin und diversen vergleichbaren Substituenten konnte in der Vergangenheit eine Auswahl an tetrakationischen Cyclophanen mit je zwei Diboran-Dikation-Einheiten synthetisiert werden (vgl. Abschnitt 1.10.2).<sup>[28,152]</sup> Es stellte sich die Frage, ob sich 4,4'-Bipyridin ebenfalls zur Verknüpfung zweier unymmetrischer Diboran-Dikation-Einheiten eignen würde. Hierfür wurde das einfache Phthalazin-Addukt **16** mit einem halben Äquivalent 4,4'-Bipyridin umgesetzt (Schema 2-27).



**Schema 2-27:** Reaktion des Diboran-Monokations **16** mit 4,4'-Bipyridin zur Bildung des tetrakationischen Diboran-Dimers **22**.

Die Reaktionslösung färbte sich direkt nach Zugabe dunkelviolett (Abbildung 2-23 b). Mit fortschreitender Reaktionsdauer verfärbte sich die Lösung über dunkelgrün zu orange. Ein ähnliches Verhalten wurde von Anna Widera *et al.* bei der Darstellung des analogen Boracyclophans mit 4,4'-Bipyridin beobachtet.<sup>[28]</sup> Durch Arbeiten von Erik Filbeck *et al.* konnte ein Reaktionspfad vorgeschlagen werden.<sup>[152]</sup> Demnach kommt es, entweder gleichzeitig mit oder im Anschluss an die Bindung von 4,4'-Bipyridin, zu einem Elektronentransfer von der Bor-Bor-Bindung auf den organischen Substituenten. Ein ähnliches Verhalten wird im vorliegenden Fall ebenfalls vermutet. Die Retransfer des Elektrons auf die Bor-Bor-Bindung könnte durch die Bindung der zweiten Diboran-Einheit ausgelöst werden. Die Existenz eines radikalischen Intermediats konnte, wie auch in den Arbeiten von Anna Widera und Erik Filbeck, via ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden (Abbildung 2-23 a).<sup>[28,152]</sup> Es zeigt ein Signal bei  $g = 2.0026$  mit Hyperfeinkopplung ( $a = 4764.6$  Hz).

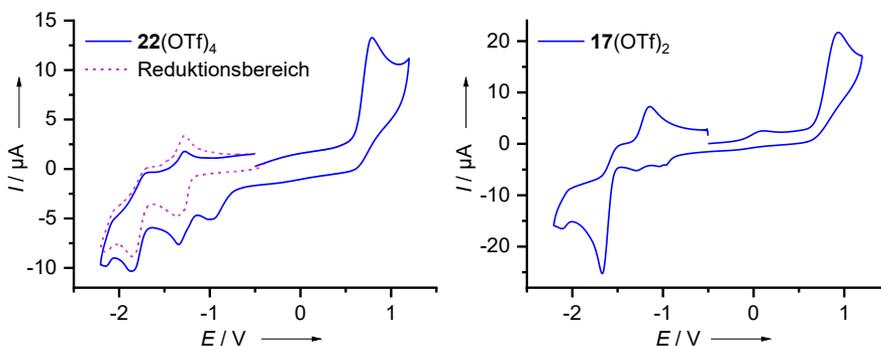


**Abbildung 2-23:** a) ESR-Spektrum (Frequenz: 9.45 GHz) kurz nach Zugabe von 4,4'-Bipyridin zum Diboran-Phthalazin-Addukt **16** (Schema 2-27) in Dichlormethan- $d_2$ . b) Bilder der Reaktionslösung im Reaktionsverlauf. c)  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) des tetrakationischen Diboran-Dimers **22**.

Das gewünschte Produkt **22**(OTf)<sub>4</sub> konnte in 25 % kristalliner Ausbeute gewonnen werden. Auch wenn sich die Kristalle leider nicht für SCXRD-Analyse eignen, so konnte das Produkt durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie eindeutig nachgewiesen werden. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum liefert, trotz der unsymmetrischen Substitution der Diboran-Einheiten, in Dichlormethan- $d_2$  ein einzelnes breites Signal bei  $\delta = 4.25$  ppm (Abbildung 2-23 c).

Um die Redox-Eigenschaften der Verbindung zu untersuchen, wurde ein Cyclovoltammogramm aufgenommen (Abbildung 2-24 links). Für das entsprechende Boracyclophan mit 4,4'-Bipyridin konnten im Cyclovoltammogramm zwei reversible Ein-Elektronen-Reduktionen und eine reversible Zwei-Elektronen-Reduktion in Dichlormethan nachgewiesen werden, wobei letztere in Acetonitril ebenfalls zu Zwei Ein-Elektronen-Reduktionen aufspaltet.<sup>[28]</sup> Es wurde erhofft, für das tetrakationische Diboran-Dimer **22** ebenfalls zwei oder vier reversible Ein-Elektronen-Reduktionen nachzuweisen.

Dies war jedoch nicht der Fall. Das Cyclovoltammogramm zeigt zwar im Falle einer direkten Reduktion (violette gestrichelte Linie) zwei Reduktionsbanden bei  $E_{\text{Red}} = -1.84 \text{ V}$  und  $-1.35 \text{ V}$ ; diese sind jedoch nicht reversibel. Bei Vergleich mit dem Cyclovoltammogramm des symmetrisch phthalazin-substituierten Diboran-Dikations **17** (Abbildung 2-24 rechts) fällt eine gewisse Ähnlichkeit des Kurvenverlaufs auf. Speziell der Verlauf der Oxidation nach gesamter Reduktion ist vergleichbar, wenn auch die Oxidationsereignisse nicht bei den gleichen Werten stattfinden ( $E_{\text{red}} = -1.64$  und  $-1.27 \text{ V}$  für das Diboran-Dimer **22**;  $E_{\text{red}} = -1.46$  und  $-1.14 \text{ V}$  für das Diboran-Dikation **17**). Da das Boracyclophan auf 4,4'-Bipyridin-Basis nur reversible Banden zeigt, wurde vermutet, dass die Irreversibilität im vorliegenden Fall durch den Phthalazin-Substituenten ausgelöst wird. Es wurde daher geplant, den Phthalazin-Substituenten durch ein anderes Pyridin-Derivat zu substituieren.

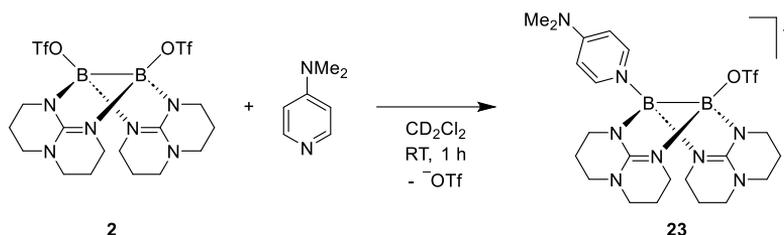


**Abbildung 2-24:** Cyclovoltammogramme des Diboran-Dimer-Salzes **22(OTf)<sub>4</sub>** (links) und des Diboran-Dikation-Salzes **17(OTf)<sub>2</sub>** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  Vorschubgeschwindigkeit,  ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  als Leitsalz) im gesamten Lösungsmittelfenster (blaue Linie) und im Reduktionsbereich (violette gestrichelte Linie). Das Potential ist gegen das Ferrocenium/Ferrocen-Redoxpaar referenziert.

### 2.3.3 Unsymmetrische Diboran-Dikationen mit DMAP-Substituenten

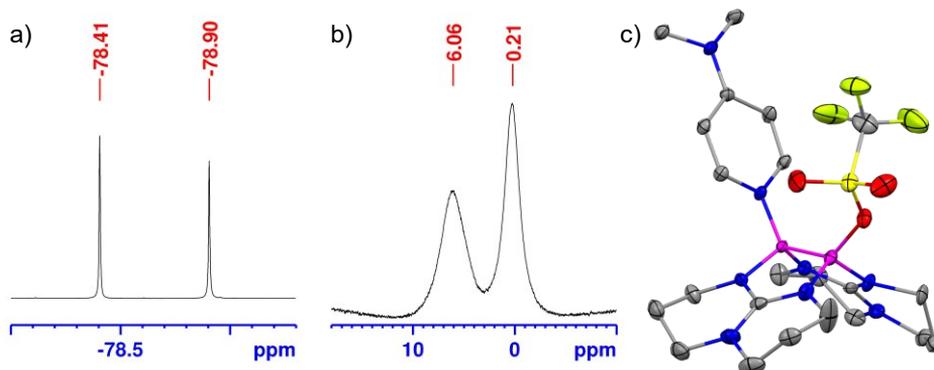
Zur Evaluation, welches Pyridin-Derivat sich am besten eignet, wurde von den symmetrischen Diboran-Dikation-Salzen **18(OTf)<sub>2</sub>** und **19(OTf)<sub>2</sub>** jeweils ein Cyclovoltammogramm aufgenommen. Weder **18(OTf)<sub>2</sub>** noch **19(OTf)<sub>2</sub>** zeigen Reduktionsereignisse im Lösungsmittelfenster von Dichlormethan (**18(OTf)<sub>2</sub>** nur an dessen äußerstem Rand); damit eigneten sich beide für die Variation von Verbindung **22(OTf)<sub>4</sub>**. Da DMAP jedoch als Feststoff leichter dosier- und handhabbar ist, wurde DMAP für die folgenden Experimente gewählt. Zudem könnte DMAP als elektronenreicher Substituent in Kombination mit elektronenarmen Pyridin-Derivaten in unsymmetrischen Diboran-Dikationen interessante Eigenschaften haben. So ist denkbar, dass durch den Elektronenschub des DMAP-Substituenten eine Elektronenübertragung von der BB-Bindung auf den elektronenarmen Substituenten induziert wird.

In einem NMR-Experiment wurde zunächst geprüft, ob auch bei Verwendung von DMAP zunächst ein Triflat-Substituent des Ditriflato-Diborans **2** substituiert wird, oder ob in diesem Fall Mischungen aus einfach, zweifach und unsubstituierten Diboran-Verbindungen entstehen. Hierfür wurden äquimolare Mengen an Ditriflato-Diboran **2** und DMAP miteinander umgesetzt (Schema 2-28).



**Schema 2-28:** Reaktion des Ditriflato-Diborans **2** mit einem Äquivalent DMAP unter Bildung des Diboran-Monokations **23**.

Die NMR-Daten der Reaktion sprechen wie gewünscht für eine einzige Verbindung; das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt in Dichlormethan- $d_2$ , neben einem Restsignal des Ditriflato-Diborans **2**, das offenbar im leichten Überschuss vorlag, zwei Signale bei  $\delta = -78.41$  und  $-78.90$  ppm in nahezu gleicher Intensität. Dies passt zu einer bor-gebundenen und einer freien Triflat-Gruppe (Abbildung 2-25 a). Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum liefert in Dichlormethan- $d_2$  zwei Signale bei  $\delta = 6.06$  und  $0.21$  ppm (Abbildung 2-25 b), passend zu der unsymmetrischen Verbindung. Auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum passt zum gewünschten Diboran-Monokation **23** (vgl. Abschnitt 4.4.6). Die Verbindung ist mehrere Tage in Lösung stabil. Beim Versuch der Isolation wurde jedoch Zersetzung festgestellt. Dennoch konnten durch Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in die Dichlormethan- $d_2$ -Lösung bei

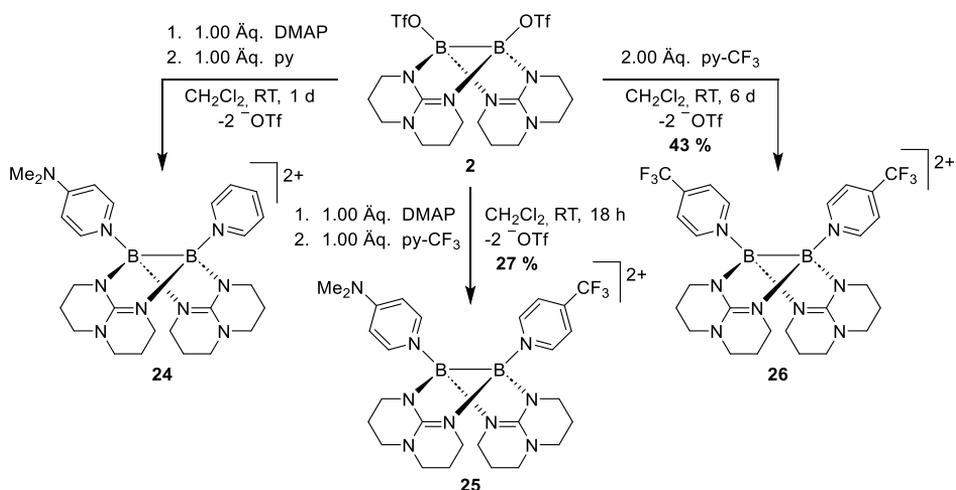


**Abbildung 2-25:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (a) und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (b) des Diboran-DMAP-Monoaddukt-Salzes **23**(OTf). c) Festkörperstruktur der Diboran-DMAP-Monoaddukts **23**. Die Schwingungsellipsoide decken 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab. Farbcode: C grau, B pink, F lindgrün, N blau, O rot, S gelb. Alle Wasserstoffatome, Gegenionen sowie Lösungsmittel-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

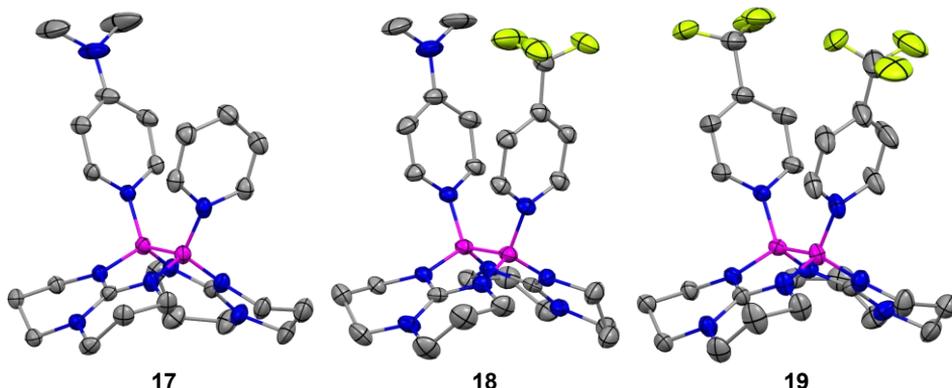
-40 °C Kristalle erhalten werden, die sich für die Bestimmung einer Festkörperstruktur durch SCXRD-Analyse eignen (Abbildung 2-25 c). Die Festkörperstruktur bestätigt die NMR-Daten: es handelt sich um das unsymmetrische Monokation-Salz **23**(OTf) mit einem DMAP- und einem Triflat-Substituenten. Aufgrund der schwierigen Isolierbarkeit der Verbindung wurde sie in den folgenden Versuchen zur Darstellung unsymmetrischer Diboran-Dikationen stets *in situ* erzeugt und direkt umgesetzt.

Mit dem Diboran-Monokation **23** wurde ebenfalls versucht, unsymmetrisch substituierte Diboran-Dikationen zu synthetisieren. Als zweiter Substituent wurden Pyridin und 4-(Trifluormethyl)pyridin (py-CF<sub>3</sub>) gewählt. 4-(Trifluormethyl)pyridin wurde gewählt, da es als elektronenarmer Substituent einen Gegenpart zum elektronenreichen DMAP einnehmen kann. Als möglicher Effekt wurde erhofft, dass es zu einer Elektronenübertragung von der BB-Bindung auf das 4-(Trifluormethyl)pyridin kommt; das DMAP sollte die erhöhte Ladung am Diboran durch seinen Elektronenreichtum stabilisieren. Die Synthese der beiden Verbindungen erfolgte durch Reaktion äquimolarer Mengen an Ditriflato-Diboran **2** mit DMAP und anschließender Zugabe eines Äquivalents des jeweiligen zweiten Pyridin-Derivats (Schema 2-29). Zur Vergleichbarkeit mit allen entsprechenden symmetrischen Dikationen wurde auch das Dikation mit zwei 4-(Trifluormethyl)pyridin-Substituenten durch Zugabe dieser zum Ditriflato-Diboran **2** dargestellt.

Die Synthesen liefen erfolgreich; es konnten die Produkte **24**(OTf)<sub>2</sub>, **25**(OTf)<sub>2</sub> sowie **26**(OTf)<sub>2</sub> erhalten werden, letztere zwei in 27 % und 43 % Ausbeute erhalten werden (von ersterem wurde aufgrund von Verunreinigungen auf Ausbeutenbestimmung verzichtet). Von den drei Verbindungen konnten Kristalle



**Schema 2-29:** Syntheserouten zur Darstellung der symmetrischen und unsymmetrischen Diboran-Dikationen **24**, **25** und **26**. Bei Verbindung **24** und **25** wurde die Zwischenstufe, das einfach DMAP-substituierte Diboran-Monokation **23** jeweils *in situ* generiert.



**Abbildung 2-26:** Festkörperstrukturen der Diboran-Dikationen **24**, **25** und **26**. Die Schwingungsellipsoide decken 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab. Farbcode: C grau, B pink, F lindgrün, N blau. Alle Wasserstoffatome, Gegenionen, Lösungsmittel-Moleküle sowie kokristallisierte Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

erhalten werden und mittels SCXRD-Analyse eine Festkörperstruktur bestimmt werden (Abbildung 2-26). Die hierfür eingesetzten Lösungsmittelkombinationen, BB-Bindungslängen sowie die Verschiebungen der Signale in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren sind in Tabelle 2-4 aufgeführt. In allen Verbindungen ist die BB-Bindung intakt; es hat kein Elektronentransfer stattgefunden. Radikale konnten auch nicht in Lösung via ESR-Spektroskopie detektiert werden. Interessanterweise ist im Diboran-Dikation **25** der Abstand zwischen den Kohlenstoff-Atomen in *para*-Position der Pyridin-Ringe des DMAP- und des 4-(Trifluoromethyl)pyridin-Substituenten mit  $d = 4.121(8)$  Å besonders kurz; in Diboran-Dikation **18** mit zwei Pyridin-Substituenten liegt der Abstand bei  $d = 4.934(7)$  Å, beim Diboran-Dikation **19** mit zwei DMAP-Substituenten sogar bei  $d = 6.005(2)$  Å. Der Verdacht liegt nahe, dass es sich um eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem elektronenreichen DMAP- und dem elektronenarmen 4-(Trifluoromethyl)pyridin-Substituenten handelt. Allerdings könnte es sich alternativ auch um einen einfachen Packungseffekt des Kristallgitters handeln.

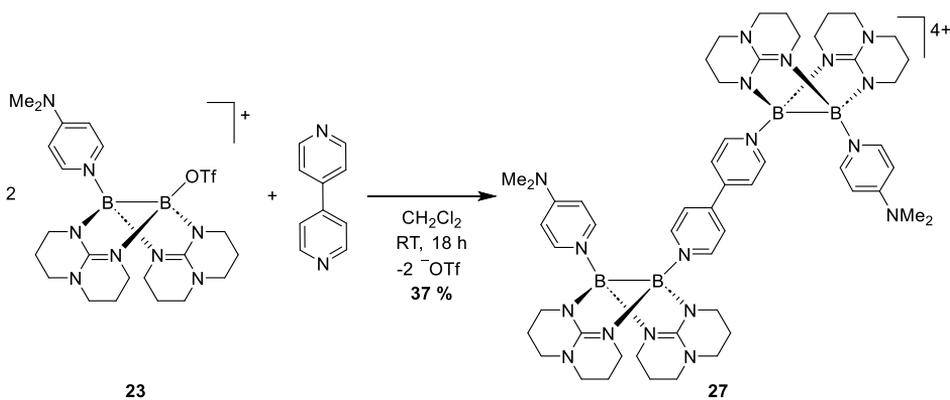
**Tabelle 2-4:** Bedingungen zur Kristallisation diverser symmetrischer und unsymmetrischer Diboran-Dikation-Salze (vgl. Schema 2-24, Schema 2-25) sowie zugehörige BB-Bindungslängen und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale in Dichlormethan- $d_2$ .

Verbindung	Kristallisationsbedingungen	$d(\text{BB}) / \text{Å}$	$^{11}\text{B}$ $\delta / \text{ppm}$
<b>24</b> (OTf) $_2$	Ethanol/Diethylether, 3 °C	1.717(5)	2.78
<b>25</b> (OTf) $_2$	Ethanol/Diethylether, RT	1.718(8)	3.07
<b>26</b> (OTf) $_2$ <sup>†</sup>	Tetrahydrofuran/Diethylether, 3 °C	1.716(6) 1.718(7)	4.28

<sup>†</sup>Zwei Moleküle pro asymmetrischer Einheit.

### 2.3.4 Tetrakationisches Diboran-Dimer mit DMAP-Substituenten

Angetrieben durch den Erfolg der Synthese unsymmetrischer Diboran-Dikationen mit einem DMAP-Substituenten wurde nun versucht, das entsprechende verbrückte tetrakationische Diboran-Dimer **27** mit zwei DMAP-Substituenten und einer 4,4'-Bipyridin-Brücke zu synthetisieren. Analog zu den Reaktionen des vorigen Abschnitts wurde zunächst *in situ* das einfache DMAP-Addukt **23** generiert und mit einem halben Äquivalent 4,4'-Bipyridin umgesetzt (Schema 2-30).



**Schema 2-30:** Reaktion des Diboran-Monokations **23** mit 4,4'-Bipyridin zur Bildung des tetrakationischen Diboran-Dimers **27**. Das Diboran-Monokation **23** wird hierbei *in situ* hergestellt.

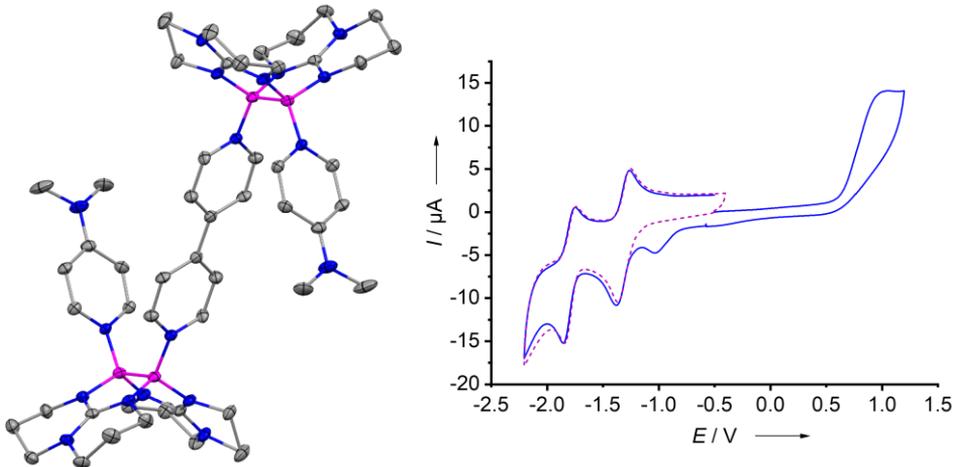
Wie bei der Synthese des tetrakationischen Diboran-Dimers **22** mit Phthalazin anstelle von DMAP kam es direkt zur Bildung einer dunkelvioletten Lösung (Abbildung 2-27). Die Farbe änderte sich jedoch innerhalb von 2 min über rotbraun zu gelb. Nach Reaktion über Nacht war die Reaktionslösung orange. Ein ESR-Spektrum konnte aufgrund der Schnelligkeit der Reaktion hier nicht aufgenommen werden; die veränderte Reaktivität zeigt aber schon hier, dass der Austausch des Phthalazin-Substituenten durch DMAP offenbar einen Einfluss auf die elektronische Struktur der Verbindung hat.



**Abbildung 2-27:** Farbverlauf der Reaktion des Diboran-Monokations **23** mit 4,4'-Bipyridin zum tetrakationischen Diboran-Dimer **27** (Schema 2-30).

Das Produkt **27**(OTf)<sub>4</sub> konnte in 37 % Ausbeute erhalten werden. Anders als vom Diboran-Dimer **22** konnte von Verbindung **27** eine Festkörperstruktur bestimmt werden (Abbildung 2-28 links). Sie bestätigt die postulierte Struktur zweier durch

4,4'-Bipyridin-verbrückter Diboran-Dikation-Einheiten mit DMAP-Substituenten. Die BB-Bindungslänge beträgt  $d = 1.717(6)$  Å und liegt damit im Bereich der zuvor synthetisierten Diboran-Dikationen. Es kann ein breites Signal bei  $\delta = 2.54$  ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum in Dichlormethan- $d_2$  detektiert werden. Um zu bestimmen, ob sich das Diboran-Dimer **27** wie erhofft zweifach reversibel reduzieren lässt, wurde auch hier ein Cyclovoltammogramm aufgenommen (Abbildung 2-28 rechts). Dieses zeigt, im Falle einer reinen Reduktion (violette, gestrichelte Linie), in der Tat zwei reversible Reduktionen, bei  $E_{1/2} = -1.80$  V und bei  $E_{1/2} = -1.32$  V, referenziert gegen das Ferrocenium/Ferrocen-Redoxpaar. Es ist zu erwarten, dass diese Reduktionsereignisse lokalisiert auf der 4,4'-Bipyridin-Brücke stattfinden und die DMAP-Substituenten nur als unbeteiligte Zuschauer fungieren. Der Wechsel von Phthalazin zu DMAP zeigt, wie durch die Wahl der Substituenten die elektronischen Eigenschaften der Verbindung hier gezielt gesteuert werden können. Informationen können dabei direkt aus den jeweiligen symmetrischen Verbindungen gewonnen werden.



**Abbildung 2-28:** Links: Festkörperstruktur des tetrakationischen Diboran-Dimers **27**. Die Schwingungsellipsoide decken 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab. Farbcode: C grau, B pink, N blau. Alle Wasserstoffatome, Gegenionen sowie Lösungsmittel-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Rechts: Cyclovoltammogramm des Diboran-Dimer-Salzes **27**(OTf) $_4$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  Vorschubgeschwindigkeit,  $^t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  als Leitsalz) im gesamten Lösungsmittelfenster (blaue Linie) und im Reduktionsbereich (violette gestrichelte Linie). Das Potential ist gegen das Ferrocenium/Ferrocen-Redoxpaar referenziert.

Ein Vergleich mit dem von Anna Widera vorgestellten Boracyclophan mit 4,4'-Bipyridin (vgl. Abschnitt 1.10.2) zeigt eine Verschiebung der Reduktionsereignisse in Verbindung **27** (OTf) $_4$  zu niedrigeren Potentialen.<sup>[28]</sup> Für das Boracyclophan wurden Einelektronenreduktionen bei  $E_{1/2} = -1.30$  V und bei  $E_{1/2} = -1.10$  V bestimmt. Die „Abknickung“ der 4,4'-Bipyridin-Brücken sowie die so entstehende Nähe zwischen den zwei 4,4'-Bipyridinbrücken scheinen eine Reduktion zu begünstigen. Auch kann der Elektronenreichtum von DMAP die Redoxpotentiale zu niedrigeren Werten verschieben.

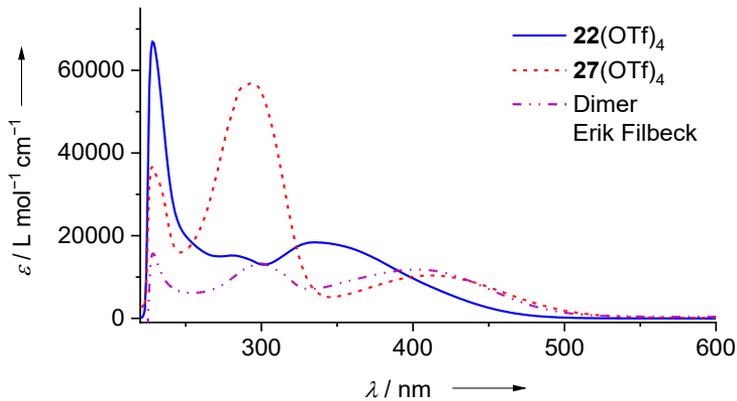
### 2.3.5 Vergleich verbrückter Diboran-Dimere

DMAP ist nicht der einzige Substituent, der als unbeteiligter Zuschauer fungieren kann. Eine vergleichbare Verbindung zum Diboran-Dimer **27** wurde von Erik Filbeck synthetisiert.<sup>[173]</sup> Er konnte durch Umsetzung von Dibromido-Diboran mit einem halben Äquivalent *E*-1,2-Di(4-pyridyl)ethen ebenfalls ein Diboran-Dimer erhalten, in welchem zwei Diborane mit direkter Bor-Bor-Bindung über einen verbrückenden Substituenten miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 2-30 links). Anders als in Verbindung **27** handelt es sich hierbei jedoch um ein Dikation, da die Bromid-Substituenten, im Unterschied zu DMAP, anionische Substituenten sind. Wie bereits erwähnt, eignen sich diese jedoch ebenfalls als Zuschauer-Substituenten. Im Cyclovoltammogramm des Dikations können ebenfalls zwei reversible Reduktionen bei  $E_{1/2} = -1.66$  V und  $E_{1/2} = -1.33$  V beobachtet werden.

**Tabelle 2-5:** Redoxpotentiale der tetrakationischen Diboran-Dimere **22** und **27** sowie des von Erik Filbeck synthetisierten dikationischen Diboran-Dimers,<sup>[173]</sup> gemessen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, referenziert gegen das Ferrocenium/Ferrocen-Redoxpaar.

Molekül	$E_{\text{red}} / \text{V}$	$E_{\text{ox}} / \text{V}$	$E_{1/2} / \text{V}$
<b>22</b>	-1.84	-1.64	–
	-1.35	-1.27	–
	-0.95	0.85	–
<b>27</b>	-1.85	-1.75	-1.80
	-1.38	-1.26	-1.32
	-1.03	1.06	–
<b>Dimer Erik Filbeck</b>	-1.71	-1.61	-1.66
	-1.38	-1.29	-1.33
	-1.09	0.77	–

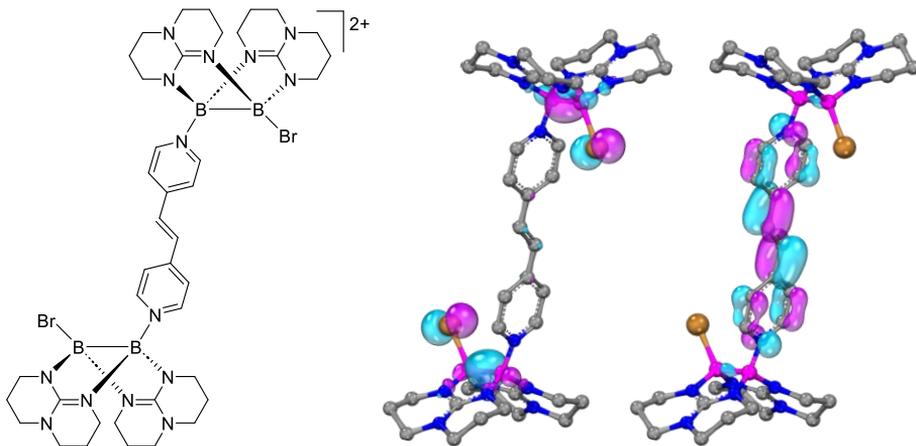
Ein Vergleich der UV/Vis-Spektren zwischen dem Tetrakation mit Phthalazin-Substituenten **22**, dem Tetrakation mit DMAP-Substituenten **27** und dem von Erik Filbeck synthetisierten und untersuchten dikationischen Diboran-Dimers mit Bromid-Substituenten<sup>[173]</sup> (siehe Abbildung 2-30 links) zeigt, dass alle drei Verbindungen Charge-Transfer-Banden bzw. Übergänge besitzen (Abbildung 2-29). Verbindung **22**(OTf)<sub>4</sub> besitzt eine Charge-Transfer-Bande bei  $\lambda = 335$  nm (blaue Linie). Diese erfährt bei Austausch von Phthalazin durch DMAP in Verbindung **27**(OTf)<sub>4</sub> eine deutliche bathochrome Verschiebung zu  $\lambda = 412$  nm (rote gestrichelte Linie). Hieraus lässt sich folgern, dass der Charge-Transfer in **22**(OTf)<sub>4</sub> bevorzugt auf den Phthalazin-Substituenten stattfindet, in **27**(OTf)<sub>4</sub> dagegen auf die 4,4'-Bipyridin-Brücke. Dies ist im Einklang mit der Irreversibilität der Reduktionen in Verbindung **22**(OTf)<sub>4</sub>. Es liegt nahe, dass diese ebenfalls bevorzugt auf dem Phthalazin-Substituenten stattfinden und dieser keine reversible Reduktion zulässt.



**Abbildung 2-29:** UV/Vis-Spektren der tetrakationischen Diboran-Dimere **22**(OTf)<sub>4</sub> (blaue Linie), **27**(OTf)<sub>4</sub> (rote gestrichelte Linie) und des von Erik Filbeck vorgestellten dikationischen Diboran-Dimers (violette Strich-Punkt-Linie).

Die Absorptionsspektren stehen im Gegensatz zu den Beobachtungen aus Abschnitt 2.3.1. Bei den dort betrachteten Absorptionsspektren hatten die Substituenten jeweils nur geringen Einfluss auf die Absorptions- bzw. Charge-Transfer-Banden des jeweiligen zweiten Substituenten. Im vorliegenden Fall ist der Einfluss unverkennbar. Es ist denkbar, dass die Charge-Transfer-Bande von der BB-Bindung zur 4,4'-Bipyridin-Brücke in **22**(OTf)<sub>4</sub> von jener zum Phthalazin überdeckt wird; sie wäre dann jedoch so schwach, dass sie nicht als eigene Schulter detektierbar ist.

Das dikationische Diboran-Dimer mit Bromid-Substituenten von Erik Filbeck<sup>[173]</sup> besitzt eine vergleichbare Charge-Transfer-Bande wie Verbindung **27**(OTf)<sub>4</sub> bei  $\lambda = 402 \text{ nm}$  (Abbildung 2-29 violette Strichpunkt-Linie). Für das Dikation konnte diese Bande mittels quantenchemischer Rechnungen (CAM-B3LYP/def2-TZVP)

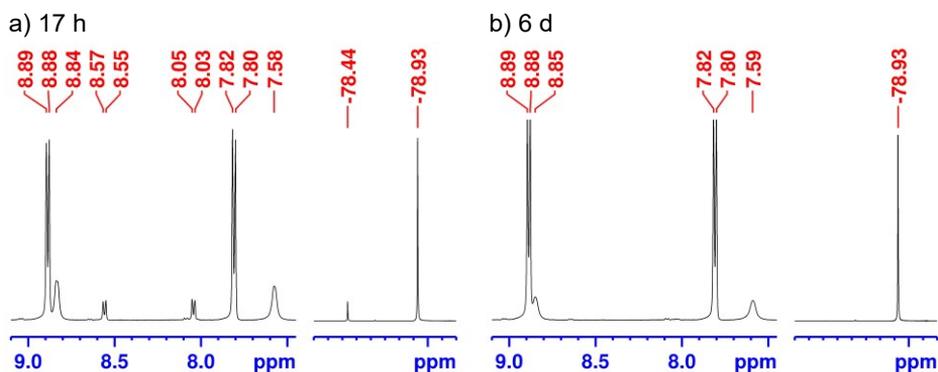


**Abbildung 2-30:** Struktur des von Erik Filbeck vorgestellten dikationischen Diboran-Dimers (links) sowie Lage des HOMOs (Mitte) und des LUMOs (rechts) des Moleküls.<sup>[173]</sup>

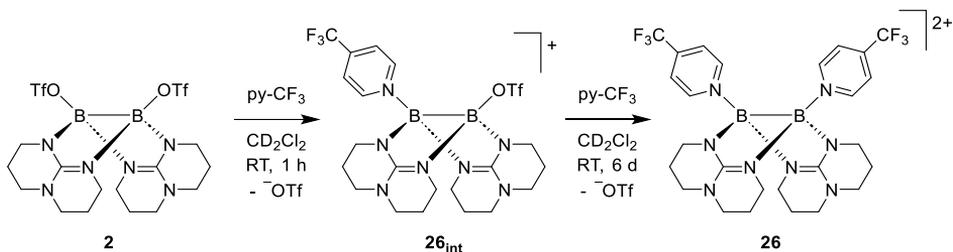
eindeutig einem HOMO-LUMO-Übergang zugeordnet werden (HOMO: *highest occupied molecular orbital*, höchstes besetztes Molekülorbital; LUMO: *lowest unoccupied molecular orbital*, niedrigste unbesetztes Molekülorbital). Das HOMO ist hierbei auf der BB-Bindung lokalisiert, während das LUMO auf der *E*-1,2-Di(4-pyridyl)ethen-Brücke lokalisiert ist (siehe Abbildung 2-30 Mitte und rechts). Diese Rechnungen bestätigen die Theorie der Charge-Transfer-Übergänge von BB-Bindung auf Substituent.

### 2.3.6 Kinetik der Diboran-Dikation-Bildung

Die Synthese der symmetrischen und unsymmetrischen Diboran-Dikationen erfolgten alle in vergleichbaren Zeitskalen. Eine Ausnahme bildete die Synthese des zweifach 4-(trifluormethyl)pyridin-substituierten Dikations **26** (Abschnitt 2.3.3, Schema 2-29). Hier war eine Reaktionsdauer von mehreren Tagen nötig. Bei Überprüfung des Reaktionsfortschritts nach 17 h via NMR-Spektroskopie fiel auf, dass das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Dichlormethan- $d_2$  im aromatischen Bereich neben den Produktsignalen bei  $\delta = 8.88$  und  $7.81$  ppm und den Eduktsignalen von 4-(Trifluormethyl)pyridin bei  $\delta = 8.84$  und  $7.58$  ppm noch Signale einer weiteren Spezies bei  $\delta = 8.56$  und  $8.04$  ppm beinhaltet (Abbildung 2-31 links). Das zugehörige  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum weist in Dichlormethan- $d_2$  neben dem Signal von freiem Triflat bei  $\delta = -78.93$  ppm auch das Signal einer gebundenen Triflat-Gruppe bei  $\delta = -78.44$  ppm auf (Abbildung 2-31 Mitte links). Aus diesen Spektren konnte geschlossen werden, dass es sich bei der unbekanntenen Spezies um das monosubstituierte Intermediat  $[(\text{F}_3\text{C-py})(\text{TfO})\text{B}_2(\text{hpp})_2][\text{OTf}]$  (**26**<sub>int</sub>(OTf)) handelt (vgl. Schema 2-31). Nach sechs Tagen waren die Signale dieses Intermediats **26**<sub>int</sub>(OTf) in den NMR-Spektren nicht mehr detektierbar (Abbildung 2-31 Mitte rechts und rechts).



**Abbildung 2-31:** a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (399.89 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (links) und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (rechts) der Reaktion von Ditriflato-Diboran **2** mit 4-(Trifluormethyl)pyridin (Schema 2-31) nach 17 h. b)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (399.89 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (links) und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (rechts) selbiger Reaktion nach sechs Tagen.

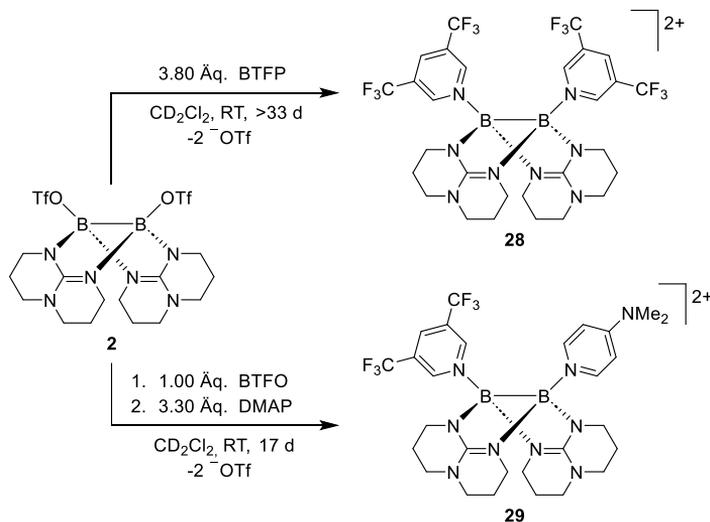


**Schema 2-31:** Schrittweise Bildung des Diboran-Dikations **26** aus dem Ditriflato-Diboran **2** mit 4-(Trifluoromethyl)pyridin (py-CF<sub>3</sub>).

Die Substitution des ersten Triflat-Substituenten des Ditriflato-Diborans **2** erfolgt offenbar auf einer anderen Zeitskala als die zweite Substitution (Schema 2-31). Dies erklärt die einfache Möglichkeit zur Synthese unsymmetrischer Dikationen durch stufenweise Zugabe der Substituenten, ohne dass Produktmischungen entstehen. Da der sterische Unterschied zwischen DMAP und 4-(Trifluoromethyl)pyridin nur gering ist, dürfte der Grund für die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Bildung des DMAP-substituierten Diboran-Dikations **19** und des 4-(trifluoromethyl)pyridin-substituierten Diboran-Dikations **26**, jeweils aus dem Ditriflato-Diboran **2**, rein in den elektronischen Eigenschaften der Substituenten liegen. 4-(Trifluoromethyl)pyridin ist elektronenärmer als DMAP. Die Bindung von 4-(Trifluoromethyl)pyridin in **26<sub>int</sub>** verstärkt offenbar durch seinen Elektronenzug die Bindung zwischen dem zweiten Bor-Atom und dem Triflat-Substituenten. Die Substitution dieses Substituenten gemäß eines S<sub>N</sub>1-Mechanismus erfordert die Bildung eines Dikations durch heterolytische Triflat-Abstraktion. Dieses ist stabiler bei Anwesenheit eines elektronschiebenden DMAP-Substituenten am zweiten Bor-Atom als bei Anwesenheit eines elektronenziehenden 4-(Trifluoromethyl)pyridin-Substituenten.

Um die Hypothese der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Elektronenreichtum des Substituenten zu überprüfen, wurde dessen Elektronenreichtum weiter verringert. Als Substituent kam nun 3,5-Bis(trifluoromethyl)pyridin (BTFP) zum Einsatz (Schema 2-32 oben). Die Reaktion wurde im NMR-Maßstab durchgeführt, um den Reaktionsverlauf via NMR-Spektroskopie direkt verfolgen zu können.

Nach 1 h Reaktionszeit waren im aromatischen Bereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums lediglich zwei Spezies zu erkennen (Abbildung 2-32 oben). Die Signale des Edukts BTMP konnten bei δ = 9.11 und 8.23 ppm detektiert werden (rosa); die Signale des einfach substituierten Intermediats **28<sub>int</sub>** (vgl. Schema 2-33) bei δ = 8.74 und 8.37 ppm (rot). Die Reaktion zum einfach substituierten Intermediat **28<sub>int</sub>** läuft, wie erwartet, zu schnell für eine Verfolgung über NMR-Spektroskopie ab. Die zweite Substitution dagegen läuft in der Tat langsamer als in den zuvor durchgeführten Synthesen ab. Sehr geringe Mengen des Produkts **28** sind schon nach 1 h durch Signale bei δ = 9.27 und 8.42 ppm

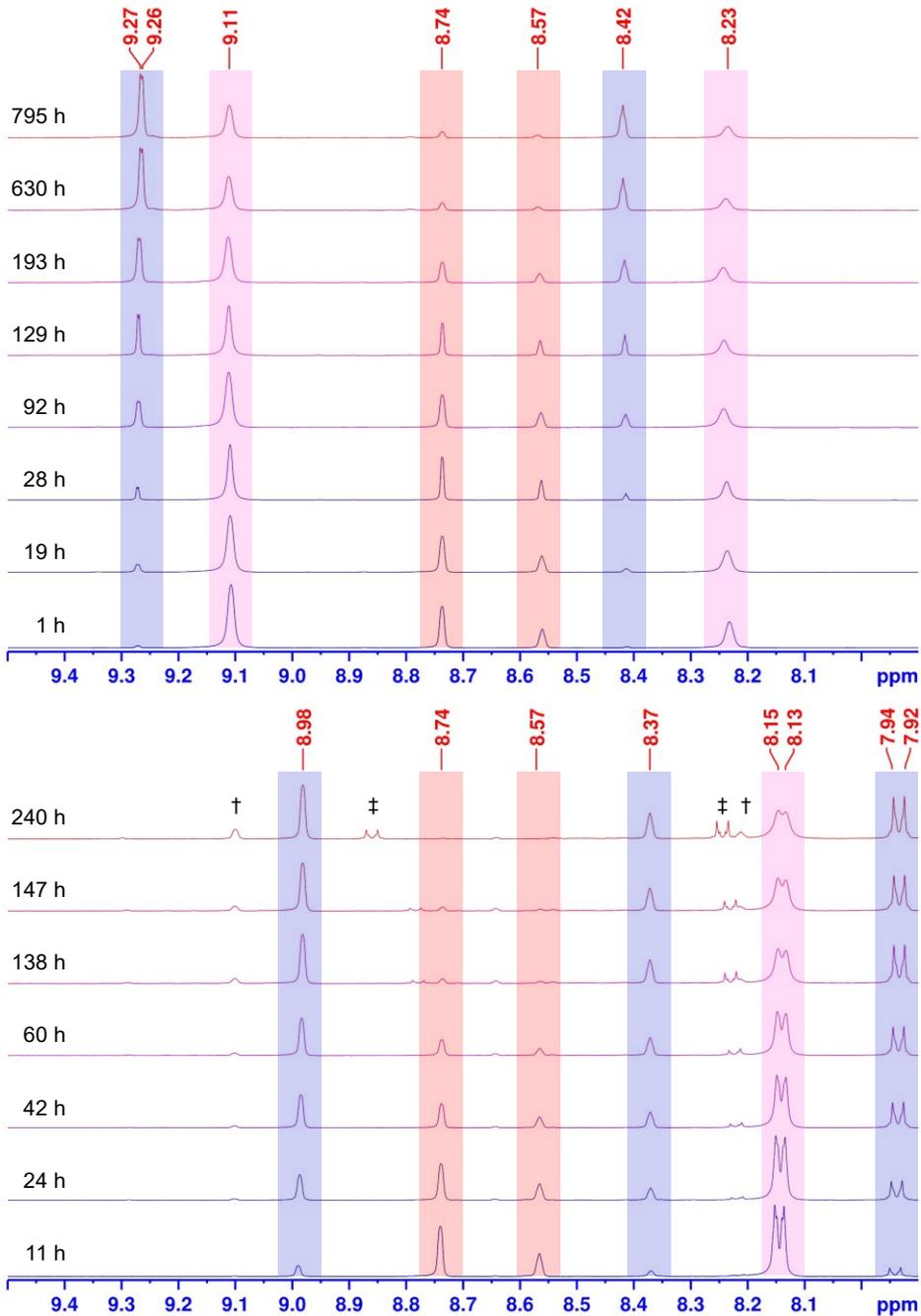


**Schema 2-32:** Syntheserouten zur Darstellung des symmetrischen Diboran-Dikations **28** (oben) und des unsymmetrischen Diboran-Dikations **29** (unten).

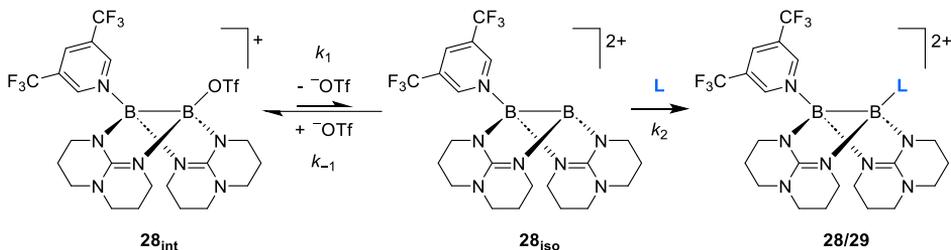
detektierbar (violett); doch selbst nach 800 h bzw. mehr als 33 Tagen Reaktionszeit ist noch das einfach substituierte Intermediat **28<sub>int</sub>** erkennbar. Unter Annahme einer Reaktion pseudo-erster Ordnung für die ersten 200 h der Reaktion konnte eine Geschwindigkeitskonstante von  $k = 0.090 \pm 0.002 \text{ d}^{-1}$  und eine Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 7.66 \pm 0.17 \text{ d}$  bestimmt werden (Abbildung 2-33, blaue Linie, Quadrate); ein Umsatz von 99.9 % ist folglich erst nach  $10 t_{1/2} = 76.6 \pm 1.7 \text{ d}$  zu erwarten. Die Annahme einer Reaktion pseudo-erster Ordnung ist vertretbar, da mit 3.8 Äquivalenten BTMP ein Überschuss des Substituenten eingesetzt wurde. Nach Verbrauch eines Äquivalenten zu Bildung von **28<sub>int</sub>** ändert sich die Konzentration des Substituenten über den Verlauf der ersten 200 h nur geringfügig, weswegen die Konzentration näherungsweise als konstant angesehen werden kann.

Bei einem reinen S<sub>N</sub>1-Mechanismus wäre die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Art und der Konzentration des zweiten Substituenten.<sup>[174]</sup> Die Reaktion wurde daher mit einem Äquivalent BTFP zu Erzeugung von **28<sub>int</sub>** wiederholt; es wurden aber im Anschluss 3.3 Äquivalente DMAP zugegeben, zur Erzeugung eines unsymmetrischen Produkts **29** mit einem BTFP- und einem DMAP-Substituenten (Schema 2-32 unten).

Die Reaktion zum unsymmetrischen Diboran-Dikation **29** läuft schneller ab als die Reaktion zum symmetrischen Diboran-Dikation **28** (Abbildung 2-32 unten). Die Geschwindigkeitskonstante beträgt  $k = 0.430 \pm 0.009 \text{ d}^{-1}$  und die Halbwertszeit beträgt lediglich  $t_{1/2} = 1.61 \pm 0.04 \text{ d}$  (Abbildung 2-33, rote gestrichelte Linie, Kreise); ergo ein vollständiger Umsatz nach  $16.1 \pm 0.4 \text{ d}$ . Die Lewis-Basizität der zweiten substituierenden Base spielt folglich durchaus eine Rolle bei der Kinetik



**Abbildung 2-32:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) der Reaktion des Ditriflato-Diboran **2** mit zwei Äquivalenten †BTMP (oben) bzw. einem Äquivalent BTMP und einem Äquivalent DMAP. Rosa: Freies †BTMP (oben) bzw. DMAP (unten), Rot: Mono-BTMP-Addukt **28**<sub>int</sub>(OTf), Blau: Produkt **28**(OTf)<sub>2</sub> (oben) bzw. **29**(OTf)<sub>2</sub> (unten). ‡Unbekanntes Nebenprodukt.

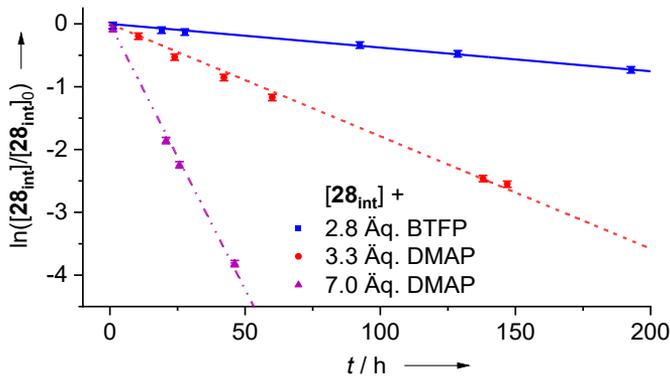


**Schema 2-33:** Reaktion des BTMP-Monoaddukts  $28_{\text{int}}$  zu den Produkten **28** bzw. **29** unter Berücksichtigung eines vorgelagerten Gleichgewichts. Zunächst wird der Triflat-Substituent heterolytisch reversibel abstrahiert, bevor eine freie Base **L** addieren kann.

der Reaktion. Wird der  $S_{\text{N}}1$ -Mechanismus unter Berücksichtigung eines vorgelagerten Gleichgewichts betrachtet (Schema 2-33), so lässt sich die Beobachtung mit der Theorie in Einklang bringen. Das monokationische Intermediat  $28_{\text{int}}$  steht im Gleichgewicht mit einem dikationischen Intermediat  $28_{\text{iso}}$ , in welchem der Triflat-Substituent vom Monokation  $28_{\text{int}}$  heterolytisch abstrahiert wurde. Das Gleichgewicht liegt dabei auf Seite des Monokations  $28_{\text{int}}$ . Die Folgereaktion ist irreversibel; die einkommende Lewis-Base **L** besetzt die freie kationische Stelle und blockiert diese für weitere Reaktionen. Das Geschwindigkeitsgesetz folgt in diesem Fall der Formel

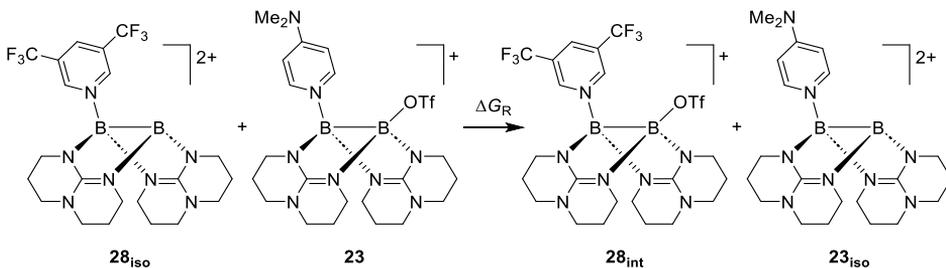
$$\frac{d[\text{XX}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{XX}] \quad \text{mit} \quad k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2 [\text{L}]}{k_{-1} [\text{OTf}^-] + k_2 [\text{L}]} \quad (1)$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{obs}}$  hängt folglich von der Konzentration der Base **L** ab, aber auch von der Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  der Addition der Base im zweiten Schritt der Reaktionssequenz. Da durch den Überschuss an Lewis-Base in Lösung und durch die Anwesenheit von Triflat-Gegenionen diese Konzentrationen zu Beginn der Reaktionen näherungsweise als konstant angesehen werden können, hat  $k_{\text{obs}}$  für diesen Zeitraum einen konstanten Wert. Bei hohen Konzentrationen der Base verschwindet dessen Einfluss und  $k_{\text{obs}}$  entspricht näherungsweise  $k_1$ . Dies ist bei den vorliegenden Bedingungen jedoch noch nicht gegeben. Unter Annahme, dass  $k_{-1}$  deutlich größer ist als  $k_2$ , es also wesentlich eher zu einer Rückreaktion zum Intermediat  $28_{\text{int}}$  als zu einer Reaktion zum Produkt  $k_2$  kommt, entspricht  $k_{\text{obs}}$  näherungsweise  $k_1 k_2 [\text{L}] (k_{-1} [\text{OTf}^-])^{-1}$  und ist folglich durchaus abhängig von der Konzentration der substituierenden Lewis-Base **L** sowie dessen charakteristischer Geschwindigkeitskonstante  $k_2$ . Um die Theorie der Abhängigkeit von der Konzentration der Lewis-Base zu verifizieren, wurde die Reaktion zur Bildung des unsymmetrischen Diboran-Dikations **29** mit 7.0 Äquivalenten DMAP wiederholt. Es konnte in der Tat eine höhere Geschwindigkeitskonstante  $k = 2.02 \pm 0.04 \text{ d}^{-1}$  sowie eine kürzere Halbwertszeit  $t_{1/2} = 0.342 \pm 0.006 \text{ d}$  bestimmt werden (Abbildung 2-33, violette Strichpunktlinie, Dreiecke). Die Geschwindigkeitskonstante lässt sich nach diesen Ergebnissen nicht mit der Näherung  $k_1 k_2 [\text{L}] (k_{-1} [\text{OTf}^-])^{-1}$  in Einklang bringen; die allgemeine Abhängigkeit von der Konzentration konnte jedoch verifiziert werden.



**Abbildung 2-33:** Interpolation der Konzentration des Intermediats  $28_{\text{int}}$  nach einer Kinetik pseudo-erster Ordnung für die Reaktion des Intermediats  $28_{\text{int}}$  mit 2.8 Äquivalenten BTFP (blaue Linie, Quadrate), 3.3 Äquivalenten DMAP (rote gestrichelte Linie, Kreise) und mit 7.0 Äquivalenten DMAP (violette Strich-Punkt-Linie, Dreiecke) für die ersten 200 Stunden der Reaktion bei Raumtemperatur.

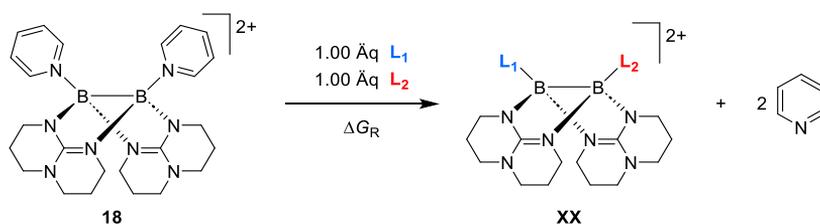
Um die Unterschiede zwischen dem DMAP-Monoaddukt  $23$  und dem BTFP-Monoaddukt  $28_{\text{int}}$  im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeiten mit weiteren Lewis-Basen zu verstehen, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt (B3LYP+D3/def2-TZVP). Mit Hilfe einer hypothetischen Triflat-Austauschreaktion (Schema 2-34) konnte evaluiert werden, wie viel stärker das BTFP-Monoaddukt  $28_{\text{int}}$  den Triflat-Substituenten bindet als das DMAP-Monoaddukt  $23$ . Unter Ausschluss von Lösungsmittel-Effekten konnte ein Bindungsstärken-Unterschied von  $\Delta G_{\text{R}} = 52 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt werden; unter Berücksichtigung von Dichlormethan als polarisierendes Lösungsmittel beträgt der Unterschied  $\Delta G_{\text{R}} = 22 \text{ kJ mol}^{-1}$  (COSMO-Rechnung mit  $\epsilon_{\text{r}} = 8.93$ ). Die Rechnungen bestätigen die Beobachtung: DMAP als Substituent stabilisiert das freie Dikation ohne Triflat-Substituent  $23_{\text{iso}}$  besser als BTFP ( $28_{\text{iso}}$ ); die Folge ist eine schnellere Reaktion des Diboran-Monokations  $23$  als  $28_{\text{int}}$ .



**Schema 2-34:** Hypothetische Triflat-Austausch-Reaktion vom Diboran-Monokation  $23_{\text{int}}$  auf das Diboran-Dikation  $28_{\text{iso}}$ . Die Reaktion ist gemäß quantenchemischer Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) mit  $\Delta G_{\text{R}} = -52 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $\Delta G_{\text{R}} = -22 \text{ kJ mol}^{-1}$  unter Berücksichtigung von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als polarisierendes Lösungsmittel (COSMO-Rechnung mit  $\epsilon_{\text{r}} = 8.93$ ) exergon.

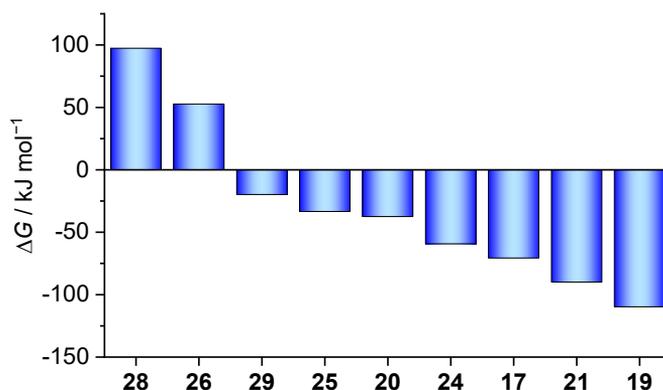
### 2.3.7 Quantenchemische Untersuchung der Diboran-Dikationen

Für einen umfangreichen Vergleich der synthetisierten Verbindungen wurden deren Strukturen quantenchemisch berechnet (B3LYP+D3/def2-TZVP) und hinsichtlich ihrer relativen Stabilität in der Gasphase geordnet (Abbildung 2-34). Hierfür wurde das zweifach pyridin-substituierte Diboran-Dikation **18** als Referenzsystem gewählt. Mit Hilfe einer hypothetischen Substituenten-Austauschreaktion (Schema 2-35) wurden die freien Enthalpiewerte der Verbindungen **17**, **19**, **20**, **21**, **24**, **25**, **26**, **28** und **29** in Relation zu Verbindung **18** sowie entsprechenden freien Pyridin-Derivaten ( $L_1$ ,  $L_2$ ) bestimmt; bei den Reaktionen zu den Verbindungen **17**, **19**, **26** und **28** entspricht dabei  $L_1 = L_2$ .



**Schema 2-35:** Hypothetische Substituenten-Austauschreaktion zur quantenchemischen Berechnung (B3LYP+D3/def2-TZVP) der relativen Stabilität der Diboran-Dikationen **XX** = **17**, **19**, **20**, **21**, **24**, **25**, **26**, **28** und **29** im Vergleich zum Diboran-Dikation **18**.

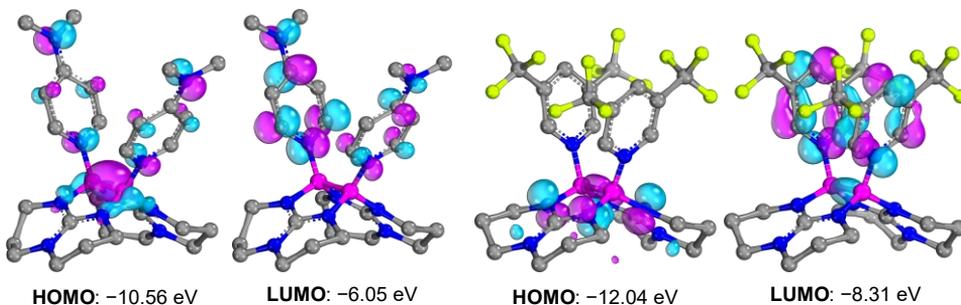
Wie erwartet sind die Verbindungen mit dem elektronenreichen DMAP als Substituent, allen voran das zweifach DMAP-substituierte Diboran-Dikation **19** ( $\Delta G_R = -110 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), besonders stabil. Demgegenüber sind die elektronenarmen Verbindungen instabiler, allen voran das zweifach BTFP-substituierte Diboran-Dikation **28** ( $\Delta G_R = +97 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Der Unterschied zwischen dem stabilsten und dem instabilsten Diboran-Dikation summiert sich



**Abbildung 2-34:** Berechnete freie Enthalpiewerte (B3LYP+D3/def2-TZVP) der Verbindungen **17**, **19**, **20**, **21**, **24**, **25**, **26**, **28** und **29** in Relation zum Diboran-Dikation **18** gemäß einer hypothetischen Substituenten-Austauschreaktion (Schema 2-35).

somit auf  $\Delta G_R = 207 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Lewis-Basizität der Substituenten hat folglich einen merklichen Einfluss auf die Stabilität der Diboran-Dikationen. Im Falle des unsymmetrischen Diboran-Dikations **29**, welches sowohl einen DMAP- als auch einen BTFP -Substituenten aufweist, gleichen sich die Effekte aus; es liegt mit  $\Delta G_R = -20 \text{ kJ mol}^{-1}$  auf halbem Weg zwischen den symmetrischen Diboran-Dikationen **19** und **28**.

Aufgrund des großen energetischen Unterschieds zwischen den Diboran-Dikationen **19** und **28** wurden diese beiden Verbindungen für einen Vergleich der Grenzorbitale herangezogen (Abbildung 2-35). Die Verbindungen stellen die Extrema, sprich das elektronenreichste und das elektronenärmste Diboran-Dikation der hier vorgestellten Gruppe dar. Eventuelle Unterschiede in der Orbitalstruktur dürften hier am deutlichsten auffallen.



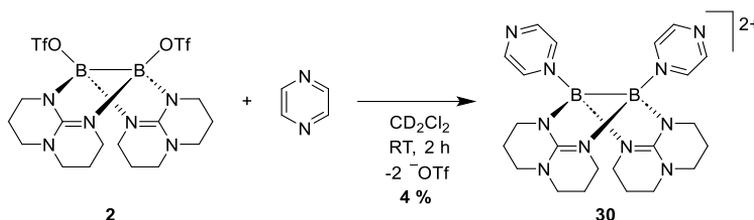
**Abbildung 2-35:** Isodichte-Orbital-Darstellung (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) des HOMO und des LUMO der Diboran-Dikationen **19** (links) und **28** (rechts). Farbcode: C grau, B pink, F lindgrün, N blau. Alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Tatsächlich ist das HOMO der beiden Verbindungen an unterschiedlichen Orten lokalisiert. Im DMAP-substituierten Diboran-Dikation **19** liegt das HOMO vor allem auf der zentralen BB-Bindung. Im BTFP -substituierten Diboran-Dikation **28** ist das HOMO dagegen vermehrt auf den hpp-Substituenten lokalisiert und besitzt nur eine geringere Elektronendichte auf der BB-Bindung. Auch die Lage des LUMOs verschiebt sich. Im DMAP-substituierten Diboran-Dikation **19** ist es vor allem auf den DMAP-Substituenten lokalisiert. Im BTFP -substituierten Diboran-Dikation **28** ist auch ein Anteil auf der BB-Bindung, was im Diboran-Dikation **19** überhaupt nicht beobachtet wird. Mit  $-10.56 \text{ eV}$  für Verbindung **19** und  $-12.04 \text{ eV}$  für Verbindung **28** liegen die HOMO-Energien im Bereich des bereits veröffentlichten Diboran-Dikations  $[(\text{Me}_2\text{NH})\text{B}(\text{hpp})]_2$  ( $-11.92 \text{ eV}$ ), aber deutlich negativer als das HOMO der ungeladenen Diboran(4)-Stammverbindung **1** ( $-4.78 \text{ eV}$ ).

### 2.3.8 Diboran-Dikationen mit Pyrazin-Substituenten

Einen Spezialfall an Pyridyl-Substituenten stellen Pyrazine dar. Bei Umsetzung dieser mit dem Ditriflato-Diboran **2** wurde von einer Reduktion der Pyrazine bei gleichzeitiger Oxidation der BB-Bindung berichtet (vgl. Abschnitt 1.10.2, Schema 1-21). Zwei reduzierte Pyrazin-Substituenten verbrücken dabei zwei oxidierte Diboran-Einheiten. Diese Beobachtung lieferte Anlass zur Frage, ob für die Reduktion zwingend ein Eins-zu-eins-Verhältnis zwischen Ditriflato-Diboran **2** und Pyrazin erforderlich ist oder ob bei Koordination zweier Pyrazin-Einheiten an eine Diboran-Dikation-Einheit ebenfalls eine Oxidation der BB-Bindung stattfindet.

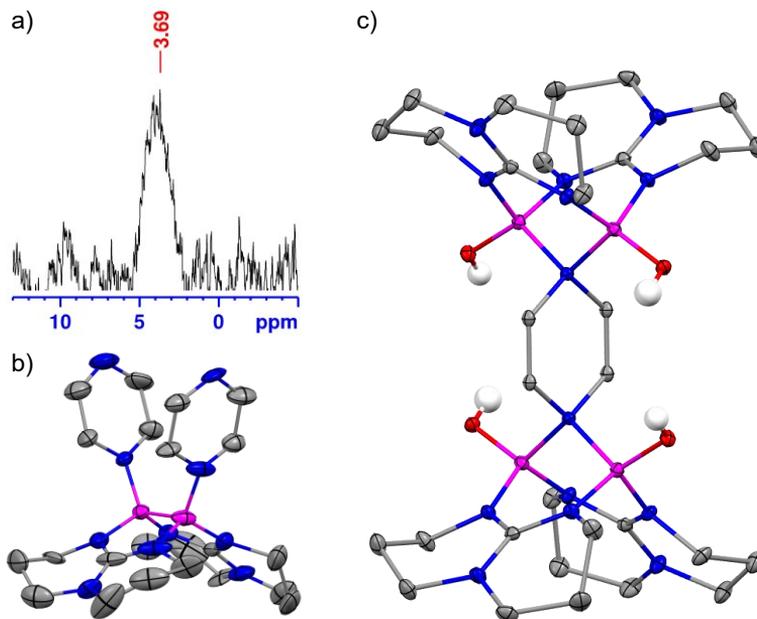
Es wurde Ditriflato-Diboran **2** zu einem Überschuss an Pyrazin (5.00 Äq.) in Dichlormethan gegeben (Schema 2-36). Die Reaktionslösung färbte sich sofort orange-rot, was auf die Anwesenheit von Radikalen hindeutet und somit für eine Elektronenübertragung vom Diboran auf die Pyrazin-Substituenten spricht. Die NMR-Daten zeigten jedoch einen großen Anteil an Zersetzungsprodukten wie protonierten hpp-Substituenten. Glücklicherweise konnte jedoch durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Tetrahydrofuran-Lösung der Reaktionsmischung ein Kristall erhalten werden, der sich zur Bestimmung der Festkörperstruktur via SCXRD-Analyse eignete.



**Schema 2-36:** Reaktion des Ditriflato-Diborans **2** mit einem Überschuss (5.00 Äq.) an Pyrazin zur Bildung des Diboran-Dikations **30**.

Die Festkörperstruktur zeigt ein Diboran-Dikation **30** mit intakter BB-Bindung (Abbildung 2-36 b); sie besitzt eine Bindungslänge  $d = 1.72(1)$  Å. Auch die Pyrazin-Substituenten zeigen keine Deformation aus der Planarität und somit keine Anzeichen für eine Reduktion. Die von den Kristallen aufgenommenen NMR-Spektren sind zudem im Einklang mit der Festkörperstruktur. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum in Dichlormethan- $d_2$  kann ein Signal bei  $\delta = 3.69$  ppm detektiert werden (Abbildung 2-36 a).

Die Koordination einer zweiten Diboran-Einheit scheint somit essenziell für die Elektronenübertragung auf den Substituenten zu sein. Während der Reaktion scheint es zwar zu Elektronenübertragungen zu kommen; die dabei entstehenden Intermediate sind jedoch nicht stabil und können nicht isoliert werden. Stattdessen zersetzen sich diese oder es entsteht das beschriebene Diboran-Dikation **30**. Auch ein Produkt einer Nebenreaktion konnte via SCXRD-Analyse nachgewiesen werden. Die Verbindung enthält zwei oxidierte Diboran-Einheiten verbrückt durch einen einzelnen reduzierten Pyrazin-Substituenten (Abbildung 2-36 c). Die Bor-

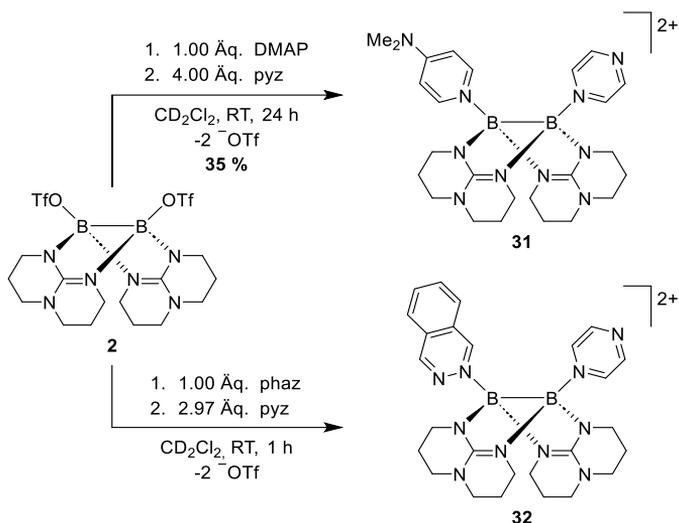


**Abbildung 2-36:** a)  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (128.30 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) des Diboran-Dikation-Salzes **30**(OTf) $_2$ . b) Festkörperstruktur des Diboran-Dikations **30**. c) Festkörperstruktur eines dikationischen Nebenprodukts der Reaktion des Ditriflato-Diborans **2** mit einem Überschuss Pyrazin mit oxidierten Diboran-Einheiten und reduziertem Pyrazin. Die Schwingungsellipsoide decken 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab. Farbcode: C grau, H weiß, B pink, N blau, O rot. Alle nicht relevanten Wasserstoffatome, Gegenionen sowie Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Atome sind in dieser Verbindung durch Hydroxid-Substituenten abgesättigt, welche vermutlich von Feuchtigkeitsspuren in der Lösung herrühren. Auch wenn sich die Herstellung dieser Verbindung nicht reproduzieren lässt, so zeigt sie doch beispielhaft, dass sich das Diboran leicht oxidieren und das Pyrazin reduzieren lässt. Die vielen mögliche Prozesse in der Reaktionslösung haben zur Folge, dass die Reaktion sehr unselektiv verläuft. Es konnte nur eine sehr geringe Menge des Diboran-Dikations **30** isoliert werden, mit welcher aber die Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie und SCXRD-Analyse durchgeführt werden konnte.

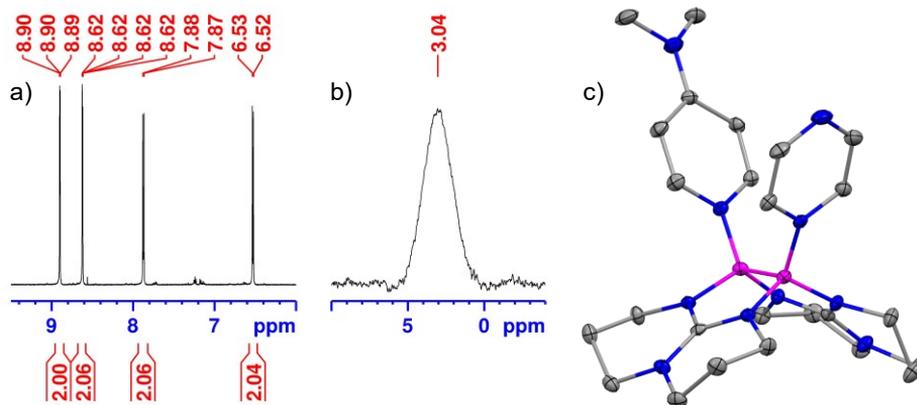
Um eine Reduktion des Pyrazins ohne die Koordination einer zweiten Diboran-Einheit zu begünstigen, wurde erwogen, unsymmetrische Diboran-Dikationen mit einem Pyrazin- und einem elektronenreicheren Pyridin-Derivat-Substituenten zu synthetisieren. Da die Synthese unsymmetrischer Diboran-Dikationen, wie in diesem Kapitel beschrieben, mit Phthalazin- sowie mit DMAP-Substituenten sehr erfolgreich war, wurden auch hier diese Substituenten als elektronenreichere Pyridin-Derivate gewählt. Speziell DMAP als elektronenreichster Vertreter der Pyridin-Derivate wurde als vielversprechendster Substituent angesehen, um eine Reduktion des Pyrazin-Substituenten zu erreichen.

Die Synthese erfolgte analog zur Synthese der unsymmetrischen Diboran-Dikationen **20**, **21**, **28** und **29**. Es wurde jedoch ein Überschuss an Pyrazin (pyz) zugegeben, um die Bildung pyrazinverbrückter Diboran-Dimere zu vermeiden. Sowohl das unsymmetrische Diboran-Dikation **31** mit DMAP- und Pyrazin-Substituent als auch das Diboran-Dikation **32** mit Phthalazin- und Pyrazin-Substituent konnten erfolgreich synthetisiert werden (Schema 2-37). Beide Reaktionen haben einen merklichen Farbumschlag nach Pyrazin-Zugabe gemein; im Falle des Diboran-Dikations **32** färbte sich die Reaktion intensiv rot, im Falle des Diboran-Dikations **31** wurde sie zunächst gelb, wurde aber im Verlauf der Reaktion immer trüber, bis eine schwarze Lösung entstand.



**Schema 2-37:** Darstellung der unsymmetrischen Diboran-Dikationen **31** und **32** durch Reaktion des Ditriflato-Diborans **2** mit entweder einem Äquivalent DMAP (oben) oder Phthalazin (phaz, unten) und einem Überschuss an Pyrazin (pyz).

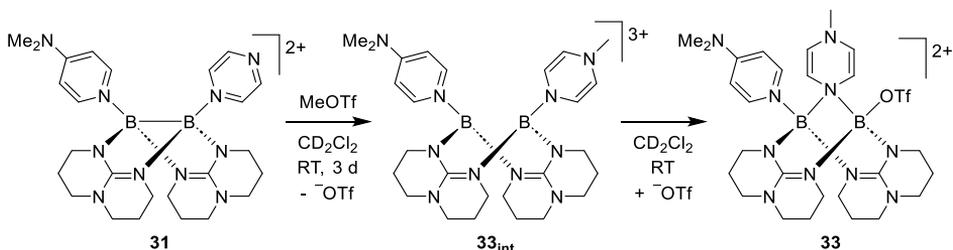
Beide Verbindungen konnten via NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **31**(OTf) $_2$  in Dichlormethan- $d_2$  konnten die Pyrazin-Signale bei  $\delta = 8.90$  und  $8.62$  ppm detektiert werden (Abbildung 2-37 a); im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum erscheint ein Signal bei  $\delta = 3.04$  ppm (Abbildung 2-37 b). Für Verbindung **32**(OTf) $_2$  konnten die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale in Dichlormethan- $d_2$  bei  $\delta = 8.79$  und  $8.50$  ppm dem Pyrazin-Substituenten zugeordnet werden; das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $\delta = 4.38$  ppm. Die Detektierbarkeit der Pyrazin-Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum spricht gegen die Anwesenheit eines Radikals auf dem Pyrazin-Substituenten. Die Lage der Signale im aromatischen Bereich spricht zudem gegen eine zweifache Reduktion des Pyrazins. In diesem Fall müssten die Signale im vinylichen Bereich des Spektrums auftauchen.<sup>[159]</sup> Es kann also davon ausgegangen werden, dass trotz des erhöhten Elektronenreichtums des Kosubstituenten eine Reduktion des Pyrazin-Substituenten nicht stattgefunden hat.



**Abbildung 2-37:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (600.18 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (a) und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (128.30 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (b) des Diboran-Dikation-Salzes **31**(OTf) $_2$  sowie dessen Festkörperstruktur (c). Die Schwingungsellipsoide decken 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab. Farbcode: C grau, H weiß, B pink, N blau. Alle nicht relevanten Wasserstoffatome, Gegenionen sowie Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

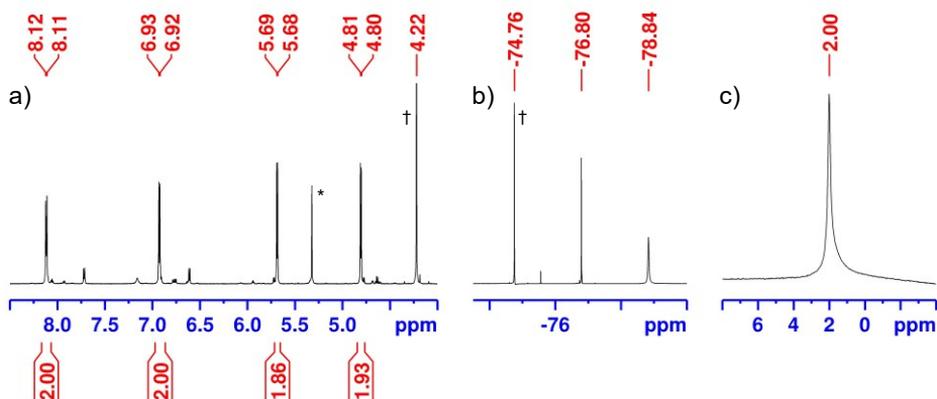
Bei beiden Reaktionen kann in den NMR-Spektren protonierter hpp-Substituent als Verunreinigung detektiert werden. Dieser wurde bei zahlreichen Reaktionen im Zuge dieser Arbeit detektiert und spricht für eine Zersetzung des Diborans. Denkbar ist, dass auch hier während der Synthese Radikale entstehen. Die reaktiven Spezies begünstigen die Zersetzung des Diborans. Im Falle des DMAP-substituierten Diboran-Dikations **31** konnte die Verbindung jedoch durch Kristallisation des Produkts aus einer Tetrahydrofuran-Lösung, überschichtet mit *n*-Pentan, als gelbe Kristalle isoliert werden. Die Festkörperstruktur konnte so mittels SCXRD-Analyse bestimmt werden (Abbildung 2-37 c). Die BB-Bindungslänge liegt mit  $d = 1.725(4)$  Å im Bereich der BB-Einfachbindungen dieser Arbeit. Die Festkörperstruktur bestätigt folglich die NMR-Daten: die BB-Bindung ist intakt, eine Elektronenübertragung auf den Pyrazin-Substituenten hat nicht stattgefunden.

Eine Koordination einer weiteren kationischen Spezies am zweiten Stickstoff-Atom des Pyrazins scheint folglich essenziell für die Reduktion des Pyrazin-Substituenten durch die BB-Bindung zu sein. Es wurde daher versucht, einen Elektronentransfer im Diboran-Dikation **31** mittels Methylierung des Pyrazin-Substituenten zu induzieren (Schema 2-38). In einem NMR-Experiment wurde eine Lösung des Diboran-Dikations **31** in Dichlormethan- $d_2$  mit einem Überschuss Methyltriflat ( $> 2$  Äq.) versetzt. Es konnte eine langsame Reaktion beobachtet werden; nach 3 d wurde ein vollständiger Umsatz beobachtet.



**Schema 2-38:** Induktion eines Elektronentransfers von der BB-Bindung auf den Pyrazin-Substituenten im Diboran-Dikation **31** durch Methylierung des Pyrazin-Substituenten unter Bildung des Diboran-Dikations **33** mit oxidiertem Diboran und reduziertem Pyrazin-Substituenten.

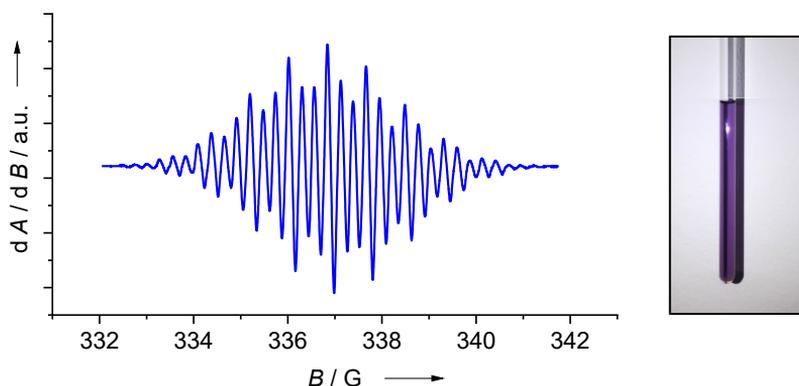
Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten sprechen in der Tat für eine Reduktion des Pyrazin-Substituenten. Im aromatischen Bereich finden sich in Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> nur noch die zwei Signale des DMAP-Substituenten bei  $\delta = 8.12$  und  $6.93$  ppm (Abbildung 2-38 a); jene des Pyrazins verschieben sich zu  $\delta = 5.68$  und  $4.80$  ppm, passend zu Vinyl-Einheiten.<sup>[159]</sup> Die vorgeschlagene Struktur eines Trikations **33<sub>int</sub>** (vgl. Schema 2-38) ist jedoch nicht mit allen NMR-Daten im Einklang. Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum kann in Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> neben den Signalen des Methyltriflat-Überschusses bei  $\delta = -74.76$  ppm und der freien Triflat-Gruppen bei  $\delta = -78.84$  ppm noch ein drittes Signal bei  $\delta = -76.80$  ppm detektiert werden (Abbildung 2-38 b). Es wird davon ausgegangen, dass der reduzierte Pyrazin-Substituent eine verbrückende Position zwischen den beiden Bor-Atomen einnimmt und eine Triflat-Gruppe an das Bor-Atom ohne DMAP-Substituenten bindet. Die entstehende Verbindung **33** ist folglich ein Dikation. Eine solche verbrückende Position wurde auch in den Arbeiten von Anna Widera *et al.* mit einem 1:1-Verhältnis zwischen Diboran und Pyrazin beobachtet



**Abbildung 2-38:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600.18 MHz, \*CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (a), <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (564.73 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (b) und <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum (192.56 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (c) der Reaktion des Diboran-Dikations **31** mit <sup>1</sup>Methyltriflat (Schema 2-38) zur Bildung des Diboran-Dikations **33** mit oxidiertem Diboran und reduziertem Pyrazin-Substituenten.

(vgl. Abschnitt 1.10.2, Schema 1-21).<sup>[28]</sup> Auch in Arbeiten von Erik Filbeck *et al.* mit Diphenylpyridylmethan-Derivaten konnten solche verbrückende Positionen der nunmehr reduzierten Pyridin-Einheit beobachtet werden.<sup>[175]</sup>

Überraschend ist jedoch, dass im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur ein einziges Signal bei  $\delta = 2.00$  ppm detektiert werden konnte (Abbildung 2-38 c); gemäß Struktur wurden zwei Signale erwartet. Auch die Existenz eines Radikals ( $g = 2.0027$ ), das in der violetten Reaktionslösung detektiert werden konnte, spricht gegen die Struktur (Abbildung 2-39). Anhand der hohen Konzentration der Reaktionslösung und der guten Auflösung des ESR-Spektrums kann jedoch davon ausgegangen werden, dass das Radikal nur eine Verunreinigung geringer Konzentration darstellt. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum besteht zudem die Möglichkeit, dass die zwei Signale zufälligerweise die gleiche chemische Verschiebung aufweisen.



**Abbildung 2-39:** Links: ESR-Spektrum (Frequenz: 9.44 GHz) der Reaktion des Diboran-Dikations **31** mit Methyltriflat (Schema 2-38) in Dichlormethan- $d_2$  nach drei Tagen. Rechts: Bild der Reaktionslösung.

Leider konnte die Struktur bis dato nicht mittels Festkörperstruktur bestätigt werden. Alle Kristallisationsversuche führten zur Zersetzung der Verbindung. Auch sind die Reagenzien zur Auslösung des Elektronentransfers limitiert. Keinen Erfolg hatten Reaktionen mit Triethyloxonium-Salzen, Bromidopentacarbonylmangan(I), Methyljodid, Trimethylsilyltriflat und Bortrichlorid. Mit Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat konnte zwar eine Reaktion beobachtet werden, jedoch langsamer und unselektiver als mit Methyltriflat. Durch Variation des Kosubstituenten und durch weitere Ansätze mit anderen Methylierungsmitteln bzw. Elektrophilen können aber weitere Versuche zum Nachweis der Elektronenübertragung unternommen werden.

## 2.4 Diborane auf Basis von mhpp-Substituenten

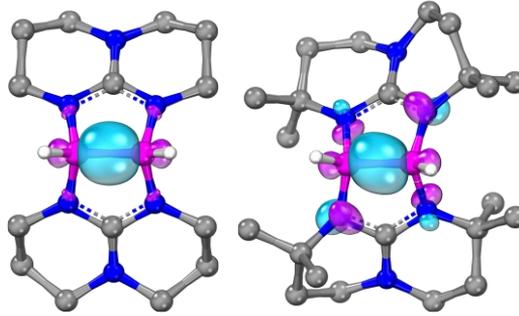
Die Chemie der vorausgehenden Abschnitte basiert auf dem Elektronenreichtum des Diborans. Die elektronenreichen hpp-Substituenten sind ideal zur Stabilisierung der synthetisierten mono- und dikationischen Diborane. Die Farbigkeit bzw. optischen Eigenschaften einiger Verbindungen basieren auf Charge-Transfer-Übergängen von der elektronenreichen BB-Bindung auf die Substituenten. Weiterhin werden Pyrazin-Derivate durch die BB-Bindung reduziert, während selbige oxidiert wird. Eine Steigerung des Elektronenreichtums ist folglich erstrebenswert, jedoch schwierig zu erreichen, ohne das System völlig zu verändern. Eine veränderte Ringgröße beispielsweise führt, wie Abschnitt 1.8 beschrieben, zu einem völligen Ausbleiben der Dehydrokupplung zum Diboran(4).<sup>[119]</sup> Der gleiche Effekt wird bei Austausch des bicyklischen Guanidinats durch ein bicyklisches Amidinat beobachtet.<sup>[120]</sup> Das Grundgerüst der hpp-Substituenten ist folglich essenziell für die erfolgreiche Diboran(4)-Synthese und sollte nicht verändert werden.

Eine Möglichkeit der Steigerung des Elektronenreichtums stellt die Einführung von Substituenten an Position zwei und acht des hpp-Substituenten dar. In Literatur sind allerdings nicht viele Beispiele für solche hppH-Derivate bekannt. Schmidtchen beschrieb beispielsweise die Hydroiodid-Salze der hppH-Derivate mit Methyl- oder Allyl-Gruppen an Position zwei und acht.<sup>[176]</sup> Methyl-Gruppen als Substituenten dürften durch den positiven induktiven Effekt den Elektronenreichtum der BB-Bindung erhöhen. Gleichzeitig sind sie chemisch vergleichsweise inert und so gegenüber Angriffen verschiedener Reagenzien unempfindlich. Zuletzt handelt es sich um vergleichsweise kleine Gruppen; die Funktionalisierung mit Methylgruppen stellt somit einen eher geringfügigen Eingriff in die Geometrie der hpp-Substituenten und in Folge in die Geometrie der Diboran(4)-Verbindung dar.

### 2.4.1 Quantenchemische Untersuchung des Diboran(4) mit methylierten hpp-Substituenten

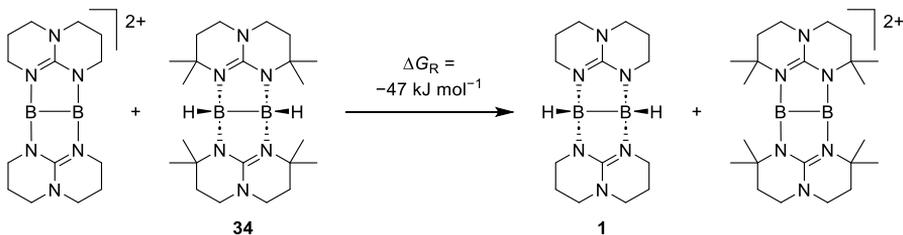
Um den Einfluss der Methylgruppen zu evaluieren, wurde das entsprechende Diboran(4) **34** mit 2,2,8,8-Tetramethyl-1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]-pyrimidinat-Substituenten (mhpp-Substituenten) mittels quantenchemischer Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) prognostiziert und dessen elektrische Eigenschaften mit jenen des Diboran(4) **1** mit hpp-Substituenten verglichen. Schon in der Geometrie der Verbindung fällt ein Unterschied auf: während die HBBH-Einheit beim Diboran(4) **1** mit hpp-Substituenten in einer Ebene liegt, so führt die Einführung von Methylgruppen gemäß Rechnungen zu einem HBBH-Diederwinkel von 14°. Der sterische Anspruch der Methylgruppen ist demnach für die Struktur nicht zu vernachlässigen. Für erste Versuche der Diboran(4)-Synthese mit funktionalisierten hpp-Substituenten sollten folglich keine größeren funktionellen Gruppen eingesetzt werden, um den sterischen Anspruch nicht direkt zu überreizen. Ein Vergleich der HOMO-Energien der

beiden Verbindungen zeigt zudem einen großen Einfluss der insgesamt acht Methylgruppen. Die energetische Lage des HOMO steigt um  $\Delta E = 0.427$  eV, von  $-4.780$  eV auf  $-4.353$  eV. Die geometrische Lage des HOMO verändert sich dabei kaum; in beiden Fällen ist das HOMO vornehmlich auf der BB-Bindung lokalisiert (Abbildung 2-40).



**Abbildung 2-40:** Isodichte-Orbital-Darstellung (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) des HOMOs der Diboran(4) **1** (links) und des Diboran(4) **34**. Farbcode: C grau, B pink, H weiß, N blau. Alle nicht relevanten Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Ein Ziel der Steigerung des Elektronenreichtums ist die Stabilisierung der freien dikationischen Diboran-Verbindung. Bis dato war es nicht möglich, das freie Diboran-Dikation  $[\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2^{2+}$  mit zwei  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Bor-Atomen, ohne stabilisierende Lewis-Basen, zu erzeugen. Wie in Abschnitt 1.10.2 beschrieben, führt der Versuch der Darstellung des freien Dikations zur Dimersierung und Umlagerung zweier Diboran-Einheiten zu einem tetrakationischen Tetraboran (Schema 1-23). Für einen Vergleich der hypothetischen freien Diboran-Dikationen  $[\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2^{2+}$  und  $[\text{B}(\mu\text{-mhpp})]_2^{2+}$  wurde die freie Reaktionsenthalpie einer Hydridaustauschreaktion von  $[\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2^{2+}$  mit  $[\text{HB}(\mu\text{-mhpp})]_2$  (**34**) berechnet (RI-DSD-PBEB95-D3(BJ)/def2-QZVPP//PBEh-3c; Rechnung durchgeführt von Lukas Sigmund) (Schema 2-39). Es zeigte sich, dass das Dikation mit Methyl-



**Schema 2-39:** Hypothetische Hydrid-Austauschreaktion vom Diboran(4) **34** auf das Diboran-Dikation  $[\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2^{2+}$ . Laut quantenchemischer Rechnungen (RI-DSD-PBEB95-D3(BJ)/def2-QZVPP//PBEh-3c) ist die freie Reaktionsenthalpie mit  $\Delta G = -47$  kJ mol<sup>-1</sup> exergon.

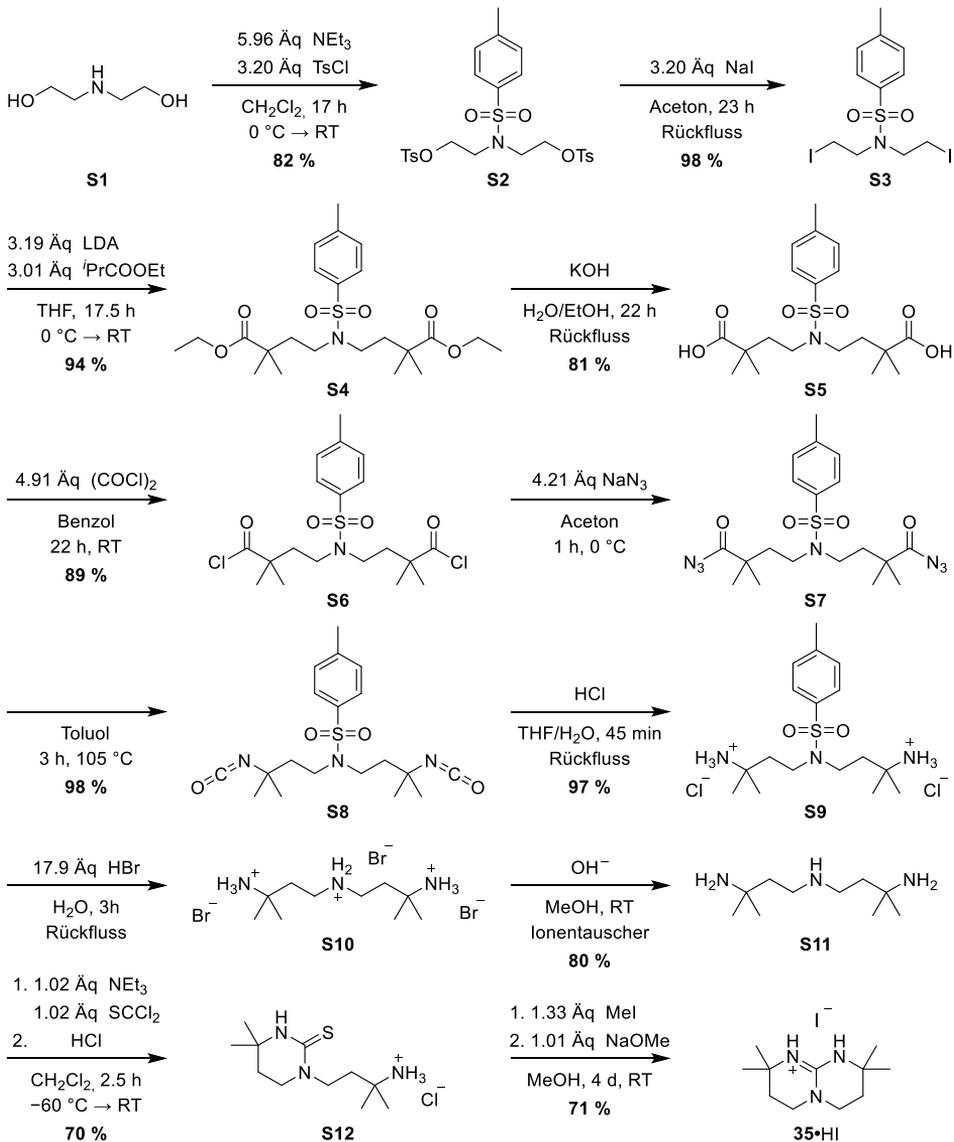
substituenten um  $\Delta G_R = -47 \text{ kJ mol}^{-1}$  günstiger ist als das entsprechende Dikation ohne Methylfunktionalisierung. Darüber hinaus ist zu erwarten, dass der sterische Anspruch der Methylgruppen die  $sp^2$ -hybridisierten Bor-Atome vor nukleophilen Angriffen schützt, auch wenn hierfür sterisch noch anspruchsvollere Liganden vorteilhafter wären.

## 2.4.2 Synthese des mhpp-Substituenten

Angetrieben von den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen wurde versucht, das entsprechende Diboran(4)  $[\text{HB}(\mu\text{-mhpp})]_2$  zu synthetisieren. Der erste Schritt ist hierbei die Synthese der bicyklischen Guanidinbase mhppH **35**. Diese ist kommerziell leider nicht erwerblich, sondern muss in einer umfangreichen Synthese hergestellt werden (Schema 2-40). Alle Schritte verlaufen jedoch in guten Ausbeuten ( $\geq 70 \%$ ) und keiner der Schritte bedarf einer Aufreinigung via Säulenchromatographie. Die Synthese wurde von Schmidtchen 1980 beschrieben.<sup>[176]</sup> Im Allgemeinen wurde der Literatursynthese gefolgt. Einige essenzielle Abweichungen wurden bereits in der Masterarbeit des Autors dieser Dissertation beschrieben;<sup>[177]</sup> sie werden im Folgenden nochmals aufgeführt.

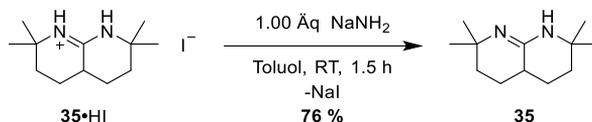
Zunächst wurde nicht von zweifach mesyliertem Diethanolamin ausgegangen, sondern das freie Diethanolamin **S1** dreifach tosyliert, da das freie Diethanolamin und Tosylchlorid günstig zu erwerben sind.<sup>[178,179]</sup> Beim Syntheseschritt zur Darstellung des Disäurechlorids **S6** wurde auf den Einsatz katalytischer Mengen Dimethylformamid verzichtet. Die Reaktion wurde nach 1 h beendet, da NMR-Spektren einen vollständigen Umsatz anzeigten. Eine längere Reaktionszeit führt zudem zu unerwünschter Zyklisierung des Disäurechlorids **S6**. Die Deprotonierung des Triammoniumbromids **S10** kann entweder gemäß Literatur durch Anionenaustausch-Säulenchromatographie erfolgen;<sup>[176]</sup> alternativ kann Kalium-*tert*-butanolat als Base eingesetzt werden. Letztere Variante besticht durch geringeren präparativen Aufwand, leidet jedoch unter erheblichen Ausbeuteverlusten (53 % vs. 80 %). Das einfach zyklisierte Produkt **S12** konnte in der Masterarbeit des Autors noch nicht aufgereinigt werden.<sup>[177]</sup> Als Nebenprodukt entstanden hierbei thioharnstoff-verbrückte Dimere. Durch Protonierung des Produkts und anschließendem Waschen des Produkts mit Dichlormethan konnten diese Verunreinigung nun abgetrennt werden. Bei der zweiten Zyklisierung zum Erhalt des Hydroiodid-Addukts von mhppH **35**•HI ist es wichtig, nach Reaktion mit Methyljodid zunächst alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum zu entfernen, bevor Natriummethylat in Methanol zugegeben wird, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Die Reaktionen liefern zusammen eine Gesamtausbeute von 21 %.

Die Deprotonierung des Hydroiodids wurde in Literatur bis dato nicht beschrieben; eine Vorschrift existiert jedoch für das hppH-Derivat mit vier Allylsubstituenten. Hierbei wird das Hydroiodid zwischen Dichlormethan und einer Kaliumhydroxid-Lösung (20 %) verteilt. Nach Abtrennen und Trocknen der organischen Phase



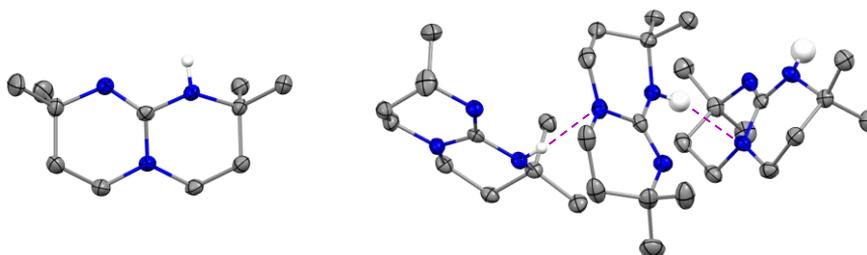
**Schema 2-40:** Syntheschema zur Darstellung des Hydroiodids des mhppH-Substituenten **35**•HI.

wird das Produkt via Destillation isoliert. Die analoge Reaktion mit dem Hydroiodid des mhppH-Derivats funktioniert. Wichtig ist hierbei jedoch, dass die Sublimation bei  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar nur bis  $200^\circ\text{C}$  (Heißluftfontemperatur) durchgeführt wird. Bei höheren Temperaturen destilliert auch protoniertes mhppH. Die Ausbeute ist mit 50 % eher dürftig. Bessere Ausbeuten werden erhalten, wenn die Deprotonierung mit Natriumamid in Tetrahydrofuran durchgeführt wird (Schema 2-41). So konnten nach Sublimation 76 % Ausbeute isoliert werden.



**Schema 2-41:** Deprotonierung von **35•HI** zur Generierung des freien mhppH **35**.

Ein Vorteil der Sublimation ist die Bildung von Kristallen bei der Resublimation. Diese stark hygroskopischen Kristalle eignen sich für SCXRD-Analyse zur Bestimmung einer Festkörperstruktur des mhppH-Moleküls **35** (Abbildung 2-41 links). Im Festkörper bilden sich keine Guanidin-Dimere; vermutlich verhindern die Methylgruppe eine Bildung dieser. Stattdessen bilden sich Wasserstoff-Brücken zwischen dem Guanidin-Proton und dem „protonenfernen“ Guanidin-Stickstoff-Atom im Rückgrat (Abbildung 2-41 rechts). So bildet sich eine Art polymere Struktur. Im Festkörper lässt sich klar eine Lokalisation des Protons erkennen; die Bindungslängen zwischen dem Guanidin-Kohlenstoff-Atom und den Stickstoff-Atomen auf der „protonennahen“ Seite des mhppH-Moleküls **35** unterscheiden sich deutlich, mit  $d = 1.280(4) - 1.287(4) \text{ \AA}$  zum nicht-protonierten Stickstoff-Atom und  $d = 1.392(4) - 1.398(4) \text{ \AA}$  zum protonierten Stickstoff-Atom (drei Moleküle pro asymmetrischer Einheit). In Lösung wird dagegen eine symmetrische Verbindung mit vier enantiotopen Methylgruppen beobachtet. Hier findet folglich ein schneller Austausch des Protons zwischen den Stickstoff-Atomen auf der „protonennahen“ Seite des mhppH-Moleküls statt.

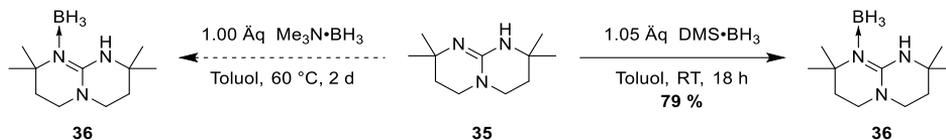


**Abbildung 2-41:** Festkörperstruktur eines einzelnen mhppH-Moleküls **35** (links) und eines Ensembles dreier mhppH-Moleküle im Festkörper mit Wasserstoff-Brücken (rechts). Die Schwingungsellipsoide decken 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab. Farbcode: C grau, H weiß, N blau. Alle nicht relevanten Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

### 2.4.3 mhppH-Boran-Addukt

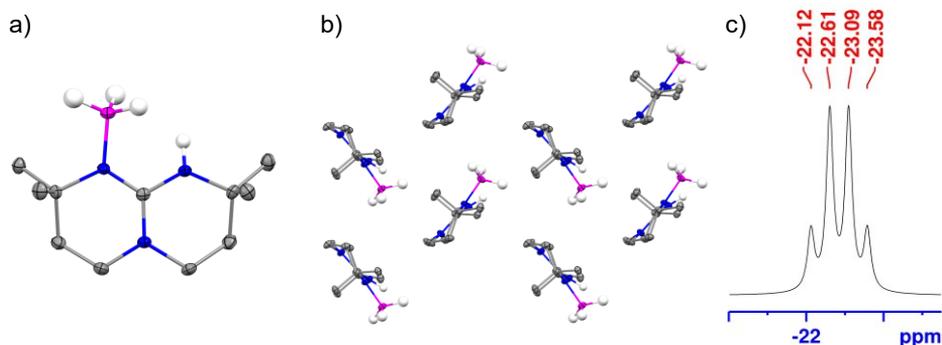
Ausgangsverbindung der Dehydrokupplung zum Diboran(4)  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$  (**1**) ist das hppH-Boran-Addukt  $\text{BH}_3 \cdot \text{hppH}$ , welches aus Trimethylamin-Boran und hppH in einer Basenaustauschreaktion bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  in Toluol dargestellt wird. Die analoge Reaktion mit mhppH verläuft jedoch sehr langsam (Schema 2-42 links). Auch nach 2 d bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  konnte noch kein vollständiger Umsatz beobachtet werden, dafür jedoch schon der Beginn von Folgereaktionen. Eine höhere Temperatur führte ebenfalls zu unerwünschten, nicht identifizierten Folgereaktionen. Es wurde

daher das Boran-Reagenz gewechselt. Anstelle von Trimethylamin-Boran wurde fortan Dimethylsulfid-Boran verwendet. Die schwächere Base Dimethylsulfid (DMS) bindet weniger stark an das Boran; eine schnellere Reaktion wurde erwartet.



**Schema 2-42:** Reaktion von mhpPH **35** mit Trimethylamin-Boran (links) und mit Dimethylsulfid-Boran (rechts) zur Bildung des mhpPH-Boran-Addukts **36**.

Die Reaktion findet in der Tat schon bei Raumtemperatur innerhalb von 18 h in Toluol mit vollständigem Umsatz statt (Schema 2-42 rechts). Das Produkt **36**, das  $\text{BH}_3 \cdot \text{mhpPH}$ -Addukt, konnte nach Kristallisation aus einer Toluol-Lösung überschichtet mit *n*-Pentan in 79 % isoliert werden. Die erhaltenen Kristalle eigneten sich zur Bestimmung einer Festkörperstruktur via SCXRD-Analyse (Abbildung 2-42 links). Interessanterweise bilden sich, anders als beim  $\text{BH}_3 \cdot \text{hppH}$ -Addukt (vgl. Abschnitt 1.8, Schema 1-9 b), keine dimeren Einheiten (Abbildung 2-42 Mitte).<sup>[13]</sup> Auch hier dürften, wie schon beim freien mhpPH **35**, die Methylgruppen eine solche Dimerbildung sterisch behindern. Eine solche Dimerbildung wurde für die Dehydrokupplung zum  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$  (**1**) als essenziell angenommen; es wurde angenommen, dass sie die Aktivierungsbarriere für die erste Wasserstoff-Eliminierung herabsetzt (vgl. Abschnitt 1.8, Schema 1-9 b). Es war daher fraglich, ob eine Dehydrokupplung des vorliegenden Boran-Addukts **36** überhaupt möglich sein würde. Ungeachtet dessen liefert das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum einen ersten Hinweis auf den gewünschten Effekt der Methylgruppen: das

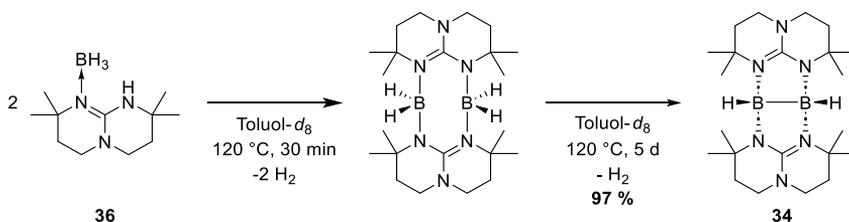


**Abbildung 2-42:** Festkörperstruktur eines einzelnen mhpPH-Boran-Addukts **36** (a) und eines Ensembles an mhpPH-Boran-Addukten im Festkörper (b). Die Schwingungsellipsoide decken 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab. Farbcode: C grau, H weiß, B pink, N blau. Alle nicht relevanten Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. c)  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (192.56 MHz, Tol- $d_8$ ) des mhpPH-Boran-Addukts **36**.

$^{11}\text{B}$ -Signal ist in Toluol- $d_8$  im Vergleich jenem des  $\text{BH}_3\cdot\text{hphH}$ -Addukts um  $\Delta\delta = -3.78$  ppm von  $\delta = -19.07$  ppm<sup>[180]</sup> zu  $\delta = -22.85$  ppm hochfeldverschoben (Abbildung 2-42 rechts); ein Hinweis auf eine erhöhte Elektronendichte am Bor-Atom.

#### 2.4.4 Dehydrokupplung des mhppH-Boran-Addukts

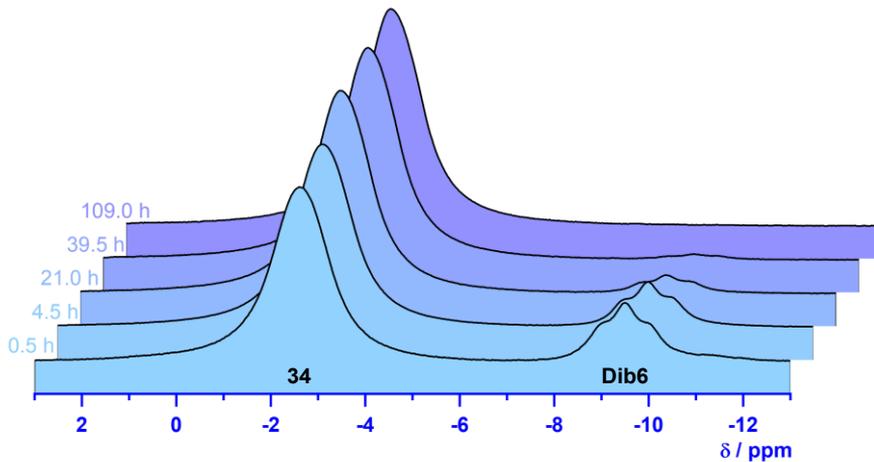
Trotz der ausgebliebenen Dimer-Bildung im Festkörper wurde versucht, eine Wasserstoff-Eliminierung vom Boran-Addukt **36** durchzuführen. Es wurde kein Katalysator zugegeben, da zunächst als Zwischenstufe das Diboran(6)  $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-mhpp})]_2$  anvisiert wurde (Schema 2-43 Mitte). Hierfür wurde in einem NMR-Versuch das Boran-Addukt **36** in Toluol- $d_8$  auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt.



**Schema 2-43:** Dehydrokupplung des mhppH-Boran-Addukts **36** zum Diboran(6)  $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-mhpp})]_2$  und zum Diboran(4)  $[\text{HB}(\mu\text{-mhpp})]_2$  (**34**).

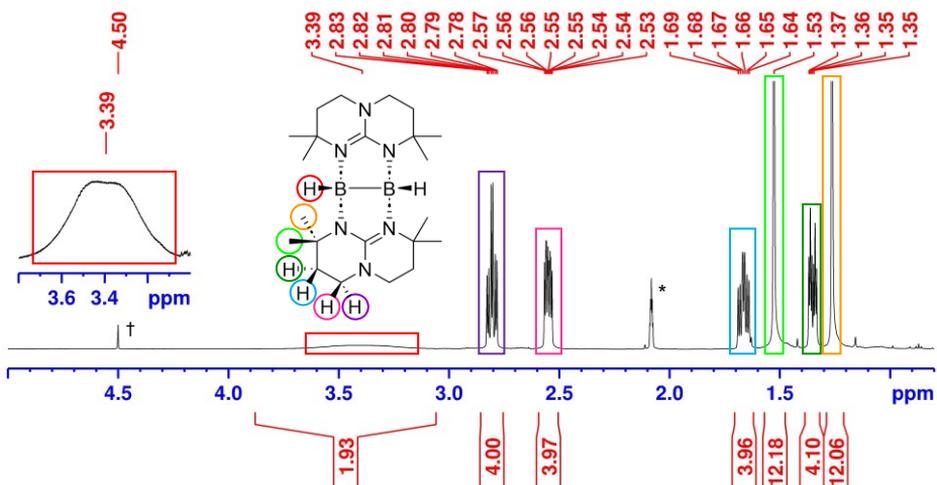
Nach nur 30 min Reaktionszeit konnte bereits kein Boran-Addukt **36** mehr in der Lösung nachgewiesen werden. Dagegen zeigte das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein Triplett bei  $\delta = -9.49$  ppm, passend zum Diboran(6) (Dib6) (Abbildung 2-43). Dieses war jedoch nicht das Hauptsignal des Spektrums; bei  $\delta = -2.60$  ppm konnte ein breites Singulett detektiert werden, mit einer vierfach höheren Intensität als das Triplett. Über den Verlauf von 109 h nahm die Intensität des Triplets ab und verschwand, während sich die Intensität des Singulets weiter erhöhte und schlussendlich als einziges Signal verblieb. Ein solches breites Singulett wurde auch beim Diboran(4) **1** ohne Methylgruppen detektiert; die direkte Kopplung zu einem weiteren Quadrupolkern über die BB-Bindung unterdrückt die Kopplung zu den Hydriden. Entsprechend bestand die Hoffnung, dass sich hier das analoge Diboran(4)  $[\text{HB}(\mu\text{-mhpp})]_2$  (**34**) gebildet hat (Schema 2-43 rechts). Dies wäre eine große Überraschung; in Literatur wurde zum Zeitpunkt der Beobachtung (2021) erst von einer weiteren Reaktion berichtet, in welchem zwei Boran-Moleküle metallfrei, also ohne Zugabe eines Katalysators, unter Wasserstoff-Eliminierung zu einem Diboran(4) kuppeln.<sup>[100]</sup>

Auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist im Einklang mit der Bildung des Diboran(4) **34** (Abbildung 2-44). Das Signal bei  $\delta = 4.50$  ppm in Toluol- $d_8$  indiziert die Bildung von elementarem Wasserstoff, passend zu einer Dehydrokupplung. Unter Zuhilfenahme von 2D-Spektren konnten die NMR-Signale des Produkts den entsprechenden Wasserstoffatomen des postulierten Diboran(4) **34** zugeordnet werden. Entsprechend einer dachartigen Struktur des Diboran(4) **34**, welche auch



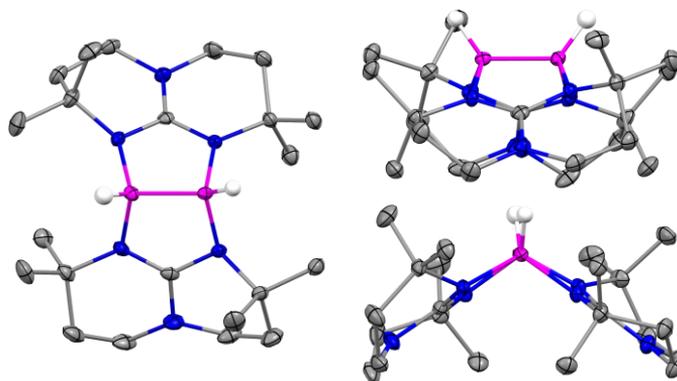
**Abbildung 2-43:**  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (192.56 MHz,  $\text{Tol-}d_8$ ) der Dehydrokupplung des Boran-mhppH-Addukts **36** (Schema 2-43) nach verschiedenen Reaktionszeiten.

für das Diboran(4) **1** ohne Methylgruppen beobachtet wurde, sind zwei Signale der Methylgruppen detektierbar; die Orientierung in die Dachstruktur hinein bzw. aus der Dachstruktur heraus ergibt die unterschiedlichen Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Dieser Effekt wird hier für alle Wasserstoff-Atome der  $\text{CH}_2$ -Gruppen im mhpp-Substituenten beobachtet. Die NMR-Daten sind allerdings auch im Einklang mit einer zweiten Struktur, in welcher die mhpp-Substituenten nicht die beiden Bor-Atome verbrücken ( $\mu$ -Koordination), sondern jeweils mit beiden Stickstoff-Atomen an dasselbe Bor in einer  $\eta^2$ -Koordination bindet. Gemäß quantenchemischer Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) ist die Struktur des nicht-verbrückten Isomers  $[\text{HB}(\kappa\text{-mhpp})]_2$  jedoch um  $\Delta G = 128 \text{ kJ mol}^{-1}$  ungünstiger und daher wenig wahrscheinlich.



**Abbildung 2-44:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (600.18 MHz,  $\text{Tol-}d_8$ ) des Diboran(4) **34** sowie Zuordnung der Signale zu den Wasserstoff-Atomen. †Wasserstoff.

Letztlich konnte die Bildung des Diboran(4)  $[\text{HB}(\mu\text{-mhpp})]_2$  (**34**) durch Bestimmung der Festkörperstruktur zweifelsfrei bewiesen werden (Abbildung 2-45). Kristalle, die sich für die SCXRD-Analyse eigneten, wurden durch Kristallisation aus einer gesättigten *n*-Pentan-Lösung erhalten. Die BB-Bindung ist mit  $d = 1.740(2)$  Å nur unwesentlich kürzer als jene des Diboran(4) **1** ohne Methylgruppen ( $d = 1.772(3)$  Å).<sup>[13]</sup> Auch im Vergleich mit der in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen berechneten Struktur des Diboran(4) **34** ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen ( $d = 1.733$  Å). Wie auch in den Rechnungen ist die HBBH-Einheit nicht planar; sie ist um  $11(1)^\circ$  verdreht (Rechnungen:  $14^\circ$ ). Eine solche Abweichung von der Planarität ist jedoch in Lösung nicht beobachtbar. Die Verdrehung hätte vier diastereotope Methylgruppen zur Folge; in Toluol- $d_8$  sind laut NMR-Daten nur zwei erkennbar. In Lösung wandeln sich jene Gruppen, welche auf der gleichen „Seite“ der mhpp-Substituenten liegen, sprich innerhalb bzw. außerhalb der Dachstruktur, mit niedriger Barriere ineinander um. Auch bei  $-40^\circ\text{C}$  konnte keine Aufspaltung der Methylgruppen beobachtet werden. Die Verdrehung der HBBH-Einheit ist offenbar ein Packungseffekt im Festkörper. Sie zeigt aber exemplarisch den sterischen Anspruch der Methylgruppen im Vergleich zu den Wasserstoff-Atomen im Diboran(4) **1** auf.

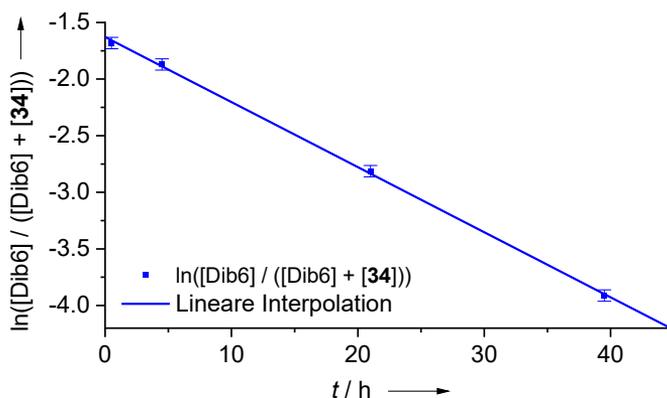


**Abbildung 2-45:** Festkörperstruktur des Diboran(4) **34** aus verschiedenen Perspektiven. Die Schwingungsellipsoide decken 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab. Farbcode: C grau, H weiß, B pink, N blau. Alle nicht relevanten Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

### 2.4.5 NMR-spektroskopische Untersuchung der Dehydrokupplung

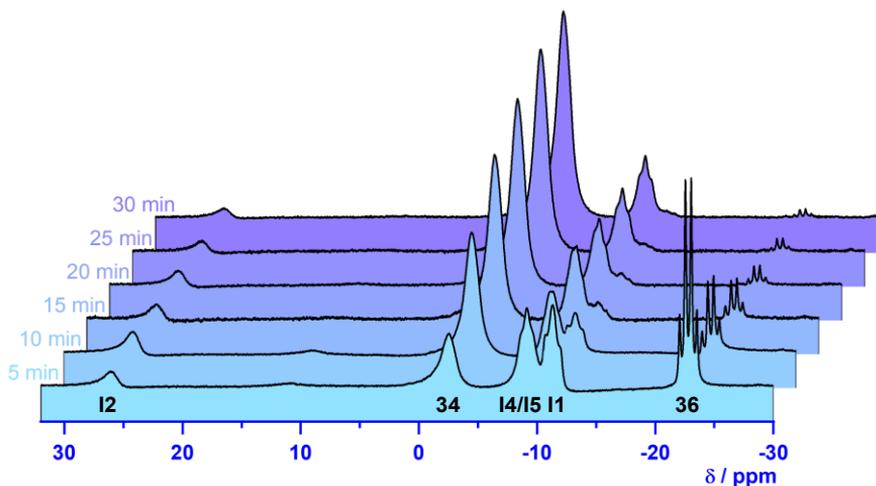
Unter der Annahme, dass das Triplet im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum tatsächlich von dem Diboran(6)  $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-mhpp})]_2$  herrührt, wurde die Kinetik der Umwandlung vom Diboran(6) zum Diboran(4) **34** bestimmt. Sie folgt einer Reaktion erster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstant  $k = 1.38 \pm 0.02 \text{ s}^{-1}$  und einer Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 12.1 \pm 0.2 \text{ d}$  (Schema 2-48) (Abbildung 2-46). Eine Reaktion erster Ordnung passt gut zu einer unimolekularen Reaktion wie der Eliminierung von elementarem Wasserstoff aus dem Diboran(6). Wird jedoch mit den vorliegenden

Daten die theoretische Konzentration an Diboran(6) zu Beginn der Reaktion ( $t = 0$  s) bestimmt, so ergibt sich lediglich einen Anteil von  $19.6 \pm 0.4$  % an dem Reaktionsgemisch. Dies steht im Widerspruch zur Annahme, dass sich zunächst das Diboran(6) bildet und im Anschluss Wasserstoff unter Bildung des Diboran(4) **34** eliminiert wird.



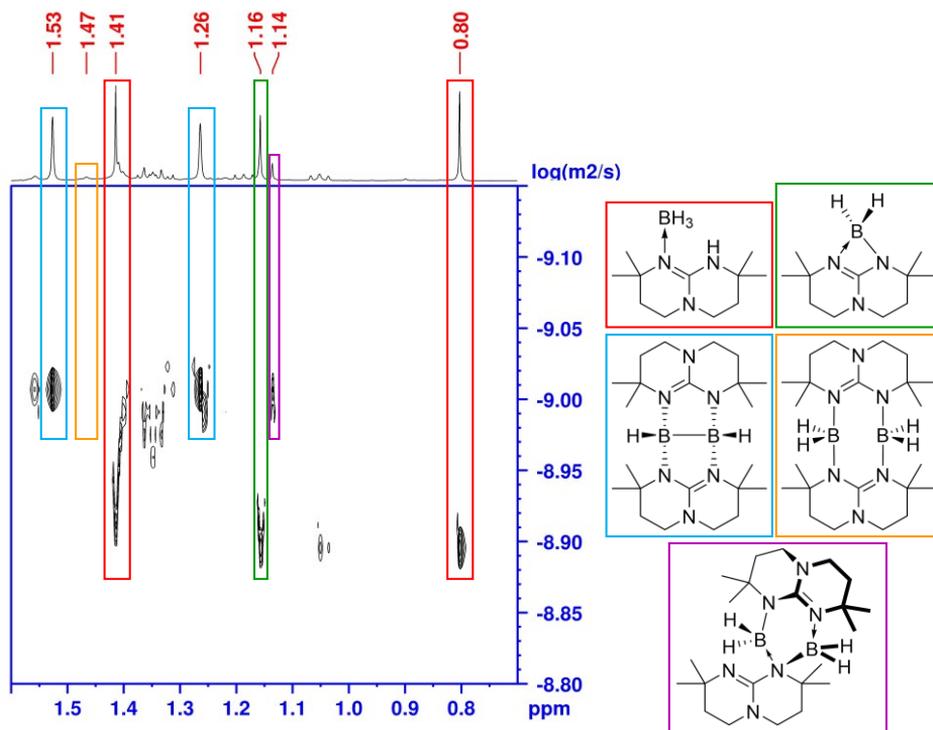
**Abbildung 2-46:** Lineare Interpolation des natürlichen Logarithmus des Anteils an Diboran(6)  $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-mhpp})_2$  (Dib6) in der Reaktionslösung der Bildung von **34** (Schema 2-43). Der Anteil wurde über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bestimmt, die Reaktion folgt einer Kinetik erster Ordnung.

Um die Prozesse der Reaktion genauer zu verstehen, wurde die Dehydrokupplung wiederholt. Der Fokus lag jedoch nun auf den ersten 30 min der Reaktion, weswegen jeweils nach 5 min Erhitzen auf  $120$  °C die Reaktionslösung abgekühlt wurde und NMR-Spektren aufgenommen wurden (Abbildung 2-47). Interessanterweise finden sich nach 5 min im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum neben dem Eduktsignal bei  $\delta = -22.85$  ppm und Produktsignal bei  $\delta = -2.60$  ppm zwei Triplets bei  $\delta = -9.20$  und  $-11.42$  ppm sowie ein kleines Singulett bei  $\delta = 25.98$  ppm; letzteres rührt aufgrund seiner Verschiebung am ehesten von einem  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Bor-Atom her.<sup>[181]</sup> Das Signal bei  $\delta = -11.42$  ppm verliert, wie auch das Eduktsignal, innerhalb der ersten 30 min nahezu seine gesamte Intensität; dieses Intermediat wird folglich in diesem Zeitraum vollständig verbraucht. Dies passiert auch mit der zum Triplet bei  $\delta = -9.20$  ppm gehörigen Spezies, wenn auch schwer erkennbar. Da gleichzeitig das bereits bekannte Triplet bei  $\delta = -9.49$  ppm entsteht, welches nur um  $\Delta\delta = -0.29$  ppm hochfeldverschoben ist, wirkt es, als wäre die Intensität des Triplets konstant. Durch einen Vergleich mit der Entwicklung der Methylgruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lässt sich jedoch ableiten, dass auch hier eine Spezies verbraucht wird und eine neue entsteht.



**Abbildung 2-47:**  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (192.56 MHz,  $\text{ToI-d}_8$ ) der Dehydrokupplung des Boran-mhppH-Addukts **36** (Schema 2-43) in den ersten 30 Minuten der Reaktion. Die Zuordnung der Intermediatsignale erfolgte mit dem mittels quantenchemischer Rechnungen (RI-DSD-PBEB95-D3(BJ)/def2-QZVPP//PBEh-3c) postulierten Reaktionsmechanismus (Abschnitt 2.4.6, Abbildung 2-49).

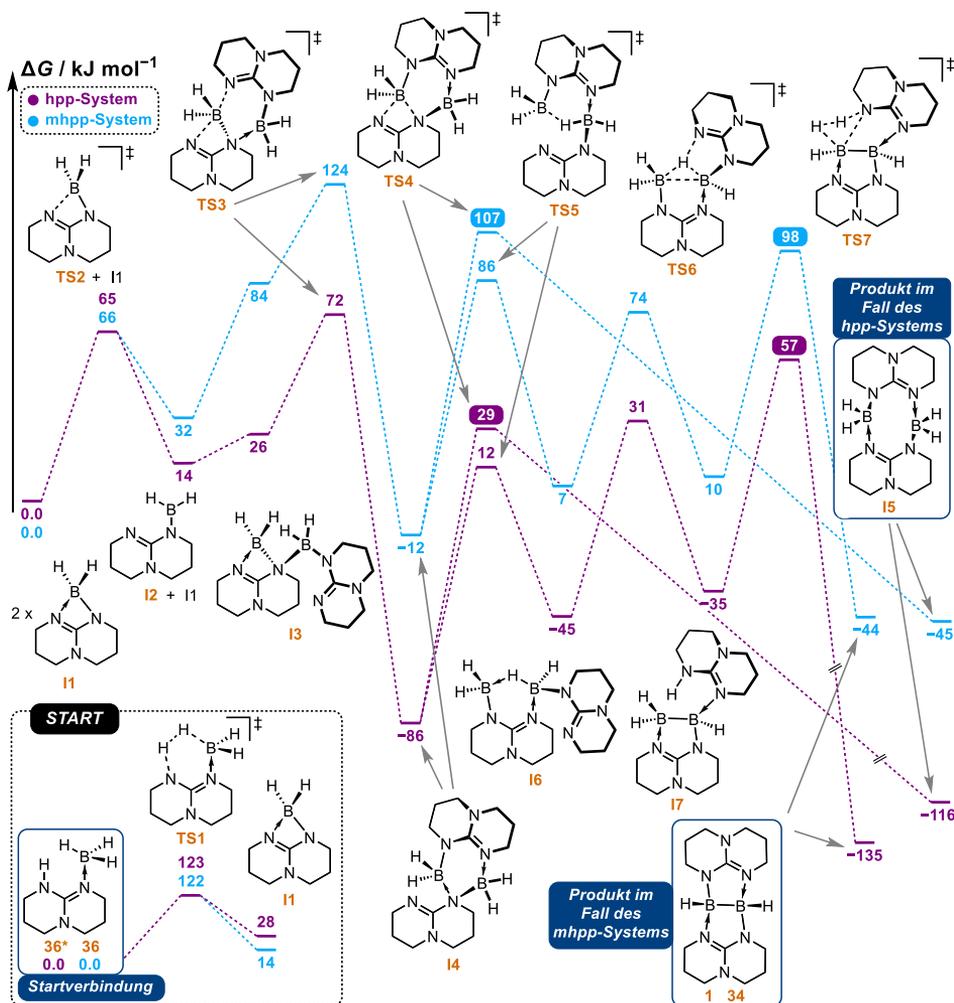
Anhand von DOSY-Spektren konnten zudem Informationen über die Art der Intermediate gewonnen werden (Abbildung 2-48). Ein Vergleich der Diffusionskoeffizienten des Edukts **36** (rot markiertes Methylsignal) und des Produkts **34** (blau markierte Methylsignale) mit jenen der Intermediate lässt Aussagen treffen, ob es sich bei den jeweiligen Intermediaten noch um Monoboran-Verbindungen oder bereits um Diboran-Verbindungen handelt. Der Diffusionskoeffizient wurde vornehmlich anhand der Signale der Methylgruppen den Intermediaten zugeordnet; eine Zuordnung zu den Bor-Signalen wurde, wie oben, anhand eines Vergleichs der Entwicklung der Methylsignale mit jener der Borsignale vorgenommen. Das zum Triplett bei  $\delta = -11.42$  ppm (grün markiertes Methylsignal) gehörende Intermediat hat demnach einen ähnlichen Diffusionskoeffizienten wie das Edukt **36** und gehört folglich zu einem Monoboran. Die Triplets bei  $\delta = -9.20$  (violett markiertes Methylsignal) und  $-9.49$  ppm (gelb markiertes Methylsignal) gehören dagegen zu Intermediaten mit ähnlichen Diffusionskoeffizienten wie das Produkt **34** und sind entsprechend dimerisierte Verbindungen. Die Zuordnung zu den vorgeschlagenen Molekülen in Abbildung 2-48 fand mit Hilfe des mittels quantenchemischer Rechnungen (RI-DSD-PBEB95-D3(BJ)/def2-QZVPP//PBEh-3c) postulierten Reaktionsmechanismus statt, welcher im nächsten Abschnitt vorgestellt wird.



**Abbildung 2-48:** DOSY-NMR-Spektrum (399.89 MHz,  $\text{ToI-d}_6$ ) der Reaktion des Addukts  $\text{mhppH}\cdot\text{BH}_3$  (**36**) zum Diboran(4) **34** (Schema 2-43) nach 15 min bei 120 °C sowie Zuordnung der Signale zu den Spezies. Das Signal des Diboran(6)  $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$  (gelber Kasten) taucht erst bei längeren Reaktionszeiten gut sichtbar auf, wurde hier aber ebenfalls markiert.

### 2.4.6 Quantenchemische Untersuchung der Dehydrokupplung

Um die Intermediate zu identifizieren und den Mechanismus der Dehydrokupplung zum Diboran(4) **34**, speziell den Unterschied zu der nicht-methylierten Variante **1**, zu verstehen wurden umfangreiche quantenchemische Rechnungen durchgeführt (RI-DSD-PBEB95-D3(BJ)/def2-QZVPP//PBEh-3c; 1 bar, 298.15 K), unter Berücksichtigung von Toluol als polarisierendes Lösungsmittel (COSMO-Rechnung mit  $\epsilon_r = 1.43$ ). Diese wurden von Lukas Sigmund im Zuge seiner Dissertation ausgeführt und wurden bereits in seiner Dissertationsschrift umfassend analysiert und beschrieben.<sup>[182]</sup> Details zur Methodik sowie weiterreichende mögliche Reaktionspfade können dieser Arbeit entnommen werden. In der hier vorliegenden Arbeit wird lediglich auf den schlussendlich postulierten Reaktionsmechanismus eingegangen (Abbildung 2-49), nicht jedoch auf die möglichen alternativen Reaktionen. Da im Folgenden jeweils die Reaktion mit  $\text{mhpp}$ -Substituenten mit der analogen Reaktion mit  $\text{hpp}$ -Substituenten verglichen wird, sind stets zwei Werte

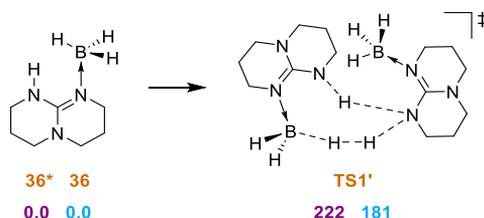


**Abbildung 2-49:** Vorgeschlagerener Reaktionsmechanismus (RI-DSD-PBEB95-D3(BJ)/def2-QZVPP, COSMO-RS(Toluol)//PBEh-3c; 1 bar, 298.15 K) zur Bildung des Diboran(6)  $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$  **15** aus dem  $\text{BH}_3\cdot\text{hppH}$ -Addukt (violett) bzw. des Diboran(4)  $[\text{HB}(\mu\text{-mhpp})]_2$  (**34**) aus dem  $\text{BH}_3\cdot\text{mhppH}$ -Addukt (**36**) (hellblau). Die Methylgruppen für den mhpp-Substituenten wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

angegeben; jene Werte für den hpp-Substituenten stehen, wenn nicht explizit ausgeführt, in Klammern. In Abbildungen sind die Werte und Pfade für den mhpp-Substituenten in blau, jene für den hpp-Substituenten in violett dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die zugehörigen Strukturen der Verbindungen, Intermediate und Übergangszustände ohne Methylgruppen dargestellt.

Der erste Schritt der Dehydrokupplung stellt in beiden Fällen eine intramolekulare Wasserstoff-Eliminierung von den Boran-Addukten **36** bzw. **36\*** (hpp-Substituent) dar (Abbildung 2-49 unten links). Diese ist mit einer Barriere von  $\Delta G_{\text{R}^\ddagger} = 122$

(123) kJ mol<sup>-1</sup> verbunden, weswegen das Edukt bei Raumtemperatur stabil vorliegt und erst bei erhöhten Temperaturen elementaren Wasserstoff abspaltet. Das direkte Produkt ist die offene Dien-Struktur **I2**, welche jedoch um  $\Delta G_R = 32$  (14) kJ mol<sup>-1</sup> ungünstiger ist als die geschlossene Diazaboret-Struktur [H<sub>2</sub>B( $\kappa$ -mhpp)] (**I1**; alternativ mit hpp statt mhpp) und mit dieser im Gleichgewicht steht, wobei das Gleichgewicht auf der Seite des Diazaborets **I1** liegt. Bei den Rechnungen wurde ebenfalls in Betracht gezogen, dass der Initialschritt, wie von Ciobanu *et al.* postuliert, dank der Bildung von Boran-Addukt-Dimeren eine konzertierte intermolekulare Wasserstoff-Eliminierung zweier Äquivalente Wasserstoff darstellt.<sup>[13]</sup> Ein solcher Mechanismus bzw. ein passender Übergangszustand konnte jedoch nicht gefunden werden. Auch die intermolekulare Wasserstoff-Eliminierung eines einzelnen Äquivalents Wasserstoff (Schema 2-44) besitzt eine zu hohe Barriere ( $\Delta G_R^\ddagger = 222$  (181) kJ mol<sup>-1</sup>), weswegen ein solcher Mechanismus ausgeschlossen werden kann. Die Annahme dieser älteren Arbeiten wurde somit widerlegt; es handelt sich um einen intramolekularen Mechanismus.

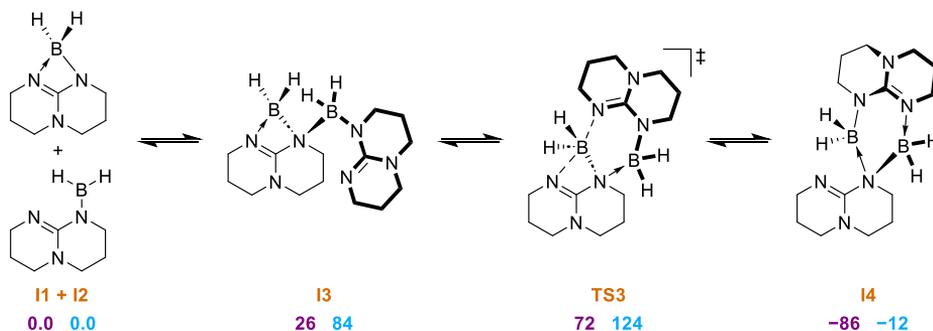


**Schema 2-44:** Übergangszustand **TS1\*** einer möglichen intermolekularen Wasserstoffeliminierung zwischen zwei Boran-Addukten **36** bzw. **36\*** als Teil der Reaktion zum Diboran(4) **34** bzw. **1**.

Die freien Enthalpien der folgenden Schritte sind, wenn nicht anders markiert, in Relation zum Diazaboret **I1** angegeben. Das Diazaboret **I1** wurde dem Triplett-Signal bei  $\delta = -11.42$  ppm im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum in Toluol-*d*<sub>8</sub> zugeordnet (vgl. Abbildung 2-47), da es sich um eine sp<sup>3</sup>-hybridisierte BH<sub>2</sub>-Spezies handelt, welche laut DOSY-Messungen noch nicht dimerisiert ist (vgl. Abbildung 2-48). Außerdem ist es das erste Signal, welches bei Durchführung der Reaktion bei 80 °C erscheint. Das Signal bei  $\delta = 25.98$  ppm wurde dagegen der offenen Dien-Spezies **I2** zugeordnet; diese ist die einzige sp<sup>2</sup>-hybridisierte Spezies des Mechanismus und liegt in geringeren Konzentrationen vor.

Durch das Gleichgewicht zwischen Dien **I2** und Diazaboret **I1** können diese beiden miteinander reagieren, unter Bildung einer dimeren Spezies **I3** (Schema 2-45). Für die Spezies mit mhppH-Substituenten wurde eine Barriere von  $\Delta G_R^\ddagger = 91$  kJ mol<sup>-1</sup> gefunden, für die nicht-methylierte Spezies wurde kein Übergangszustand gefunden. Ausgehend von diesem Intermediat **I3** lagern sich die (m)hpp-Substituenten um. Ein (m)hpp-Substituent koordiniert in Folge mit zwei Stickstoff-Atomen an je ein Bor-Atom, der zweite (m)hpp-Substituent koordiniert dagegen mit einem einzelnen Stickstoff-Atom an die beiden Bor-

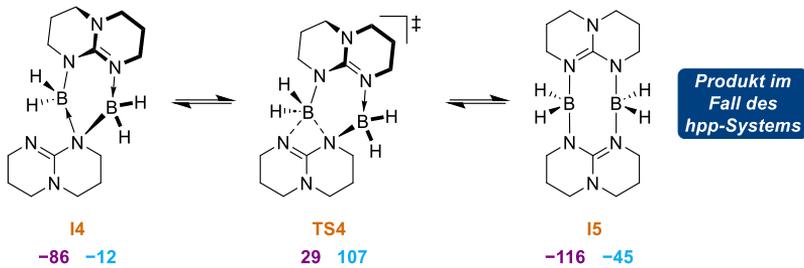
Atome. Diese Spezies **I4** stellt ein überraschend günstiges Minimum des Reaktionsmechanismus dar, mit  $\Delta G_R = -12$  ( $-86$ )  $\text{kJ mol}^{-1}$  dar. Die Barriere hierfür ist die größte des gesamten Mechanismus, mit  $\Delta G^\ddagger = 124$  ( $72$ )  $\text{kJ mol}^{-1}$  in Relation zu zwei Äquivalenten des Diazoborets **I1** bzw.  $\Delta G_R^\ddagger = 152$  ( $128$ )  $\text{kJ mol}^{-1}$  in Relation zum Boran-Addukt **36** bzw. **36\***. Im Falle des mhpp-Substituenten ist die Wasserstoff-Eliminierung vom Boran-Addukt **36** zum Intermediat **I4** endergon ( $\Delta G_R = +16$   $\text{kJ mol}^{-1}$ ); durch das Freiwerden gasförmigen Wasserstoffs ist diese Reaktion jedoch nicht reversibel und läuft vollständig ab.



**Schema 2-45:** Ausschnitt aus dem postulierten Reaktionsmechanismus (Abbildung 2-49) zur Bildung des Diboran(6)  $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$  **I5** aus dem  $\text{BH}_3\cdot\text{hppH}$ -Addukt **36\*** (violett) bzw. des Diboran(4)  $[\text{HB}(\mu\text{-mhpp})]_2$  (**34**) aus dem  $\text{BH}_3\cdot\text{mhppH}$ -Addukt **36** (hellblau).

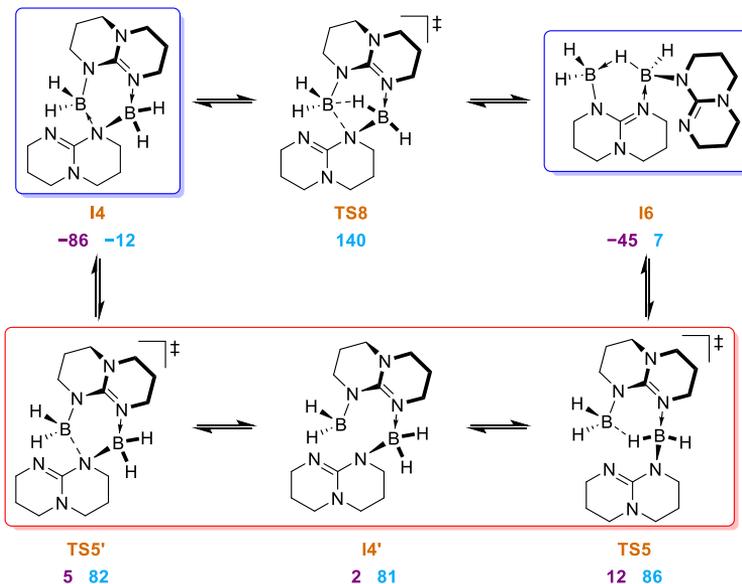
Das Intermediat **I4** wurde dem Triplett bei  $\delta = -9.20$  ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum in Toluol- $d_8$  zugeordnet (vgl. Abbildung 2-47). Es handelt sich laut DOSY-Messung um eine dimere Spezies (vgl. Abbildung 2-48). Diese erzeugt außerdem nur ein einzelnes Bor-Signal, sie muss also symmetrisch sein, was im Fall von **I4** gegeben ist. Das Intermediat **I4** stellt eine Schlüsselspezies bei der Dehydrokupplung zum Diboran(4) **34** bzw. zum Diboran(6) dar. Ausgehend von dieser Spezies sind zwei verschiedene Reaktionspfade möglich.

Der erste Pfad beinhaltet eine Umlagerung der Spezies unter Bildung des Diboran(6) **I5** (Schema 2-46). Dies ist mit einer Barriere von  $\Delta G_R^\ddagger = 119$  ( $115$ )  $\text{kJ mol}^{-1}$  relativ zu **I4** verbunden. Das entstehende Diboran(6) **I5** ist dabei mit  $\Delta G_R = -33$  ( $-30$ )  $\text{kJ mol}^{-1}$  exergon im Vergleich zu **I4**. Auch in Relation zu zwei Äquivalenten des Diazoborets **I1** ( $\Delta G_R = -45$  ( $-116$ )  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) und zum Boran-Addukt **36** bzw. **36\*** ( $\Delta G_R = -12$  ( $-86$ )  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) ist das Diboran(6) exergon. Es handelt sich hierbei um eine Sackgasse des Reaktionspfads. Deshalb wurde diesem Intermediat das Signal bei  $\delta = -9.49$  ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum in Toluol- $d_8$  zugeordnet (vgl. Abbildung 2-47). Es wird davon ausgegangen, dass es aufgrund seiner Stabilität gegenüber **I4** langlebig ist.



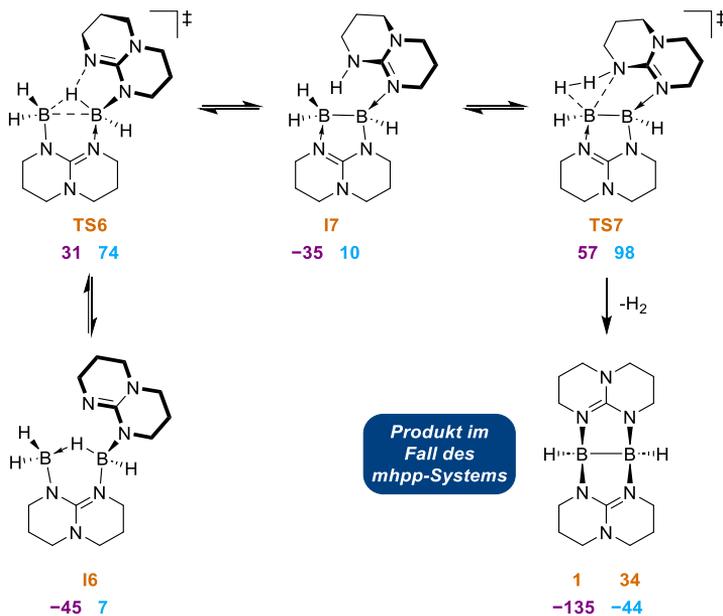
**Schema 2-46:** Ausschnitt aus dem postulierten Reaktionsmechanismus (Abbildung 2-49) zur Bildung des Diboran(6)  $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$  **15** (violett) bzw. des Diboran(4)  $[\text{HB}(\mu\text{-mhpp})]_2$  (**34**) (hellblau) mit Fokus auf die Umlagerung von Intermediat **14** zum Diboran(6) **15**.

Der zweite Pfad startet ebenfalls mit einer Umlagerung (Schema 2-47). In zwei Schritten wandelt sich eines der terminalen Hydride einer Boran-Einheit des Intermediats **15** zu einem verbrückenden Hydrid zwischen den beiden Bor-Atomen im Intermediat **16** um (blaue Kästen). Im ersten Schritt der Umlagerung spaltet sich eine der BN-Bindungen heterolytisch. Im zweiten Schritt kommt es zur Ausbildung der BHB-Brücke. Ein zweistufiger Mechanismus (rote Kästen) ist hierbei hinsichtlich der Barriere einem konzertierten Mechanismus (kein Kasten) überlegen ( $\Delta G_{\text{R}^\ddagger} = 98$  (98)  $\text{kJ mol}^{-1}$  vs.  $\Delta G_{\text{R}^\ddagger} = 152$  (--)  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).



**Schema 2-47:** Ausschnitt aus dem postulierten Reaktionsmechanismus (Abbildung 2-49) zur Bildung des Diboran(6)  $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$  **15** (violett) bzw. des Diboran(4)  $[\text{HB}(\mu\text{-mhpp})]_2$  (**34**) (hellblau) mit Fokus auf die Umlagerung von Intermediat **14** zum Intermediat **16** in zwei Stufen.

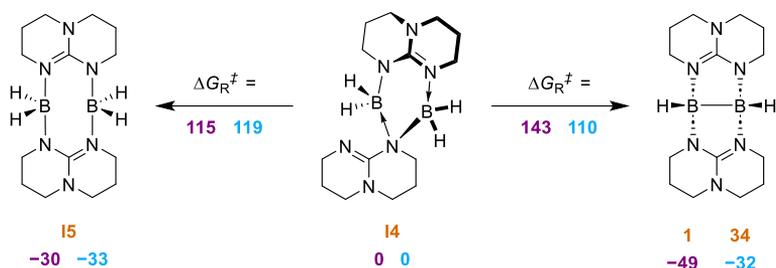
Die Umwandlung von einem endständigen Hydrid im Intermediat **14** zu einem verbrückenden Hydrid im Intermediat **16** ist essenziell für die nachfolgende Reaktion (Schema 2-48). Es findet eine Umpolung des verbrückenden Hydrids statt. Das freie Stickstoff-Atom des „hängenden“ (m)hpp-Substituenten im Intermediat **16** nimmt das Hydrid als Proton auf, unter Ausbildung einer direkten BB-Bindung. Es besitzt fortan eine natürliche Ladung von 0.450 (0.470) e. Die verbrückende BHB-Einheit kann formal als protonierte BB-Bindung angesehen werden; die Stickstoff-Base deprotoniert diese in diesem formellen Bild. Diese Umpolung des Hydrids unter Bildung des Intermediats **17** ist mit einer Barriere von  $\Delta G_{R}^{\ddagger} = 86$  (117) kJ mol<sup>-1</sup> gegenüber dem Intermediat **14** verbunden.



**Schema 2-48:** Ausschnitt aus dem postulierten Reaktionsmechanismus (Abbildung 2-49) zur Bildung des Diboran(6) [H<sub>2</sub>B(μ-hpp)]<sub>2</sub> **15** (violett) bzw. des Diboran(4) [HB(μ-mhpp)]<sub>2</sub> (**34**) (hellblau) mit Fokus auf die Umpolung eines Hydrids von Intermediat **16** und der Eliminierung von Wasserstoff aus dem Intermediat **17** unter Bildung des Diboran(4) **34**.

Dank der Umpolung zum Intermediat **17** ist nun ein Proton in der Nähe der verbleibenden bor-gebundenen Hydride (Schema 2-48). Dieses kombiniert mit einem der terminalen Hydride der nahen BH<sub>2</sub>-Einheit zu elementarem Wasserstoff. Dabei bildet sich eine BN-Bindung aus. Dieser letzte Schritt besitzt mit  $\Delta G_{R}^{\ddagger} = 110$  (143) kJ mol<sup>-1</sup> gegenüber **14** die höchste Barriere des zweiten Reaktionspfads. Das entstehende Produkt, das Diboran(4) **34** bzw. **1** ist exergon gegenüber dem Intermediat **14** ( $\Delta G_{R} = -32$  (-49) kJ mol<sup>-1</sup>) sowie gegenüber zweier Äquivalente des Diazaborets ( $\Delta G_{R} = -44$  (-135) kJ mol<sup>-1</sup>). Auch gegenüber zweier Äquivalente des Boran-Addukts **36** bzw. **36\*** sind die Diboran(4)-Verbindungen **34** und **1** exergon ( $\Delta G_{R} = -16$  (-79) kJ mol<sup>-1</sup>).

Ein Vergleich die freien Enthalpien der Bildung der Diboran(6)-Verbindungen **15** und der Diboran(4)-Verbindungen **34** bzw. **1** liefert keine Erklärung, dass sich bei Einsatz des hpp-Substituenten bevorzugt das Diboran(6) und unter Einsatz des mhpp-Substituenten bevorzugt das Diboran(4) bildet. Bei Einsatz des mhpp-Substituenten sollten sich beide Verbindungen gleichermaßen bilden ( $\Delta G_R = -16$  für das Diboran(4) **34** vs.  $-17$  kJ mol<sup>-1</sup> für das Diboran(6), relativ zu zwei Äquivalenten des Boran-Addukt **36**). Beim hpp-Substituenten dagegen müsste die Bildung des Diboran(4) **1** gegenüber dem Diboran(6) sogar begünstigt sein ( $\Delta G_R = -79$  vs.  $-60$  kJ mol<sup>-1</sup>, relativ zu zwei Äquivalenten des Boran-Addukt **36\***). Die Erklärung für die unterschiedlichen Reaktivitäten findet sich bei einer Betrachtung der Barrieren der Bildungsreaktionen des Diboran(6) und des Diboran(4) aus dem Intermediat **I4** (Schema 2-49).



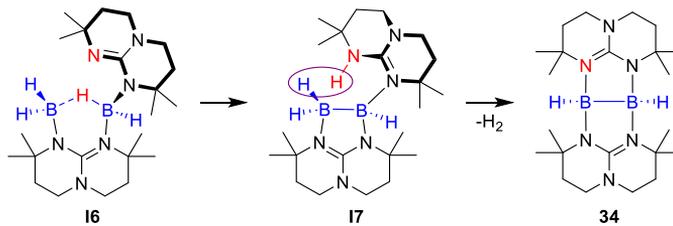
**Schema 2-49:** Reaktion mitsamt freien Reaktionsenthalpien sowie Barrieren (RI-DSD-PBEB95-D3(BJ)/def2-QZVPP, COSMO-RS(Toluol)//PBEh-3c; 1 bar, 298.15 K) des Intermediats **I4** zum Diboran(6) **15** und zum Diboran(4) **1** (violett) bzw. **34** (hellblau). Alle Werte sind in Relation zum Intermediat **I4** angegeben.

Im Falle des hpp-Substituenten ist die Gesamtbarriere zur Bildung des Diboran(4) **1** ausgehend vom Intermediat **I4** um  $\Delta G_R^\ddagger = 28$  kJ mol<sup>-1</sup> *höher* als jene der Bildung des entsprechenden Diboran(6) **15**. Auch wenn ein Gleichgewicht zwischen den Verbindungen **I4** und **15** besteht, so ist die Bildung des Diboran(4) **1** zu ungünstig, um stattzufinden und sich in der Reaktionsmischung anzureichern. Anders ist der Fall beim mhpp-Substituenten. Hier ist die Gesamtbarriere zur Bildung des Diboran(4) **34** ausgehend vom Intermediat **I4** um  $\Delta G_R^\ddagger = -9$  kJ mol<sup>-1</sup> *niedriger* als jene der Bildung des entsprechenden Diboran(6) **15**. Wie in den <sup>11</sup>B-NMR-Spektren beobachtet, können sich sowohl das Diboran(6) **15** als auch das Diboran(4) **34** bilden. Da das Diboran(6) **15** jedoch im Gleichgewicht mit dem Intermediat **I4** steht, ist eine permanente Umwandlung zwischen diesen beiden Verbindungen möglich. Das Diboran(4) **34** steht dagegen, aufgrund der Abstraktion von Wasserstoff, nicht im Gleichgewicht mit dem Intermediat **I4**; das Diboran(4) **34** reichert sich daher in der Reaktionsmischung an und ist final das einzige Produkt der Reaktion. Der Unterschied der relativen Barrieren zur Bildung des Diboran(6) **15** und des Diboran(4) **34** bzw. **1** ist folglich das entscheidende Kriterium, warum sich das Diboran(4) **34** katalysatorfrei darstellen lässt, das Diboran(4) **1** dagegen nicht.

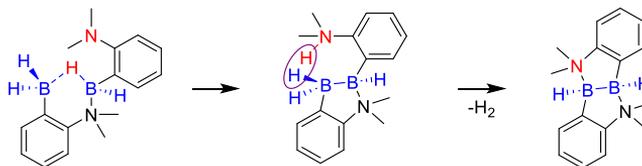
In Literatur sind bis dato nur zwei weitere Beispiele einer katalysatorfreien Dehydrokupplung zweier Borane zu einem Diboran(4) beschrieben worden.<sup>[100,183]</sup> Dabei wurde nur in der Gruppe von Fontaine der mögliche Mechanismus untersucht (Schema 2-50). Ein Vergleich der beiden Mechanismen lässt Rückschlüsse zu, welche Voraussetzungen für eine erfolgreiche Dehydrokupplung gegeben sein müssen.

- 1) Ein Hydrid muss die beiden Bor-Atome verbrücken. Diese BHB-Bindung kann formal als protonierte BB-Bindung angesehen werden.
- 2) Eine freie (Stickstoff-)Base muss sich in der Nähe des verbrückenden Hydrids befinden. Sie deprotoniert das Hydrid unter Ausbildung der direkten BB-Bindung. Das Hydrid wird zum Proton umgepolt.
- 3) In der Nähe des Protons müssen sich endständige Hydride an einem Bor-Atom befinden. Das Proton und ein Hydrid eliminieren als Wasserstoff unter Ausbildung des Diboran(4).
- 4) Die Bildung eines Diboran(6) ist eine Sackgasse im Reaktionspfad und muss kinetisch benachteiligt sein. Ansonsten wird die Umpolung und Wasserstoff-Eliminierung durch diesen alternativen Reaktionspfad unterdrückt, wie gesehen für den hpp-Substituenten.

Vorgestellter Mechanismus:



Fontaine *et al.*

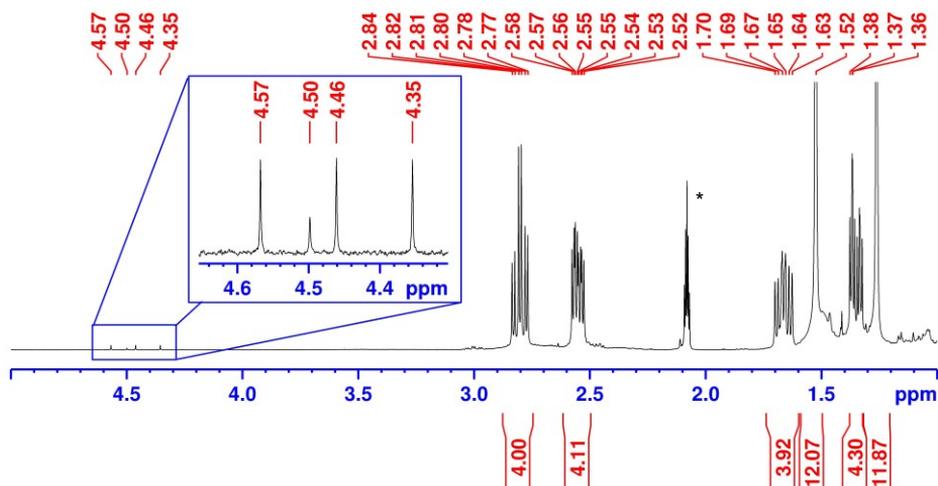


**Schema 2-50:** Gegenüberstellung der Schlüsselschritte der hier vorgestellten Dehydrokupplung zum Diboran(4) **34** sowie der ersten literaturbeschriebenen katalysatorfreien Dehydrokupplung zu einem Diboran(4).<sup>[100]</sup>

### 2.4.7 Reversibilität der Dehydrokupplung

Essenziell für den Erfolg der Dehydrokupplung ist, dass der eliminierte Wasserstoff der Reaktionsmischung entzogen wird. Um eine mögliche Reversibilität der finalen Dehydrokupplung zu überprüfen, wurde das Diboran(4) **34** mit 5 bar Wasserstoff (6 bar Gesamtdruck) in Toluol-*d*<sub>8</sub> auf 120 °C erhitzt. Es konnten kleine Mengen des Diboran(6) **15** sowie des Addukts **36** im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Dieser Befund spricht für eine

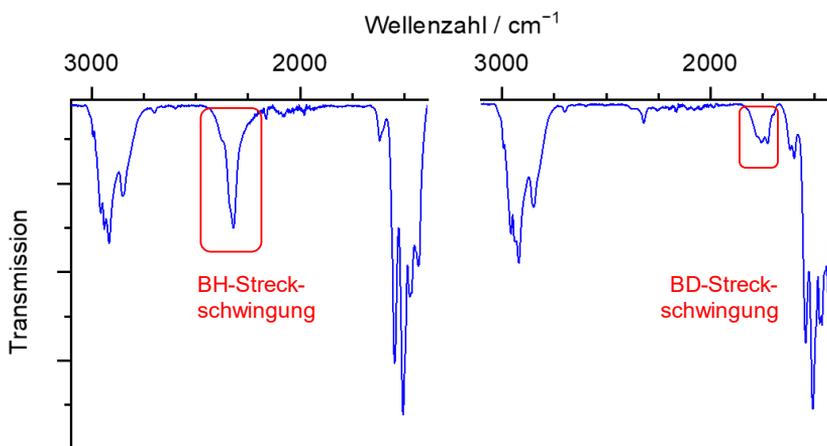
Reversibilität der Schritte des Reaktionspfads zur Bildung des Diboran(4) **34** (Abbildung 2-49); allerdings liegt auch bei 5 bar Wasserstoff das Gleichgewicht weit auf Seiten des Diboran(4) **34**. Die Reaktion wurde daher mit 2 bar Deuterium wiederholt (3 bar Gesamtdruck) und via NMR-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 2-50). Die Detektion von H<sub>2</sub> sowie HD im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei  $\delta = 4.50$  und 4.46 (t,  $^1J_{\text{HD}} = 42.7$  Hz) ppm in Toluol-*d*<sub>8</sub> bestätigt die Reversibilität der Dehydrokupplung. Das Deuterium wird aktiviert; im Anschluss wird H<sub>2</sub> oder HD wieder eliminiert. Entsprechend verschwand über den Verlauf von drei Wochen das breite Hydridsignal bei  $\delta = 3.39$  ppm, im Einklang mit einem Austausch der Hydride durch Deuterium unter Bildung von [DB( $\mu$ -mhpp)]<sub>2</sub>.



**Abbildung 2-50:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (399.89 MHz, \*Tol-*d*<sub>8</sub>) der Reaktion des Diboran(4) **34** mit D<sub>2</sub> nach drei Wochen bei 120 °C. Das fehlende breite Hydridsignal bei  $\delta = 3.39$  ppm spricht für das Diboran(4) [DB( $\mu$ -mhpp)]<sub>2</sub>.

Der Austausch der Hydride konnte auch via IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die BH-Streckschwingungsbande bei  $\tilde{\nu} = 2321$  cm<sup>-1</sup> verschob sich zu  $\tilde{\nu} = 1756$  und 1727 cm<sup>-1</sup> (BD-Streckschwingungsbande) nach Reaktion mit Deuterium (Abbildung 2-51). Diese Verschiebung ist in akzeptabler Übereinstimmung mit der berechneten Verschiebung (PBEh-3c) von  $\tilde{\nu} = 2505$  und 2488 cm<sup>-1</sup> (BH-Moden) nach  $\tilde{\nu} = 1857$  und 1837 cm<sup>-1</sup> (BD-Moden).

Die Aktivierung von Wasserstoff konnte für das Diboran(4) **1** mit hpp-Substituenten nicht beobachtet werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Aktivierung mechanistisch dem postulierten Reaktionspfad in umgekehrter Richtung folgt (vgl. Abbildung 2-49). Es fällt auf, dass die Wasserstoffaktivierung für das Diboran(4) **1** eine deutlich höhere Barriere aufweist, als für das Diboran(4) **34** ( $\Delta G_{\text{R}}^{\ddagger} = 192$  kJ mol<sup>-1</sup> vs. 142 kJ mol<sup>-1</sup>). Mit Hilfe des Aktivierungs-Deformations-Modells (*activation strain model*) lässt sich ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Diboran(4) **1** und dem Diboran(4) **34** erkennen. Bei diesem Modell wird der Übergangszustand **TS7** in das Wasserstoff-Fragment und



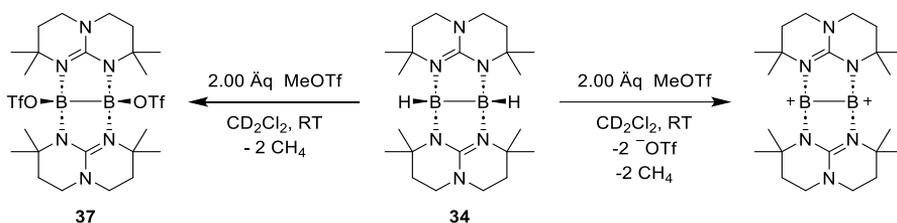
**Abbildung 2-51:** IR-Spektrum des Diboran(4) **34** (links) sowie nach drei Wochen Reaktion mit Deuterium (rechts) bei 120 °C in Toluol-*d*<sub>8</sub>.

das verbleibende Restmolekül unterteilt. Für dieses verbleibende Restmolekül lässt sich die freie Aktivierungs-Deformations-Enthalpie  $\Delta G_{R^\ddagger}(\text{AD})$  bestimmen. Diese beschreibt, wie hoch der freie Ethalpieaufwand eines Moleküls ist, um die Geometrie des Übergangszustands anzunehmen. Es zeigt sich, dass für den hpp-Substituenten diese bei  $\Delta G_{R^\ddagger}(\text{AD}) = 150 \text{ kJ mol}^{-1}$  liegt, für den mhpp-Substituenten dagegen nur bei  $\Delta G_{R^\ddagger}(\text{AD}) = 107 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Das Diboran(4) **34** benötigt folglich im Vergleich zum Diboran(4) **1**  $\Delta G_{R^\ddagger}(\text{AD}) = -43 \text{ kJ mol}^{-1}$  weniger freie, um die Struktur des Aktivierungszustands anzunehmen. Es wird davon ausgegangen, dass dies durch den sterischen Anspruch der Methylgruppen passiert: die Abstoßung der Methylgruppen destabilisiert die BB-Bindung im Diboran(4) **34**, was zu einer geringeren freien Aktivierungs-Deformations-Enthalpie und somit zu einer leichteren Wasserstoff-Aktivierung führt.

Die Aktivierungsbarriere für Wasserstoff im Diboran(4) **34** ist aber weiterhin vergleichsweise hoch. In der Gruppe von Wagner konnte ein Diboran ohne direkte BB-Bindung Wasserstoff mit einer Barriere von  $\Delta G_{R^\ddagger} = 88 \text{ kJ mol}^{-1}$  aktivieren.<sup>[184]</sup> Auch das elektrophile Diboran(4)  $[\text{B}(\text{o-tol})_2]_2$  aktiviert Wasserstoff mit einer Barriere von  $\Delta G_{R^\ddagger} = 83 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[185]</sup> Für das in der Gruppe von Fontaine vorgestellte Diboran(4) (vgl. Schema 2-50) wurde die Aktivierung ebenfalls mit Deuterium durchgeführt und durch die Entwicklung von HD nachgewiesen.<sup>[100]</sup> Auch hier konnte kein vollständiges Hydrierungsprodukt erreicht und isoliert werden. Die Barriere bei diesem Diboran(4) liegt mit  $\Delta G_{R^\ddagger} = 123 \text{ kJ mol}^{-1}$  nur wenig unterhalb der für das Diboran(4) **34** gefundenen Barriere. Mit dem Diboran(4) **34** konnte die Reihe an wasserstoff-aktivierenden Diboranen nun um ein nukleophiles Diboran(4) bereichert werden.

### 2.4.8 Hydridabstraktionsreaktion mit Methyltriflat

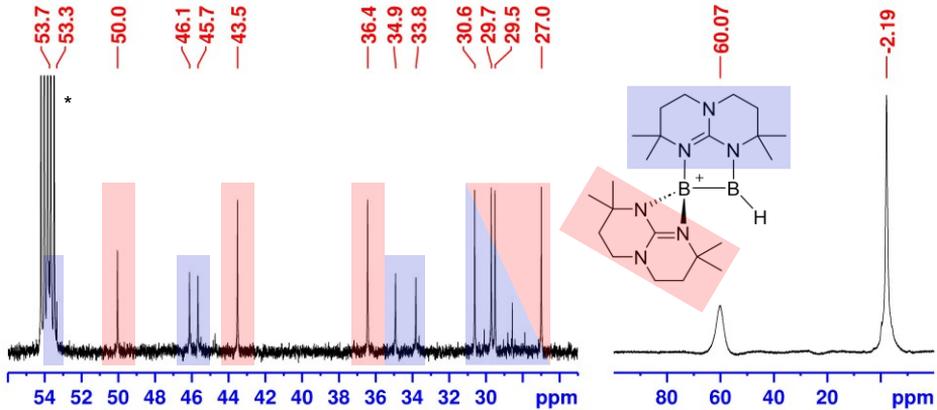
Neben der Aktivierung von Wasserstoff wurde ebenfalls versucht, die Hydride des Diboran(4) **34** zu abstrahieren. Dies wurde zunächst mit Methyltriflat versucht. Im Falle des Diboran(4) **1** mit hpp-Substituenten kann auf diesem Weg das Ditriflato-Diboran **2** erhalten werden, ein Ausgangsstoff für viele dikationische Verbindungen, nicht nur in dieser Arbeit (vgl. Abschnitt 1.10.2).<sup>[24–28]</sup> Es wurde erhofft, dass die Reaktion auch für das Diboran(4) **34** mit mhpp-Substituenten zu einem entsprechenden Ditriflato-Diboran **37** mit ähnlich reicher Chemie führen würde (Schema 2-51 links). Da die Methylgruppen jedoch einen erhöhten sterischen Anspruch aufweisen, war durchaus denkbar, dass die Triflat-Gruppen nach Abstraktion der Hydride nicht an die Bor-Kationen addieren und direkt das freie dikationische Diboran  $[B(\mu\text{-mhpp})]_2^{2+}$  erhalten wird (Schema 2-51 rechts).



**Schema 2-51:** Mögliche Hydridabstraktionsprodukte vom Diboran(4) **34**: es könnte sich das Ditriflato-Diboran **37** (links) oder direkt das freie Dikation  $[B(\mu\text{-mhpp})]_2^{2+}$  (rechts) bilden.

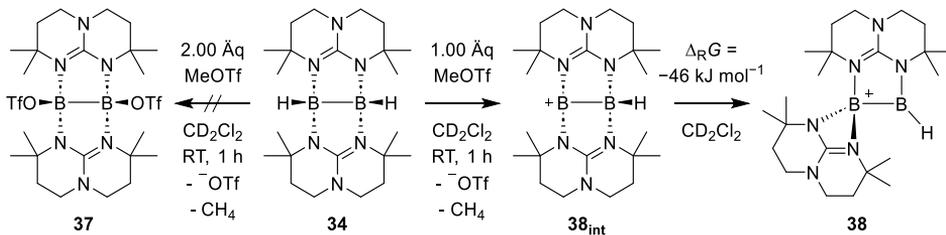
Die Reaktion wurde im NMR-Maßstab in Dichlormethan- $d_2$  durchgeführt. Anders als erwartet weist das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum aber zwei Signale auf; bei  $\delta = 60.07$  ppm und bei  $\delta = -2.19$  ppm (Abbildung 2-52 rechts). Das Signal bei  $\delta = 60.07$  ppm spricht für ein  $\text{sp}^2$ -hybridisiertes Bor-Atom, jenes bei  $\delta = -2.19$  ppm für ein  $\text{sp}^3$ -hybridisiertes Bor-Atom.<sup>[181]</sup> Laut  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum addiert nach der ersten Hydrid-Abstraktion das Triflat nicht an das Bor-Atom; es ist, neben dem Signal des Überschusses an Methyltriflat, nur ein Signal bei  $\delta = -78.91$  ppm zu erkennen, passend zu einer ungebundenen Triflat-Gruppe. Die nach Hydridabstraktion entstehende positive Ladung im Diboran wird somit nicht ausgeglichen; dies verhindert eine zweite Hydrid-Abstraktion.

Bei Betrachtung des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums fällt weiterhin auf, dass das Molekül zwei chemisch verschiedene mhpp-Substituenten enthält; ein symmetrisches und ein unsymmetrisches (Abbildung 2-52 links). Dies widerspricht der Theorie einer einfachen Hydridabstraktion ohne Folgereaktion. In diesem Fall wären beide mhpp-Substituenten unsymmetrisch (vgl. Schema 2-52 **38<sub>int</sub>**). Im Anschluss an die Hydridabstraktion findet offenbar eine Umlagerung statt; ein mhpp-Substituent verbleibt verbrückend in einer *side-on*-Koordination am Diboran, der andere bindet in einer *end-on*-Koordination an nur eines der Bor-Atome (Schema 2-52). Laut quantenchemischer Rechnungen (RI-DSD-PBEB95-D3(BJ)/def2-QZVPP//PBEh-3c), die von Lukas Sigmund durchgeführt wurden, ist dieses



**Abbildung 2-52:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150.92 MHz,  $^*\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (links) und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (rechts) des Diboran-Monokations **38**(OTf) nach Abstraktion eines Hydrids des Diboran(4) **34** mit Methyltriflat sowie Zuordnung der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale zu den mhpp-Substituenten.

Isomer  $[\text{HB}(\mu\text{-mhpp})\text{B}(\kappa\text{-mhpp})]^+$  (**38**) in Dichlormethan um  $\Delta G = -46 \text{ kJ mol}^{-1}$  (COSMO-Rechnung mit  $\epsilon_r = 8.93$ ) günstiger als das Isomer **38**<sub>int</sub> mit zwei *side-on*-koordinierten mhpp-Substituenten. Hierbei unterscheidet sich die Verbindung von der entsprechenden Variante mit hpp-Substituenten. In diesem Fall wäre das umgelagerte Isomer in Dichlormethan um  $\Delta G = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$  ungünstiger als jenes mit zwei *side-on*-koordinierten hpp-Substituenten. Es ist zu erwähnen, dass hier jedoch beide Isomere nicht beobachtet werden, da das freie, monokationische Diboran zu einem dikationischen Tetraboran dimerisiert (vgl. Abschnitt 1.10.2, Schema 1-23).<sup>[26,27]</sup>

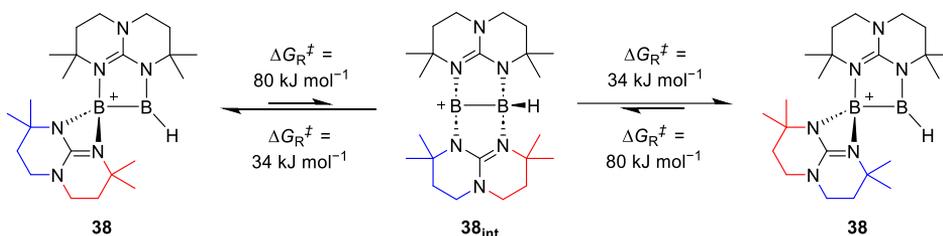


**Schema 2-52:** Reaktion des Diboran(4) **34** mit Methyltriflat in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Anstelle des Ditriflato-Diborans **37** bildet sich das freie Monokation **38**<sub>int</sub>, welches sich in das energetisch günstigere Monokation **38** umlagert (RI-DSD-PBEB95-D3(BJ)/def2-QZVPP, COSMO-RS( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )/PBEh-3c).

Eine NBO-Analyse der berechneten Strukturen ergibt, dass die positive Ladung im Monokation **38** über beide Bor-Atome delokalisiert ist, mit 0.473 e am  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Bor-Atom und 0.433 e am  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Bor-Atom. Berechnungen der NMR-Verschiebungen (BP86+D3/def2-SVP) mit dem GIAO-Ansatz (*Gauge-Independent Atomic Orbital*) liefert eine Verschiebung von  $\delta = 57.1 \text{ ppm}$  für das  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Bor-Atom und  $\delta = -4.3 \text{ ppm}$  für das

$sp^3$ -hybridisierte Bor-Atome, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten (Abbildung 2-52 rechts).

Interessanterweise konnten im NOESY-NMR-Spektrum der Verbindung **38**(OTf) in Dichlormethan- $d_2$  phasengleiche Kreuzsignale, sowohl für alle Methylgruppen als auch für  $CH_2$ -Gruppen, beobachtet werden (vgl. Abbildung 2-53). Dies spricht für eine langsame, aber dynamische permanente Umlagerung der mhpp-Substituenten, wobei diese ihren Koordinationsmodus bzw. ihre Position tauschen. Ein möglicher Mechanismus hierfür ist die Umwandlung des Isomers **38** in das zweifach *side-on*-koordinierte Isomer (Schema 2-53). Ausgehend von diesem können beide mhpp-Substituenten in den *end-on*-Koordinationsmodus wechseln, wodurch der chemische Austausch der Methyl- bzw.  $CH_2$ -Gruppen zustande kommt.

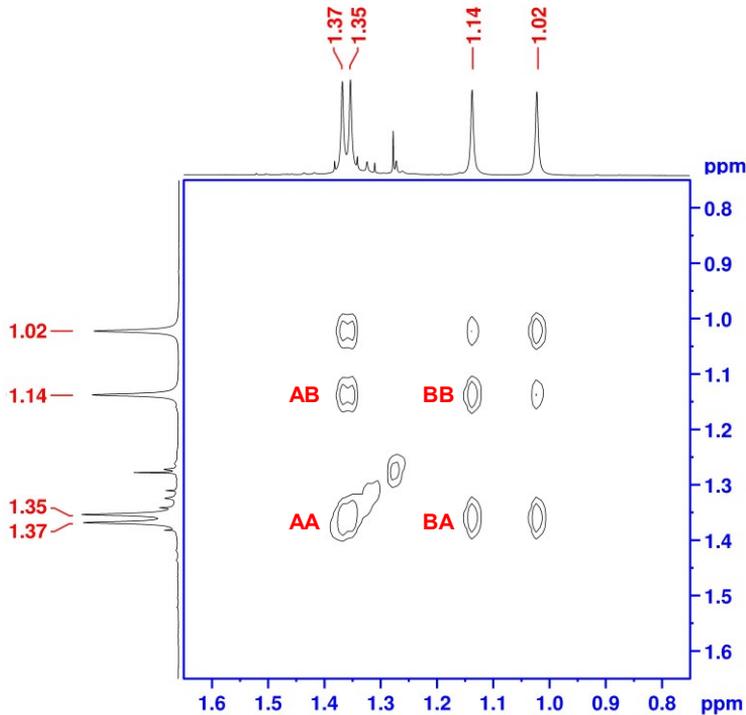


**Schema 2-53:** Möglicher Umlagerungsmechanismus des Diboran-Monokations **38**.

Laut Berechnungen (RI-DSD-PBEB95-D3(BJ)/def2-QZVPP//PBEh-3c) von Lukas Sigmund liegt die Barriere für die Umlagerung des Diboran-Monokations **38** in das zweifach *side-on*-koordinierte Isomer **38<sub>int</sub>** in Dichlormethan bei  $\Delta G^\ddagger = 80 \text{ kJ mol}^{-1}$ , jene für die Rückumlagerung nur bei  $\Delta G^\ddagger = 34 \text{ kJ mol}^{-1}$  (COSMO-Rechnung mit  $\epsilon_r = 8.93$ ). Um die berechnete Barriere experimentell zu bestätigen, wurden EXSY-NMR-Spektren bei verschiedenen Mischzeiten  $t_m$  gemessen und jeweils die Integral-Intensitäten zweier Signale **AA** und **BB** sowie der zugehörigen Kreuzsignale **AB** und **BA** bestimmt (Abbildung 2-53, Tabelle 2-6).

**Tabelle 2-6:** Signal-Intensitäten in den EXSY-NMR-Spektren des Monokation-Salzes **38**(OTf) bei verschiedenen Mischzeiten  $t_m$  sowie die bestimmten Austausch-Geschwindigkeitskonstanten.

Mischzeit $t_m$	Intensität $I_{AA}$	Intensität $I_{BB}$	Intensität $I_{AB}$	Intensität $I_{BA}$	$r$	$k$ [s $^{-1}$ ]
0.05	6.76	6.00	0.95	0.97	6.61	6.10
0.10	7.29	6.00	1.77	1.82	3.71	5.54
0.20	8.72	6.00	3.36	3.40	2.18	4.96



**Abbildung 2-53:** EXSY-NMR-Spektrum (600.18 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) des Diboran-Monokation-Salzes **38**(OTf) mit einer Mischzeit  $t_m = 0.2$  s.

Da im vorliegenden Fall im Signal **AA** die Signale zweier Methylgruppen überlagerten und sich nicht trennen ließen, wurde dessen Intensität halbiert. Entsprechend wurde mit den Signalen **AB** und **BA** vorgegangen. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 2-6 aufgelistet. Anhand der Signalintensitäten  $I_{xx}$  lässt sich so ein Wert  $r$  mit der Formel:

$$r = \frac{I_{AA} + I_{BB}}{I_{AB} + I_{BA}} \quad (2)$$

bestimmen. Da bei dieser Art Isomerisierung das Produkt dem Edukt entspricht, besitzt die Rückreaktion die gleiche Geschwindigkeitskonstante wie die Hinreaktion ( $k_1 = k_{-1}$ ). In diesem Fall lässt sich die Austausch-Geschwindigkeitskonstante mit der Formel:<sup>[186]</sup>

$$k = \frac{1}{t_m} \ln \frac{r+1}{r-1} \quad (3)$$

Berechnen (Tabelle 2-6). Mit dem Mittelwert  $\bar{k} = 5.53 \pm 0.33 \text{ s}^{-1}$  (Fehler: Fehler des Mittelwerts) der für die verschiedenen Mischzeiten  $t_m$  berechneten Geschwindigkeitskonstanten  $k$  lässt sich mit der Formel:

$$\Delta G_R^\ddagger = -RT \ln \frac{\bar{k}h}{\kappa k_B T} \quad (4)$$

mit  $\kappa = 1$  die Barriere  $\Delta G_R^\ddagger = 68.8 \pm 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Fehler: Fehlerfortpflanzung) bestimmen, in annehmbarer Übereinstimmung mit dem berechneten Wert.

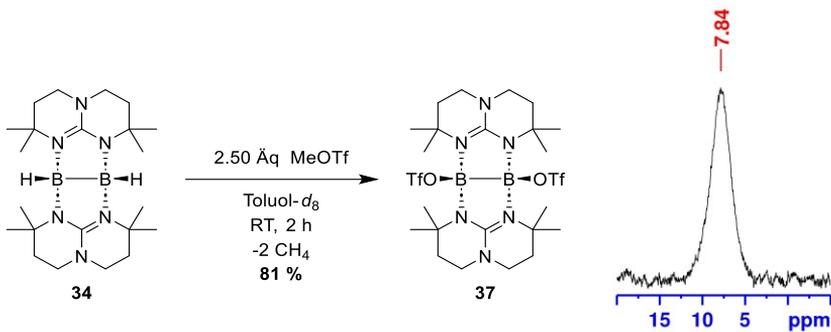
### 2.4.9 Zweifache Hydridabstraktion

Die Abstraktion des zweiten Hydrids gestaltete sich als schwierig. Es wurden diverse Hydrid-Abstraktionsreagenzien versucht, jedoch ohne Erfolg. Als Produkt wurde in den meisten Fällen entweder das Monokation oder Zersetzung beobachtet. Eine Übersicht der eingesetzten Reagenzien sowie der identifizierten Produkte ist in Tabelle 2-7 gegeben.

**Tabelle 2-7:** Eingesetzte Reagenzien und identifizierte Produkte bei den Versuchen einer zweifachen Hydridabstraktion vom Diboran(4) **34** in Dichlormethan.

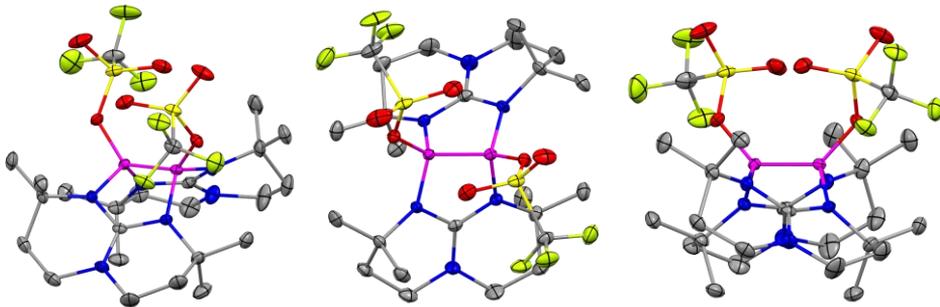
Reagenz	Produkt
MeOTf	Monokation-Salz <b>38</b> (OTf)
TMSCl	Keine/kaum Reaktion
TMSI	Monokation-Salz <b>38</b> (I)
TMSOTf	Monokation-Salz <b>38</b> (OTf)
Me <sub>3</sub> OBF <sub>4</sub>	Monokation-Salz <b>38</b> (BF <sub>4</sub> )
BCF	Monokation-Salz <b>38</b> (H-BCF)
B(OPh) <sub>3</sub>	Unidentifizierbare Mischung
Me-Acrinium-BF <sub>4</sub>	Unidentifizierbare Mischung
BCl <sub>2</sub> -Acrinium-AlCl <sub>4</sub>	Unidentifizierbare Mischung
TritBARF <sub>20</sub>	Protoniertes Diboran(4) <b>34</b> und diverse andere Produkte

Erfolg hatte letztlich ein Wechsel des Lösungsmittels. Die Reaktion des Diboran(4) **34** mit Methyltriflat in Toluol anstelle von Dichlormethan führte zu einer zweifachen Hydridabstraktion, wobei die Triflat-Gruppen an die Bor-Atome addieren (Abbildung 2-54 links); die Verbindung ist folglich neutral. Es wird davon ausgegangen, dass das weniger polare Lösungsmittel Toluol die positive Ladung des Monokations **38** nicht gut stabilisieren kann und die Triflat-Gruppe deshalb an die Verbindung addiert. Von dieser neutralen Verbindung kann in Folge auch das zweite Hydrid abstrahiert werden, unter Bildung des Ditriflato-Diborans **37**.



**Abbildung 2-54:** Links: Hydridabstraktion vom Diboran(4) **34** unter Bildung des Ditriflato-Diborans **37**. Rechts:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (128.30 MHz, Tol- $d_8$ ) des Ditriflato-Diborans **37**.

Die Struktur konnte durch SCXRD-Analyse bestätigt werden (Abbildung 2-55). Die Kristalle hierfür wurden aus einer gesättigten Toluol- $d_8$ -Lösung erhalten. Die BB-Bindungslänge des Ditriflato-Diborans **37** mit mhpp-Substituenten liegt mit  $d = 1.715(5)$  Å im Bereich typischer Diboran(4)-Einfachbindungen und ist nur unwesentlich länger als die BB-Bindungslänge des Ditriflato-Diborans **2** mit hpp-Substituenten mit  $d = 1.708(4)$  Å.<sup>[31]</sup>

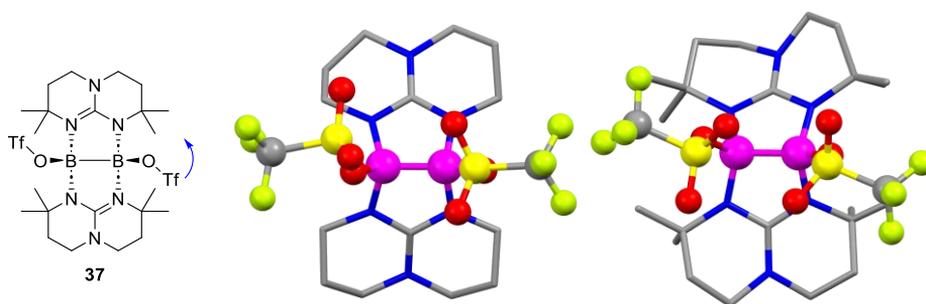


**Abbildung 2-55:** Festkörperstruktur des Ditriflato-Diborans **37** aus verschiedenen Perspektiven. Die Schwingungsellipsoide decken 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab. Farbcode: C grau, H weiß, B pink, F lindgrün, N blau, O rot, S gelb. Alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Während das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 7.84$  ppm (Abbildung 2-54 rechts) und das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = -77.83$  ppm jeweils nur ein einzelnes Produktsignal in Toluol- $d_8$  aufweisen, zeigen die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren die doppelte Anzahl an erwarteten Signalen. Sowohl unsymmetrische als auch auf zwei unterschiedliche mhpp-Substituenten wären mit diesem Signalsatz im Einklang. Dies wirkt jedoch zunächst unvereinbar mit dem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum, dem  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum sowie der Festkörperstruktur. Eine solche Asymmetrie wurde zudem nicht bei Ditriflato-Diboran **2** mit hpp-Substituenten beobachtet. Bei genauerer Betrachtung der Festkörperstruktur des Ditriflato-Diborans **37** fällt aber auf, dass die Triflat-Substituenten nicht in einer Ebene mit der BB-Bindung liegen, sondern in entgegengesetzte Richtungen in Richtung der mhpp-Substituenten

zeigen (Abbildung 2-55 Mitte). Die mhpp-Substituenten sind dabei aufgrund der Sterik der Methyl-Gruppen verzerrt. In dieser Konformation besitzen sie keine Spiegelebene senkrecht zur BB-Bindung; beide Hälften der mhpp-Substituenten würden einen eigenen Signalsatz in  $^1\text{H-NMR}$ - sowie  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erzeugen. Da das gesamte Molekül aber in dieser Konformation  $\text{C}_2$ -Symmetrie besitzt und somit rotationssymmetrisch ist, erzeugen die Bor- und die Fluor-Atome in ihren Spektren weiterhin nur ein Signal.

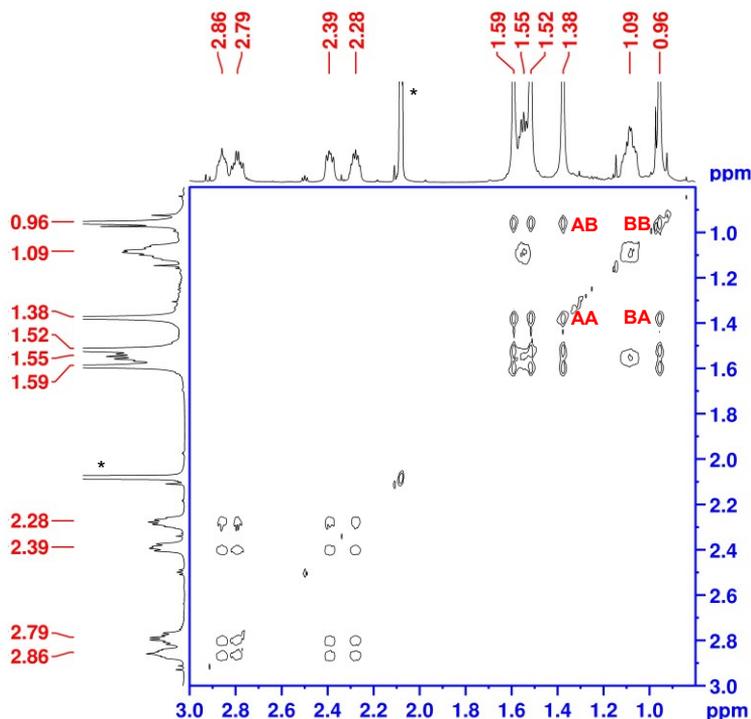
Offenbar ist diese Konformation auch in Toluol-Lösung fixiert, während die Triflat-Gruppen beim Ditriflato-Diboran **2** mit hpp-Substituenten nicht in einer Position verharren. Um diese Theorie zu prüfen, wurden die Übergangszustände für den Übergang der Triflat-Gruppen von einer entgegengesetzten Konformation zu einer einseitig orientierten Konformation berechnet (B3LYP+D3/def2-TZVP) (Abbildung 2-56). Die gefundene Barriere ist für das Ditriflato-Diboran **2** mit hpp-Substituenten mit  $\Delta G^\ddagger = 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  nahezu vernachlässigbar. Für das Ditriflato-Diboran **37** mit mhpp-Substituenten wurde dagegen eine Barriere von  $\Delta G^\ddagger = 115 \text{ kJ mol}^{-1}$  gefunden.



**Abbildung 2-56:** Schematische Darstellung des Konformationswechsels des Ditriflato-Diboran **37** (links) sowie berechnete Übergangszustände (B3LYP+D3/def2-TZVP) des Konformationswechsels des Ditriflato-Diborans **2** (Mitte) und des Ditriflato-Diborans **37** (rechts). Farbcode: C grau, B pink, F lindgrün, N blau, O rot, S gelb

Eine Betrachtung des NOESY-NMR-Spektrums deutet aber darauf hin, dass die Isomerisierung nicht durch eine „Schwingung“ stattfindet. Auch hier sind wieder phasengleiche Kreuzsignale detektierbar (Abbildung 2-57). Alle Methylgruppen wandeln sich folglich ineinander um und sind chemisch äquivalent. Bei einer Isomerisierung durch „Schwingung“ könnten sich nur jene Methylgruppen, die aus der Dachstruktur herauszeigen oder jene, die in die Dachstruktur hineinzeigen, ineinander umwandeln.

Es wurden daher wieder EXSY-NMR-Spektren des Ditriflato-Diborans **37** bei verschiedenen Mischzeiten  $t_m$  aufgenommen, um die Barriere auch experimentell zu bestimmen. Die verwendeten Signale sind in Abbildung 2-57 markiert und die Integrale in Tabelle 2-8 aufgeführt.



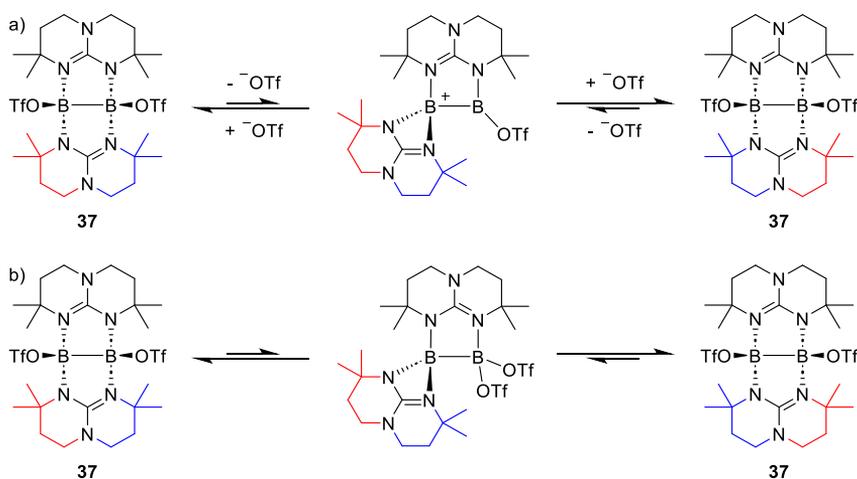
**Abbildung 2-57:** NOESY-NMR-Spektrum (399.89 MHz, \*Tol- $d_6$ ) des Ditriflato-Diborans **37**. Es sind bei der hier gewählten Intensität nur phasengleiche Kreuzsignale zu erkennen.

**Tabelle 2-8:** Signal-Intensitäten in den EXSY-NMR-Spektren des Ditriflato-Diborans **37** bei verschiedenen Mischzeiten  $t_m$  sowie die bestimmten Austauschgeschwindigkeitskonstanten.

Mischzeit $t_m$	Intensität $I_{AA}$	Intensität $I_{BB}$	Intensität $I_{AB}$	Intensität $I_{BA}$	$r$	$k$ [ $s^{-1}$ ]
0.05	5.87	6.00	1.18	1.14	5.12	7.91
0.10	5.49	6.00	2.30	2.26	2.52	8.40
0.20	5.74	6.00	4.12	4.13	1.42	8.72

Mit den in Abschnitt 2.4.8 vorgestellten Formeln 2, 3 und 4 lassen sich die Werte für  $r$  und  $k$  bestimmen. Mit dem Mittelwert  $\bar{k} = 8.34 \pm 0.23 \text{ s}^{-1}$  ergibt sich die Barriere  $\Delta G^\ddagger = 67.8 \pm 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dieser Wert weicht stark von der berechneten Barriere von  $\Delta G^\ddagger = 115 \text{ kJ mol}^{-1}$  ab. Entsprechend muss ein anderer Mechanismus der Selbstisomerisierung zu Grunde liegen.

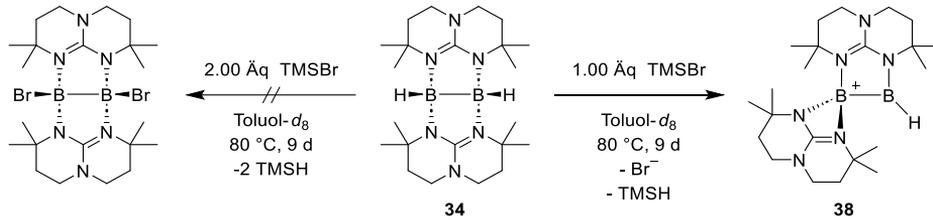
Es wird davon ausgegangen, dass eine Triflat-Gruppe abgespalten wird und sich wieder ein mhpp-Substituent in eine *end-on*-Koordination umlagert (Schema 2-54 a). Auch hier ist dieses Isomer um  $\Delta G = -53 \text{ kJ mol}^{-1}$  günstiger als jenes mit zwei *side-on*-koordinierten mhpp-Substituenten. Dieser Umwandlungspfad würde die chemische Äquivalenz aller Methylgruppen erklären und wird daher als wahrscheinlich angenommen. Ein alternativer Pfad ist eine Umlagerung des Moleküls ohne Ladungstrennung (Schema 2-54 b). Auch hier nimmt einer der mhpp-Substituenten eine *end-on*-Koordination ein und beide Triflat-Gruppen binden an dasselbe Bor-Atom. Diese Struktur ist nur um  $\Delta G = 35 \text{ kJ mol}^{-1}$  ungünstiger als das Isomer mit zwei *side-on*-gebundenen Substituenten. Einen experimentellen Nachweis gibt es jedoch für keinen der beiden Reaktionspfade.



**Schema 2-54:** Mögliche Reaktionspfade der Selbstisomerisierung des Ditriflato-Diborans **37**.

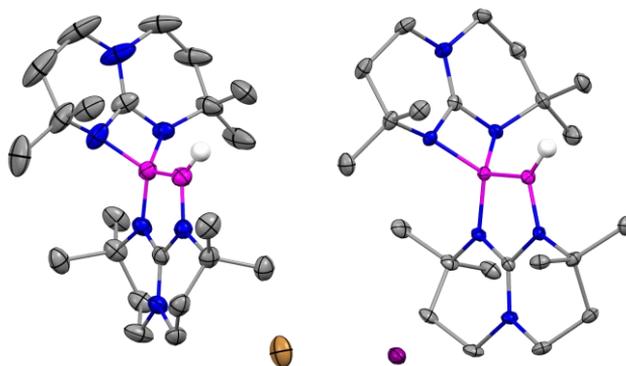
#### 2.4.10 Hydridabstraktionsreaktionen mit Trimethylsilyl-Halogeniden

Da auch das Dibromido-Diboran mit hpp-Substituenten Ausgangsverbindung einer Reihe von Substitutionen und Folgereaktionen ist,<sup>[187]</sup> wurde versucht, ebenfalls die entsprechende Verbindung mit mhpp-Substituenten zu synthetisieren. Mit dem hpp-Substituenten wird hierfür das Ditriflato-Diboran **2** mit Tetrabutylammoniumbromid umgesetzt. Da die Isolation des Ditriflato-Diboran **2** mit mhpp-Substituenten bis dato nicht in größeren Mengen möglich war, wurde versucht, das Dibromido-Diboran mit mhpp-Substituenten direkt aus dem entsprechenden Diboran(4) **37** mit Trimethylsilylbromid (TMSBr) zu synthetisieren (Schema 2-55 links). Hierfür wurde wiederum eine Toluol-Lösung gewählt, da in Dichlormethan nur das Monokation erwartet wurde (vgl. Tabelle 2-7). Es wurde erhofft, dass in Toluol das Bromid ebenfalls an das Borkation addiert und eine zweite Hydridabstraktion möglich wird.



**Schema 2-55:** Geplante Reaktion zur Bildung des Dibromido-Diborans (links) mit Trimethylsilylbromid (TMSBr) und tatsächlich abgelaufene Reaktion zum Diboran-Monokation **38** (rechts).

Die Reaktion wurde im NMR-Maßstab durchgeführt. Hierfür wurden das Diboran(4) **37** und Trimethylsilylbromid in Toluol- $d_8$  gelöst. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte hauptsächlich unverbrauchtes Edukt, weswegen die Reaktion auf  $80\text{ °C}$  erhitzt wurde. Nach 8 d war im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weiterhin hauptsächlich Edukt zu erkennen. Es hatte sich jedoch auch ein kristalliner Bodensatz gebildet. Außerdem fanden sich an der NMR-Rohrwand zahlreiche Kristalle, die sich zur SCXRD-Analyse eigneten. Die bestimmte Festkörperstruktur zeigte jedoch nicht das erhoffte Dibromido-Diboran  $[\text{BrB}(\mu\text{-mhpp})]_2$ , sondern das Monokation  $[\text{HB}(\mu\text{-mhpp})\text{B}(\kappa\text{-mhpp})]\text{Br}$  (**38**(Br)) (Abbildung 2-58 links). Die Struktur bestätigt die zuvor getroffene Vermutung, dass sich bei Abstraktion eines Hydrids der ein mhpp-Substituent in eine *end-on*-Koordination umlagert. Die BB-Bindung liegt hierbei mit  $d = 1.677(6) - 1.699(6)\text{ Å}$  (vier Moleküle pro asymmetrischer Einheit) im Bereich typischer BB-Einfachbindungen. Die CNB-Bindungswinkel und die NBN-Bindungswinkel des *end-on*-gebundenen mhpp-Substituenten sind mit  $85.0(3)^\circ - 86.0(2)^\circ$  bzw.  $81.1(2)^\circ - 82.6(2)^\circ$  bemerkenswert klein. Solche Vierring-Strukturen wurden für den hpp-Substituenten zwar postuliert, jedoch mit einem Boran nie gesichert nachgewiesen.<sup>[17]</sup> Dass hier nun nicht das Dibromido-



**Abbildung 2-58:** Festkörperstruktur des Diboran-Monokations **38** mit verschiedenen Gegenionen (links: Bromid, rechts: Iodid). Die Schwingungsellipsoide decken 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab. Farbcode: C grau, H weiß, B pink, Br braun, I pink, N blau. Alle nicht relevanten Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Diboran, sondern das Monokation-Salz **38**(Br) entsteht, wird auf die Löslichkeit des Monokations zurückgeführt. Das Monokation mit Bromid-Gegenion präzipitiert aus der Reaktionslösung, wodurch das Bromid nicht an das Monokation addieren kann. Eine alternative Erklärung ist der Atomradius des Bromids, welcher eine Addition an das durch die Methylgruppen sterisch gehinderte Monokation verhindert.

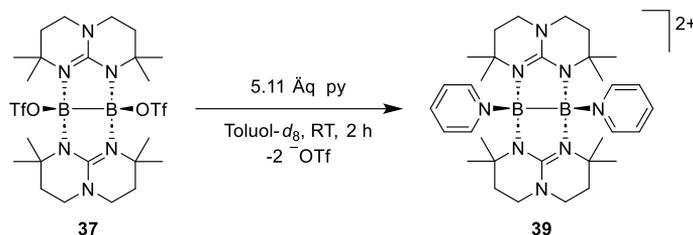
Die Reaktion wurde mit Trimethylsilyliodid wiederholt, um zu überprüfen, ob hierbei nun das entsprechende Diiodido-Diboran entstehen würde, oder abermals das Diboran-Monokation **38**. Die Reaktion wurde im NMR-Maßstab in Toluol- $d_8$  durchgeführt. Sie läuft zwar schon bei Raumtemperatur ab, es findet aber ebenfalls eine Präzipitation des Produkts aus der Lösung statt. Auch hier wurden aus der Reaktionslösung direkt Kristalle erhalten, die bestätigen, dass es sich um das Diboran-Monokation-Salz **38**(I) handelt (Abbildung 2-58 rechts). Überraschend ist, dass auch mit Trimethylsilyltriflat nicht das Ditriflato-Diboran **37** erhalten wird. Es konnte zwar keine Festkörperstruktur bestimmt werden, anhand der NMR-Daten wird aber davon ausgegangen, dass es sich um das Diboran-Monokation-Salz **38**(OTf) handelt.

Trimethylsilyl-Derivate sind offenbar als Hydridabstraktionsmittel nicht stark genug, um auch das zweite Hydrid des Diboran(4) **34** zu abstrahieren. Jedoch eignet sich auch nicht jedes Methyl-Derivat. Mit Methyljodid wurde abermals das Diboran-Monokation-Salz **38**(I) erhalten. Die Abstraktion beider Hydride des Diboran(4) **34** ist folglich stark limitiert und sehr sensitiv gegenüber Lösungsmitteln und Reagenzien. Die Kombination aus Methyltriflat und Toluol- $d_8$  ist die ideale Kombination für diese Reaktion: In Toluol wird das Monokation **38**, anders als in Dichlormethan, nicht stark genug stabilisiert, um eine Addition eines Triflat-Substituenten zu verhindern. Gleichzeitig ist die Löslichkeit dank des Triflat-Gegenions groß genug, um eine Präzipitation aus der Reaktionslösung zu verhindern. Zuletzt ist das Methyl-Derivat im Vergleich zu den entsprechenden Trimethylsilyl-Derivaten als Hydridabstraktionsmittel stark genug, um die zweite Hydridabstraktion zu ermöglichen.

#### 2.4.11 Pyridin-stabilisiertes Diboran-Dikation

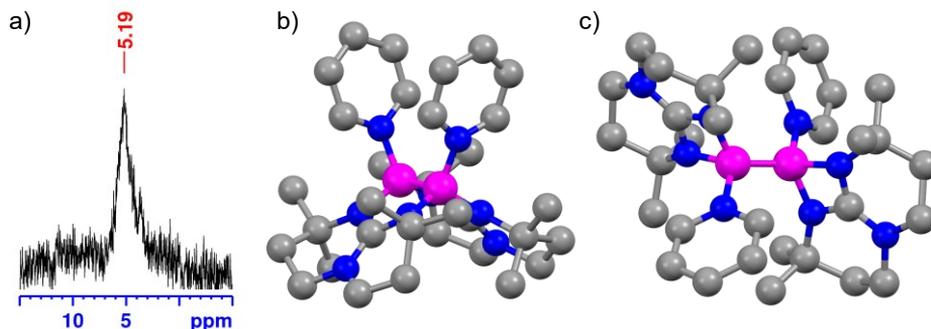
Im Ditriflato-Diboran **2** sind die Triflat-Gruppen nur schwach gebunden und lassen sich, wie in Abschnitt 2.3 ausführlich untersucht, durch Pyridin-Derivate substituieren, wobei dikationische  $sp^3$ -hybridisierte Diborane erhalten werden. Es lag nahe, die analoge Reaktion ebenfalls mit dem Ditriflato-Diboran **37** zu versuchen (Schema 2-56).

Da bis dato eine reine Isolation des Ditriflato-Diborans **37** in makroskopischen Ansatzgrößen nicht erfolgreich war, wurde das Ditriflato-Diboran **37** *in situ* erzeugt. Überschüssiges Methyltriflat wurde vor Zugabe von Pyridin im Vakuum entfernt, um eine Methylierung von diesem zu verhindern.



**Schema 2-56:** Synthese des Diboran-Dikations **39** durch Substitution der Triflat-Gruppen im Ditriflato-Diboran **37** mit Pyridin.

Aus der Toluol- $d_8$ -Lösung fiel nach Zugabe des Pyridins langsam ein orange-roter Feststoff aus. Dies war überraschend, das das analoge Diboran-Dikation **18** farblos ist (vgl. Abschnitt 2.3.1, Abbildung 2-22). Nach Lösungsmittelwechsel zu Dichlormethan- $d_2$  konnte der Feststoff in Lösung analysiert werden. Die Daten sprechen für die Struktur **39**, in welchem beide mhpp-Substituenten, wie auch im Ditriflato-Diboran **37**, weiterhin in einer *side-on*-Koordination vorliegen. Anders als für das Ditriflato-Diboran **37** sind diese in Lösung aber nicht unsymmetrisch, was auf die geringere Flexibilität des Pyridin-Substituenten zurückführbar ist. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist in Dichlormethan- $d_2$  ein Signal bei  $\delta = 5.19$  ppm detektierbar (Abbildung 2-59 a). Kristalle, die sich zur Bestimmung einer Festkörperstruktur via SCXRD-Analyse eignen, wurden bis dato leider nicht erhalten. Es wurden aber quantenchemische Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) durchgeführt, um sie mit einer zweiten Struktur zu vergleichen, welche ebenfalls im Einklang mit den NMR-Daten wäre (Abbildung 2-59 b und c). Eine Struktur, in welchen beide mhpp-Substituenten in einer *end-on*-Koordination vorliegen, erfüllt auch die Symmetrievorgaben der NMR-Daten. Die Rechnungen zeigen jedoch, dass diese Struktur um  $\Delta G = 73$  kJ mol $^{-1}$  ungünstiger ist als jene mit zwei *side-on*-koordinierten mhpp-Substituenten. Ein solches Isomer ist folglich eher unwahrscheinlich.



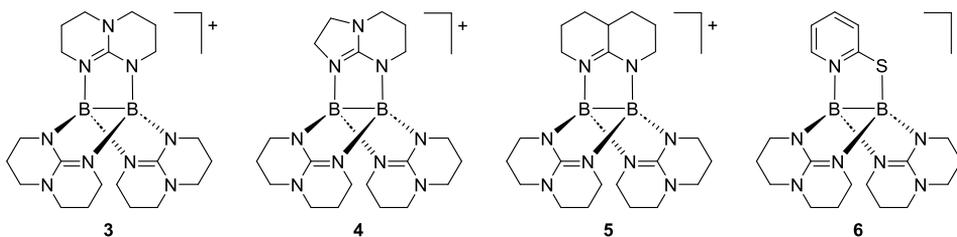
**Abbildung 2-59:**  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (192.56,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) des Diboran-Dikations **39** (a) sowie zwei berechnete, mögliche Strukturen (B3LYP+D3/def2-TZVP) (b und c). Die Struktur mit zwei *side-on*-koordinierten mhpp-Substituenten (b) ist um  $\Delta G = -73$  kJ mol $^{-1}$  günstiger. Farbcode: C grau, H weiß, B pink, Br braun, I pink, N blau. Alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Eine Isolation des Moleküls erfolgte bis dato nicht. Ebenfalls wurden noch keine Versuche mit weiteren Pyridin-Derivaten durchgeführt oder eine basenfreie Abstraktion der Triflat-Gruppen angestrebt. Dies liegt aber nicht an zu hoher Instabilität der Verbindungen oder mangelnder Reaktivität. Vielmehr waren die Versuche und Ansatzgrößen durch die Menge an vorhandenem Diboran(4) **34** beschränkt. Die aufwändige, aber lohnenswerte Synthese von mhppH **35** limitierte bisher die Versuchsanzahl und -größe. Da in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, dass das Diboran(4) **34** eine reichhaltige Chemie aufweist, die sich in Teilen grundlegend von der Chemie des Diboran(4) **1** ohne Methylgruppen unterscheidet, ist für die Zukunft die Synthes größerer Mengen des mhppH-Substituenten **35** geplant. So können die Verbindungen dann in makroskopischer Größenordnung untersucht und isoliert werden und weitere Reaktionen in diesem neuen Feld der elektronenreichen Diboran(4)-Verbindungen durchgeführt werden.

### 3 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden diverse Substitutionsmuster genutzt, um die Reaktivität und die Eigenschaften des guanidinat-stabilisierten Diboran(4)  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$  (**1**) gezielt zu modifizieren. Durch Variation des Substitutionsmusters an den Bor-Atomen wurde die Bor-Bor-Bindung polarisiert und die Reaktivität an den Bor-Atomen beeinflusst. Die Variation der beiden Guanidinat-Substituenten mit zusätzlichen Methylgruppen erhöhte das HOMO des Diboran(4), ermöglichte dessen katalysatorfreie Bildung und führte zu unerwarteten Bindungsmodi der Guanidinate in den Reaktionsprodukten des Diboran(4). Die beiden Methoden wurden vornehmlich genutzt, um mono- und dikationische Diboran-Verbindungen zu synthetisieren und deren Eigenschaften und Reaktivität zu erforschen und zu vergleichen.

Im ersten Teil der Arbeit wurden monokationische Diborane mit Schaufelradstrukturen synthetisiert (Abbildung 3-1). Der Einsatz bicyklischer Guanidinate und eines Amidinats lieferte Diboran-Monokationen, in welchen dank der formalen Amid-Imin-Konjugation in den Guanidinen die positive Ladung gleichermaßen auf beide Bor-Atome delokalisiert ist. Eine Lokalisation der Ladung und damit eine Polarisation der BB-Bindung wurde durch Einsatz von 2-Pyridylthiolat erreicht. Alle Verbindungen sind irreversibel oxidierbar, wobei das Redoxpotential stark von dem eingesetzten Substituenten abhängt. Das Oxidationspotential des Monokation-Salzes  $[\text{B}_2(\text{hpp})_3][\text{OTf}]$  (**3(OTf)**) liegt im Bereich des Redoxpotentials des Ferrocenium/Ferrocen-Redoxpaars, was den Elektronenreichtum des hpp-Substituenten unterstreicht.

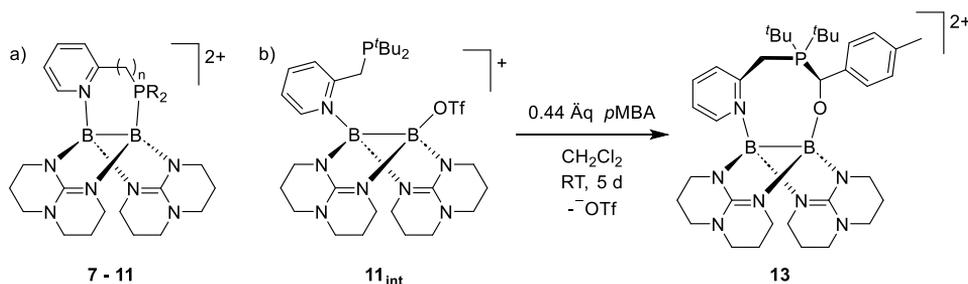


**Abbildung 3-1:** Auflistung der in dieser Arbeit synthetisierten Diboran-Monokationen mit Schaufelradstrukturen.

Dank der Delokalisation der Ladung nicht nur auf beide Bor-Atome, sondern auch auf alle Guanidinat-Substituenten, erfahren die Monokationen eine hohe Stabilisierung und sind selbst in polaren, protischen Lösungsmitteln stabil. Ein Einsatz in FLP-artiger Chemie ist hier nicht möglich. Auch führten Oxidationsversuche nur zu Zersetzung der Verbindungen. Jedoch ist ein Einsatz der Verbindungen als schwach-koordinierende Kationen denkbar.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden intrinsisch unsymmetrische 2-Pyridyl-Phosphine eingesetzt, um unsymmetrische Diboran-Dikationen zu synthetisieren (Schema 3-1 a). Ziel war hierbei die Polarisation der BB-Bindung und die

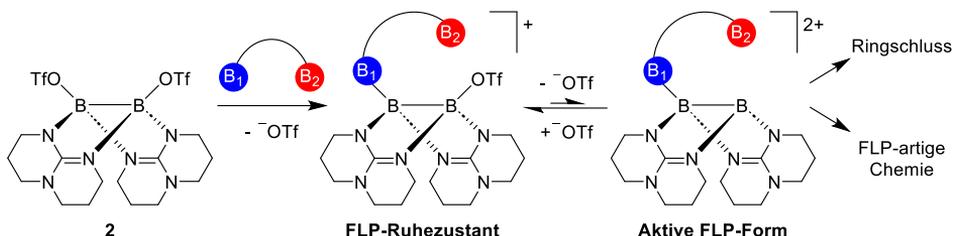
Herstellung einer schwachen BP-Bindung, die sich heterolytisch spalten lässt. Quantenchemische Berechnungen bestätigen die theoretische Möglichkeit einer BP-Bindungsöffnung und anschließender Wasserstoff-Aktivierung in FLP-artiger Chemie; sie zeigen jedoch auch, dass die BP-Bindung sehr stark ist. Eine BP-Bindungsöffnung ist bei den hier synthetisierten Diboran-Dikationen nicht zu erwarten.



**Schema 3-1:** a) In dieser Arbeit vorgestellte Diboran-Dikationen mit Pyridyl-Phosphin-Substituenten. **7:** R = Ph, n = 0. **8:** R = Ph, n = 1. **9:** R = Ph, n = 2. **10:** R = *t*Bu, n = 0. **11:** R = *t*Bu, n = 1. b) Aktivierung von *para*-Methylbenzaldehyd (*p*MBA) mit dem langlebigen Intermediat **11<sub>int</sub>** in FLP-artiger Chemie.

Dennoch gelang durch geeignete Wahl der Brückenlänge zwischen Pyridin- und Phosphin-Einheit und der Substituenten am Phosphin eine Aktivierung von *para*-Methylbenzaldehyd (Schema 3-1 b). Der Schlüssel zum Erfolg dieser Reaktion ist, dass die Aktivierung erfolgt, *bevor* sich die starke BP-Bindung ausbildet. Bei Einsatz von ((2-Pyridyl)methyl)di-*tert*-butylphosphin bindet der Substituent zunächst fast nur über das Pyridyl-Stickstoff-Atom an das Diboran; ein monokationisches Intermediat **11<sub>int</sub>** wird erhalten. Der Ringschluss zum Diboran-Dikation **11** erfolgt nur langsam, da das Phosphin ungünstig vororientiert vorliegt. Der sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppen behindert eine einfache Rotation um die Methylenbrücke. Entsprechend ist eine Annäherung des Phosphins an das noch freie Bor-Atom gehindert. Diese sterische Hinderung liefert genügend Zeit, um in den Ringschlussprozess zu intervenieren und das Intermediat zur Aktivierung des *para*-Methylbenzaldehyds zu nutzen.

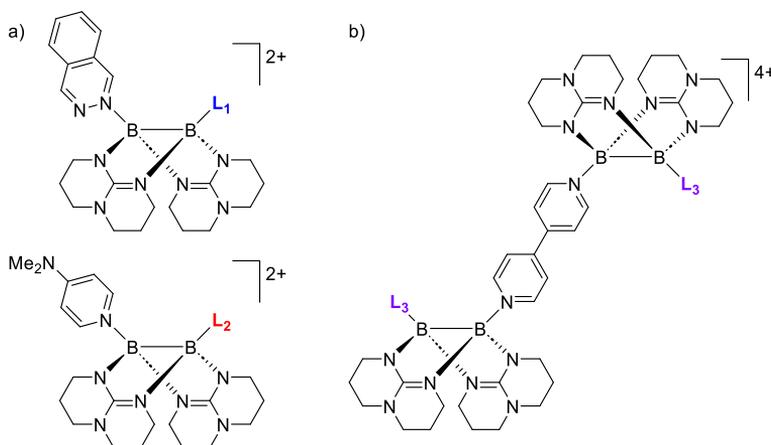
Auf Basis der Ergebnisse wurden allgemeine Voraussetzungen für diese Art der FLP-Chemie mit Diboranen definiert (Schema 3-2). Eine bidentate Base bindet nur über eines seiner basischen Zentren an das Diboran und sorgt dabei für eine hohe Lewis-Azidität des zweiten Bor-Atoms. Dieses wird durch einen hemilabilen Substituenten dank  $sp^3$ -Hybridisierung vor nukleophilen Angriffen geschützt. Es wird erst nach Abstraktion dieses Substituenten reaktiv. Durch geeignete sterische Zwänge wird ein Ringschluss verhindert oder zumindest behindert. Sterische Zwänge verhindern zudem eine Planarität des zweiten Bor-Atoms, welches eine erhöhte Lewis-Azidität erhält.



**Schema 3-2:** Allgemeines Schema zu den essenziellen Schritten der hier vorgestellten FLP-artigen Chemie. Ein bidentater Ligand bindet bevorzugt über eine Bindungsstelle  $B_1$  an das Ditriflato-Diboran **2**. Das entstehende Monokation steht mit einem triflat-abstrahierten Dikation im Gleichgewicht. Letzteres kann in FLP-artiger Chemie Moleküle aktivieren oder einen Ringschluss vollziehen.

Durch Variation des Pyridyl-Phosphins konnte inzwischen ein System entwickelt werden, in welchem der Ringschluss nicht mehr stattfindet. Ein nächster Schritt wäre nun, den hemilabilen Substituenten so zu variieren, dass er das Bor-Atom besser schützt und erst bei Bedarf gezielt abstrahiert wird. So könnten sehr stabile FLP-artige Systeme erhalten werden.

Im dritten Teil der Arbeit wurden ebenfalls unsymmetrische Dikationen synthetisiert. Diese tragen jedoch, anders als in den vorangehenden Teilen, keine intrinsisch unsymmetrische bidentate Substituenten. Stattdessen wird die Asymmetrie durch konsekutive Zugabe zweier unterschiedlicher Pyridin-Derivate erreicht, die in den gewonnenen Verbindungen an je eines der Bor-Atome binden (Abbildung 3-2). Auf diesem Weg konnte eine Vielzahl an Verbindungen mit DMAP- oder Phthalazin-Substituenten gewonnen werden. Eine Dismutierung zu



**Abbildung 3-2:** a) Symmetrische und unsymmetrische Diboran-Dikationen mit Pyridin-Derivaten als Substituenten. b) Verbrückte tetrakationische Diboran-Dimere.  $L_1$ : Pyridin, DMAP, Phthalazin.  $L_2$ : Pyridin, DMAP, 4-(Trifluormethyl)pyridin.  $L_3$ : DMAP, Phthalazin.

den entsprechenden symmetrischen Verbindungen findet dabei nicht statt. Es konnten auch, durch Einsatz des bidentaten 4,4'-Bipyridins, verbrückte tetrakationische Diboran-Dimere hergestellt werden.

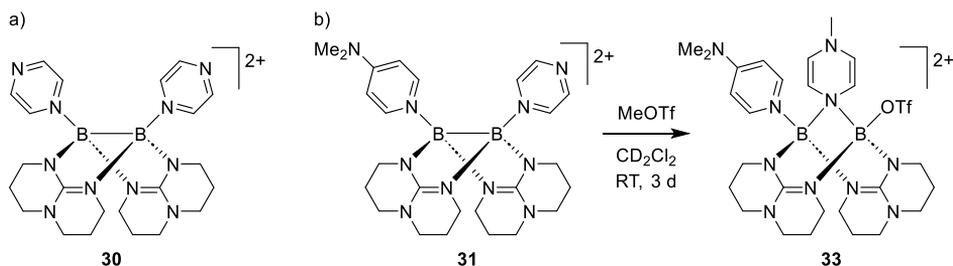
Durch die Verwendung zweier unabhängiger Substituenten können die Eigenschaften und Struktur des Diboran-Dikations gezielt gesteuert werden. Dabei zeigt ein Vergleich der UV-Vis-Spektren, dass die optischen Eigenschaften der entsprechenden symmetrischen Verbindungen, mit zwei identischen Substituenten, in den unsymmetrischen Verbindungen wiederzufinden sind. Die beiden Substituenten tragen folglich unabhängig voneinander zu den Eigenschaften bei, ohne sich dabei zu stark zu beeinflussen. Ein ähnlicher Effekt wird bei den elektrochemischen Eigenschaften beobachtet: das Redoxverhalten kann zu einem gewissen Grad vom Redoxverhalten der symmetrischen Verbindungen vorhergesagt werden. Eine gezielte Steuerung der Eigenschaften der unsymmetrischen Diboran-Dikationen ist folglich möglich.

Ein Beispiel der Steuerung kann schon in der Reaktionskinetik der Diboran-Dikation-Bildung beobachtet werden. Wird als erster Substituent ein elektronenreiches Pyridin-Derivat (z.B. DMAP) eingesetzt, so erfolgt die zweite Substitution sehr schnell und kann nicht verfolgt werden. Ist der erste Substituent jedoch elektronenarm, z.B. durch Trifluoromethyl-Gruppen, so kann die Kinetik der zweiten Substitution via NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Dabei ist die elektronische Struktur des zweiten Substituenten keinesfalls ohne Bedeutung; auch hier beschleunigt ein elektronenreicher Substituent die Reaktion. Mit den gewonnenen Daten konnte aufgeklärt werden, dass die Reaktion einem  $S_N1$ -Mechanismus folgt. Die heterolytische Abstraktion der Triflat-Gruppe ist der Initialschritt der Reaktion.

Ein Spezialfall der Pyridin-Derivate ist Pyrazin. Für diese wurde bereits in Arbeiten von Anna Widera *et al.* gezeigt, dass diese in der Lage sind, das Diboran unter Spaltung der BB-Bindung zu oxidieren, während sie selbst reduziert werden.<sup>[28]</sup> Hier wurde nun gezeigt, dass es für diese Oxidation eine Koordination durch ein Elektrophil am zweiten Pyrazin-Stickstoff-Atom bedarf. Mit Überschuss von Pyrazin bildet dieses ein Diboran-Dikation, in welchem das Diboran nicht oxidiert und die Pyrazine nicht reduziert sind (Schema 3-3 a). Dass es während der Reaktion jedoch zu Radikalen und folglich zu Elektronenübertragungen kommt, zeigt der hohe Zersetzungsgrad der Reagenzien sowie ein isoliertes Nebenprodukt.

Zum Auslösen des Elektronentransfers auf die Pyrazin-Substituenten reicht es nicht, eines der beiden Pyrazine durch einen elektronenreichen DMAP-Substituenten zu ersetzen. In dieser Verbindung **31** kann der Elektronentransfer aber gezielt durch Methylierung des zweiten Pyrazin-Stickstoff-Atoms ausgelöst werden (Schema 3-3 b). Auch bei der Bildung der 4,4'-bipyridin-verbrückten Diboran-Dimere wird angenommen, dass während der Reaktion ein solcher Elektronentransfer von der BB-Bindung auf das 4,4'-Bipyridin stattfindet, da radikalische Intermediate detektiert werden können. Ausgehend von diesen

Verbindungen könnten in Zukunft Redoxkatalysatoren entwickelt werden. Ein Elektronentransfer findet vom Diboran auf einen Substituenten statt. Dieser wird so aktiviert und reagiert mit einem weiteren Reaktionspartner. Im Anschluss muss aber das Diboran wieder reduziert werden können, z.B. elektrochemisch oder durch Zugabe eines geeigneten Reduktionsmittels.

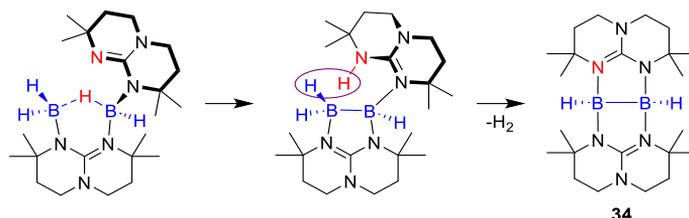


**Schema 3-3:** a) Diboran-Dikation **30** mit zwei Pyrazin-Substituenten. b) Induktion eines Elektronentransfers von der BB-Bindung auf den Pyrazin-Substituenten im Diboran-Dikation **31** durch Methylierung des Pyrazin-Substituenten.

Der letzte Teil der Arbeit beschäftigte sich mit einer Steigerung der HOMO-Energie des Diboran(4) **1** durch Substitution des hpp-Substituenten. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass ein mhpp-Substituent mit Methylgruppen an Position zwei und acht ein mögliches freies Dikation besser stabilisieren kann als der hpp-Substituent. Experimentell konnte gezeigt werden, dass mit diesem mhpp-Substituenten die Dehydrokupplung zum Diboran(4) **34** katalysatorfrei stattfindet. Zuvor war eine solche Dehydrokupplung mit Bildung einer BB-Bindung erst einmal in Literatur beschrieben worden.<sup>[100]</sup> Mit dem hpp-Substituenten endet die Reaktion ausgehend vom hpp-Boran-Addukt beim Diboran(4) [H<sub>2</sub>B(μ-hpp)]<sub>2</sub>. Mit Hilfe umfangreicher quantenchemischer Rechnungen wurde der Unterschied im Reaktionsmechanismus identifiziert. Beide Mechanismen sind vergleichbar in beiden Mechanismen stellen das jeweilige Diboran(6) und Diboran(4) Endpunkte der Reaktion dar. Die Barrieren zu diesen Verbindungen ist jedoch unterschiedlich. Für den hpp-Substituenten ist die Bildung des Diboran(6) günstiger als jene des Diboran(4). Für den mhpp-Substituenten ist dieses Verhältnis jedoch invers, weshalb sich hier das Diboran(4) bildet. Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktion reversibel ist und das Diboran(4) **34** Wasserstoff aktivieren kann. Die Barriere ist aber hoch und eine vollständige Umkehr der Reaktion war nicht erfolgreich.

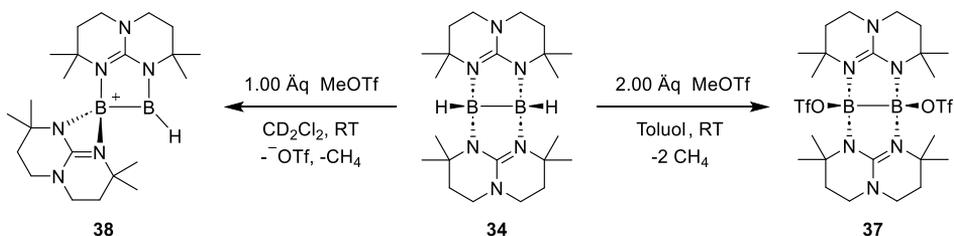
Ein Vergleich des hier vorgestellten Reaktionsmechanismus mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus der zuvor beschriebenen Dehydrokupplung<sup>[100]</sup> ermöglichte die Identifikation essenzieller Voraussetzungen für solche katalysatorfreie Dehydrokupplungen (Schema 3-4). Während der Reaktion muss ein Hydrid eine verbrückende Position zwischen den beiden Bor-Atomen einnehmen. Gleichzeitig muss sich eine freie (Stickstoff-)Base in räumlicher Nähe befinden, welches dieses Hydrid umpolt. Dabei entsteht die BB-Bindung. Das so

erhaltene Proton muss sich in der Nähe eines endständigen Hydrids befinden. Mit diesem eliminiert es als Wasserstoff. Wichtig für den Erfolg ist, dass eine alternative Reaktion zu einem Diboran(6) kinetisch benachteiligt ist. Die hier erhaltenen Kernpunkte ermöglichen das gezielte Design weiterer Borane, welche sich für solche Dehydrokupplungen eignen.



**Schema 3-4:** Schlüsselschritte der hier vorgestellten Dehydrokupplung zum Diboran(4) **34** als Modellsystem für weitere Boran-Dehydrokupplungen.

Ein weiterer Unterschied zum Diboran(4) **1** ohne Methylsubstituenten stellen die Hydridabstraktionsreaktionen des Diboran(4) **34** dar. Die Reaktion mit Methyltriflat in Dichlormethan liefert ein Diboran-Monokation **38**, in welchem ein mhpp-Substituent in eine *end-on*-Koordination umgelagert ist (Schema 3-5 links). Selbiges wird bei Reaktion mit Trimethylsilylbromid und -iodid in Toluol bei 80 °C erhalten. Ein solches Monokation ist für den hpp-Substituenten unbekannt und laut Rechnungen auch nicht stabil. Ein einfach hydridabstrahiertes Monokation  $[\text{HB}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$  dimerisiert zu einem dikationischen Tetraboran.<sup>[145]</sup> Die Methylgruppen haben demnach einen großen Einfluss auf die Reaktivität des Diboran(4) **34** und auf die Stabilität der Produkte.



**Schema 3-5:** Hydridabstraktionsreaktionen vom Diboran(4) **34** zum Diboran-Monokation **38** (links) und zum Ditriflato-Diboran **37** (rechts).

Eine zweifache Hydridabstraktion konnte ebenfalls mit Methyltriflat erreicht werden, allerdings in Toluol statt Dichlormethan (Schema 3-5 rechts). Es wird davon ausgegangen, dass das weniger polare Lösungsmittel das Diboran-Monokation **38** weniger gut stabilisieren kann und das Triflat an das Monokation addiert. Vom nunmehr neutralen Diboran kann auch das zweite Hydrid abstrahiert werden. Es wird das Ditriflato-Diboran **37** erhalten.

Analog zum Ditriflato-Diboran **2** eignet sich auch das Ditriflato-Diboran **37** zur Synthese dikationischer Diborane. Pyridin substituiert die Triflat-Gruppen, wobei

ein dikationisches, basenstabilisiertes Diboran-Dikation mit  $sp^3$ -hybridisierten Bor-Atomen erhalten wird. Es handelt sich an dieser Stelle um einen ersten Versuch, eine Isolation erfolgte noch nicht. Weitere Versuche wurden aber nicht aufgrund ausbleibender Reaktivität oder zu großer Instabilität unterlassen. Vielmehr verhinderten kleine Ansatzgrößen zur Herstellung des Ditriflato-Diboran **37** und dessen nicht trivialer Isolierbarkeit umfangreiche weitere Untersuchungen. Mit größeren Mengen des selbst synthetisierten mhppH-Substituenten und entsprechend größeren Mengen an Diboran(4) **34** und Ditriflato-Diboran **37** können diese in Angriff genommen werden.

Es wurde mit dem variierten Guanidinat-Substituenten eine Tür zu neuen Verbindungen und Reaktivitäten guanidinat-stabilsierter Diboran(4)-Verbindungen geöffnet. Obwohl nur vier Methylgruppen pro Guanidinat-Substituent zugefügt wurden, zeigt das Diboran(4) **34** in vielen Fällen eine grundlegend andere Reaktivität als jenes ohne Methylgruppen. Das freie Dikation  $[B(\mu\text{-mhpp})]_2^{2+}$  konnte zwar noch nicht erzeugt werden; ausführliche Versuche hierzu stehen aber noch aus, ebenso weitere Substitutionsversuche am Ditriflato-Diboran **37**. Das ganze Feld kann sogar noch erweitert werden: die Einführung anderer Substituenten als Methylgruppen könnten die Reaktivität wiederum verändern.

## 4 Experimentelle Vorschriften

### 4.1 Allgemeine Vorschriften

#### Arbeitstechniken

Alle Reaktionen dieser Arbeit, welche nicht unter Standard-Laborbedingungen durchgeführt werden konnten, wurden mit Standard-Schlenktechniken durchgeführt.<sup>[188]</sup> Für empfindliche Reaktionen und Verbindungen wurden trockene Glasgeräte und eine Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre verwendet, um Hydrolyse zu verhindern. Die Glasgeräte wurden entweder in drei Zyklen unter Vakuum ( $p = 10^{-2}$  mbar) erhitzt und nach Abkühlen mit Schutzgas gefüllt, oder direkt aus einem Trockenschrank ( $T = 110$  °C) entnommen und in eine Glovebox eingeschleust. Sauerstoffspuren im Schutzgas wurden mithilfe eines beheizten Kupferkatalysators<sup>[189]</sup> entfernt und Wasserspuren unter Verwendung von Phosphorpentoxid und Molekularsieb (Porengröße 4 Å) getrocknet. Die Vorbereitung empfindlicher Ansätze erfolgte in einer Glovebox mit Argon-Atmosphäre (*MBRAUN LABmaster DP (MB-20-G)*) oder mit Stickstoff-Atmosphäre (*MBRAUN LABstar (MB-10-G)*; *Sylatech Y-05-7986*). Ein Lösungsmitteltransfer erfolgte durch Septum-Kanülentechnik. Empfindliche Reaktionen im NMR-Maßstab wurden in trockenen, abschmelzbaren NMR-Rohren oder in trockenen *J. Young* NMR-Rohren durchgeführt. Ausbeuten wurden nur bestimmt, sofern die Analytik ein reines Produkt indizierte. Es handelt sich, sofern nicht anders vermerkt, um isolierte Ausbeuten. Auf eine Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Ausbeutensteigerung wurde in der Regel verzichtet.

#### Chemikalien

Die Lösungsmittel Acetonitril, Dichlormethan, Diethylether, Tetrahydrofuran sowie Toluol wurden für feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen einer Lösungsmitteltrockenanlage (*MBRAUN MB-SPS-800*) unter Schutzgas entnommen, durch die *freeze-pump-thaw*-Methode oder durch Durchleiten von Argon entgast und über Molekularsieb (3 Å or 4 Å) der Firma Merck KGaA gelagert. Weitere Lösungsmittel wurden von Acros Organics erhalten und auf gleiche Weise entgast und gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden von Merck KGaA, Deutero GmbH und Euriso-Top bezogen. Die verwendeten Chemikalien wurden, sofern nicht anders vermerkt, von der Chemikalienausgabe der Chemischen Institute der Universität Heidelberg, oder direkt von den Herstellerfirmen (Merck KGaA, Strem Chemicals Inc., Acros Organics, Alfa Aesar, abcr GmbH, TCI Deutschland GmbH und BLDpharm) erworben und entsprechend der Herstellerangaben gelagert. Die Verbindungen 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin (hppH),  $H_3B \cdot NMe_3$  und  $B(C_6F_5)_3$  (BCF) wurden vor ihrer Benutzung durch Sublimation gereinigt. 2-Pyridyldi-*tert*-butylphosphin wurde in der Gruppe von Greb von Deborah Hartmann synthetisiert und zur Verfügung gestellt.

## Strukturformeln und Nomenklatur

Alle Strukturformeln und Schemata dieser Arbeit wurden mit *ChemDraw Professional 22.2.0.3300* von Perkin Elmer Informatics, Inc. erstellt.<sup>[190]</sup> Die dargestellten Strukturen geben dabei nur eine grobe räumliche Orientierung, stellen aber keinesfalls absolute Konfigurationen wieder. Bei Doppelbindungen in Aromaten und im hpp-Substituenten handelt es sich zudem nicht um lokalisierte Doppelbindungen. Allgemein geben Bindungen nur die Konnektivität der Atome wieder und sind nicht immer als Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen zu verstehen. Klassische Drei-Zentren-Zwei-Elektronenbindungen sind in dieser Arbeit durch gestrichelte Bindungen dargestellt. Zur Benennung der Substanzen wurde versucht, den aktuell gültigen IUPAC-Richtlinien zur Nomenklatur organischer<sup>[191]</sup> und anorganischer<sup>[192]</sup> Verbindungen zu folgen. Jedoch wurden, zwecks Übersichtlichkeit und Verständlichkeit, auch Abkürzungen und alternative Benennungen sowie Trivialnamen verwendet.

## 4.2 Analytische und spektroskopische Methoden

### NMR-Spektroskopie

Die Messung aller NMR-Spektren erfolgte, soweit nicht anders vermerkt, bei 298 K mit einem der folgenden Geräte: *Bruker Avance II 400* (Feldstärke: 9.4 T,  $^1\text{H}$ : 399.89 MHz), *Bruker Avance III 600* (Feldstärke: 14.1 T,  $^1\text{H}$ : 600.18 MHz). Alle chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind mit einem Faktor von  $10^6$  (ppm) gegenüber Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ),  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  ( $^{11}\text{B}$ ),  $\text{CFCl}_3$  ( $^{19}\text{F}$ ) oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 % in  $\text{H}_2\text{O}$ ) ( $^{31}\text{P}$ ) als externer Standard angegeben. Sofern möglich erfolgte eine Kalibrierung des Spektrums durch Abgleich des Signals nicht vollständig deuterierter Reste des deuterierten Lösungsmittels mit Literaturdaten.<sup>[193]</sup> Alle Kopplungskonstanten ( $^nJ_{\text{AB}}$ ) sind in Hertz (Hz) angegeben. Die Indikatoren A und B bezeichnen hierbei die koppelnden Kerne, während n die Anzahl von Bindungen zwischen den Kernen angibt. Die Signalmultiplizität ist mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett), bs (breites Singulett), bm (breites Multipllett) oder mit Kombinationen dieser angegeben. Die Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Atomen erfolgte durch Einsatz diverser 2D-Spektren oder mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen. Die Kennungen „up“ und „down“ beschreiben die Orientierung eines Wasserstoffatoms oder einer Methylgruppe in der dachartigen Struktur der Diboran(4)-Verbindungen dieser Arbeit, die durch die BB-Bindung und die bityklischen Guanidinat-Substituenten entsteht. Gruppen/Atome, die mit „up“ gekennzeichnet sind, zeigen aus der Dachstruktur heraus, während solche mit dem Indikator „down“ nach innen zeigen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit *Topspin® 4.1.4* von Bruker Biospin.<sup>[194]</sup>

### Elementaranalyse

Alle Elementaranalysen zur Bestimmung des prozentualen Massenanteils von Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff einer Substanz wurden im Mikroanalyse-Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg mit einem

*vario EL* und einem *vario MICRO cube* von *Elementar Analysensysteme GmbH* durchgeführt.

### **Massenspektrometrie**

Alle Massenspektren wurden durch das MS-Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg mit einem *Bruker Apex-Qe FT-ICR 9.4T* (HR-ESI), einem *Finnigan LCQ quadrupole ion trap* (ESI) oder einem *AccuTOF GCx time-of-flight* (HR-El) gemessen. Es ist jeweils das intensivste Signal eines Isotopenmusters in Relation zum intensivsten Signal des Spektrums angegeben.

### **Infrarot-Spektroskopie**

Infrarot-Spektren wurden mit einem *ALPHA Platinum ATR* Spektrometer unter Standard-Laborbedingungen und mit einem *Agilent Cary 630* mit Diamant-ATR-Einheit unter Schutzgasbedingungen (Stickstoff) aufgenommen. Nach Grundlinienkorrektur wurden die Signalstärken in vw (sehr schwach), w (schwach), m (mittelstark), s (stark) und vs (sehr stark) unterteilt, in Relation zum stärksten Signal.

### **Elektronenspinresonanz-Spektroskopie**

ESR-Spektren wurden in Lösung bei Raumtemperatur mit einem *magnetech MiniScope MS400*-Spektrometer (~9.45 GHz) in Lösung bei Raumtemperatur gemessen. Es wurden *J. Young* NMR-Rohre verwendet, die auch in der NMR-Spektroskopie zum Einsatz kommen.

### **Cyclovoltammetrie**

Alle elektrochemischen Messungen zur Bestimmung von Cyclovoltammogrammen wurden mit einem *PGSTAT 204* Potentiostaten durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Glaskohlenstoffelektrode (GCE) und als Gegenelektrode ein Platinblech. Als Referenzelektrode diente eine Ag/AgCl-Elektrode. Alle Cyclovoltammogramme wurden gegen das Ferrocenium/Ferrocen-Redoxpaar ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) referenziert. Als Leitsalz während der Messungen diente Tetrabutylammonium-Hexafluorophosphat. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

### **UV-Vis-Spektroskopie**

UV-Vis-Absorptionsspektren wurden mit einem *Varian Cary 5000* Spektrometer bei Raumtemperatur im Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm aufgenommen. Die Substanzen wurden verdünnt ( $\sim 10^{-5}$  M) in Quarzglasküvetten der Schichtdicke  $d = 1$  cm vermessen.

### **Kristallstrukturanalyse**

Die Messung Bestimmung von Festkörperstrukturen durch Einkristall-Röntgenbeugung wurde durch das Kristallteam der Arbeitsgruppe Himmel durchgeführt. Kristalle, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen,

wurden direkt aus der Mutterlösung genommen, in ein perfluoriertes Polyether-Öl gegeben und auf einer Kryoschleife fixiert. Vollständige Sätze an Intensitäts-Daten wurden bei tiefen Temperaturen mit einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer (Mo-K $\alpha$  Strahlung, versiegelte Röntgenröhre, Graphit-Monochromator) und einem Bruker D8 Venture, dual source (Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Mikrofokus-Röntgenröhre, Photon III Detektor) gesammelt. Die Daten wurden mit der Standard-Nonius- und dem Bruker-Software-Paket (SAINT, APEX3/4) verarbeitet.<sup>[195–198]</sup> Die Multiscan-Absorptionskorrektur wurde mit dem SADABS-Programm angewendet.<sup>[199,200]</sup> Die Strukturen wurden durch intrinsische Phasierung gelöst<sup>[201,202]</sup> und mit dem SHELXTL-Software-Paket (Version 2018/3) verfeinert.<sup>[203–206]</sup> Eine graphische Handhabung der Strukturdaten während Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit OLEX2.<sup>[207]</sup> Alle Nicht-Wasserstoffatome erhielten anisotrope Verrückungsparameter. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden an berechnete Positionen gesetzt und mit einem Reiter-Modell verfeinert. Wasserstoffatome, welche an Bor oder Stickstoff gebunden sind, wurden in verschiedene Fourier-Synthesen eingegeben und entweder komplett oder mit geeigneten Abständen und/oder Symmetrien verfeinert. Atom-Teilungsmodelle wurden zur Verfeinerung fehlgeordneter Gruppen und/oder Lösungsmittel-Moleküle angewendet. Falls nötig wurde eine geeignete Geometrie und adp-Beschränkung genutzt.<sup>[207,208]</sup> Die Darstellung der Strukturen erfolgte mit *Mercury 2022.1.0*.<sup>[209]</sup> Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angezeigt. Die Daten publizierter Strukturen können kostenlos vom Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhalten werden. Kristalldaten und Details zu den einzelnen Messungen sind in den Tabellen in Abschnitt A.5 aufgeführt.

### 4.3 Quantenchemische Methoden

Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem *Turbomole* Software-Paket (V7.7 oder frühere Versionen)<sup>[210–213]</sup> unter Nutzung der Rechenressourcen der bwForClusters JUSTUS2 der Universität Ulm innerhalb des *Baden-Württemberg High Performance Computing program* (bwHPC) durchgeführt. Die Dichtefunktionalrechnungen wurden mit dem Funktionalen BP86<sup>[214]</sup> oder B3LYP<sup>[215,216]</sup> in Kombination mit der Dispersionskorrektur D3<sup>[217]</sup> und den Basissätzen def2-SVP oder def2-TZVP durchgeführt.<sup>[218]</sup> Bei den Rechnungen kam die *Resolution of Identity* (RI) Näherung zum Einsatz.<sup>[219]</sup> Die harmonischen Schwingungsfrequenzen wurden nur für die Rechnungen mit dem def2-TZVP-Basissatz bestimmt. Das *Conductor-like Screening Model* (COSMO) wurde verwendet, um den Einfluss eines polarisierenden Lösungsmittels zu bestimmen.<sup>[220]</sup> Eine Berechnung von NMR-Verschiebungen erfolgte unter Verwendung der Funktional-Basissatz-Kombination BP86+D3/def2-SVP mit dem *Gauge Including Atomic Orbitals* (GIAO) Ansatz<sup>[221–224]</sup> und BF<sub>3</sub> als Referenzmolekül.<sup>[225]</sup> Zur Bestimmung von Übergangszuständen kam der *Trust Region Image Minimization* (TRIM)-Algorithmus zum Einsatz.<sup>[226]</sup>

Ausgangsstrukturen wurden mit *GaussView 5.0.9* erstellt.<sup>[227]</sup> Es wurden, wo möglich, Koordinaten bestehender Festkörperstrukturen eingesetzt und variiert. Die Darstellung der gerechneten Strukturen erfolgte mit *Mercury 2022.1.0*.<sup>[209]</sup> Orbitale wurden mit *IboView* visualisiert.<sup>[228]</sup>

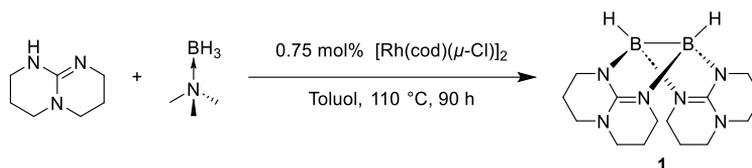
Bei den TD-DFT-Rechnungen von Erik Filbeck wurde die Funktional-Basissatz-Kombination CAM-B3LYP<sup>[229]</sup>/def2-TZVP ohne Dispersionskorrektur verwendet.

Rechnungen, die von Lukas Sigmund durchgeführt wurden, nutzten *Orca 5.0.4*.<sup>[230,231]</sup> Die Vorgehensweise und Methodik dieser quantenchemischen Rechnungen kann der Dissertationsschrift von Lukas Sigmund sowie der gemeinsamen Publikation entnommen werden.<sup>[182,232,233]</sup>

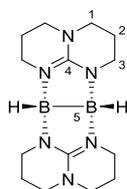
## 4.4 Synthেসেব্রসক্রিফটেন

### 4.4.1 Bekannte Diboran-Ausgangsverbindungen

#### Synthese des Diboran(4) [HB( $\mu$ -hpp)]<sub>2</sub> 1



In einem trockenen Schlenk-Kolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre hppH (4.18 g, 30.0 mmol, 1.00 Äq.), Trimethylaminboran (2.19 g, 30.0 mmol, 1.00 Äq.) und [Rh(cod)( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub> (133 mg, 270  $\mu$ mol, 0.90 mol%) vorgelegt und in 100 mL Toluol (abs.) dispergiert. Die Reaktionsmischung wird 90 h unter Rückfluss gerührt, wobei eine schwarze Trübung der Lösung eintritt. Die Reaktionslösung wird bei 90 °C filtriert. Die Lösung wird im Vakuum auf ein Drittel des Volumens eingengt und bei -18 °C auskristallisiert. Der Feststoff wird filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **1** wird in 51 % Ausbeute (2.31 g, 7.70 mmol) als farbloses bis hellbraunes Pulver erhalten.



Die spektroskopischen Daten sind literaturbekannt.<sup>[13]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (399.89 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 3.27 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz, 8 H, H-3), 3.14 – 1.83 (m, 8 H, H-1), 1.89 – 1.83 (m, 8 H, H-2) ppm.

**<sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR** (399.89 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 3.27 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz, 8 H, H-3), 3.14 – 1.83 (m, 8 H, H-1), 2.17 (s, 2 H, H-5), 1.89 – 1.83 (m, 8 H, H-2) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.55 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

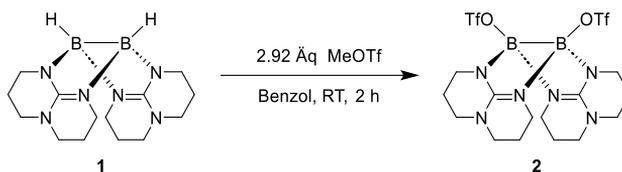
$\delta$  = 157.0 (Cq, 2 C, C-4), 47.6 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-1), 45.7 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-3), 23.4 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-2) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.30 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

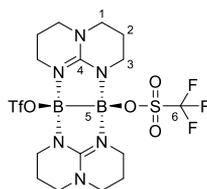
$\delta$  = -2.55 (s, 2 B, B-5) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128.30 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = -2.47 (s, 2 B, B-5) ppm.

**Synthese von  $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$  **2****

In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre das Diboran(4) **1** (500 mg, 1.67 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und in 12 mL Benzol (abs.) dispergiert. In einem weiteren trockenen Schlenk-Kolben wird Methyltriflat (550  $\mu\text{L}$ , 798 mg, 4.86 mmol, 2.92 Äq.) vorgelegt und in 4 mL Benzol (abs.) gelöst. Die Lösung des Methyltriflats wird zur Lösung des Diboran(4) **1** zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Benzolphase wird von der öligen Produktphase abgetrennt. Die Produktphase wird mit 3 x 3 mL Benzol (abs.) gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus ca. 2 mL Dichlormethan (abs.) bei  $-18^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Der kristalline Feststoff wird filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **2** wird in 58 % Ausbeute (579 mg, 972  $\mu\text{mol}$ ) als farblose Kristalle erhalten.



Die spektroskopischen Daten literaturbekannt.<sup>[31]</sup>

**$^1\text{H-NMR}$**  (399.89 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 3.44 - 3.37$  (m, 4 H, N- $\text{CH}_2$ ),  $3.20 - 3.09$  (m, 12 H, N- $\text{CH}_2$ ),  $2.03 - 1.92$  (m, 4 H,H-2),  $1.92 - 1.81$  (m, 4 H, H-2) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 157.3$  (Cq, 2 C, C-4),  $128.3$  (q,  $^1J_{\text{CF}} = 318$  Hz, Cq, 2 C, C-6),  $47.6$  ( $\text{CH}_2$ , 4 C, C-3),  $39.6$  ( $\text{CH}_2$ , 4 C, C-1),  $22.0$  ( $\text{CH}_2$ , 4 C, C-2) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.30 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

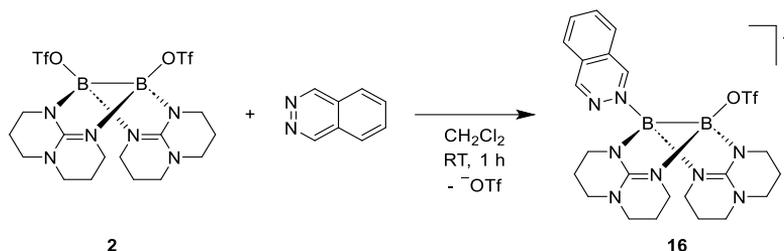
$\delta = 4.80$  (s, 2 B, B-5) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.30 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

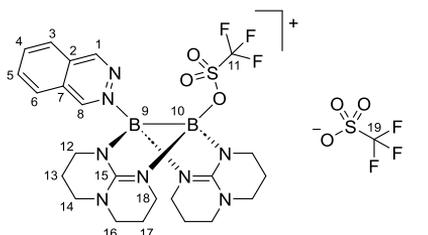
$\delta = 4.86$  (s, 2 B, B-5) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = -77.85$  (s, 6 F, F-6) ppm.

**Synthese von  $[(\text{phaz})(\text{TfO})\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2][\text{OTf}]$  **16**(OTf)**

In einem trockenen Schlenk-Kolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre Ditriflato-Diboran **2** (106 mg, 178  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und Phthalazin (phaz) (23.1 mg, 178  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vorgelegt und in 3.5 mL Dichlormethan (abs.) gelöst, wobei eine gelbe Lösung entsteht. Die Reaktionslösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile werden vom Filtrat im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 1 mL Dichlormethan (abs.) gelöst, mit 1 mL *n*-Pentan (abs.) überschichtet und 2 d bei 3 °C kristallisiert. Nach Filtration der Kristalle und Trocknen unter Vakuum wird das Produkt **16**(OTf) in 44 % Ausbeute (57.1 mg, 78.6  $\mu\text{mol}$ ) als gelber, kristalliner Feststoff erhalten.



Die spektroskopischen Daten literaturbekannt.<sup>[28]</sup>

**$^1\text{H-NMR}$**  (399.89 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 9.62 (s, 1 H, H-1), 9.46 (s, 1 H, H-8), 8.37 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 1 H, H-6), 8.26 – 8.22 (m, 2 H, H-3/4), 8.22 – 8.16 (m, 1 H, H-5), 3.43 – 3.16 (m, 16 H, H-12/14/16/18), 2.22 – 2.10 (m, 2 H, H-13 up), 2.09 – 1.94 (m, 6 H, H-13 down/17) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 158.6 (Cq, 2 C, C-15), 153.7 (CH, 1 C, C-1), 159.7 (CH, 1 C, C-8), 137.3 (CH, 1 C, C-3/4), 135.4 (CH, 1 C, C-5), 129.3 (CH, 1 C, C-6), 128.7 (CH, 1 C, C-2/7), 127.4 (CH, 1 C, C-3/4), 127.3 (Cq, 1 C, C-2/7), 47.7 ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-14/16), 47.5 ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-14/16), 40.4 ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-12/18), 39.5 ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-12/18), 22.3 ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-13), 21.9 ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-17) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.30 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 6.38 (bs, 1 B, B-9/10), 2.33 (bs, 1 B, B-9/10) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (128.30 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

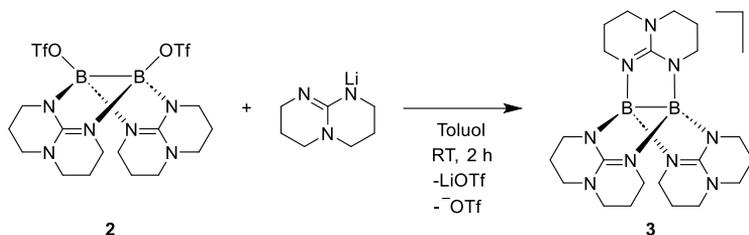
$\delta = 6.07$  (bs, 1 B, B-9/10), 2.22 (bs, 1 B, B-9/10) ppm.

**$^{19}\text{F}$  NMR** (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = -78.44$  (s, 3 F, F-11),  $-78.93$  (s, 3 F, F-19) ppm

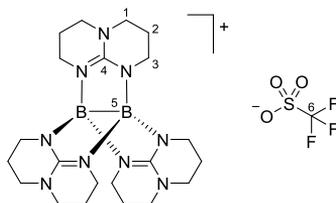
#### 4.4.2 Diboran-Monokationen mit Schaufelradstrukturen

##### Synthese von $[B_2(\mu\text{-hpp})_3][OTf] 3(OTf)$



In einem trockenen Schlenk-Rohr wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre das bicyclische Guanidin hppH (23.4 mg, 168  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vorgelegt und in 5 mL Toluol (abs.) gelöst. Eine *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (67  $\mu\text{L}$ , 2.5 M, 10.8 mg, 168  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  und weitere 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Ditriflato-Diboran **2** (100 mg, 168  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in einem weiteren trockenen Schlenk-Rohr unter Argon-Schutzgasatmosphäre vorgelegt und in 12 mL Toluol (abs.) dispergiert. Die Reaktionsmischung aus Guanidin und *n*-Butyllithium wird zur Dispersion gegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (abs.) (3 x 10 mL) dispergiert. Die Dispersionen werden jeweils filtriert und das Lösungsmittel von den vereinten Filtraten im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Ethanol (abs.) aufgenommen und bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert. Nach 1 d werden die entstandenen farblosen Kristalle filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **3**(OTf) wird in 63 % Ausbeute (62.3 mg, 106  $\mu\text{mol}$ ) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten. Kristalle, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, werden aus einer gesättigten heißen Toluol-Lösung (abs.) innerhalb von 2 h erhalten.

Das entsprechende BArF<sub>24</sub>-Salz des Diboran-Monokations **3** wird durch Mischen äquimolarer Mengen des Salzes **3**(OTf) und NaBArF<sub>24</sub> in 5 mL Dichlormethan (abs.) erhalten. Die Reaktionsmischung wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 2 mL Dichlormethan (abs.) gelöst und mit 4 mL Diethylether (abs.) überschichtet. Kristalle, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, werden nach 3 d bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten. Die Kristalle werden filtriert und im Vakuum getrocknet, wobei das Produkt **3**(BArF<sub>24</sub>) erhalten wird.



**$^1\text{H-NMR}$**  (399.89 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 3.34$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz, 12 H, H-3),  $3.13$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 12 H, H-1),  $1.91$  (tt,  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz, 12 H, H-2) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.55 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 160.3$  (Cq, 3 C, C-4),  $47.3$  ( $\text{CH}_2$ , 6 C, C-3),  $43.5$  ( $\text{CH}_2$ , 6 C, C-1),  $22.6$  ( $\text{CH}_2$ , 6 C, C-2) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.30 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 0.45$  (s, 2 B, B-5) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (128.30 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 0.44$  (s, 2 B, B-5) ppm.

**$^{19}\text{F NMR}$**  (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = -78.94$  (s, 3 F, F-6) ppm.

**EA** ( $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{F}_3\text{N}_9\text{O}_3\text{S}$ ):

Berechnet: C: 45.15 %, H: 6.20 %, N: 21.54 %.

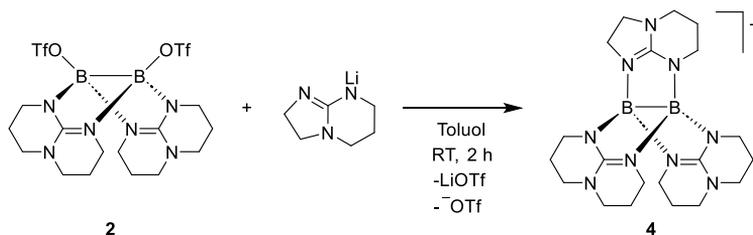
Gemessen: C: 45.17 %, H: 6.51 %, N: 21.89 %.

**MS** ( $\text{ESI}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):

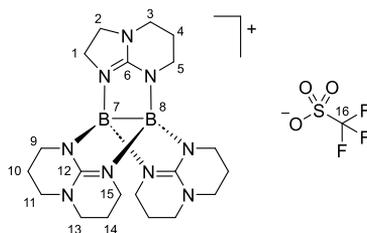
$m/z = 436.3275$  ( $[\text{M} - \text{OTf}]^+$ , 100 %).

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu} = 2935$  (vw),  $2899$  (vw),  $2847$  (v),  $1557$  (vs),  $1474$  (vw),  $1458$  (vw),  $1440$  (vw),  $1394$  (vw),  $1370$  (vw),  $1328$  (m),  $1288$  (vw),  $1263$  (s),  $1216$  (s),  $1182$  (vw),  $1144$  (m),  $1100$  (w),  $1048$  (w),  $1029$  (s),  $995$  (vw),  $939$  (s),  $892$  (vw),  $863$  (w),  $799$  (vw),  $772$  (vw),  $749$  (vw),  $734$  (m),  $678$  (w),  $636$  (vs),  $588$  (w),  $571$  (w),  $516$  (w),  $480$  (vw),  $457$  (vw),  $415$  (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Synthese von  $[B_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-tbn})][OTf]$  4(OTf)**

In einem trockenen Schlenk-Rohr wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre das bityclische Guanidin tbnH (21.0 mg, 168  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vorgelegt und in 6 mL Toluol (abs.) gelöst. Eine *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (67  $\mu\text{L}$ , 2.5 M, 10.8 mg, 168  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  und weitere 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Ditriflato-Diboran **2** (100 mg, 168  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in einem trockenen Schlenk-Rohr unter Argon-Schutzgasatmosphäre vorgelegt und in 12 mL Toluol (abs.) dispergiert. Die Reaktionsmischung aus Guanidin und *n*-Butyllithium wird zur Dispersion zugegeben und die Dispersion wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (abs.) (3 x 10 mL) dispergiert. Die Dispersionen werden jeweils filtriert und das Lösungsmittel von den vereinten Filtraten im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Ethanol (abs.) aufgenommen und bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert. Die innerhalb von 24 h erhalten farblosen Kristalle werden filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **4**(OTf) wird in 61 % Ausbeute (58.7 mg, 103  $\mu\text{mol}$ ) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten. Kristalle, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, werden aus einer Dichlormethan- $d_2$ -Lösung (abs.) durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels ohne Schutzgasbedingungen kristallisiert. Eine Aufreinigung des Produkts war nicht erfolgreich.



**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.30 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 3.96$  (bs, 1 B, B-7/8),  $-1.16$  (bs, 1 B, B-7/8) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.30 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

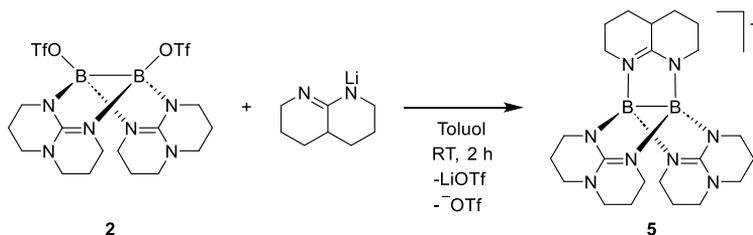
$\delta = 3.97$  (bs, 1 B, B-7/8),  $-1.16$  (bs, 1 B, B-7/8) ppm.

**$^{19}\text{F NMR}$**  (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = -78.98$  (s, 3 F, F-16) ppm.

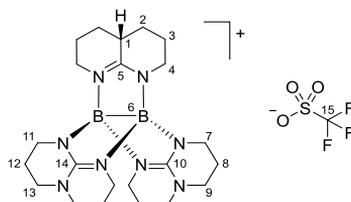
**MS** (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

*m/z* = 572.2714 ([M + H]<sup>+</sup>, 2.9 %), 422.3116 ([M – OTf]<sup>+</sup>, 100 %).

**Synthese von  $[B_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-ohn})][OTf]$  5(OTf)**

In einem trockenen Schlenk-Rohr wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre das bityclische Amidin ohnH (12.3 mg, 88.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vorgelegt und in 3 mL Toluol (abs.) gelöst. Eine *n*-Butyllithium-Lösung in Hexanen (36  $\mu\text{L}$ , 2.5 M, 5.69 mg, 88.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  und weitere 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Ditriflato-Diboran **2** (53.0 mg, 88.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in einem trockenen Schlenk-Rohr unter Argon-Schutzgasatmosphäre vorgelegt und in 6 mL Toluol (abs.) dispergiert. Die Reaktionsmischung aus Amidin und *n*-Butyllithium wird zur Dispersion zugegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (abs.) (3 x 5 mL) dispergiert. Die Dispersionen werden jeweils filtriert und das Lösungsmittel von den vereinten Filtraten im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Ethanol (abs.) aufgenommen und bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert. Farblose Kristalle, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, werden nach 24 h bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten. Die Kristalle werden filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **5**(OTf) wird in 69 % Ausbeute (35.8 mg, 61.3  $\mu\text{mol}$ ) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

Das entsprechende BARF<sub>24</sub>-Salz des Diboran-Monokations **5** wird durch Mischen äquimolarer Mengen von **5**(OTf) und NaBARF<sub>24</sub> in 5 mL Dichlormethan (abs.) erhalten. Die Reaktionsmischung wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 2 mL Dichlormethan (abs.) gelöst und mit 4 mL Diethylether (abs.) überschichtet. Kristalle, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, werden nach 3 d bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten. Die Kristalle werden filtriert und im Vakuum getrocknet, wobei das Produkt **5**(BARF<sub>24</sub>) erhalten wird.



**<sup>1</sup>H-NMR** (399.89 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 3.47 – 3.40 (m, 2 H, H-4a), 3.40 – 3.27 (m, 10 H, H-4b/7/11), 3.18 – 3.10 (m, 8 H, H-9/13), 2.21 – 2.11 (m, 1 H, H-1), 1.96 – 1.88 (m, 8 H, H-8/12), 1.88 – 1.78 (m, 4 H, H-3), 1.78 – 1.66 (m, 2 H, H-2a), 1.41 – 1.27 (m, 2 H, H-2b) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.55 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 174.1 (Cq, 1 C, C-5), 160.7 (Cq, 2 C, C-10/14), 121.4 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 321 Hz, Cq, 1 C, C-15), 47.31 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-9/13), 47.27 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-9/13), 46.0 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-4), 43.7 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-7/11), 43.5 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-7/11), 35.9 (CH, 1 C, C-1), 26.6 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-2), 23.4 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-3), 22.51 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-8/12), 22.49 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-8/12) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.30 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 1.55 (s, 2 B, B-6) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128.30 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 1.54 (s, 2 B, B-6) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.27 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = -78.94 (s, 3 F, F-6) ppm.

**EA** (C<sub>23</sub>H<sub>37</sub>B<sub>2</sub>F<sub>3</sub>N<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S):

Berechnet: C: 47.28 %, H: 6.38 %, N: 19.18%.

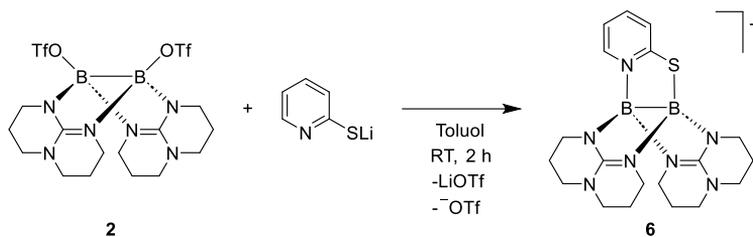
Gemessen: C: 46.34 %, H: 6.23 %, N: 18.72 %.

**MS** (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

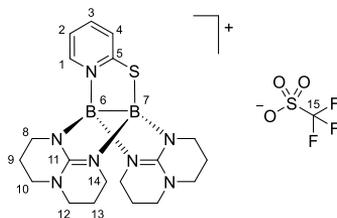
$m/z$  = 435.3319 ([M – OTf]<sup>+</sup>, 100 %).

**IR** (ATR, 5(BArF<sub>24</sub>)):

$\tilde{\nu}$  = 2953 (vw), 2861 (vw), 1610 (vw), 1568 (m), 1518 (vw), 1504 (vw), 1475 (vw), 1460 (vw), 1394 (vw), 1353 (m), 1319 (vw), 1271 (s), 1222 (w), 1179 (w), 1157 (m), 1116 (vs), 1046 (w), 994 (vw), 948 (w), 887 (w), 867 (vw), 838 (w), 806 (vw), 769 (vw), 741 (w), 715 (w), 681 (m), 669 (m), 586 (vw), 481 (vw), 458 (vw), 447 (vw), 427 (vw), 416 (vw) cm<sup>-1</sup>.

**Synthese von  $[B_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-SPy})][OTf]$  6(OTf)**

In einem trockenen Schlenk-Rohr wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre 2-Pyridylthiol (9.3 mg, 83.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vorgelegt und in 3 mL Toluol (abs.) dispergiert. Eine *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (34  $\mu\text{L}$ , 2.5 M, 5.37 mg, 83.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  und weitere 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Ditriflato-Diboran **2** (50 mg, 83.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in einem trockenen Schlenk-Rohr unter Argon-Schutzgasatmosphäre vorgelegt und in 4 mL Toluol (abs.) dispergiert. Die Reaktionsmischung aus 2-Pyridylthiol und *n*-Butyllithium wird zur Dispersion zugegeben und die Dispersion wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (abs.) (3 x 5 mL) dispergiert. Die Dispersionen werden jeweils filtriert und das Lösungsmittel von den vereinten Filtraten im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 3 mL Dichlormethan (abs.) aufgenommen und mit 6 mL Diethylether (abs.) überschichtet. Nach 24 h werden hellgelbe Kristalle erhalten, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. Die Kristalle werden filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **6**(OTf) wird in 53 % Ausbeute (24.8 mg, 44.5  $\mu\text{mol}$ ) als hellgelber, kristalliner Feststoff erhalten.



**$^1\text{H-NMR}$**  (600.18 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 8.29$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz, 1 H, H-1), 7.64 (m, 1 H, H-3), 7.52 (m, 1 H, H-4), 7.16 (m, 1 H, H-2), 3.54 – 3.50 (m, 2 H, H-8 down), 3.39 – 3.35 (m, 2 H, H-8 up), 3.32 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz, 4 H, H-14), 3.22 – 3.18 (m, 4 H, H-10/12), 3.17 – 3.12 (m, 4 H, H-10/12), 2.03 – 1.81 (m, 8 H, H-9/13) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (150.92 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 177.2$  (Cq, 1 C, C-5), 159.8 (Cq, 2 C, C-11), 144.4 (CH, 1 C, C-1), 140.1 (CH, 1 C, C-3), 127.5 (CH, 1 C, C-4), 119.4 (CH, 1 C, C-2), 47.19 ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-10/12), 47.16 ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-10/12), 43.2 ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-14), 42.1 ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-8), 22.2 ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-9/13), 22.1 ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-9/13) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (192.56,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 8.53$  (s, 1 B, B-6), 1.50 (s, 1 B, B-7) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (192.56,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 8.50$  (s, 1 B, B-6), 1.47 (s, 1 B, B-7) ppm.

**$^{19}\text{F NMR}$**  (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = -78.94$  (s, 3 F, F-15) ppm.

**EA** ( $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{F}_3\text{N}_7\text{O}_3\text{S}_2$ ):

Berechnet: C: 43.11 %, H: 5.07 %, N: 17.60 %.

Gemessen: C: 42.85 %, H: 5.06 %, N: 17.78 %.

**MS** ( $\text{ESI}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):

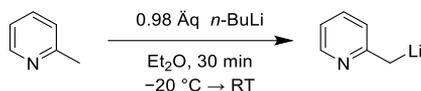
$m/z = 408.2303$  ( $[\text{M} - \text{OTf}]^+$ , 100 %).

**IR** (ATR):

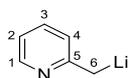
$\tilde{\nu} = 2963$  (vw), 2935 (vw), 2858 (vw), 1602 (m), 1582 (s), 1552 (s), 1532 (s), 1472 (vw), 1460 (w), 1440 (vw), 1421 (w), 1397 (w), 1373 (vw), 1351 (vw), 1320 (w), 1258 (vs), 1226 (s), 1189 (w), 1149 (s), 1111 (w), 1095 (w), 1050 (w), 1040 (w), 1027 (vs), 1002 (w), 958 (m), 911 (w), 866 (vw), 833 (w), 779 (w), 762 (w), 738 (w), 717 (m), 692 (w), 634 (vs), 587 (w), 571 (m), 516 (m), 495 (vw), 481 (vw), 470 (w), 448 (vw), 434 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.4.3 Pyridiylphosphin-Synthese

#### Synthese von Lithium-2-picolinat



In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre 2-Picolin (abs.) (3.00 mL, 2.83 g, 30.4 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und in 20 mL Diethylether (abs.) gelöst. Eine *n*-Butyllithium-Lösung in Hexanen (11.9 mL, 2.5 M, 1.91 g, 30.4 mmol, 0.98 Äq.) wird bei  $-20\text{ °C}$  zugetropft, wobei nach 0.5 mL eine intensiv rote Lösung erhalten wird und nach 4 mL ein Feststoff präzipitiert. Die Suspension wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird filtriert und mit  $3 \times 10\text{ mL}$  *n*-Hexan (abs.) gewaschen, wobei die Waschlösung schwarz wird. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird in 71 % Ausbeute (2.14 g, 21.6 mmol) als gelber Feststoff erhalten.

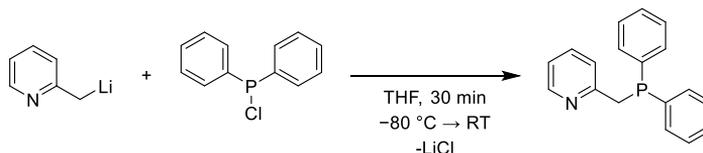


**$^1\text{H-NMR}$**  (399.89 MHz, THF- $d_8$ ):

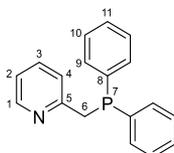
$\delta = 6.66$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.1\text{ Hz}$ , 1 H, H-1), 5.82 (m, 1 H, H-3), 5.46 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0\text{ Hz}$ , 1 H, H-4), 4.55 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6\text{ Hz}$ , 1 H, H-2), 2.45 (s, 2 H, H-6) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (150.92 MHz, THF- $d_8$ ):

$\delta = 162.2$  (Cq, 1 C, C-5), 148.4 (CH, 1 C, C-1), 130.1 (CH, 1 C, C-2), 115.7 (CH, 1 C, C-4), 94.2 (CH, 1 C, C-2), 60.5 ( $\text{CH}_2$ , 1 C, C-6) ppm.

**Synthese von ((2-Pyridyl)methyl)diphenylphosphin**

In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre Chlorodiphenylphosphin (190  $\mu\text{L}$ , 1.06 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und in 2 mL Tetrahydrofuran (abs.) gelöst. Lithium-2-picolinat (105 mg, 1.06 mmol, 1.00 Äq.) wird in einem weiteren trockenen Schlenk-Kolben unter Argon-Schutzgasatmosphäre in 2 mL Tetrahydrofuran (abs.) gelöst, woraufhin sich die Lösung dunkelrot verfärbt. Die Lösung wird bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  zur Phosphin-Lösung getropft. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  werden 2 mL  $\text{H}_2\text{O}$  (deg.) zugegeben. Es wird ein Farbumschlag zu gelb und ein farbloser Niederschlag beobachtet. Das Gemisch wird 30 min bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Bei Raumtemperatur werden 2 mL Dichlormethan (abs.) zugegeben. Die organische Phase wird mit 1 M HCl (2 x 5 mL, deg.) extrahiert. Die vereinten wässrigen Phasen werden mit 10 mL einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (deg.) neutralisiert und mit Dichlormethan (abs.) (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 1 mL Ethanol (abs.) gelöst, mit 1 mL  $\text{H}_2\text{O}$  (deg.) überschichtet und 2 d bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Die erhaltene Dispersion wird filtriert und das Lösungsmittel vom Filtrat im Vakuum entfernt. Das Produkt wird in 36 % Ausbeute (105 mg, 379  $\mu\text{mol}$ ) als farbloser Feststoff erhalten.



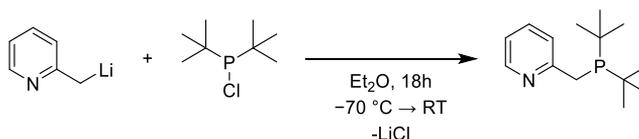
Die spektroskopischen Daten literaturbekannt.<sup>[171]</sup>

**$^1\text{H-NMR}$**  (399.89 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

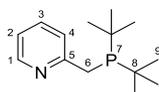
$\delta$  = 8.45 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 4.2 Hz, 1 H, H-1), 7.50 – 7.48 (m, 1 H, H-2/3/4), 7.46 – 7.42 (m, 4 H, H-2/3/4/9/10), 7.33 – 7.31 (m, 6 H, H-2/3/4/9/10), 7.07 – 7.00 (m, 2 H, H-11), 3.62 (s, 2 H, H-6) ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (161.88 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  =  $-11.22$  (s, 1 P, P-7) ppm.

**Synthese von ((2-Pyridyl)methyl)di-*tert*-butylphosphin**

In je einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre Lithium-2-picolinat (110 mg, 1.11 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und in 1 mL Diethylether (abs.) gelöst bzw. Di-*tert*-butylchlorophosphin (201  $\mu$ L, 200 mg, 1.11 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und in 1 mL Diethylether (abs.) gelöst. Die Phosphin-Lösung wird bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  zur tiefroten Picolinat-Lösung getropft, wobei die Farbe verblasst. Die Reaktionslösung wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. 6 mL einer 1 M HCl-Lösung (deg.) wird bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  zugegeben und 90 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe der Lösung verschwindet. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit 3 mL Dichlormethan (abs.) gewaschen. Die Lösung wird mit  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert, bis ein  $\text{pH} > 7$  erreicht wird. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (abs.) (2 x 3 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird vom Filtrat im Vakuum entfernt. Das Produkt wird in 45 % Ausbeute (118 mg, 496  $\mu$ mol) als fast farbloses Öl erhalten.



Die spektroskopischen Daten sind literaturbekannt.<sup>[160]</sup>

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.18 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

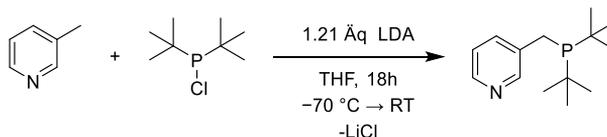
$\delta = 8.42 - 8.39$  (m, 1H, H-1), 7.57 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 1 H, H-3), 7.40 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1 H, H-4), 7.05 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 1 H, H-2), 3.03 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 2.4$  Hz, 2 H, H-6), 1.13 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 10.9$  Hz, 18 H, H-9) ppm.

**$^3\text{P-NMR}$**  (242.96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

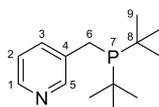
$\delta = 36.27$  (bs, 1 P, P-7) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (150.92 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 162.7$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 14.0$  Hz, Cq, 1 C, C-5), 149.0 (CH, 1 C, C-1/2/3), 136.1 (CH, 1 C, C-1/2/3), 124.3 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9.1$  Hz, CH, 1 C, C-4), 120.7 (CH, 1 C, C-1/2/3), 32.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 22.7$  Hz, Cq, 2 C, C-8), 29.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 22.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ , 6 C, C-9), 27.0 ( $\text{CH}_2$ , 1 C, C-6) ppm.

**Synthese von ((3-Pyridyl)methyl)di-*tert*-butylphosphin**

In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre 3-Methylpyridin (960  $\mu\text{L}$ , 919 mg, 9.87 mmol, 5.94 Äq.) vorgelegt und in 4 mL Tetrahydrofuran (abs.) gelöst. Unter Rühren wird Lithiumdiisopropylamid (LDA) in THF/Hexan (1.0 M, 2.00 mL, 214 mg, 2.00 mmol, 1.20 Äq.) bei 0  $^\circ\text{C}$  zugetropft, wobei eine Farbänderung von gelb über orange zu rot eintritt. Die Mischung wird 1 h bei 0  $^\circ\text{C}$  gerührt, wobei sich die Farbe wieder zu gelb ändert. In einem weiteren Schlenk-Kolben wird Di-*tert*-butylchlorophosphin (315  $\mu\text{L}$ , 300 mg, 1.66 mmol, 1.00 eq) in 4 mL Tetrahydrofuran (abs.) gelöst. Die Phosphin-Lösung wird bei -70  $^\circ\text{C}$  zur Picolin-Lösung getropft. Die Mischung wird 20 min bei -70  $^\circ\text{C}$  gerührt, dann wird die Kühlung entfernt. Bei Erwärmen auf Raumtemperatur ändert sich die Farbe der Lösung von gelb zu tiefrot. Die Mischung wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe zu rot-braun ändert. Alle flüchtigen Stoffe werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in 4 mL Dichlormethan (abs.) gelöst. Die Lösung wird mit 1 M HCl (1 x 6 mL, 2 x 4 mL, deg.) extrahiert. Die vereinten wässrigen Phasen werden mit  $\text{NaHCO}_3$  versetzt, bis pH > 7 erreicht wird. Die Lösung wird mit Dichlormethan (3 x 4 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und das Produkt als gelb-rote, ölige Flüssigkeit in 75 % Ausbeute (296 mg, 1.25 mmol) erhalten.



**$^1\text{H-NMR}$**  (600.18 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 8.54 (s, 1 H, H-5), 8.37 (s, 1 H, H-1), 7.69 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1 H, H-3), 7.11 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 4.9$  Hz, 1 H, H-2), 2.80 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 2.3$  Hz, 2H, H-6), 1.13 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 10.9$  Hz, 18 H, H-9) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (150.92 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 152.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 7.8$  Hz, CH, 1 C, C-5), 148.0 (d,  $J = 2.0$  Hz, C H, 1 C, C-1), 139.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 11.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{q}}$ , 1 C, C-4), 138.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9.9$  Hz, CH, 1 C, C-3), 124.4 (CH, 1 C, C-2), 33.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 22.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{q}}$ , 2 C, C-8), 30.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 13.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ , 6 C, C-9), 26.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 25.4$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 1 C, C-6) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (242.96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 36.29 (m,  $^3J_{\text{PH}} = 10.8$  Hz, 1 P, P-7) ppm.

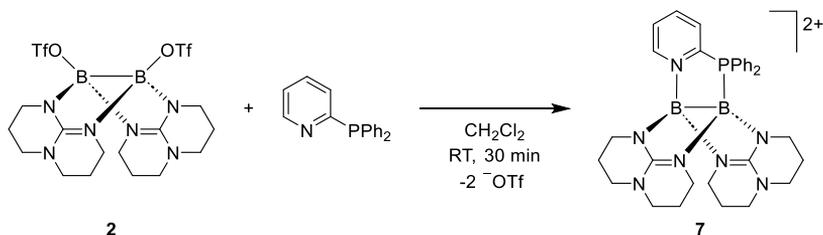
**EA** (C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>NP):

Berechnet: C: 70.85 %, H: 10.19 %, N: 5.90 %.

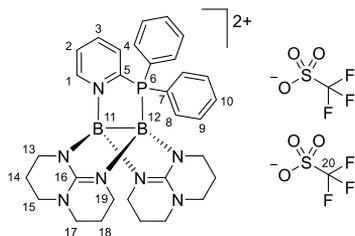
Gemessen: C: 69.86 %, H: 10.47 %, N: 6.08 %.

**MS** (EI<sup>+</sup>):m/z = 237.1629 ([M]<sup>+</sup>, 3 %), 181.1002 ([M - <sup>t</sup>Bu + H]<sup>+</sup>, 4 %), 93.0567 ([M - P(<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>, 100 %), 57.0696 ([<sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>, 70 %).**IR** (ATR): $\tilde{\nu}$  = 3026 (vw), 2940 (m), 2895 (m), 2862 (m), 1704 (vw), 1587 (vw), 1572 (w), 1473 (s), 1422 (m), 1388 (w), 1365 (s), 1334 (vw), 1227 (vw), 1175 (m), 1136 (vw), 1096 (vw), 1042 (vw), 1024 (m), 982 (vw), 932 (vw), 812 (s), 789 (m), 714 (vs), 652 (vw), 630 (w), 598 (w), 567 (vw), 533 (vw), 505 (vw), 476 (w), 461 (w), 440 (vw), 417 (vw) cm<sup>-1</sup>.

## 4.4.4 Pyridylphosphin-stabilisierte Diboran-Dikationen

Synthese von  $[B_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-2PyPPh}_2)] [OTf]_2$  **7**(OTf)<sub>2</sub>

In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre Ditriflato-Diboran **2** (100 mg, 168  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) und 2-Pyridyldiphenylphosphin (44.2 mg, 168  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vorgelegt. 3 mL Dichlormethan (abs.) wird zugegeben und die gelbe Reaktionslösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und mit 3 mL *n*-Pentan (abs.) überschichtet. Nach 24 h werden gelbe Kristalle erhalten, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. Die Kristalle werden filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **7**(OTf)<sub>2</sub> wird in 82 % Ausbeute (118 mg, 137  $\mu\text{mol}$ ) als gelber, kristalliner Feststoff erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (399.89 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 9.52 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz, 1 H, H-1), 8.47 – 8.42 (m, 1 H, H-3), 8.39 – 8.34 (m, 1 H, H-2), 7.82 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 4.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 1 H, H-4), 7.87 – 7.72 (m, 2 H, H-10), 7.65 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 4 H, H-9), 7.48 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, 4 H, H-8), 3.78 – 3.72 (m, 2 H, H-13 down), 3.60 – 3.54 (m, 2 H, H-13 up), 3.50 – 3.44 (m, 2 H, H-17), 3.32 – 3.24 (m, 4 H, H-15), 3.21 – 3.16 (m, 2 H, H-19 down), 3.15 – 3.09 (m, 2 H, H-19 up), 3.03 – 2.98 (m, 2 H, H-17), 2.12 – 1.92 (m, 4 H, H-14), 1.88 – 1.80 (m, 2 H, H-18 down), 1.40 – 1.29 (m, 2 H, H-18 up) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.55 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 160.1 (Cq, 2 C, C-16), 148.8 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5.6$  Hz, CH, 1 C, C-1), 144.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5.1$  Hz, CH, 1 C, C-3), 134.1 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.0$  Hz, CH, 2 C, C-10), 133.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 8.8$  Hz, CH, 1 C, C-4), 133.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 11.1$  Hz, CH, 4 C, C-8), 131.7 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.1$  Hz, CH, 1 C, C-2), 130.8 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.1$  Hz, CH, 4 C, C-9), 122.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 49.6$  Hz, Cq, 2 C, C-7), 121.4 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 321.2$  Hz, Cq, 2 C, C-20),

47.2 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-15/19), 47.0 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-15/19), 44.3 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-17), 41.7 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-13), 21.7 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-14/18), 21.6 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-14/18) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.30 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ = 9.99 (bs, 1 B, B-11), -4.32 (bs, 1 B, B-12) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128.30 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ = 9.96 (bs, 1 B, B-11), -4.50 (1 B, B-12) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.27 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ = -78.88 (s, 3 F, F-20) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (161.88 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ = 16.84 (bs, 1 P, P-6) ppm.

**EA** (C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub>PS<sub>2</sub>):

Berechnet: C: 46.12 %, H 4.46 %, N: 11.41 %.

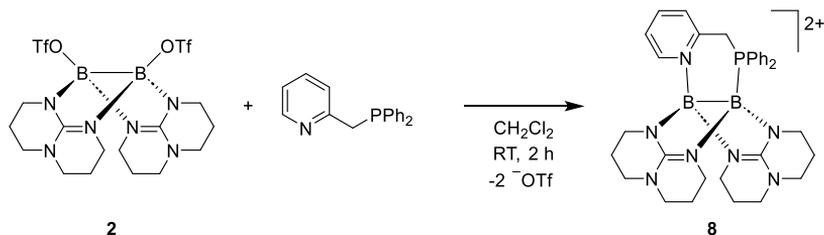
Gemessen: C: 47.11 %, H 4.76 %, N: 11.95 %.

**MS** (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

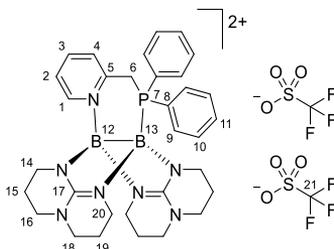
*m/z* = 710.2626 ([M - OTf]<sup>+</sup>, 100 %), 280.6551 ([M - 2 OTf]<sup>2+</sup>, 76.3 %).

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2870 (vw), 1597 (m), 1529 (m), 1472 (vw), 1441 (w), 1397 (vw), 1375 (vw), 1355 (vw), 1323 (w), 1256 (s), 1222 (m), 1191 (vw), 1146 (m), 1103 (w), 1081 (w), 1056 (w), 1044 (vw), 1029 (s), 997 (w), 969 (w), 913 (w), 843 (w), 801 (w), 754 (m), 723 (w), 693 (w), 668 (vw), 635 (vs), 596 (vw), 572 (w), 557 (vw), 514 (s), 503 (m), 481 (w), 460 (vw), 446 (vw), 424 (vw).

**Synthese von  $[\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-2PyMePPh}_2)][\text{OTf}]_2$  **8**(OTf)<sub>2</sub>**

In je einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon- bzw. Stickstoff-Schutzgasatmosphäre Ditriflato-Diboran **2** (50.0 mg, 83.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) bzw. 2-((Pyridyl)methyl)diphenylphosphin (23.3 mg, 83.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vorgelegt und in je 1 mL Dichlormethan (abs.) gelöst. Die Pyridylphosphin-Lösung wird zur Diboran-Lösung gegeben und die Reaktionsmischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und mit 2 mL *n*-Pentan (abs.) überschichtet, wobei nach 24 h ein schwach gelbes Öl erhalten wird. Der Überstand wird entfernt und vom Rückstand werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Produkt **8**(OTf)<sub>2</sub> wird in 54 % Ausbeute (39.2 mg, 44.9  $\mu\text{mol}$ ) als schwach gelber Feststoff erhalten. Farblose Kristalle, die sich zu Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, werden innerhalb von 7 d aus einer Ethanol-Lösung (abs.) überschichtet mit Diethylether (abs.) (1:2) bei  $-18^\circ\text{C}$  erhalten.



**$^1\text{H-NMR}$**  (600.18 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 8.71$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz, 1 H, H-1),  $8.02 - 6.94$  (bm, 10 H, H-9/10/11),  $7.88$  (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, 1 H; H-3),  $7.76$  (m, 1 H, H-2),  $7.49$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 1 H, H-4),  $4.14$  (bs, 2 H, H-6),  $3.93 - 2.75$  (bm, 15 H,  $\text{H}_{\text{hpp}}$ ),  $2.50 - 1.48$  (bm, 9 H,  $\text{H}_{\text{hpp}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (150.92 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 160.3$  (bs, Cq, 2 C, C-17),  $152.5$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6.1$  Hz, Cq, 1 C, C-5),  $145.4$  (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.2$  Hz, CH, 1 C, C-1),  $143.0$  (CH, 1 C, C-3),  $133.7$  (bs, CH, 2 C, C-11),  $132.7$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.1$  Hz, CH, 4 C, C-9),  $130.8$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.9$  Hz, CH, 2 C, C-4),  $130.4$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.4$  Hz, CH, 4 C, C-10),  $126.3$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 1.6$  Hz, CH, 1 C, C-2),  $123.2$  (bs, Cq, 2 C, C-8),  $121.3$  (q,  $^1J_{\text{CF}} = 321.1$  Hz, Cq, 2 C, C-21),  $47.6$  (bs,  $\text{CH}_2$ , 4 C, C-16/18),  $47.1$  (bs,  $\text{CH}_2$ , 4 C, C-14/20),  $30.8$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 10.1$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 1 C, C-6),  $22.1$  (bs,  $\text{CH}_2$ , 4 C, C-15/19) ppm.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 4.08$  (bs, 1 B, B-12),  $-6.14$  (1 B, B-13) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 4.08$  (bs, 1 B, B-12),  $-6.03$  (1 B, B-13) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = -78.86$  (s, 3 F, F-21) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (161.88 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = -4.41$  (bs, 1 P, P-7) ppm.

**EA** ( $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{F}_6\text{N}_7\text{O}_6\text{PS}_2$ ):

Berechnet: C: 46.75 %, H: 4.62 %, N: 11.23 %.

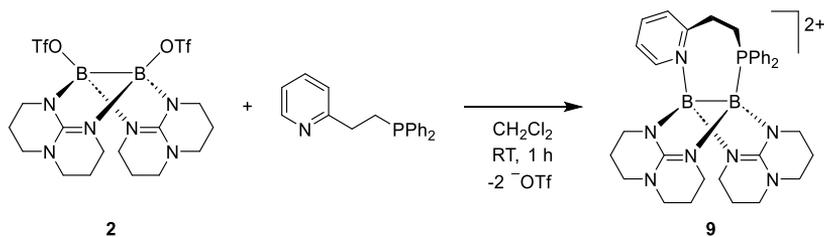
Gemessen: C: 46.27 %, H: 4.95 %, N: 11.15 %.

**MS** ( $\text{ESI}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):

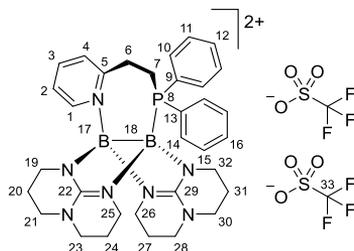
$m/z = 724.2786$  ( $[\text{M} - \text{OTf}]^+$ , 100 %),  $287.6630$  ( $[\text{M} - 2 \text{OTf}]^{2+}$ , 6.0 %).

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2963 (w), 1604 (w), 1535 (w), 1440 (vw), 1397 (vw), 1323 (vw), 1258 (s), 1223 (w), 1148 (vw), 1085 (m), 1013 (vs), 961 (vw), 919 (vw), 867 (vw), 841 (vw), 793 (vs), 751 (w), 694 (w), 667 (vw), 661 (vw), 635 (m), 598 (vw), 572 (vw), 515 (w), 479 (w), 407 (w).

**Synthese von  $[B_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-2PyEtPPh}_2)][\text{OTf}]_2$  **9**(OTf)<sub>2</sub>**

In je einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon- bzw. Stickstoff-Schutzgasatmosphäre Ditriflato-Diboran **2** (50.0 mg, 83.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) bzw. ((2-Pyridyl)ethyl)diphenylphosphin (24.4 mg, 83.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vorgelegt und in je 1 mL Dichlormethan (abs.) gelöst. Die Pyridylphosphin-Lösung wird zur Diboran-Lösung gegeben und die Reaktionsmischung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und mit 2 mL *n*-Pentan (abs.) überschichtet, wobei nach 24 h ein farbloses Öl und nach 5 d ein farbloser Feststoff erhalten wird. Der Rückstand wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Das Produkt **9**(OTf)<sub>2</sub> wird in 49 % Ausbeute (36.5 mg, 41.1  $\mu\text{mol}$ ) als farbloser Feststoff erhalten. Farblose Kristalle, die sich zu Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, werden innerhalb von 24 h aus einer Dichlormethan-Lösung (abs.) überschichtet mit Diethylether (abs.) (1:2) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (600.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

$\delta = 8.17$  (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz, 1 H, H-1), 7.72 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 1 H, H-3), 7.56 – 7.52 (m, 2 H, H-4/12), 7.48 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 2 H, H-11), 7.43 (m, 1 H, H-2), 7.39 (m, 1 H, H-16), 7.38 – 7.34 (m, 2 H, H-10), 7.32 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 2 H, H-15), 7.18 – 7.14 (m, 2 H, H-14), 3.69 – 3.62 (m, 1 H, H-6), 3.62 – 3.48 (m, 4 H, H-6/N-CH<sub>2</sub>), 3.48 – 3.43 (m, 1 H, N-CH<sub>2</sub>), 3.43 – 3.35 (m, 5 H, H-7/N-CH<sub>2</sub>), 3.33 – 3.27 (m, 2 H, N-CH<sub>2</sub>), 3.27 – 3.19 (m, 4 H, N-CH<sub>2</sub>), 3.10 – 3.12 (m, 1 H, N-CH<sub>2</sub>), 2.93 – 2.86 (m, 1 H, H-7), 2.86 (m, 1 H, N-CH<sub>2</sub>), 2.40 – 2.31 (m, 1 H, H-21/24/27/31), 2.25 – 2.12 (m, 2 H, H-21/24/27/31), 2.03 – 1.87 (m, 5 H, H-21/24/27/31) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (150.92 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 160.7 (d,  $J$  = 13.3 Hz, Cq, 1 C, C-22/29), 159.3 (d,  $J$  = 12.4 Hz, Cq, 1 C, C-22/29), 156.7 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 3.5 Hz, Cq, 1 C, C-5), 144.9 (CH, 1 C, C-1), 142.8 (CH, 1 C, C-3), 132.9 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 2.4 Hz, CH, 1 C, C-16), 132.7 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 8.4 Hz, CH, 2 C, C-14), 132.4 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 2.5 Hz, CH, 1 C, C-12), 131.8 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 10.2 Hz, CH, 2 C, C-10), 130.7 (CH, 1 C, C-4), 130.2 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 11.1 Hz, CH, 2 C, C-11), 130.0 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 9.9 Hz, CH, 2 C, C-15), 127.5 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 47.6 Hz, Cq, 1 C, C-9), 126.3 (CH, 1 C, C-2), 123.9 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 60.5 Hz, Cq, 1 C, C-13), 121.4 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 321.5 Hz, Cq, 2 C, C-33), 47.8 ( $\text{CH}_2$ , 1 C, N- $\text{CH}_2$ ), 47.31 ( $\text{CH}_2$ , 1 C, N- $\text{CH}_2$ ), 47.25 ( $\text{CH}_2$ , 1 C, N- $\text{CH}_2$ ), 47.1 ( $\text{CH}_2$ , 1 C, N- $\text{CH}_2$ ), 44.1 ( $\text{CH}_2$ , 1 C, N- $\text{CH}_2$ ), 43.4 ( $\text{CH}_2$ , 1 C, N- $\text{CH}_2$ ), 41.4 ( $\text{CH}_2$ , 1 C, N- $\text{CH}_2$ ), 40.8 ( $\text{CH}_2$ , 1 C, N- $\text{CH}_2$ ), 28.3 ( $\text{CH}_2$ , 1 C, C-6), 22.3 ( $\text{CH}_2$ , 1 C, C-20/24/27/31), 22.0 ( $\text{CH}_2$ , 1 C, C-20/24/27/31), 21.74 ( $\text{CH}_2$ , 1 C, C-20/24/27/31), 21.73 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 43.1 Hz,  $\text{CH}_2$ , 1 C, C-7), 21.5 ( $\text{CH}_2$ , 1 C, C-20/24/27/31) ppm.

 **$^{11}\text{B}$ -NMR** (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 4.79 (bs, 1 B, B-17), -6.59 (1 B, B-18) ppm.

 **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 4.83 (bs, 1 B, B-17), -6.57 (1 B, B-18) ppm.

 **$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = -78.79 (s, 3 F, F-33) ppm.

 **$^{31}\text{P}$ -NMR** (161.88 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = -7.93 (bs, 1 P, P-8) ppm.

**EA** ( $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{F}_6\text{N}_7\text{O}_6\text{PS}_2$ ):

Berechnet: C: 47.37 %, H: 4.77 %, N: 11.05.

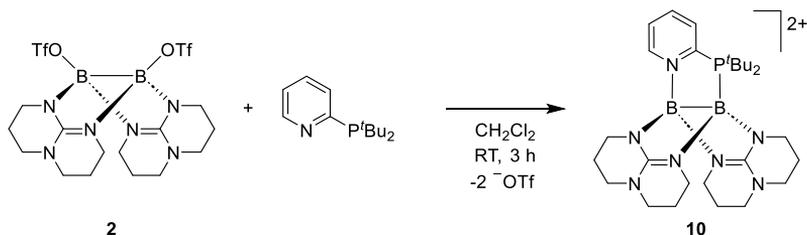
Gemessen: C: 47.16 %, H: 4.56 %, N: 11.17.

**MS** ( $\text{ESI}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):

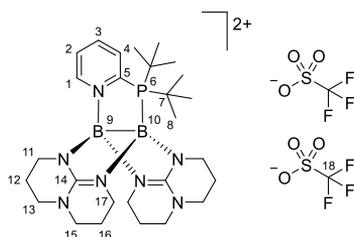
$m/z$  = 738.2943 ( $[\text{M} - \text{OTf}]^+$ , 100 %).

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2855 (vw), 1594 (w); 1539 (m), 1484 (vw), 1438 (vw), 1397 (vw), 1377 (vw), 1356 (vw), 1324 (w), 1263 (s), 1221(w), 1193 (vw), 1166 (vw), 1142 (m), 1113 (vw), 1097 (vw), 1049 (vw), 1029 (s), 959 (vw), 916 (vw), 842 (vw), 787 (w), 767 (vw), 744 (w), 723 (vw), 709 (vw), 693 (w), 676 (vw), 635 (vs), 602 (vw), 571 (w), 527 (vw), 513 (m), 473 (vw), 455 (vw), 435 (vw), 409 (vw).

**Synthese von  $[B_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-2PyP}^t\text{Bu}_2)][OTf]_2$  **10**(OTf)<sub>2</sub>**

In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre Ditriflato-Diboran **2** (100 mg, 168  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und 2-Pyridyl-di-*tert*-butylphosphin (37.5 mg, 168  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vorgelegt. 2 mL Dichlormethan (abs.) wird zugegeben und die gelbe Reaktionslösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und mit 2 mL *n*-Pentan (abs.) überschichtet. Nach 24 h werden gelbe Kristalle erhalten, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. Die Kristalle werden filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **10**(OTf)<sub>2</sub> wird in 57 % Ausbeute (78.8 mg, 96.2  $\mu\text{mol}$ ) als gelber, kristalliner Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta = 9.49$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz, 1 H, H-1), 8.64 (m, 1 H, H-3), 8.43 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1 H, H-4), 8.38 (m, 1 H, H-2), 3.73 – 3.64 (m, 4 H, H-11 down/17 down), 3.53 – 3.47 (m, 2 H, H-17 up), 3.47 – 3.38 (m, 4 H, H-11 up/13/15), 3.38 – 3.32 (m, 2 H, H-13/15), 3.21 – 3.11 (m, 4 H, H-13/15), 2.12 – 2.04 (m, 4 H, H-12 down/16 down), 2.02 – 1.93 (m, 2 H, H-16 up), 1.87 – 1.78 (m, 2 H, H-12 up), 1.39 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 14.5$  Hz, 18 H, H-8) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.92 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta = 160.6$  (d,  $J = 11.1$  Hz, Cq, 2 C, C-14), 155.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 64.0$  Hz, Cq, 1 C, C-5), 149.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3.4$  Hz, CH, 1 C, C-1), 143.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.3$  Hz, CH, 1 C, C-3), 133.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.7$  Hz, CH, 1 C, C-4), 131.1 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 1.6$  Hz, CH, 1 C, C-2), 121.4 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 321.2$  Hz, Cq, 2 C, C-18), 47.44 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-13/15), 47.41 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-13/15), 45.5 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-17), 41.8 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-11), 36.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 10.9$  Hz, Cq, 2 C, C-7), 29.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.9$  Hz, 6 C, C-8), 21.8 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-16), 21.6 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-12) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (192.56 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta = 9.40$  (bs, 1 B, B-9),  $-4.16$  (bs, 1 B, B-10) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 9.35$  (bs, 1 B, B-9),  $-4.12$  (bs, 1 B, B-10) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (188.11 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = -78.82$  (s, 3 F, F-18) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (161.88 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 47.78$  (bs, 1 P, P-6) ppm.

**EA** ( $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{F}_6\text{N}_7\text{O}_6\text{PS}_2$ ):

Berechnet: C: 42.51 %, H: 5.66 %, N: 11.97 %.

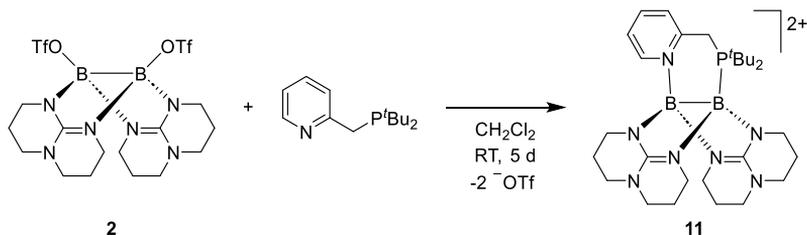
Gemessen: C: 41.98 %, H: 5.34 %, N: 12.01 %.

**MS** (ESI<sup>+</sup>,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):

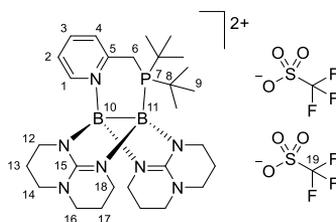
$m/z = 670.3251$  ( $[\text{M} - \text{OTf}]^+$ , 100 %).

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2957 (vw), 2867 (vw), 1606 (m), 1530 (vw), 1471 (vw), 1443 (vw), 1401 (vw), 1378 (vw), 1355 (vw), 1324 (vs), 1261 (m), 1224 (s), 1173 (w), 1148 (w), 1102 (vw), 1087 (vs), 1054 (vw), 1029 (w), 1003 (w), 956 (vw), 914 (vw), 869 (vw), 852 (vw), 835 (w), 813 (w), 801 (vw), 761 (vw), 752 (vw), 737 (vw), 727 (vw), 684 (vw), 635 (vs), 600 (vw), 571 (m), 499 (w), 486 (w), 460 (vw), 437 (vw), 422 (vw), 410 (vw).

**Synthese von  $[B_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-2PyMeP}^t\text{Bu}_2)](OTf)_2$  **11**(OTf)<sub>2</sub>**

In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre Ditriflato-Diboran **2** (46.2 mg, 77.5  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vorgelegt. 2-((Di-*tert*-butylphosphino)methyl)pyridin (18.6 mg, 78.4  $\mu\text{mol}$ , 1.01 Äq.) und 2 mL Dichlormethan (abs.) werden zugegen. Die Reaktionsmischung wird 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Das Produkt **11**(OTf)<sub>2</sub> wird in 80 % Ausbeute (51.8 mg, 62.2  $\mu\text{mol}$ ) als gelber Feststoff erhalten.



**$^1\text{H-NMR}$**  (600.18 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 8.73 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.9 Hz, 1 H, H-1), 8.30 – 8.25 (m, 2 H, H-3/4), 7.98 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.2 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.2 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.7 Hz, 1 H, H-2), 4.02 – 3.52 (bm, 5 H, H-6/N- $\text{CH}_2$ ), 3.50 – 3.30 (bm, 7 H, H-6/N- $\text{CH}_2$ ), 3.27 – 3.08 (bm, 5 H, H-6/N- $\text{CH}_2$ ), 2.80 – 2.52 (bm, 1 H, H-6/N- $\text{CH}_2$ ), 2.25 – 1.78 (bm, 8 H, H-13/17), 1.75 – 1.24 (bm, 9 H, H-9), 1.25 – 0.66 (bm, 9 H, H-9) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (150.92 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 160.6 (d,  $J$  = 94.1 Hz, Cq, 2 C, C-15), 153.4 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 6.6 Hz, Cq, 1 C, C-5), 145.2 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 1.0 Hz, CH, 1 C, C-1), 143.6 (CH, 1 C, C-3), 131.6 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 4.3 Hz, CH, 1 C, C-4), 126.9 (CH, 1 C, C-2), 121.3 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 321.2 Hz, Cq, 2 C, C-19), 48.1 – 46.6 (bm,  $\text{CH}_2$ , 5 C, N- $\text{CH}_2$ ), 46.6 – 45.8 (bs,  $\text{CH}_2$ , 1 C, N- $\text{CH}_2$ ) 43.7 (bs,  $\text{CH}_2$ , 2 C, N- $\text{CH}_2$ ), 39.8 (bs, 1 C, N- $\text{CH}_2$ ), 34.4 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 17.1 Hz, Cq, 2 C, C-8), 29.7 (bs, 3 C, C-9), 29.0 (bs, 3 C, C-9), 26.3 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 33.0 Hz, 1 C, C-6), 22.9 – 21.2 (bm, 4 C, C-13/17) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 3.62 (bs, 1 B, B-10), –4.38 (bs, 1 B, B-11) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 3.60 (bs, 1 B, B-10), –4.38 (bs, 1 B, B-11) ppm.

**<sup>19</sup>F NMR** (376.27 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta = -78.78$  (s, 6 F, F-19) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (161.88 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta = 23.62$  ppm.

**EA** (C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub>PS<sub>2</sub>):

Berechnet: C: 43.23 %, H: 5.81 %, N: 11.76 %.

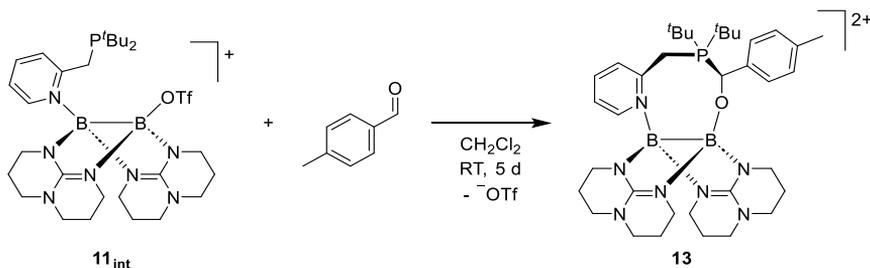
Gemessen: C: 42.67 %, H: 5.65 %, N: 11.55 %.

**MS** (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

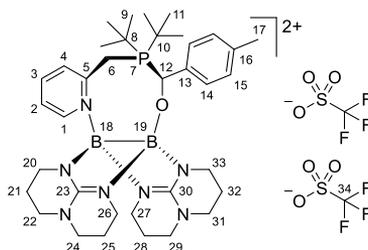
$m/z = 684.3122$  ([M – Otf]<sup>+</sup>, 100 %).

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2955 (vw), 2872 (vw), 1596 (m), 1535 (s), 1478 (w), 1445 (w), 1396 (w), 1372 (vw), 1322 (w), 1258 (vs), 1221 (s), 1143 (s), 1120 (m), 1096 (m), 1051 (w), 1028 (vs), 948 (m), 914 (w), 835 (m), 808 (w), 787 (w), 751 (w), 729 (w), 693 (vw), 634 (vs), 571 (m), 516 (s), 477 (m), 460 (w), 445 (w), 428 (w).

**NMR-Reaktion:  $[\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-2PyMeP}^t\text{Bu}_2\text{-pMBA})][\text{OTf}]_2$  **13**(OTf)<sub>2</sub>**

In einem trockenen *J. Young* NMR-Rohr wird unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre Ditriflato-Diboran **2** (30.0 mg, 50.3  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vorgelegt. ((2-Pyridyl)methyl)di-*tert*-butylphosphin (12.1 mg, 51.0  $\mu\text{mol}$ , 1.01 Äq.) und 0.7 mL Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> (abs.) werden zugegeben, wobei das Intermediat **11<sub>int</sub>**(OTf) entsteht. Nach 5 min wird *para*-Methylbenzaldehyd (2.4  $\mu\text{L}$ , 2.58 mg, 21.4  $\mu\text{mol}$ , 0.44 Äq.) zugegeben. Nach 1 d bei Raumtemperatur wird eine gelbe Lösung erhalten. Das Produkt **13**(OTf)<sub>2</sub> wird nach 5 d via NMR-Spektroskopie identifiziert. Eine Isolation war nicht erfolgreich.



**<sup>1</sup>H-NMR** (600.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (Nur zuordenbare Signale sind aufgelistet):

$\delta$  = 8.68 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0 \text{ Hz}$ , 1 H, H-1), 8.47 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$ , 1 H, H-4), 8.24 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 0.8 \text{ Hz}$ , 1 H, H-3), 8.00 (m, 1 H, H-3), 7.54 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$ , 2 H, H-14), 7.20 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$ , 2 H, H-15), 5.67 (s, 1 H, H-12), 4.80 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 14.6 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{HP}} = 11.9 \text{ Hz}$ , 1 H, H-6a), 4.62 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 15.0 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{HP}} = 15.0 \text{ Hz}$ , 1 H, H-6b), 2.35 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6 \text{ Hz}$ , 3 H, H-17), 1.64 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 14.6 \text{ Hz}$ , 9 H, H-9) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.92 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 159.8 (Cq, 1 C, C-23/30), 156.9 (Cq, 1 C, C-23/30), 150.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.8 \text{ Hz}$ , Cq, 1 C, C-5), 148.1 (CH, 1 C, C-1), 142.7 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 1.9 \text{ Hz}$ , CH, 1 C, C-3), 140.3 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 3.2 \text{ Hz}$ , Cq, 1 C, C-16), 133.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.8 \text{ Hz}$ , CH, 1 C, C-4), 133.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 4.2 \text{ Hz}$ , Cq, 1 C, C-13), 129.5 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 1.8 \text{ Hz}$ , CH, 2 C, C-15), 129.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.8 \text{ Hz}$ , CH, 2 C, C-14), 126.6 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 2.3 \text{ Hz}$ , CH, 2 C, C-14), 121.3 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 321.2 \text{ Hz}$ , Cq, 2 C, C-34), 76.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 37.1 \text{ Hz}$ , CH, 1 C, C-12), 47.6 (CH<sub>2</sub>, 1 C, N-CH<sub>2</sub>), 47.4 (CH<sub>2</sub>, 1 C, N-CH<sub>2</sub>), 47.3 (CH<sub>2</sub>, 1 C, N-CH<sub>2</sub>), 47.2 (CH<sub>2</sub>, 1 C, N-CH<sub>2</sub>), 40.7 (CH<sub>2</sub>, 1 C, N-CH<sub>2</sub>), 40.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 22.9 \text{ Hz}$ , Cq, 1 C, C-8/10), 39.2 (CH<sub>2</sub>, 1 C, N-CH<sub>2</sub>), 39.0 (CH<sub>2</sub>, 1 C, N-CH<sub>2</sub>), 38.9 (CH<sub>2</sub>, 1 C, N-CH<sub>2</sub>),

36.1 (d,  $^1J_{CP} = 16.4$  Hz, Cq, 1 C, C-8/10), 30.1 (CH<sub>3</sub>, 3 C, C-9), 29.1 (CH<sub>3</sub>, 3 C, C-11), 24.1 (d,  $^1J_{CP} = 34.1$  Hz, CH<sub>2</sub>, 1 C, C-6), 22.6 (CH<sub>2</sub>, 1 C, C-21/25/28/32), 21.93 (CH<sub>2</sub>, 1 C, C-21/25/28/32), 29.90 (CH<sub>2</sub>, 1 C, C-21/25/28/32), 21.5 (CH<sub>2</sub>, 1 C, C-21/25/28/32), 21.3 (CH<sub>3</sub>, 1 C, C-17) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (192.56 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

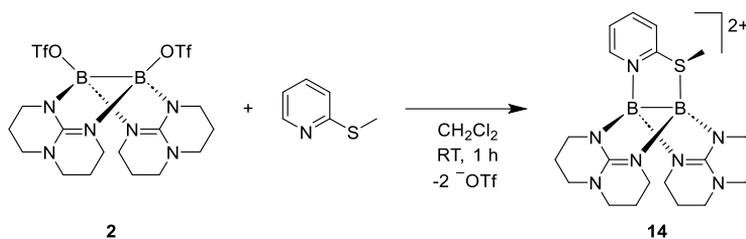
$\delta = 5.92$  (bs, 1 B, B-18), 3.34 (bs, 1 B, B-19) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376.27 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

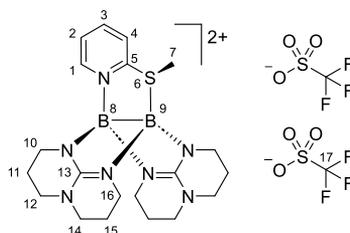
$\delta = -78.79$  (s, 6 F, F-22) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (161.88 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta = 57.40$  (m, 1 P, P-7) ppm.

**Synthese von  $[B_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-2PySMe})][OTf]_2$  **14**(OTf)<sub>2</sub>**

In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre Ditriflato-Diboran **2** (96.0 mg, 161  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vorgelegt und in 1.5 mL Dichlormethan (abs.) gelöst. In einem weiteren trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre 2-(Methylthio)pyridin (18.0  $\mu\text{L}$ , 20.2 mg, 161  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vorgelegt und in 1 mL Dichlormethan (abs.) gelöst. Diese Lösung wird zur Diboran-Lösung gegeben und die Reaktion wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit 3 mL *n*-Pentan (abs.) überschichtet. Innerhalb von 1 d wird ein schwach gelbes Öl erhalten. Der Überstand wird entfernt und das Öl wird im Vakuum getrocknet. Das Produkt **14**(OTf)<sub>2</sub> wird in 23 % Ausbeute (27.2 mg, 37.7  $\mu\text{mol}$ ) als schwach gelber Feststoff erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (399.89 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (Nur zuordenbare Signale sind aufgelistet):

$\delta$  = 8.68 (m, 1 H, H-1), 7.92 (m, 1 H, H-3), 7.52 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1 H, H-4), 7.402 (m, 1 H, H-2), 2.56 (s, 3 H, H-7) ppm.

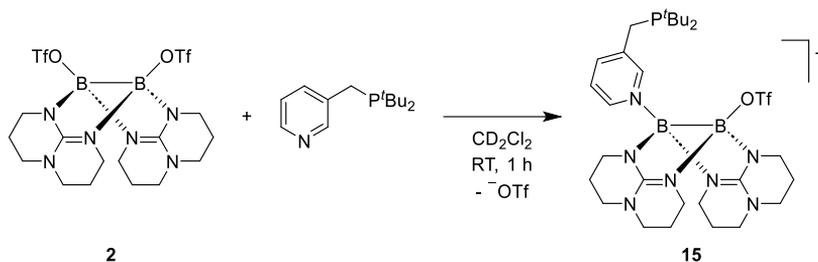
**<sup>11</sup>B-NMR** (192.56 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 5.82 (bs, 1 B, B-8/9), 0.89 (bs, 1 B, B-8/9) ppm.

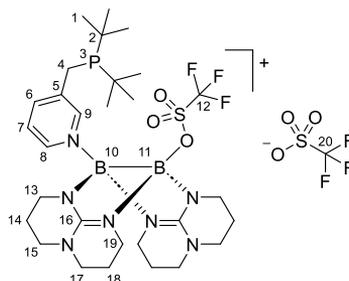
**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (192.56 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 5.44 (bs, 1 B, B-8/9), 0.85 (bs, 1 B, B-8/9) ppm.

### Synthese von [(TfO)(3PyMeP<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(B(μ-hpp))<sub>2</sub>][OTf] **15**(OTf)



In einem trockenen abschmelzbaren NMR-Rohr wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre Ditriflato-Diboran **2** (20.9 mg, 35.1  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und ((3-Pyridyl)methyl)di-*tert*-butylphosphin) (8.00 mg, 33.7  $\mu\text{mol}$ , 0.96 Äq.) vorgelegt. 0.6 mL Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> (abs.) wird zugegeben. Ein vollständiger Umsatz kann nach 1 h via NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Lösung wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt **15**(OTf)<sub>2</sub> wird in 85 % Ausbeute (23.8 mg, 28.5  $\mu\text{mol}$ ) als hellgelber Feststoff erhalten. Kristalle wurden nicht erhalten, eine weitere Aufreinigung war nicht erfolgreich.



**<sup>1</sup>H-NMR** (600.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 8.26 (s, 1 H, H-9), 8.09 – 8.08 (m, 2 H, H-6/8), 7.65 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, 1 H, H-7), 3.44 – 3.17 (m, 14 H, H-13 down/15/17/19), 3.03 – 3.00 (m, 2 H, H-13 up), 2.91 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 2 H, H-4), 2.09 – 1.96 (m, 8 H, H-14/18), 1.14 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub> = 11.3 Hz, 18 H, H-1) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.92 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 158.7 (C<sub>q</sub>, 2 C, C-16), 145.3 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 11.8 Hz, CH, 1 C, C-9), 142.9 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 14.5 Hz, C<sub>q</sub>, 1 C, C-5), 142.4 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 9.0 Hz, CH, 1 C, C-6), 141.5 (CH, 1 C, C-8), 126.3 (CH, 1 C, C-7), 121.3 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 322 Hz, C<sub>q</sub>, 1 C, C-20), 118.8 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 317.4 Hz, C<sub>q</sub>, 1 C, C-12), 47.7 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-15/17), 47.5 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-15/17), 39.8 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-13), 39.5 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-19), 32.5 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 21.9 Hz, C<sub>q</sub>, 1 C, C-2), 29.7 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 13.3 Hz, CH<sub>3</sub>, 6 C, C-1), 26.2 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 26.9 Hz, CH<sub>2</sub>, 1 C, C-4), 22.4 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-14/18), 21.7 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-14/18) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (192.56 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ = 8.21 (bs, 1 B, B-11), 3.09 (bs, 1 B, B-10) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (192.56 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ = 8.30 (bs, 1 B, B-11), 3.10 (bs, 1 B, B-10) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (564.73 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ = -78.43 (s, 3F, F-12), -78.87 (s, 3F, F-20) ppm.

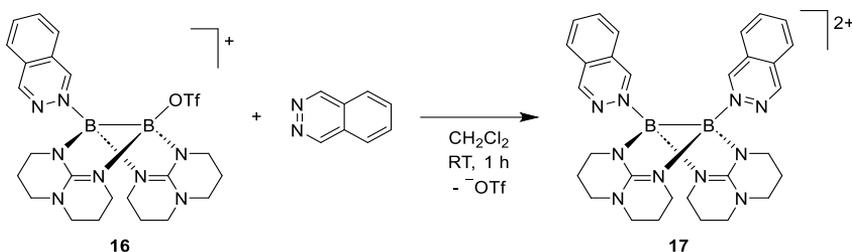
**<sup>31</sup>P-NMR** (161.88 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ = 39.29 (m, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 10.8 Hz, 1 P, P-3) ppm.

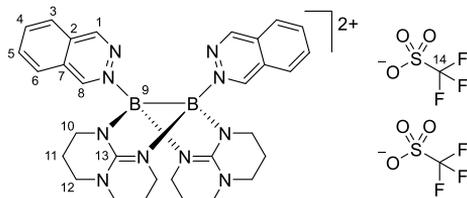
**MS** (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

m/z = 921.5078 ([M + 3PyMeP<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> - OTf]<sup>+</sup>, 85 %).

## 4.4.5 Symmetrische dikationische Diborane

**Synthese von  $[(\text{phaz})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2[\text{OTf}]_2$  **17**(OTf)<sub>2</sub>**

In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre  $[(\text{phaz})(\text{TfO})\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2][\text{OTf}]$  (**16**(OTf)) (50.0 mg, 68.8  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und Phthalazin (phaz) (8.50 mg, 65.3  $\mu\text{mol}$ , 0.95 Äq.) vorgelegt. 1.5 mL Dichlormethan (abs.) wird zugegeben und die gelbe Reaktionsmischung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 1 mL Ethanol (abs.) gelöst und mit 2 mL Diethylether (abs.) überschichtet. Innerhalb von 3 d bei 3 °C werden gelbe Kristalle erhalten, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. Die Kristalle werden filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **17**(OTf)<sub>2</sub> wird in 27 % (16.3 mg, 19.0  $\mu\text{mol}$ ) Ausbeute als gelber, kristalliner Feststoff erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (600.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 9.96 (s, 2 H, H-8), 9.29 (s, 2 H, H-1), 8.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 2 H, H-6), 8.00 (m, 2 H, H-4), 7.95 (m, 4 H, H-3/5), 3.53 – 3.46 (m, 4 H, H-12 up), 3.44 – 3.40 (m, 4 H, H-12 down), 3.40 – 3.53 (m, 4 H, H-10 up), 3.29 – 3.24 (m, 4 H, H-10 down), 2.37 – 2.30 (m, 4 H, H-11 up), 2.09 – 2.02 (m, 4 H, H-11 down) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.92 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 160.1 (Cq, 2 C, C-13), 153.8 (CH, 2 C, C-1), 148.8 (CH, 2 C, C-8), 137.1 (CH, 2 C, C-4), 135.4 (CH, 2 C, C-6), 129.9 (CH, 2 C, C-5), 128.4 (Cq, 2 C, C-2), 127.0 (CH, 2 C, C-3), 126.3 (Cq, 2 C, C-7), 121.3 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 321.0 Hz, Cq, 2 C, C-14), 47.6 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-12), 40.8 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-10), 22.0 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-11) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (192.56 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 4.59 (bs, 2 B, B-9) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 4.67$  (bs, 2 B, B-9) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = -78.88$  (s, 6 F, F-14) ppm.

**EA** ( $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{B}_2\text{F}_6\text{N}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$ ):

Berechnet: C: 44.88 %, H: 4.24 %, N: 16.36 %.

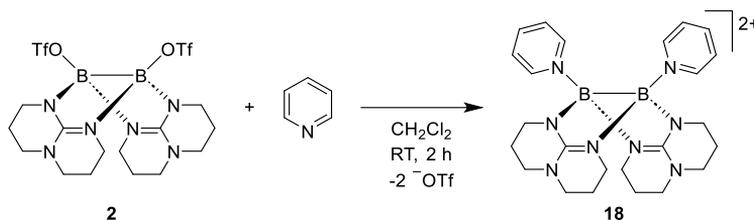
Gemessen: C: 45.51 %, H: 4.57 %, N: 16.31 %.

**MS** (ESI<sup>+</sup>,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):

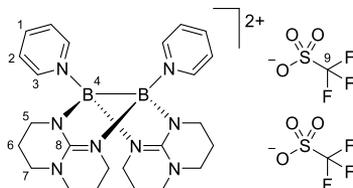
$m/z = 707.2824$  ( $[\text{M} - \text{OTf}]^+$ , 100 %).

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu} = 2962$  (vw), 2866 (vw), 1620 (w), 1600 (m), 1551 (s), 1460 (vw), 1447 (vw), 1435 (vw), 1378 (w), 1325 (w), 1258 (vs), 1222(s), 1138 (m), 1097 (m), 1054 (m), 1027 (vs), 973 (m), 914 (w), 875 (vw), 862 (vw), 797 (s), 761 (m), 746 (m), 725 (w), 704 (w), 633 (vs), 592 (w), 571 (w), 545 (w), 515 (m), 470 (m), 425 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Synthese von  $[(py)B(\mu\text{-hpp})]_2[OTf]_2$  **18**(OTf)<sub>2</sub>**

In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre Ditriflato-Diboran **2** (50.0 mg, 83.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vorgelegt. 2.5 mL Dichlormethan (abs.) und Pyridin (abs.) (13.5  $\mu\text{L}$ , 13.3 mg, 168  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äq.) wird zugegeben. Die schwach gelbe Reaktionsmischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden vom Filtrat im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 2 mL Ethanol (abs.) gelöst und mit 4 mL Diethylether (abs.) überschichtet. Farblose Kristalle werden nach 24 h bei  $-18^\circ\text{C}$  erhalten. Die Kristalle werden filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **18**(OTf)<sub>2</sub> wird in 50 % Ausbeute (31.4 mg, 41.6  $\mu\text{mol}$ ) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten. Farblose Kristalle, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, werden aus 2 mL Dichlormethan (abs.) überschichtet mit 4 mL Diethylether (abs.) nach 24 h bei  $-18^\circ\text{C}$  erhalten.



**$^1\text{H-NMR}$**  (600.18 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 8.52$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 4 H, H-3), 7.81 (m, 2 H, H-1), 7.56 (m, 4 H, H-2), 3.49 – 3.46 (m, 4 H, H-7 up), 3.38 – 3.34 (m, 4 H, H-7 down), 3.25 – 3.17 (m, 8 H, H-5), 2.34 – 2.28 (m, 4 H, H-6 up), 2.03 – 1.97 (m, 4 H, H-6 down) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (150.92 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 160.7$  (Cq, 2 C, C-8), 144.1 (CH, 4 C, C-3), 140.9 (CH, 2 C, C-1), 127.6 (CH, 4 C, C-2), 121.5 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 321$  Hz, Cq, 2 C, C-9), 47.5 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-7), 40.4 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-5), 21.8 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-6) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 3.71$  (bs, 2 B, B-4) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 3.82$  (bs, 2 B, B-4) ppm.

**$^{19}\text{F}$  NMR** (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = -78.85$  (s, 6 F, F-9).

**EA** ( $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{F}_6\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_2$ ):

Berechnet: C: 41.40 %, H: 4.54 %, N: 14.85 %.

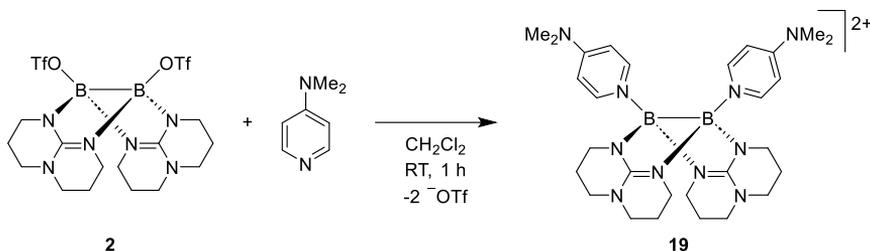
Gemessen.: C: 41.59 %, H: 4.58 %, N: 15.08 %.

**MS** ( $\text{ESI}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):

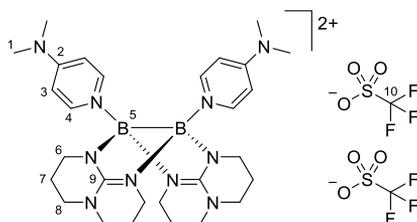
$m/z = 605.2606$  ( $[\text{M} - \text{OTf}]^+$ , 100 %).

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu} = 2951$  (vw), 2863 (vw), 1605 (m), 1547 (s), 1491 (w), 1324 (w), 1258 (vs), 1221 (m), 1192 (s), 1028 (w), 962 (w), 913 (vs), 842 (m), 792 (vw), 749 (w), 718 (m), 690 (m), 635 (vs), 588 (w), 571 (vs), 516 (w), 486 (vw), 449 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Synthese von  $[(\text{DMAP})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2[\text{OTf}]_2$  **19**(OTf)<sub>2</sub>**

In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre Ditriflato-Diboran **2** (50.0 mg, 83.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und 4-(Dimethylamino)pyridin (20.5 mg, 168  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äq.) vorgelegt. 1.5 mL Dichlormethan (abs.) wird zugegeben. Die schwach gelbe Reaktionsmischung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden vom Filtrat im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird 1 mL Ethanol (abs.) gelöst. Farblose Kristalle, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, werden nach 24 h bei  $-18^\circ\text{C}$  erhalten. Die Kristalle werden filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **19**(OTf)<sub>2</sub> wird in 54 % Ausbeute (38.1 mg, 45.3  $\mu\text{mol}$ ) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.



**$^1\text{H-NMR}$**  (600.18 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 7.74$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 4 H, H-4),  $6.62$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 4 H, H-3),  $3.37 - 3.35$  (m, 8 H, H-8),  $3.14 - 3.12$  (m, 8 H, H-6),  $3.05$  (s, 12 H, H-1),  $2.19 - 2.12$  (m, 4 H, H-7 up),  $2.01 - 1.95$  (m, 4 H, H-7 down) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (150.92 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 160.3$  (Cq, 2 C, C-9),  $155.5$  (Cq, 2 C, C-2),  $142.3$  (CH, 4 C, C-4),  $121.5$  (q,  $^1J_{\text{CF}} = 321$  Hz, Cq, 2 C, C-10),  $108.1$  (CH, 4 C, C-3),  $47.7$  ( $\text{CH}_2$ , 4 C, C-8),  $40.2$  ( $\text{CH}_2$ , 4 C, C-6),  $39.8$  ( $\text{CH}_3$ , 4 C, C-1),  $22.0$  ( $\text{CH}_2$ , 4 C, C-7) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 2.30$  (bs, 2 B, B-5) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 2.26$  (bs, 2 B, B-5) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = -78.78$  (s, 6 F, F-10) ppm.

**EA** ( $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{F}_6\text{N}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$ ):

Berechnet: C: 42.87 %, H: 5.28 %, N: 16.67 %.

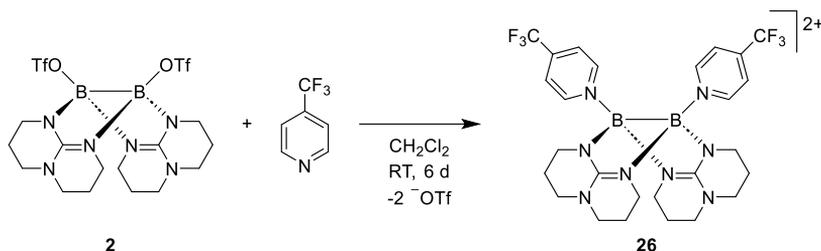
Gemessen: C: 42.99 %, H: 5.86 %, N: 16.46 %.

**MS** (ESI<sup>+</sup>,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):

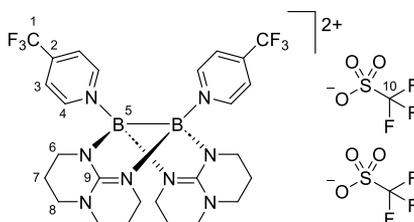
$m/z = 691.3451$  ( $[\text{M} - \text{OTf}]^+$ , 100 %).

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu} = 2947$  (vw), 2866 (vw), 1637 (m), 15994 (m), 1544 (s), 1446 (w), 1395 (w), 1370 (vw), 1323 (w), 1260 (vs), 1189 (s), 1094 (m), 1049 (s), 1028 (m), 963 (vs), 914 (w), 873 (w), 847 (vw), 820 (w), 743 (m), 729 (w), 694 (w), 667 (vw), 590 (vs), 516 (w), 482 (m), 428 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Synthese von  $[(\text{py-CF}_3)\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2[\text{OTf}]_2$  **26**(OTf)<sub>2</sub>**

In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre Ditriflato-Diboran **2** (30.0 mg, 50.3  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vorgelegt. 1.5 mL Dichlormethan (abs.) und 4-(Trifluormethyl)pyridin (py-CF<sub>3</sub>) (17.6  $\mu\text{L}$ , 22.2 mg, 151  $\mu\text{mol}$ , 3.00 Äq.) werden zugegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wird 6 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden vom Filtrat im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird in 1 mL Ethylacetat (abs.) gelöst und mit 1 mL *n*-Pentan (abs.) überschichtet. Gelbe Kristalle, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, werden innerhalb von 24 h bei  $-18^\circ\text{C}$  erhalten. Die Kristalle werden filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **26**(OTf)<sub>2</sub> wird in 43 % Ausbeute (19.4 mg, 21.8  $\mu\text{mol}$ ) als gelber, kristalliner Feststoff erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (600.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta = 8.89$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 4 H, H-4),  $7.81$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 4 H, H-3),  $3.53$ - $3.49$  (m, 4 H, H-8 up),  $3.38$ - $3.33$  (m, 4 H, H-8 down),  $3.26$ - $3.18$  (m, 8 H, H-6),  $2.39$ - $2.32$  (m, 4 H, H-7 up),  $2.04$ - $1.98$  (m, 4 H, H-7 down) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.92 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta = 160.6$  (Cq, 2 C, C-9),  $146.1$  (CH, 4 C, C-4),  $141.8$  (q,  $^2J_{\text{CF}} = 35.9$  Hz, Cq, 4 C, C-2),  $124.1$  (q,  $^3J_{\text{CF}} = 3.5$  Hz, CH, 4 C, C-3),  $121.7$  (q,  $^1J_{\text{CF}} = 274$  Hz, Cq, 2 C, C-1),  $121.2$  (q,  $^1J_{\text{CF}} = 320$  Hz, Cq, 2 C, C-10),  $47.4$  (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-8),  $40.4$  (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-6),  $21.5$  (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-7) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (192.56 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta = 4.28$  (s, 2 B, B-5) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (192.56 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta = 4.27$  (s, 2 B, B-5) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = -65.50$  (s, 6 F, F-1),  $-78.91$  (s, 6 F, F-10) ppm.

**EA** ( $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{F}_{12}\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_2$ ):

Berechnet: C: 37.77 %, H: 3.62 %, N: 12.59 %.

Gemessen: C: 38.36 %, H: 4.13 %, N: 12.61 %.

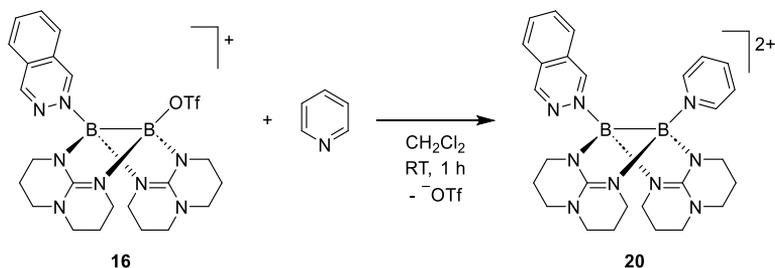
**MS** ( $\text{ESI}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):

$m/z = 741.2359$  ( $[\text{M} - \text{OTf}]^+$ , 100 %).

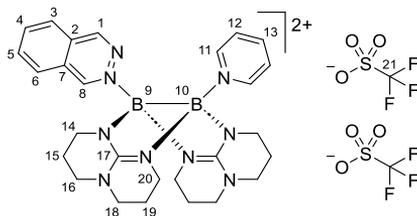
**IR** (ATR):

$\tilde{\nu} = 2966$  (vw), 2868 (vw), 1621 (m), 1603 (m), 1543 (s), 1471 (vw), 1462 (vw), 1446 (vw), 1430 (w), 1399 (vw), 1375 (vw), 1323 (s), 1263 (s), 1226 (m), 1178 (w), 1136 (s), 1098 (w), 1055 (m), 1030 (vs), 1008 (w), 973 (w), 916 (w), 869 (w), 848 (m), 797 (vw), 747 (m), 729 (vw), 718 (vw), 702 (vw), 670 (vw), 634 (vs), 602 (w), 572 (w), 559 (vw), 516 (m), 502 (vw), 482 (vw), 470 (vw), 426 (vw), 408 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4.4.6 Unsymmetrische mono- und dikationische Diborane

**Synthese von [(phaz)(py){B( $\mu$ -hpp)}<sub>2</sub>][OTf]<sub>2</sub> **20**(OTf)<sub>2</sub>**

In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre [(phaz)(TfO){B( $\mu$ -hpp)}<sub>2</sub>][OTf] (**16**(OTf)) (50.0 mg, 68.8  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) vorgelegt. 2.5 mL Dichlormethan (abs.) und Pyridin (abs.) (11.1  $\mu$ L, 10.9 mg, 138  $\mu$ mol, 2.00 Äq.) werden zugegeben und die gelbe Reaktionsmischung wird 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 1 mL Ethanol (abs.) gelöst und mit 2 mL Diethylether (abs.) überschichtet. Innerhalb von 24 h werden bei Raumtemperatur gelbe Kristalle erhalten, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. Die Kristalle werden filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **20**(OTf)<sub>2</sub> wird in 50 % (27.7 mg, 34.4  $\mu$ mol) Ausbeute als oranger, kristalliner Feststoff erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (600.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 9.94 (s, 1 H, H-8), 9.37 (s, 1 H, H-1), 8.60 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, 1 H, H-6), 8.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.4 Hz, 2 H, H-11), 8.14 – 8.09 (m, 3 H, H-3/4/5), 7.67 (m, 1 H, H-13), 7.48 (m, 2 H, H-12), 3.50 – 3.33 (m, 10 H, H-14 up, H-16, H-18), 3.26 – 3.22 (m, 6 H, H-20, H-14 down), 2.33 – 2.26 (m, 4 H, H-15, H-19 up), 2.09 – 2.01 (m, 4 H, H-15, H-19 down) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.92 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 160.5 (Cq, 2 C, C-17), 154.1 (CH, 2 C, C-1), 149.0 (CH, 1 C, C-8), 143.8 (CH, 2 C, C-11), 141.2 (CH, 1 C, C-13), 137.3 (CH, 1 C, C-3/4/5), 135.6 (CH, 1 C, C-3/4/5), 130.2 (CH, 1 C, C-6), 128.5 (Cq, 1 C, C-2), 127.4 (CH, 2 C, C-12), 127.2 (CH, 1 C, C-3/4/5), 126.5 (Cq, 1 C, C-7), 121.4 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 321 Hz, Cq, 2 C, C-21), 47.56 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-16/C-18), 47.52 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-16/C-18), 40.8 (CH<sub>2</sub>, 2 C,

C-14/C-20), 40.4 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-14/C-20), 22.0 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-19), 21.8 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-15) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (192.56 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ = 4.19 (bs, 2 B, B-9/10) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (192.56 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ = 4.29 (bs, 2 B, B-9/10) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.27 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ = -78.84 (s, 6 F, F-21) ppm.

**EA** (C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>B<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>9</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>):

Berechnet: C: 43.25 %, H: 4.38 %, N: 15.65 %.

Gemessen C: 42.52 %, H: 4.66 %, N: 15.64 %.

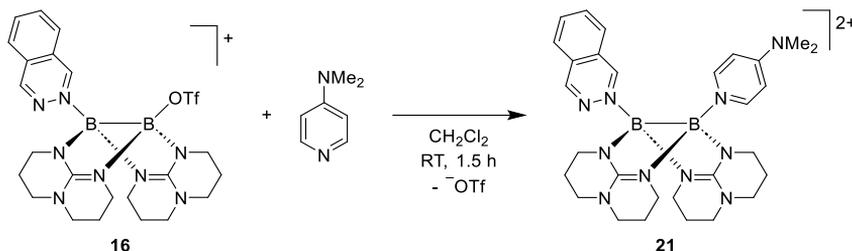
**MS** (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

*m/z* = 656.2715 ([M - OTf]<sup>+</sup>, 100 %).

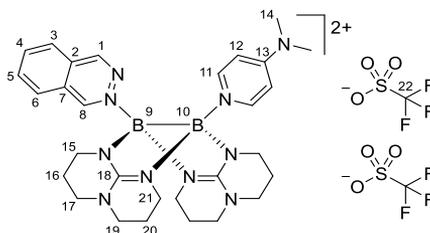
**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  = 2960 (vw), 2922 (w), 2854 (vw), 1602 (m), 1547 (m), 1459 (w), 1446 (vw), 1398 (vw), 1376 (vw), 1323 (w), 1257 (vs), 1222 (s), 1149 (s), 1093 (s), 1051 (s), 1027 (vs), 969 (w), 914 (vw), 871 (vw), 849 (vw), 797 (m), 748 (w), 728 (vw), 694 (w), 635 (vs), 572 (w), 516 (w), 471 (w) cm<sup>-1</sup>.

### Synthese von $[(\text{phaz})(\text{DMAP})\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2][\text{OTf}]_2$ **21**(OTf)<sub>2</sub>



In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre  $[(\text{phaz})(\text{TfO})\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2][\text{OTf}]$  (**16**(OTf)) (44.2 mg, 60.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und 4-(Dimethylamino)pyridin (7.45 mg, 61.0  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vorgelegt. 1.5 mL Dichlormethan (abs.) wird zugegeben und die orangene Reaktionsmischung wird 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 1 mL Tetrahydrofuran (abs.) gelöst und mit 2 mL Diethylether (abs.) überschichtet. Innerhalb von 3 d bei 3 °C werden orangene Kristalle erhalten, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. Die Kristalle werden filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **21**(OTf)<sub>2</sub> wird in 55 % (28.4 mg, 33.5  $\mu\text{mol}$ ) Ausbeute als gelber, kristalliner Feststoff erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (600.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 9.92 (s, 1 H, H-8), 9.45 (s, 1 H, H-1), 8.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1 H, H-6), 8.16 – 8.09 (m, 3 H, H-3/4/5), 7.74 (d, <sup>1</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2 H, H-11), 6.40 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2 H, H-12), 3.47 – 3.34 (m, 10 H, H-17, H-19, H-15 up), 3.24 – 3.14 (m, 6 H, H-21, H-15 down), 2.87 (s, 6 H, H-14), 2.32 – 2.25 (m, 2 H, H-16 up), 2.24 – 2.17 (m, 2 H, H-20 up), 2.04 – 1.99 (m, 4 H, H-16 down, H-20 down) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.92 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 160.1 (Cq, 2 C, C-18), 155.3 (Cq, 1 C, C-13), 154.0 (CH, 1 C, C-1), 148.8 (CH, 1 C, C-8), 142.3 (CH, 2 C, C-11), 136.9 (CH, 1 C, 3/4/5), 135.3 (CH, 1 C, 3/4/5), 130.2 (CH, 1 C, C-6), 128.7 (Cq, 1 C, C-2), 127.2 (CH, 1 C, C-3/4/5), 126.6 (Cq, 1 C, C-7), 121.5 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 321 Hz, Cq, 2 C, C-22), 107.7 (CH, 2 C, C-12), 47.6 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-17/C-19), 47.5 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-17/C-19), 40.8 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-15/C-21), 40.3 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-15/C-21), 39.7 (CH<sub>3</sub>, 2 C, C-14), 22.1 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-20), 21.9 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-16) ppm.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 3.06$  (bs, 2 B, B-9/10) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 3.14$  (bs, 2 B, B-9/10) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = -78.83$  (s, 6 F, F-22) ppm.

**EA** ( $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{F}_6\text{N}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$ ):

Berechnet: C: 43.88 %, H: 4.75 %, N: 16.51 %.

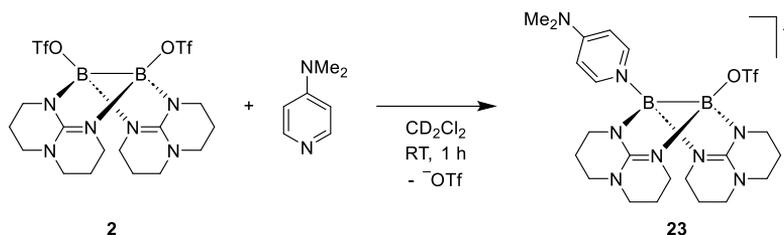
Gemessen: C: 43.51 %, H: 5.21%, N: 16.47 %.

**MS** ( $\text{ESI}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):

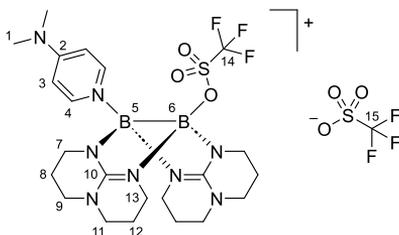
$m/z = 699.3136$  ( $[\text{M} - \text{OTf}]^+$ , 100 %).

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2949 (vw), 2865 (vw), 1634 (w), 1613 (m), 1595 (m), 1546 (s), 1479 (vw), 1445 (w), 1397 (vw), 1373 (vw), 1322 (w), 1264 (vs), 1221 (vs), 1138 (s), 1091 (m), 1052 (m), 1028 (vs), 1006 (w), 973 (m), 947 (vw), 915 (w), 874 (vw), 852 (w), 829 (m), 766 (w), 744 (m), 728 (w), 698 (vw), 657 (vw), 634 (vs), 604 (w), 590 (w), 571 (w), 547 (w), 529 (w), 516 (m), 476 (m), 443 (vw), 423 (vw), 406 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Synthese von  $[(\text{DMAP})(\text{TfO})\{\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\}][\text{OTf}]$  **23(OTf)****

In einem trockenen *J. Young* NMR-Rohr wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre Ditriflato-Diboran **2** (23.7 mg, 39.8  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ) und 4-(Dimethylamino)pyridin (4.70 mg, 38.5  $\mu\text{mol}$ , 0.97  $\text{\AA q.}$ ) vorgelegt. 0.6 mL Dichlormethan- $d_2$  (abs.) wird zugegeben. Die Produktbildung wird nach 1 h mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Die Lösung wird filtriert. Farblose Kristalle, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, werden innerhalb von 7 d durch Gasphasendiffusion von *n*-Pentan (abs.) in die Lösung bei  $-40^\circ\text{C}$  erhalten. Da die Trocknung des Produkts **23(OTf)** zur Zersetzung führt, wurde keine Ausbeute bestimmt.



**$^1\text{H-NMR}$**  (600.18 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 7.70$  (m, 2 H, H-4),  $6.71$  (m, 2 H, H-3),  $3.39 - 3.34$  (m, 2 H, H-9),  $3.33 - 3.28$  (m, 4 H, H-11/H-13),  $3.26 - 3.17$  (m, 6 H, H-9/11/13),  $3.15$  (s, 6 H, H-1),  $3.13 - 3.09$  (m, 2 H, H-7 down),  $3.07 - 3.02$  (m, 2 H, H-7 up),  $2.03 - 1.98$  (m, 4 H, H-8),  $1.98 - 1.93$  (m, 2 H, H-12) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (150.92 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 158.5$  (Cq, 2 C, C-10),  $155.8$  (Cq, 1 C, C-2),  $143.3$  (CH, 2 C, C-4),  $121.4$  (q,  $^1J_{\text{CF}} = 321$  Hz, Cq, 1 C, C-15),  $119.0$  (q,  $^1J_{\text{CF}} = 318$  Hz, Cq, 1 C, C-14),  $107.5$  (CH, 2 C, C-3),  $47.7$  ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-9),  $47.6$  ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-11),  $39.9$  ( $\text{CH}_3$ , 2 C, C-1),  $39.8$  ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-7),  $39.4$  ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-13),  $22.4$  ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-8),  $21.9$  ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-12) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

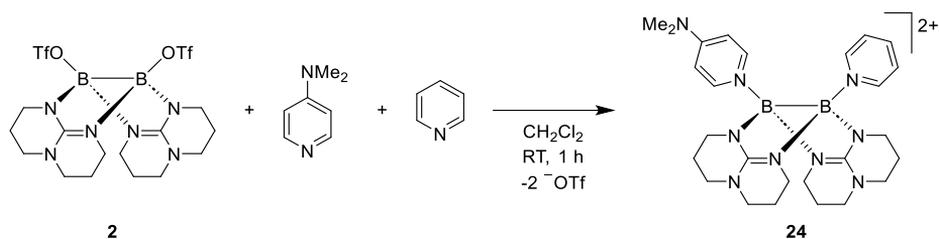
$\delta = 6.06$  (bs, 1 B, B-6),  $0.21$  (bs, 1 B, B-5) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

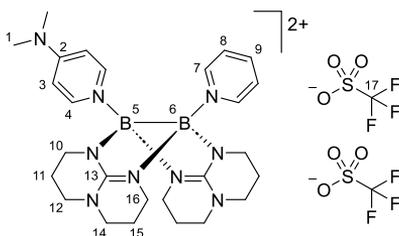
$\delta = 6.04$  (bs, 1 B, B-6),  $0.25$  (bs, 1 B, B-5) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = -78.40$  (s, 3 F, F-14),  $-78.90$  (s, 3 F, F-15) ppm.

**Synthese von  $[(\text{DMAP})(\text{py})\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2][\text{OTf}]_2$  **24**(OTf)<sub>2</sub>**

In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre Ditriflato-Diboran **2** (33.0 mg, 55.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und 4-(Dimethylamino)pyridin (6.6 mg, 54.0  $\mu\text{mol}$ , 0.98 Äq.) vorgelegt. 1.5 mL Dichlormethan (abs.) wird zugegeben und die Reaktionsmischung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Pyridin (abs.) (10.0  $\mu\text{L}$ , 9.82 mg, 124  $\mu\text{mol}$ , 2.24 Äq.) wird zugegeben und die blass-gelbe Reaktionsmischung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 1 mL Dichlormethan (abs.) gelöst und mit 1 mL *n*-Pentan (abs.) überschichtet. Nach 1 d wird ein blass-gelbes Öl erhalten. Der Überstand wird abgenommen und das Öl wird im Vakuum getrocknet. Farblose Kristalle, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, werden innerhalb von einem Monat aus dem Öl bei Raumtemperatur erhalten. Weitere Aufreinigungsversuche des Produkts **24**(OTf)<sub>2</sub> waren nicht erfolgreich. Die Ausbeute wurde folglich nicht bestimmt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 8.45 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.8 Hz, 2 H, H-7), 7.89 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz, 1 H, H-9), 7.77 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.5 Hz, 2 H, H-4), 7.64 (m, 2 H, H-8), 6.53 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.5 Hz, 2 H, H-3), 3.41 – 3.34 (m, 8 H, H-12/14), 3.22 – 3.17 (m, 4 H, H-10), 3.16 – 3.12 (m, 4 H, H-16), 2.98 (s, 6 H, H-1), 3.26 – 3.15 (m, 4 H, H-11 up/15 up), 2.03 – 1.94 (m, 4 H, H-11 down/15 down) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.92 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 160.4 (Cq, 2 C, C-13), 155.4 (Cq, 1 C, C-2), 143.8 (CH, 2 C, C-7), 142.3 (CH, 2 C, C-4), 140.9 (CH, 1 C, C-9), 127.5 (CH, 2 C, C-3), 121.5 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 321 Hz, Cq, 2 C, C-17), 107.9 (CH, 2 C, C-3), 47.6 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-12/14), 47.5 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-12/14), 40.24 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-10/16), 40.19 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-10/16), 39.7 (CH<sub>3</sub>, 2 C, C-1), 21.9 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-11/15), 21.8 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-11/15) ppm.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 2.78$  (bs, 2 B, B-5/6) ppm.

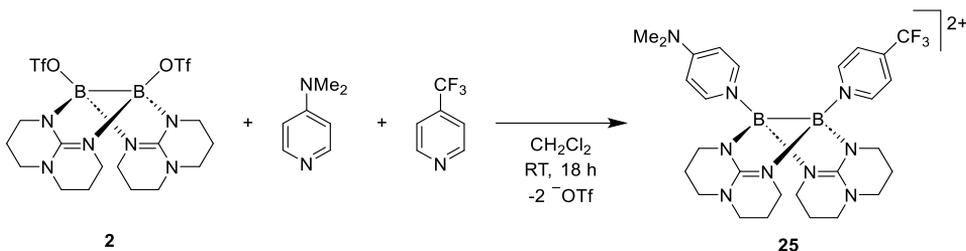
**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 2.80$  (bs, 2 B, B-5/6) ppm.

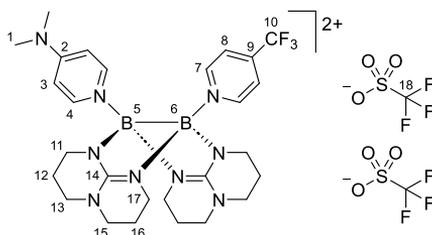
**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = -78.75$  (s, 3 F, F-17) ppm.

### Synthese von $[(\text{DMAP})(\text{py-CF}_3)\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2][\text{OTf}]_2 \mathbf{25}(\text{OTf})_2$



In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre Ditriflato-Diboran **2** (30.0 mg, 50.3  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und 4-(Dimethylamino)pyridin (5.5 mg, 45.3  $\mu\text{mol}$ , 0.90 Äq.) vorgelegt. 1.5 mL Dichlormethan (abs.) wird zugegeben und die Reaktionsmischung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. 4-(Trifluormethyl)pyridin (py-CF<sub>3</sub>) (11.8  $\mu\text{L}$ , 14.8 mg, 101  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äq.) wird zugegeben und die gelbe Reaktionsmischung wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 1 mL Tetrahydrofuran (abs.) gelöst und mit 1 mL *n*-Pentan (abs.) überschichtet. Ein gelbes Öl und gelbe Kristalle, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, werden innerhalb von 24 h bei  $-18^\circ\text{C}$  erhalten. Der Überstand wird abgenommen und die Kristalle und das Öl werden im Vakuum getrocknet. Das Produkt **25**(OTf)<sub>2</sub> wird in 27 % Ausbeute (11.6 mg 13.4  $\mu\text{mol}$ ) als gelber, kristalliner Feststoff erhalten.



#### $^1\text{H-NMR}$ (600.18 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 8.84$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, 2 H, H-7), 7.86-7.84 (m, 4 H, H-4/H-8), 6.52-6.50 (m, 2 H, H-3), 3.48-3.41 (m, 4 H, H-13 up/H-15 up), 3.35-3.28 (m, 4 H, H-13 down/H-15 down), 3.25-3.22 (m, 2 H, H-17 up), 3.21-3.11 (m, 6 H, H-11 up/H-11 down/H-17 down), 3.00 (s, 6 H, H-1), 2.35-2.28 (m, 2 H, H-16 up), 2.27-2.21 (m, 2 H, H-12 up), 2.03-1.94 (m, 4H, H-16 down/H-12 down) ppm.

#### $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150.92 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 160.4$  (Cq, 2 C, C-14), 155.5 (Cq, 1 C, C-2), 145.9 (CH, 2 C, C-7), 142.6 (CH, 2 C, C-4), 141.1 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 35.3$  Hz, Cq, 1 C, C-9), 123.9 (q,  $^3J_{\text{CF}} = 3.5$  Hz, CH, 2 C, C-8), 122.0 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 274$  Hz, Cq, 2 C, C-10), 121.4 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 321$  Hz, Cq, 1 C, C-18), 108.0 (CH, 2 C, C-3), 47.6 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-13/C-15), 47.4 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-13/C-15), 40.3 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-11/C-17), 40.3 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-11/C-17), 39.7 (CH<sub>3</sub>, 2 C, C-1), 21.8 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-12/C-16), 21.7 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-12/C-16) ppm.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.30 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 3.02$  (s, 2 B, B-5/B-6) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (128.30 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 3.07$  (s, 2 B, B-5/B-6) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = -65.29$  (s, 3 F, F-8),  $-78.87$  (s, 6 F, F-18) ppm.

**EA** ( $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{F}_9\text{N}_9\text{O}_6\text{S}_2$ ):

Berechnet: C: 40.25 %, H: 4.43 %, N: 14.57 %.

Gemessen: C: 40.16 %, H: 5.14 %, N: 13.07 %.

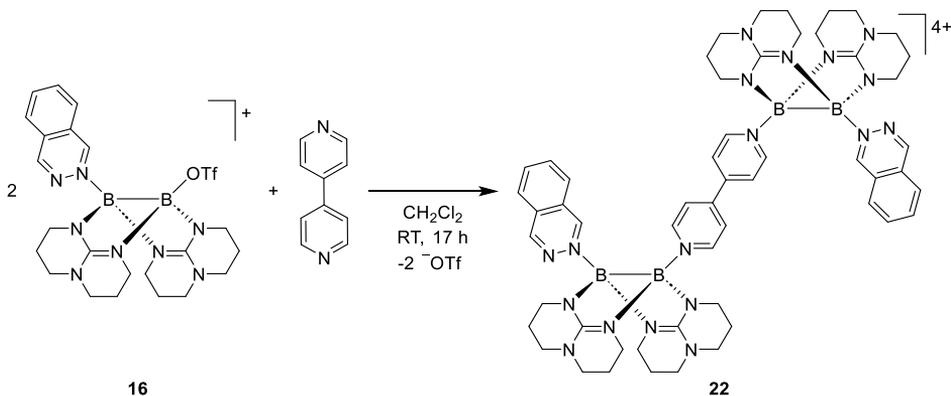
**MS** ( $\text{ESI}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):

$m/z = 716.2903$  ( $[\text{M} - \text{OTf}]^+$ , 100 %).

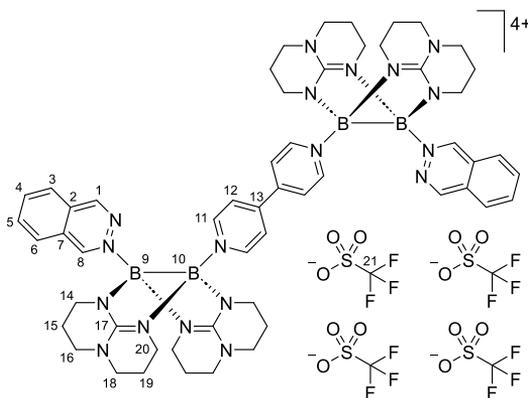
**IR** (ATR):

$\tilde{\nu} = 2962$  (vw), 2870 (vw), 1634 (w), 1619 (m), 1604 (m), 1542 (s), 1446 (vw), 1428 (vw), 1397 (vw), 1372 (vw), 1323 (m), 1257 (vs), 1223 (m), 1184 (vw), 1101 (m), 1051 (w), 1026 (vs), 969 (w), 949 (vw), 915 (w), 870 (vw), 847 (w), 795 (s), 744 (w), 704 (vw), 667 (vw), 661 (vw), 634 (vs), 606 (w), 572 (w), 549 (vw), 531 (vw), 516 (m), 482 (vw), 468 (vw), 434 (vw), 407 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4.4.7 Verbrückte tetrakationische Diboran-Dimere

Synthese von  $\{[(\text{phaz})\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]_2(\mu\text{-bipy})\}[\text{OTf}]_4$  **22**(OTf)<sub>4</sub>

In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre  $[(\text{phaz})(\text{TfO})\{\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\}][\text{OTf}]$  (**16**(OTf)) (20.0 mg, 27.5  $\mu\text{mol}$ , 2.33 Äq.) und 4,4'-Bipyridin (1.87 mg, 12.0  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vorgelegt. 1.5 mL Dichlormethan (abs.) wird zugegeben, wobei eine tief-blaue Lösung erhalten wird. Die Reaktionsmischung wird 17 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe in den ersten 30 min über grün-blau nach orange verändert. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der orangene Rückstand wird in 2 mL heißem Ethanol (abs.) gelöst. Orangene Kristalle werden innerhalb von 24 h bei Raumtemperatur erhalten. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **22**(OTf)<sub>4</sub> wird in 25 % Ausbeute (11.2 mg, 6.96  $\mu\text{mol}$ ) als orangener, kristalliner Feststoff erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (600.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 9.88 (s, 2 H, H-8), 9.39 (s, 2 H, H-1), 8.54 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2 H, H-6), 8.41 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 4 H, H-11), 8.08 – 8.04 (m, 2 H, 5), 8.04 – 8.00 (m, 4 H, H-3/4), 7.49 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 4 H, H-12), 3.49 – 3.38 (m, 16 H, H-16/H-18), 3.36 – 3.32 (m, 4 H, H-14 up), 3.25 – 3.21 (m, 8 H, H-14 down, H-20 down), 3.20 – 3.16 (m, 4 H,

H-20 up), 2.33 – 2.22 (m, 4 H, H-15 up, H-19 up), 2.06 – 2.00 (m, 4 H, H-15 down, H-19 down) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (150.92 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 160.4 (Cq, 4 C, C-17), 154.6 (CH, 2 C, C-8), 149.0 (CH, 2 C, C-1), 147.1 (Cq, 2 C, C-13), 144.5 (CH, 4 C, C-11), 137.3 (CH, 2 C, C-3/4), 135.6 (CH, 2 C, C-5), 130.1 (CH, 2 C, C-6), 128.3 (Cq, 2 C, C-2), 127.5 (CH, 2 C, C-3/4), 126.5 (Cq, 2 C, C-7), 125.6 (CH, 4 C, C-12), 121.4 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 323 Hz, Cq, 4 C, C-21), 47.6 ( $\text{CH}_2$ , 4 C, C-16/C-18), 40.8 ( $\text{CH}_2$ , 4 C, C-14), 40.4 ( $\text{CH}_2$ , 4 H, C-20), 22.0 ( $\text{CH}_2$ , 4 C, C-15/19), 21.8 ( $\text{CH}_2$ , 4 C, C-15/19) ppm.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 3.91 (bs, 2 B, B-9/10) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 4.27 (bs, 2 B, B-9/10) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = -78.85 (s, 12 F, F-21) ppm.

**EA** ( $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{F}_6\text{N}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$ ):

Berechnet: C: 43.30 %, H: 4.26 %, N: 15.67 %.

Gemessen: C: 43.60 %, H: 4.25 %, N: 15.69 %.

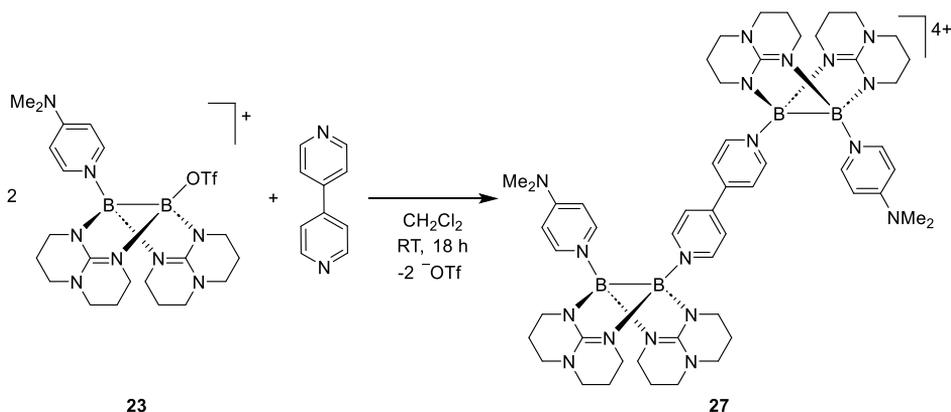
**MS** ( $\text{ESI}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):

$m/z$  = 1459.4837 ([M – OTf] $^+$ , 36.0 %), 733.2983 ([{B( $\mu$ -hpp)} $_2$ (phaz)(bipy)] $^{2+}$ [OTf] $^-$ , 87.3 %), 655.2638 ([M – 2 OTf] $^{2+}$ , 99.6 %), 577.2295 ([{B( $\mu$ -hpp)} $_2$ (phaz)] $^{2+}$ [OTf] $^-$ , 40.9 %).

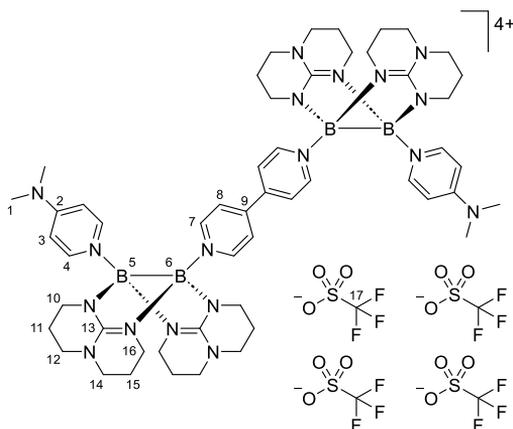
**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  = 2962 (w), 2869 (vw), 1599 (m), 1545 (m), 1492 (vw), 1461 (vw), 1444 (vw), 1423 (vw), 1400 (vw), 1377 (vw), 1324 (w), 1257 (vs), 1222 (s), 1145 (m), 1094 (s), 1052 (s), 1026 (vs), 973 (m), 915 (w), 853 (w), 795 (vs), 767 (m), 749 (m), 727 (w), 710 (vw), 661 (vw), 634 (vs), 601 (w), 571 (w), 553 (vw), 515 (m), 473 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Synthese von $\{[(\text{DMAP})\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]_2(\mu\text{-bipy})\}[\text{OTf}]_4$ **27**(OTf)<sub>4</sub>



In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre Ditriflato-Diboran **2** (30.0 mg, 50.3  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äq.) und 4-(Dimethylamino)pyridin (6.2 mg, 50.3  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äq.) vorgelegt. 1.5 mL Dichlormethan (abs.) wird zugegeben und die Reaktionsmischung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Intermediat **23**(OTf) entsteht. 4,4'-Bipyridin (3.90 mg, 25.2  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird zugegeben und eine intensiv-violette Lösung wird erhalten. Die Reaktionsmischung wird 18 h gerührt, wobei sich die Farbe in den ersten 2 min über rötlich-braun nach gelb verändert und nach 18 h orange ist. Die Reaktionsmischung wird filtriert und mit 1.5 mL *n*-Pentan (abs.) überschichtet. Orangene Kristalle, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, werden innerhalb von 24 h bei  $-18^\circ\text{C}$  erhalten. Die Kristalle werden filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **27**(OTf)<sub>4</sub> wird in 37 % Ausbeute (14.9 mg, 9.35  $\mu\text{mol}$ ) als orangener, kristalliner Feststoff erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (600.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 8.58-8.56 (m, 4 H, H-7), 7.97-7.95 (m, 4 H, H-8), 7.76-7.75 (m, 4 H, H-4), 6.57-6.55 (m, 4 H, H-3), 3.41-3.38 (m, 16 H, H-12/H-14) 3.21-3.19 (m, 8 H, H-16), 3.17-3.11 (m, 8 H, H-10), 3.01 (s, 12 H, H-1), 2.28-2.22 (m, 4 H, H-15 up), 2.21-2.15 (m, 4 H, H-11 up), 2.06-1.98 (m, 8 H, H-15 down/H-11 down) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.92 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 160.5 (Cq, 4 C, C-13), 155.6 (Cq, 2 C, C-2), 147.3 (Cq, 2 C, C-9), 144.7 (CH, 4 C, C-7), 142.2 (CH, 4 C, C-4), 126.0 (CH, 4 C, C-8), 121.4 (Cq, q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 321 Hz, 4 C, C-17), 108.2 (CH, 4 C, C-3), 47.7 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-12/C-14), 47.6 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-12/C-14), 40.3 (CH<sub>2</sub>, 8 C, C-10/C-16), 39.8 (CH<sub>3</sub>, 4 C, C-1), 22.0 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-11/C-15), 21.9 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-11/C-15) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.30 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 2.54 (s, 2 B, B-5/B-6) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128.30 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 2.69 (s, 2 B, B-5/B-6) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.27 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = -78.79 (s, 12 F, F-17) ppm.

**EA** (C<sub>56</sub>H<sub>76</sub>B<sub>4</sub>F<sub>12</sub>N<sub>18</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>):

Berechnet: C: 42.23 %, H: 4.81 %, N: 15.83 %.

Gemessen: C: 42.16 %, H: 4.84 %, N: 15.68 %.

**MS** (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

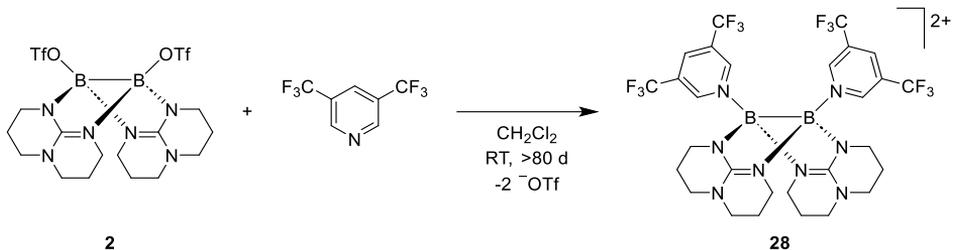
$m/z$  = 1443.5448 ([M - OTf]<sup>+</sup>, 3.2 %), 725.3298  
 ([[(DMAP)(4,4'-bipy){B( $\mu$ -hpp)}<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>[OTf]<sup>-</sup>, 24.1 %), 646.7971 ([M - 2 OTf]<sup>2+</sup>,  
 100 %), 569.2611 ([[(DMAP){B( $\mu$ -hpp)}<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>[OTf]<sup>-</sup>, 2.5 %).

**IR** (ATR):

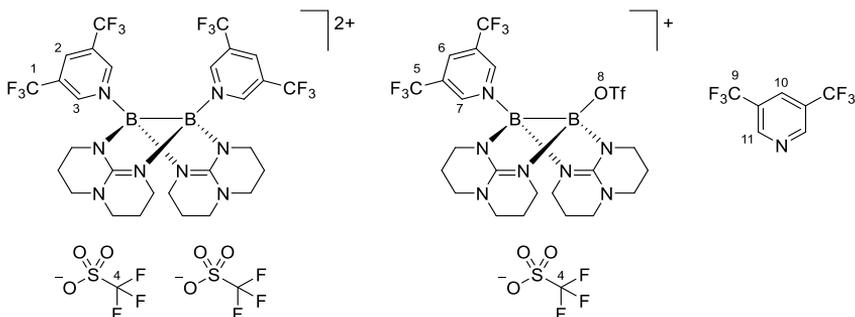
$\tilde{\nu}$  = 2960 (vw), 2921 (vw), 2866 (vw), 1637 (w), 1599 (m), 1543 (s), 1486 (vw), 1460 (vw), 1444 (vw), 1423 (vw), 1397 (vw), 1373 (vw), 1356 (vw), 1324 (w), 1257 (s), 1221 (m), 1189 (vw), 1147 (m), 1094 (w), 1048 (w), 1027 (s), 1004 (w), 960 (w), 912 (w), 871 (vw), 836 (w), 766 (vw), 754 (vw), 744 (w), 728 (vw), 704 (vw), 635 (s), 600 (vw), 572 (w), 547 (vw), 516 (m), 483 (vw), 468 (vw), 428 (vw) cm<sup>-1</sup>.

#### 4.4.8 Kinetik-Experimente zu dikationischen Diboranen mit BTFP-Substituenten

##### NMR-Experiment: $[(\text{phaz})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2[\text{OTf}]_2$ **28**(OTf)<sub>2</sub>



In einem trockenen, abschmelzbaren NMR-Rohr wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre Ditriflato-Diboran **2** (20.0 mg, 33.6  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und 3,5-Bis(trifluormethyl)pyridin (BTFP) (27.4 mg, 127  $\mu\text{mol}$ , 3.80 Äq.) in 0.7 mL Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> (abs.) gelöst und das NMR-Rohr wird abgeschmolzen. Die Entwicklung des Produkts **28**(OTf)<sub>2</sub> wird mittels NMR-Spektroskopie über mehrere Tage verfolgt.



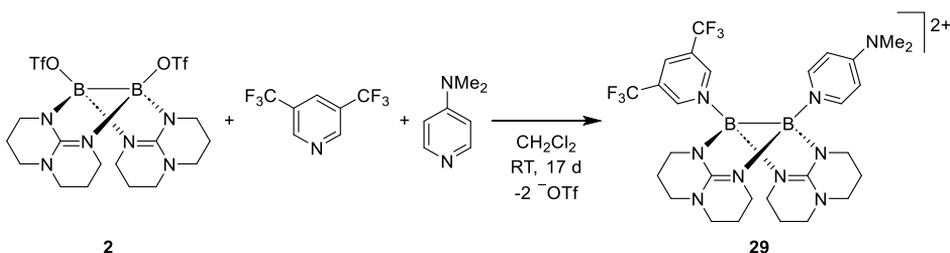
Es werden nur ausgewählte, charakteristische NMR-Signale aufgeführt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (399.89 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

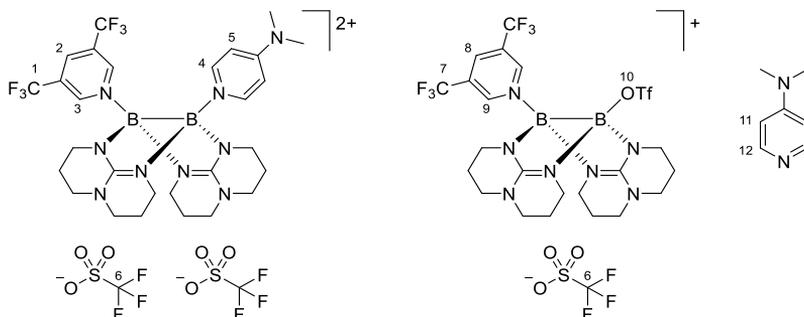
$\delta = 9.27$  (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, H-3), 9.11 (s, H-11), 8.74 (s, H-7), 8.57 (s, H-6), 8.42 (s, H-2), 8.23 (s, H-10) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.27 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta = -62.84$  (s, F-1),  $-63.04$  (s, F-5),  $-63.33$  (s, F-9),  $-78.47$  (s, F-8)  $-79.05$  (s, F-4) ppm.

**NMR-Experiment: [(BTfP)(DMAP){B( $\mu$ -hpp)}<sub>2</sub>][OTf]<sub>2</sub> **29**(OTf)<sub>2</sub>**

In einem trockenen, abschmelzbaren NMR-Rohr wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre Ditriflato-Diboran **2** (20.0 mg, 33.6  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) und 3,5-Bis(trifluormethyl)pyridin (BTfP) (7.20 mg, 33.5  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) in 0.7 mL Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> (abs.) gelöst. 4-(Dimethylamino)pyridin (Versuch A: 13.4 mg, 111  $\mu$ mol, 3.30 Äq.; Versuch B: 28.5 mg, 235  $\mu$ mol, 7.00 Äq.) wird zugegeben und das NMR-Rohr wird abgeschmolzen. Die Entwicklung des Produkts **29**(OTf)<sub>2</sub> wird mittels NMR-Spektroskopie über mehrere Tage verfolgt.



Es werden nur ausgewählte, charakteristische NMR-Signale aufgeführt.

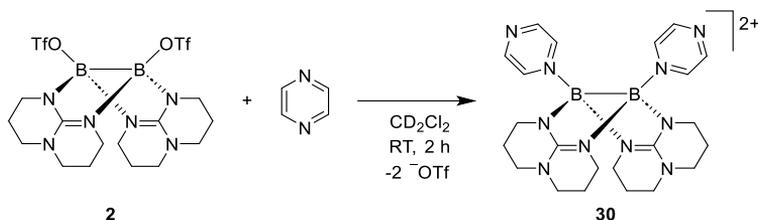
**<sup>1</sup>H-NMR** (399.89 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 8.98 (s, H-3), 8.74 (s, H-9), 8.57 (s, H-8), 8.37 (s, H-2), 8.14 (m, H-11), 7.94 (m, H-4), 6.52 (m, H-5), 6.51 (m, H-12) ppm.

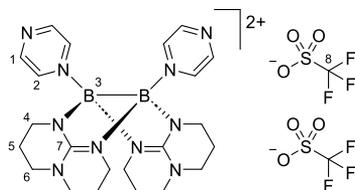
**<sup>19</sup>F-NMR** (376.27 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = -62.92 (s, F-1), -63.00 (s, F-7), -78.45 (s, F-10), -78.89 (s, F-6) ppm.

## 4.4.9 Dikationische Diborane mit Pyrazin-Substituenten

**Synthese von  $[(\text{pyz})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2[\text{OTf}]_2$  **30**(OTf)<sub>2</sub>**

In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre Ditriflato-Diboran **2** (30.0 mg; 50.3  $\mu\text{mol}$ ; 1.00 Äq.) vorgelegt und in 2 mL Dichlormethan (abs.) gelöst. In einem weiteren trockenen Schlenk-Kolben wird Pyrazin (20.2 mg; 252  $\mu\text{mol}$ ; 5.00 Äq.) vorgelegt und in 1 mL Dichlormethan (abs.) gelöst. Die Lösung des Diborans wird unter Rühren zur Pyrazinlösung getropft. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden vom Filtrat im Vakuum entfernt. Der orange-braune Rückstand wird drei Mal mit je 1 mL Toluol (abs.) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wird in 1.5 mL Tetrahydrofuran (abs.) gelöst und filtriert. Kristalle, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, werden durch Gasphasendiffusion von Diethylether (abs.) in die Produktlösung bei Raumtemperatur erhalten. Die Kristalle werden filtriert und im Vakuum getrocknet, wobei das Produkt **30**(OTf)<sub>2</sub> in 4 % Ausbeute (1.50 mg, 1.98  $\mu\text{mol}$ ) als orange-brauner, kristalliner Feststoff erhalten wird.



**<sup>1</sup>H-NMR** (600.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 8.92 – 8.91 (m, 4 H, H-1), 8.68 – 8.67 (m, 4 H, H-2), 3.55 – 3.51 (m, 4 H, H-6 up), 3.37 – 3.33 (m, 4 H, H-6 down), 3.25 – 3.21 (m, 4 H, H-4 up), 3.20 – 3.16 (m, 4 H, H-4 down), 2.40 – 2.34 (m, 4 H, H-5 up), 2.03 – 1.98 (m, 4 H, H-5 down) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.92 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 150.6 (CH, 4 C, C-1), 136.6 (CH, 4 C, C-2), 47.4 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-6), 40.5 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-4), 21.5 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-5) ppm. (C-7 und C-8 konnten aufgrund zu geringer Intensitäten nicht detektiert werden.)

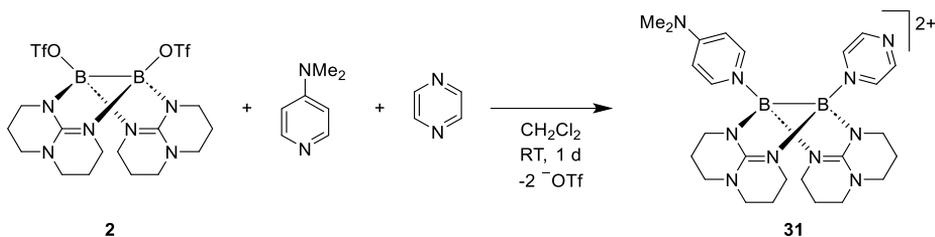
**<sup>11</sup>B-NMR** (192.56 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 4.15 (s, 2 B, B-3) ppm.

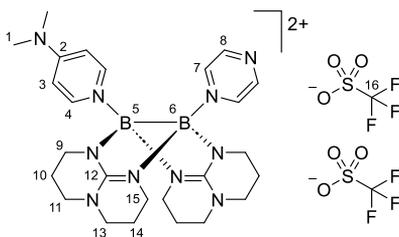
**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  
 $\delta = 4.14$  (s, 2 B, B-3) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  
 $\delta = -78.91$  (s, 6 F, F-8) ppm.

**MS** (ESI<sup>+</sup>,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  
 $m/z = 607.2515$  ( $[\text{M} - \text{OTf}]^+$ , 100 %).

**Synthese von [(DMAP)(pyz){B( $\mu$ -hpp)}<sub>2</sub>][OTf]<sub>2</sub> **31**(OTf)<sub>2</sub>**

In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre Ditriflato-Diboran **2** (99.1 mg, 166  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und 4-(Dimethylamino)pyridin (20.3 mg, 166  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vorgelegt und in 2 mL Dichlormethan (abs.) gelöst. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. In einem weiteren trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre Pyrazin (53.3 mg, 665  $\mu\text{mol}$ , 4.00 Äq.) in 1 mL Dichlormethan (abs.) gelöst. Die Diboran-Reaktionsmischung wird unter Rühren zu der Pyrazinlösung getropft. Die Mischung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Lösung die Farbe von gelb über orange nach schwarz wechselt. Die Lösung wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Tetrahydrofuran (abs.) gelöst. Gelbe Kristalle, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, werden durch Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in die Produktlösung erhalten. Die Kristalle werden filtriert und im Vakuum getrocknet, wobei das Produkt **31**(OTf)<sub>2</sub> in 36 % Ausbeute (47.2 mg, 59.1  $\mu\text{mol}$ ) als gelber, kristalliner Feststoff erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (600.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 8.90 – 8.89 (m, 2 H, H-8), 8.62 – 8.61 (m, 2 H, H-7), 7.88 – 7.86 (m, 2 H, H-4), 6.54 – 6.51 (m, 2 H, H-3), 3.49 – 3.42 (m, 4 H, H-11 up/H-13 up), 3.36 – 3.31 (m, 4 H, H-11 down/H-13 down), 3.26 – 3.22 (m, 2 H, H-15 up), 3.19 – 3.10 (m, 6 H, H-9 up/H-9 down/H-15 down), 3.02 (s, 6 H, H-1), 2.35 – 2.29 (m, 2 H, H-14 up), 2.29 – 2.22 (m, 2 H, H-10 up), 2.02 – 1.94 (m, 4 H, H-10 down/H-14 down) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.92 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 160.5 (Cq, 2 C, C-12), 155.5 (Cq, 1 C, C-2), 150.1 (CH, 2 C, C-8), 142.6 (CH, 2 C, C-4), 136.6 (CH, 2 C, C-7), 108.0 (CH, 2 C, C-3), 47.6 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-11/C-13), 47.4 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-11/C-13), 40.4 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-9/C-15), 40.3 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-9/C-15), 39.8 (CH<sub>3</sub>, 2 C, C-1), 21.8 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-10/C-14), 21.7 (CH<sub>2</sub>, 2 C,

C-10/C-14) ppm. (C-16 konnte aufgrund zu geringer Intensität nicht zugeordnet werden.)

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 2.95$  (s, 2 B, B-5/6) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 3.02$  (s, 2 B, B-5/6) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = -78.82$  (s, 6 F, F-16) ppm

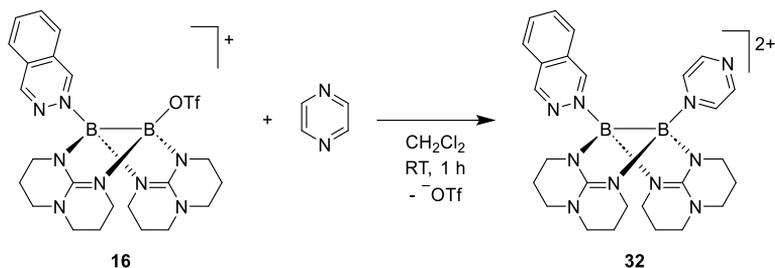
**EA** ( $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{F}_6\text{N}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$ ):

Berechnet: C: 40.62 %, H: 4.80 %, N: 17.54 %.

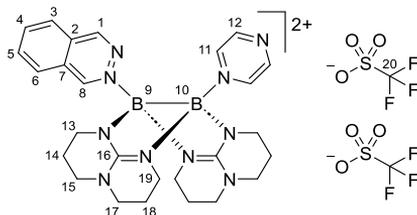
Gemessen: C: 40.48 %, H: 4.88 %, N: 16.96 %.

**MS** ( $\text{ESI}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):

$m/z = 649.2984$  ( $[\text{M} - \text{OTf}]^+$ , 100 %).

**Synthese von  $[(\text{phaz})(\text{pyz})\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2][\text{OTf}]_2$  **32**(OTf)<sub>2</sub>**

In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre  $[(\text{phaz})(\text{TfO})\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2][\text{OTf}]$  (**16**(OTf)) (44.3 mg, 60.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und Pyrazin (19.8 mg, 247  $\mu\text{mol}$ , 2.97 Äq.) in 1.5 mL Dichlormethan (abs.) gelöst, wobei eine tief rote Lösung entsteht. Die Reaktionslösung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der rote Rückstand wird mit Toluol (abs.) (2 x 2 mL) gewaschen, in 2 mL Tetrahydrofuran (abs.) gelöst und mit 2 mL *n*-Pentan (abs.) überschichtet, wobei sich innerhalb von 24 h bei Raumtemperatur ein Feststoff entsteht. Der Feststoff wird filtriert und im Vakuum getrocknet. Es wird 30.1 mg (37.3  $\mu\text{mol}$ ) des orange-braunen Rohprodukts **32**(OTf)<sub>2</sub> erhalten. Aufgrund zu geringer Reinheit wird keine Ausbeute bestimmt. Als Nebenprodukt entstehen  $\text{hppH}_2^+$ -Salze.



**<sup>1</sup>H-NMR** (600.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (Nur zuordenbare Signale sind aufgelistet):

$\delta$  = 9.97 (s, 1 H, H-8), 9.39 (s, 1 H, H-1), 8.79 (m, 2 H, H-12), 8.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 1 H, H-6), 8.50 (m, 2 H, H-11), 8.17 – 8.12 (m, 2 H, H-4, H-5), 8.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 1 H, H-3) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.92 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 160.5 (Cq, 2 C, C-16), 154.3 (CH, 2 C, C-1), 150.1 (CH, 2 C, C-12), 149.3 (CH, 1 C, C-8), 137.7 (CH, 1 C, C-4/5), 136.3 (CH, 2 C, C-11), 135.8 (CH, 1 C, C-4/5), 130.4 (CH, 1 C, C-6), 128.4 (Cq, 1 C, C-2), 127.3 (CH, 1 C, C-3), 126.5 (Cq, 1 C, C-7), 121.7 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 320.6 Hz, Cq, 2 C, C-20), 47.55 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-15/17), 47.45 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-15/17), 40.8 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-13/19), 40.5 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-13/19), 22.0 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-18), 21.7 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-14) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (192.56 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 4.47 (bs, 2 B, B-9/10) ppm.

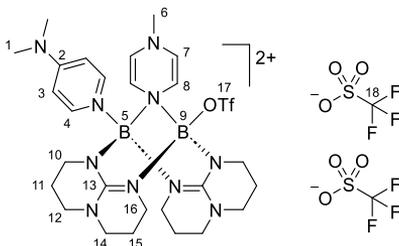
**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (192.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  
 $\delta = 4.38$  (bs, 2 B, B-9/10) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  
 $\delta = -78.96$  (s, 6 F, F-20) ppm.

**MS** (ESI<sup>+</sup>,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  
 $m/z = 657.2668$  ([M – OTf]<sup>+</sup>, 100 %).

**Synthese von  $[(\text{DMAP})(\text{TfO})\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-pyz-Me})][\text{OTf}]_2$  **33**(OTf)<sub>2</sub>**

In einem trockenen *J. Young* NMR-Rohr wird unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre  $[(\text{DMAP})(\text{pyz})\{\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\}][\text{OTf}]_2$  **31**(OTf)<sub>2</sub> (20.0 mg, 25.1  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vorgelegt und in 0.6 mL Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> (abs.) gelöst. Methyltriflat (6.00  $\mu\text{L}$ , 8.70 mg, 53.0  $\mu\text{mol}$ , 2.12 Äq.) wird zugegeben und der Reaktionsverlauf via NMR-Spektroskopie verfolgt. Ein vollständiger Umsatz zum Produkt **33**(OTf)<sub>2</sub> wird nach 3 d bei Raumtemperatur beobachtet. Ein Isolationsversuch durch Überschichten mit *n*-Pentan führte zu Zersetzung. Die Produktlösung beinhaltet ein violett, radikalisches Nebenprodukt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

$\delta$  = 8.12 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz, 2 H, H-4), 6.93 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz, 2 H, H-3), 5.69 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.2 Hz, 2 H, H-7), 4.80 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.2 Hz, 2 H, H-8), 3.50 – 3.22 (m, 14 H, H-10 down/12/14/16), 3.27 (s, 6 H, H-1), 3.08 – 3.04 (m, 2 H, H-10 up), 2.53 (s, 3 H, H-6), 2.17 – 1.97 (m, 8 H, H-11/15) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.92 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 157.6 (Cq, 1 C, C-2), 155.4 (Cq, 2 C, C-13), 145.2 (CH, 2 C, C-4), 132.0 (CH, 2 C, C-7), 121.3 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 321 Hz, Cq, 2 C, C-18) 107.1 (CH, 2 C, C-3), 100.2 (CH, 2 C, C-8), 49.1 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-12/14), 48.8 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-12/14), 42.3 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-10), 41.2 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-16), 40.4 (CH<sub>3</sub>, 2 C, C-1), 39.9 (CH<sub>3</sub>, 1 C, C-6), 21.4 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-11/15) 21.1 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-11/15) ppm. (C-17 konnte aufgrund zu geringer Intensität nicht zugeordnet werden.)

**<sup>11</sup>B-NMR** (192.56 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 2.00 (s, 2 B, B-5/9) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (192.56 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 2.00 (s, 2 B, B-5/9) ppm.

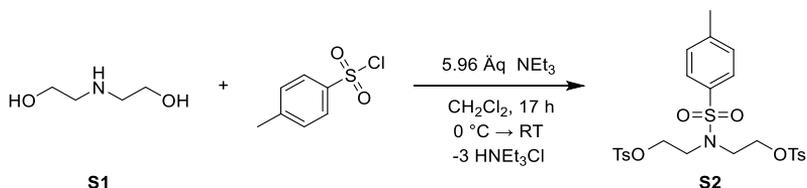
**$^{19}\text{F}$ -NMR** (564.73 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = -76.80$  (s, 3 F, F-17),  $-78.84$  (s, 6 F, F-18) ppm.

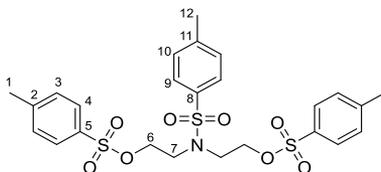
### 4.4.10 Vorstufen und Synthese von mhppH

Die Gesamtreaktionssequenz zur Darstellung des mhppH-Substituenten ist in Abschnitt 2.4.2 in Schema 2-40 dargestellt.

#### Tosylierung von Diethanolamin S1



Es werden *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (125 g, 654 mmol, 3.20 Äq.) in 300 mL Dichlormethan bei Raumtemperatur und Diethanolamin **S1** (21.5 g, 205 mmol, 1.00 Äq.) in 170 mL Triethylamin (123 g, 1.22 mol, 5.96 Äq.) bei 0 °C gelöst. Die *p*-Toluolsulfonsäurechloridlösung wird zur Diethanolamin-Lösung bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 100 mL Dichlormethan gelöst und mit 2 x 100 mL Wasser gewaschen. Die Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der rote, ölige Rückstand wird mit 3 x 100 mL Ethanol gewaschen, wobei ein farbloser Feststoff entsteht. Das Präzipitat wird filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **S2** wird in 82 % Ausbeute (95.6 g, 168 mmol) als farbloser Feststoff erhalten.



Die spektroskopischen Daten sind literaturbekannt.<sup>[234]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (399.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 7.76 (m, 4 H, H-4), 7.61 (m, 2 H, H-9), 7.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 4 H, H-3), 7.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, H-10), 4.11 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 4 H, H-6), 3.37 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 4 H, H-7), 2.46 (s, 6 H, H-1), 2.43 (s, 3 H, H-12) ppm

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.55 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

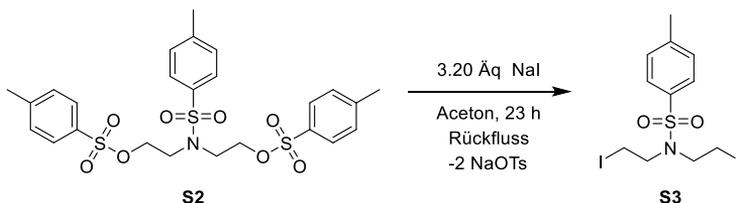
$\delta$  = 145.4 (Cq, C-5/8), 144.3 (Cq, C-5/8), 135.4 (Cq, C-2/11), 132.5 (Cq, C-2/11), 130.2 (CH, 4 C, C-3), 130.1 (CH, 2 C, C-10), 128.1 (CH, 4 C, C-4), 127.4 (CH, 2 C, C-9), 68.4 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-6), 48.6 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-7), 21.8 (CH<sub>3</sub>, 2 C, C-1), 21.7 (CH<sub>3</sub>, 1 C, C-12) ppm.

**EA** (C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>8</sub>S<sub>3</sub>):

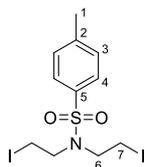
Berechnet: C: 52.89 %, H: 5.15 %, N: 2.47 %.

Gemessen: C: 52.56 %, H: 5.07 %, N: 2.57 %.

**MS** (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH): $m/z = 1173.1768$  ([2M + K]<sup>+</sup>, 10.3 %),  $1157.2019$  ([2M + Na]<sup>+</sup>, 100.0 %),  $606.0692$  ([M + K]<sup>+</sup>, 9.8 %),  $590.0951$  ([M + Na]<sup>+</sup>),  $585.1399$  ([M + NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 9.4 %).**IR** (ATR): $\tilde{\nu} = 2952$  (vw), 1596 (w), 1493 (vw), 1468 (vw), 1452 (vw), 1400 (vw), 1353 (s), 1307 (m), 1270 (w), 1243 (vw), 1190 (m), 1172 (s), 1157 (s), 1121 (m), 1090 (m), 1063 (w), 1038 (w), 997 (s), 986 (s), 974 (s), 858 (m), 820 (m), 811 (m), 732 (vs), 704 (m), 665 (s), 653 (s), 571 (m), 546 (vs), 511 (s), 501 (m), 491 (m), 472 (m), 418 (w) cm<sup>-1</sup>.

**Substitution der Tosylat-Gruppen zum Diiodid S3**

Das tosylierte Diethanolamin **S2** (95.6 g, 168 mmol, 1.00 Äq.) wird in 500 mL Aceton gelöst. Natriumiodid (80.6 g, 539 mmol, 3.20 Äq.) wird zugegeben und die Reaktionsmischung wird 23 h unter Rückfluss gerührt. Das entstehende weiße Präzipitat wird abfiltriert und das Filtrat wird in einer Mischung aus 300 mL Dichlormethan und 150 mL Natriumsulfitlösung (1 N) verteilt. Die organische Phase wird abgetrennt und mit 150 mL Natriumsulfitlösung (1 N) und 150 mL Wasser gewaschen. Die Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt **S3** wird in 98 % Ausbeute (79.3 g, 165 mmol) als farbloser Feststoff erhalten. Kristalle, die sich für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, werden durch Abkühlen einer heißen Toluol-Lösung erhalten.



Die spektroskopischen Daten sind teilweise literaturbekannt.<sup>[176]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (600.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 7.70 (m, 2 H, H-4), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, H-3), 3.49 (m, 4 H, H-6), 3.26 (m, 4 H, H-7), 2.44 (s, 3 H, H-1) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.55 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 144.2 (Cq, 1 C, C-5), 136.0 (Cq, 1 C, C-2), 130.2 (CH, 2 C, C-3), 127.3 (CH, 2 C, C-4), 52.3 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-6), 21.3 (CH<sub>3</sub>, 1 C, C-1), 2.0 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-7) ppm.

**EA** (C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>I<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>S):

Berechnet: C: 27.58 %, H: 3.16 %, N: 2.92 %.

Gemessen: C: 27.83 %, H: 3.33 %, N: 2.72 %.

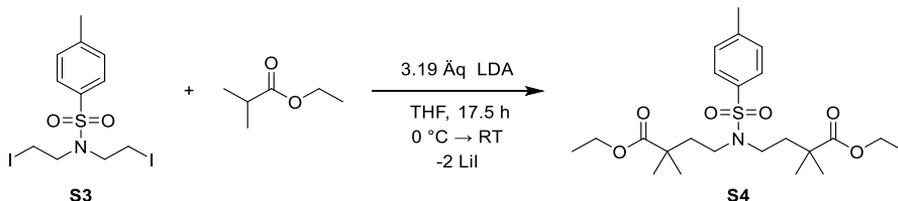
**MS** (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH):

*m/z* = 980.7729 ([2M + Na]<sup>+</sup>, 100.0 %), 517.8550 ([M + K]<sup>+</sup>, 10.0 %), 501.8809 ([M + Na]<sup>+</sup>, 75.9 %), 479.8990 ([M + H]<sup>+</sup>, 9.1 %).

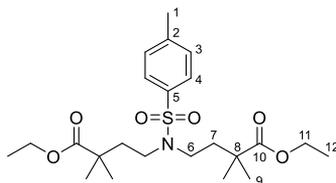
**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  = 2995 (vw), 2940 (vw), 2918 (vw), 1597 (vw), 1493 (vw), 1447 (w), 1417 (vw), 1350 (m), 1333 (m), 1302 (w), 1288 (w), 1219 (w), 1154 (vs), 1103 (m), 1086 (m),

1039 (w), 1018 (m), 1010 (s), 916 (m), 809 (m), 752 (s), 719 (s), 658 (m), 621 (w), 602 (m), 548 (vs), 528 (vs), 511 (m), 475 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Substitution der Iodide zum Diester S4**

In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre 500 mL einer Lithiumdiisopropylamid-Lösung (1 M in THF/Hexan) (53.6 g, 500 mmol, 3.19 Äq.) vorgelegt. Isobuttersäureethylester (63.0 mL, 54.8 g, 472 mmol, 3.01 Äq.) wird bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1 h gerührt. Das tosylierte Bis(2-iodoethyl)amin **S3** (75 g, 157 mmol, 1.00 Äq.) wird in 100 mL Tetrahydrofuran (abs.) gelöst und bei 0 °C zur Reaktionsmischung zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 17.5 h bei Raumtemperatur gerührt. 43 mL Salzsäure-Lösung (6 N) wird langsam zugegeben und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in einer Mischung aus 250 mL Dichlormethan und 360 mL Salzsäure-Lösung (1 N) verteilt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird mit 2 x 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit 5 x 100 mL Natriumsulfit-Lösung (1 N) und 300 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile werden von der organischen Phase im Vakuum entfernt. Das Produkt **S4** wird in 94 % Ausbeute (67.0 g, 147 mmol) als braunes Öl erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (399.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 7.65 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2 H, H-4), 7.28 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2 H, H-3), 4.11 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 4 H, H-11), 3.07 (m, 4 H, H-6), 2.41 (s, 3 H, H-1), 1.78 (m, 4 H, H-7), 1.24, (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 6 H, H-12), 1.17 (s, 12 H, H-9) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.55 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 177.1 (Cq, 2 C, C-10), 143.4 (Cq, 1 C, C-2), 136.9 (Cq, 1 C, C-5), 129.8 (CH, 2 C, C-3), 127.2 (CH, 2 C, C-4), 60.7 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-11), 44.8 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-6), 41.0 (Cq, 2 C, C-8), 39.1 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-7), 25.3 (CH<sub>3</sub>, 4 C, C-9), 21.6 (CH<sub>3</sub>, 1 C, C-1), 13.4 (CH<sub>3</sub>, 2 C, C-12) ppm.

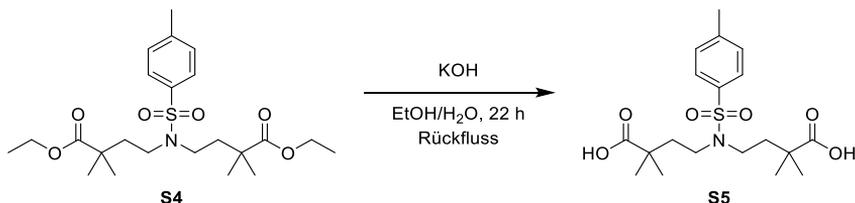
**EA** (C<sub>23</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>6</sub>S):

Berechnet: C: 60.63 %, H: 8.19 %, N: 3.07 %.

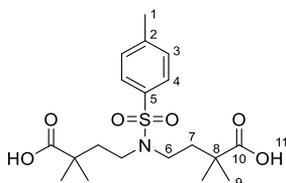
Gemessen: C: 59.79 %, H: 8.23 %, N: 3.18 %.

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 2997 (w), 2935 (vw), 2874 (vw), 1722 (s), 1599 (vw), 1494 (vw), 1474 (w), 1461 (w), 1385 (vw), 1365 (vw), 1342 (m), 1306 (w), 1256 (vw), 1211 (vw), 1150 (vs), 1118 (w), 1091 (m), 1020 (w), 949 (vw), 934 (w), 863 (vw), 839 (vw), 815 (w), 803 (vw), 771 (vw), 738 (m), 705 (vw), 655 (m), 599 (vw), 548 (s), 481 (vw), 448 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Esterverseifung zur Disäure S5**

Der Disäurediethylester **S4** (66.3 g, 146 mmol, 1.00 Äq.) wird in 200 mL Ethanol gelöst. 100 mL Kaliumhydroxid-Lösung (25 %) wird zugegeben und die Reaktionsmischung wird 22 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird in 250 mL Wasser aufgenommen. Die Lösung wird mit 3 x 200 mL Dichlormethan gewaschen. Salzsäure (konz.) wird langsam zur wässrigen Lösung zugetropft, bis pH < 4 erreicht wird. Die erhaltene Dispersion eines gelben Feststoffs in der wässrigen Lösung wird mit 3 x 200 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 100 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **S5** wird in 81 % Ausbeute (50.7 g, 127 mmol) als schwach brauner Feststoff erhalten.



Die spektroskopischen Daten sind teilweise literaturbekannt.<sup>[176]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (399.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 11.87 (bs, 2 H, H-11), 7.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2 H, H-4), 7.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2 H, H-3), 3.12 (m, 4 H, H-6), 2.42 (s, 3 H, H-1), 1.85 (m, 4 H, H-7), 1.20 (s, 12 H, H-9) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.55 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 184.7 (Cq, 2 C, C-10), 143.4 (Cq, 1 C, C-5), 136.8 (Cq, 1 C, C-2), 129.7 (CH, 2 C, C-3), 127.2 (CH, 2 C, C-4), 45.3 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-6), 41.0 (Cq, 2 C, C-8), 38.8 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-7), 25.3 (CH<sub>3</sub>, 4 C, C-9), 21.6 (CH<sub>3</sub>, 1 C, C-1) ppm.

**EA** (C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>6</sub>S):

Berechnet:	C: 57.12 %,	H: 7.32 %,	N: 3.51 %.
Gemessen:	C: 57.03 %,	H: 7.18 %,	N: 3.68 %.

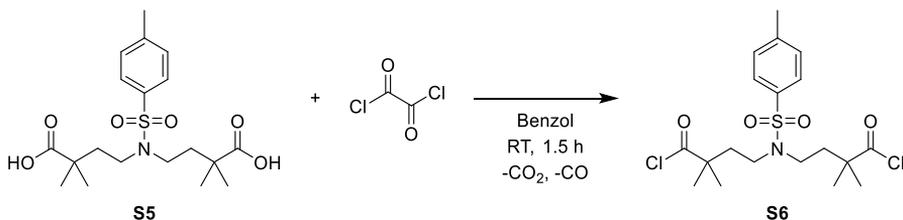
**MS** (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH):

*m/z* = 1236.4747 ([3M + K]<sup>+</sup>, 6.6 %), 837.3000 ([2M + K]<sup>+</sup>, 6.3 %), 821.3344

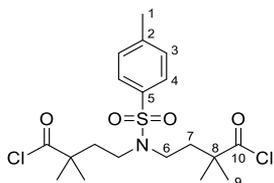
( $[2M + Na]^+$ , 100 %), 438.1355 ( $[M + K]^+$ , 1.1 %), 422.1614 ( $[M + Na]^+$ , 8.6 %), 400.1797 ( $[M + H]^+$ , 2.3 %).

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  = 2980 (w), 2934 (w), 2876 (w), 1687 (vs), 1598 (vw), 1493 (vw), 1474 (w), 1460 (w), 1409 (vw), 1385 (vw), 1366 (vw), 1341 (m), 1315 (m), 1286 (m), 1190 (m), 1152 (vs), 1117 (w), 1089 (m), 1070 (w), 1031 (vw), 1012 (w), 981 (w), 953 (s), 939 (s), 887 (vw), 866 (w), 814 (m), 774 (w), 761 (w), 745 (s), 704 (w), 658 (s), 640 (m), 535 (vs), 482 (w), 452 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Synthese des Disäurechlorids S6**

In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre die tosylierte Disäure **S5** (24.6 g, 61.5 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt. 300 mL Benzol werden unter Bildung einer Suspension zugegeben. Oxalylchlorid (25.5 mL, 38.3 g, 302 mmol, 4.91 Äq.) wird zugegeben und die Reaktionsmischung wird 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und mit 50 mL *n*-Hexan koevaporiert. Das verbleibende braune Öl wird mit 1 x 300 mL, 1 x 200 mL, 2 x 100 mL heißem *n*-Hexan extrahiert. Das Lösungsmittel wird von den vereinten Hexanphasen im Vakuum entfernt. Das Produkt **S6** wird in 89 % Ausbeute (23.9 g, 54.8 mmol) als orangenes Öl erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (399.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 7.65 (m, 2 H, H-4), 7.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, H-3), 3.10 (m, 4 H, H-6), 2.41 (s, 3 H, H-1), 1.93 (m, 4 H, H-7), 1.30 (s, 12 H, H-9) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.55 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 179.5 (Cq, 2 C, C-10), 143.7 (Cq, 1 C, C-5), 136.2 (Cq, 1 C, C-2), 129.9 (CH, 2 C, C-3), 127.2 (CH, 2 C, C-4), 51.4 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-6), 44.5 (Cq, 2 C, C-8), 39.0 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-7), 25.3 (CH<sub>3</sub>, 4 C, C-9), 21.6 (CH<sub>3</sub>, 1 C, C-1) ppm.

**EA** (C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>S):

Berechnet: C: 52.29 %, H: 6.24 %, N: 3.21 %.

Gemessen: C: 52.40 %, H: 6.31 %, N: 3.05 %.

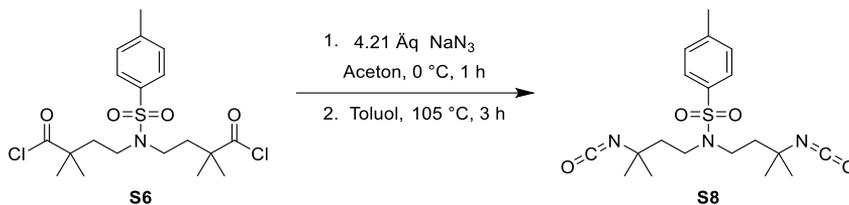
**MS** (EI<sup>+</sup>):

*m/z* = 298.1078 ([M - {Cl-(CO)-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>} - Cl + OH]<sup>+</sup>, 18.2 %), 268.0990 ([M - {Cl-(CO)-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>} - Cl + H]<sup>+</sup>, 21.2 %), 155.0150 ([Ts]<sup>+</sup>, 55.8 %).

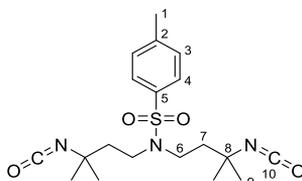
**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  = 2969 (w), 2931 (vw), 2871 (vw), 1785 (w), 1685 (m), 1594 (w), 1493 (vw), 1459 (w), 1428 (w), 1374 (m), 1280 (w), 1212 (vw), 1188 (w), 1172 (s), 1121 (w),

1082 (w), 1017 (vw), 906 (m), 867 (w), 813 (m), 769 (w), 754 (w), 740 (w),  
699 (vw), 653 (s), 612 (vw), 566 (vs), 528 (vs), 482 (w), 432 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Darstellung des Disäureazids **S7**; Curtiusumlagerung zum Diisocyanat **S8****

Das Disäurechlorid **S6** (23.9 g, 54.8 mmol, 1.00 Äq.) wird in 200 mL Aceton gelöst. 60 mL wässrige Natriumazid-Lösung (25 %) wird bei 0 °C langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei  $T < 3 \text{ } ^\circ\text{C}$  gerührt. Die entstandene Suspension wird in 400 mL Eiswasser gegeben. Die Mischung wird mit 1 x 200 mL, 1 x 150 mL, 1 x 100 mL Toluol extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit 200 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wird 3 h bei 105 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt **S8** wird in 98 % Ausbeute (21.1 g, 53.7 mmol) als orangenes Öl gewonnen.



**$^1\text{H-NMR}$**  (600.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 7.70$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$ , 2 H, H-4),  $7.33$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$ , 2 H, H-3),  $3.22$  (m, 4 H, H-6),  $2.44$  (s, 3 H, H-1),  $1.77$  (m, 4 H, H-7),  $1.36$  (s, 12 H, H-9) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (150.90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 143.7$  (Cq, 1 C, C-5),  $136.4$  (Cq, 1 C, C-2),  $130.0$  (CH, 2 C, C-3),  $127.3$  (CH, 2 C, C-4),  $123.1$  (Cq, 2 C, C-10),  $57.1$  (Cq, 2 C, C-8),  $44.9$  ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-6),  $42.3$  ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-7),  $30.6$  ( $\text{CH}_3$ , 4 C, C-9),  $21.7$  ( $\text{CH}_3$ , 1 C, C-1) ppm.

**EA** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ ):

Berechnet: C: 57.99 %, H: 6.92 %, N: 10.68 %.

Gemessen: C: 57.69 %, H: 6.95 %, N: 10.83 %.

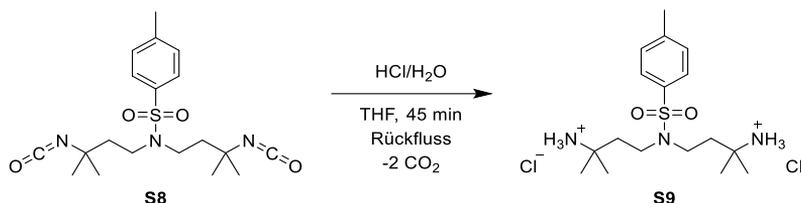
**MS** ( $\text{EI}^+$ ):

$m/z = 394.1787$  ( $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 20.0 %),  $295.1098$  ( $[\text{M} - \{\text{OCN-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\}]^+$ , 39.6 %),  $238.15424$  ( $[\text{M} - \text{Ts}]^+$ , 58.9 %),  $155.0160$  ( $[\text{Ts}]^+$ , 39.7 %),  $91.0545$  ( $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 100 %).

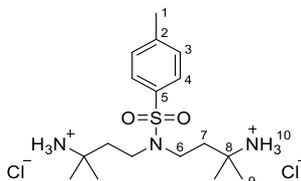
**IR** (ATR):

$\tilde{\nu} = 2976$  (w),  $2934$  (vw),  $2875$  (vw),  $2360$  (vw),  $2245$  (vs),  $2127$  (w),  $1736$  (vw),  $1685$  (vw),  $1598$  (vw),  $1494$  (vw),  $1460$  (w),  $1371$  (w),  $1340$  (m),  $1306$  (w),  $1225$  (w),  $1154$  (vs),  $1118$  (w),  $1090$  (m),  $1038$  (vw),  $1009$  (vw),  $959$  (vw),  $925$  (w),

871 (vw), 814 (w), 741 (m), 703 (w), 654 (s), 595 (w), 578 (m), 562 (s), 546 (s), 503 (w), 477 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Decarboxylierung zum Diammoniumchlorid S9**

Das Diisocyanat **S8** (21.1 g, 53.7 mmol, 1.00 Äq.) wird in 200 mL Tetrahydrofuran gelöst. 100 mL Salzsäure-Lösung (6 N) wird zugegeben und die Reaktionsmischung wird 45 min unter Rückfluss gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und mit 2 x 50 mL Ethanol koevaporiert. Der Rückstand wird mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **S9** wird in 97 % Ausbeute (21.6 g, 52.0 mmol) als farbloser Feststoff gewonnen.



Die spektroskopischen Daten sind teilweise literaturbekannt.<sup>[176]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (399.89 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):

$\delta$  = 8.32 (bs, 6 H, H-10), 7.75 (m, 2 H, H-4), 7.43 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, H-3), 3.20 (m, 4 H; H-6), 2.40 (s, 3 H, H-1), 1.88 (m, 4 H, H-7), 1.25 (s, 12 H, H-9) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.55 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):

$\delta$  = 143.3 (Cq, 1 C, C-5), 135.8 (Cq, 1 C, C-2), 130.0 (CH, 2 C, C-3), 127.1 (CH, 2 C, C-4), 52.6 (Cq, 2 C, C-8), 43.6 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-6), 38.4 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-7), 25.0 (CH<sub>3</sub>, 4 C, C-9), 21.0 (CH<sub>3</sub>, 1 C, C-1) ppm.

**EA** (C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S):

Berechnet: C: 49.27 %, H: 8.03 %, N: 10.14 %.

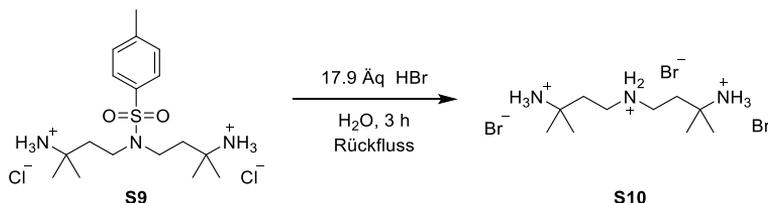
Gemessen: C: 48.99 %, H: 7.56 %, N: 10.06 %.

**MS** (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH):

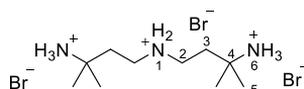
*m/z* = 364.2033 ([M – 2H – 2Cl + Na]<sup>+</sup>, 6.0 %), 342.2214 ([M – H – 2Cl]<sup>+</sup>, 100 %).

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  = 2968 (m), 2881 (m), 1725 (vw), 1656 (vw), 1612 (w), 1517 (m), 1466 (vw), 1397 (w), 1377 (w), 1325 (m), 1230 (vw), 1191 (w), 1153 (vs), 1109 (w), 1089 (m), 1038 (w), 1018 (vw), 945 (w), 817 (m), 807 (w), 785 (w), 751 (w), 729 (s), 652 (s), 596 (vw), 559 (s), 547 (s), 504 (vw), 455 (w) cm<sup>-1</sup>.

**Tosyl-Abspaltung zum Triammoniumbromid S10**

In einem Kolben werden 160 mL wässrige Bromwasserstoff-Lösung (48 %, 238 g, 1.41 mol, 17.9 Äq.) vorgelegt. Das Diammoniumchlorid **S9** (10.2 g, 24.6 mmol, 1.00 Äq.) wird zugegeben und die Reaktionsmischung wird 3 h unter Rückfluss gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und mit 3 x 50 mL Wasser koevaporiert. Der Rückstand wird in 90 mL Wasser gelöst und die Lösung wird mit 3 x 60 mL Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 150 mL Benzol unter Rückfluss 4 h am Wasserabscheider gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt **S10** (12.3 g) wird als glasartig erstarrter, brauner Feststoff erhalten, welcher ein Tosylderivat als Kopplungsprodukt enthält.

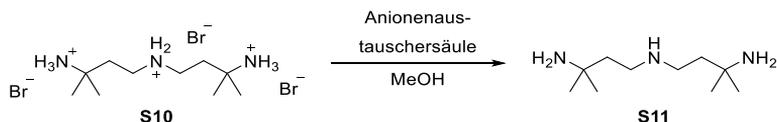


**<sup>1</sup>H-NMR** (399.89 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):

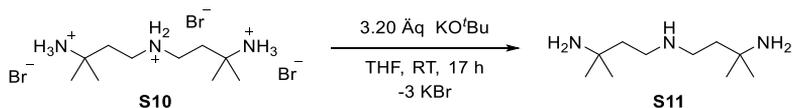
δ = 8.79 (s, 2 H, H-1), 8.12 (s, 6 H, H-6), 3.02 (m, 4 H, H-2), 1.96 (m, 4 H, H-3), 1.24 (s, 12 H, H-5) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.55 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):

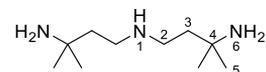
δ = 52.4 (Cq, 2 C, C-4), 42.5 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-2), 35.3 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-3), 24.5 (CH<sub>3</sub>, 4 C, C-5) ppm.

**Deprotonierung zum Triamin S11****Route A:**

Das rohe Triammoniumbromid **S10** (6.00 g, 1.00 Äq.) wird in 20 mL Methanol (abs.) gelöst und durch eine Anionenaustauscher-Säule (Amberlyst® A26 OH-form, 400 mL), welche zuvor mit Wasser (deg.) und Methanol (abs.) gewaschen wurde, mit 800 mL Methanol (abs.) eluiert. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende luftempfindliche Öl wird im Vakuum destilliert ( $5 \cdot 10^{-2}$  mbar, 110 °C). Das Produkt **S11** wird in 80 % Ausbeute (bezogen auf das Diammoniumchlorid **S9**) (1.73 g, 9.23 mmol) als farbloses Öl erhalten.

**Route B:**

In einem trockenen Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre das rohe Triammoniumbromid (12.3 g, 1.00 Äq.) und Kalium-*tert*-butanolat (9.43 g, 84.03 mmol, 3.20 Äq., theoretischer Wert abgeleitet vom Diammoniumchlorid **S9**) vorgelegt. 60 mL Tetrahydrofuran (abs.) werden zugegeben und die Suspension wird 17 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. 50 mL Dichlormethan wird zugegeben und die Suspension wird filtriert. Das Lösungsmittel wird vom Filtrat im Vakuum entfernt und das zurückbleibende, luftempfindliche Öl wird im Vakuum destilliert ( $5 \cdot 10^{-2}$  mbar, 110 °C). Das Produkt **S11** wird in 53 % Ausbeute (bezogen auf das Diammoniumchlorid **S9**) (2.82 g, 15.1 mmol) als farbloses Öl erhalten.



Die spektroskopischen Daten sind teilweise literaturbekannt.<sup>[176]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (600.13 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):

$\delta$  = 2.52 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 4 H, H-2), 1.46 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 4 H, H-3), 1.30 (bs, 5 H, H-1/6), 0.98 (s, 12 H, H-5) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.90 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):

$\delta$  = 48.6 (Cq, 2 C, C-4), 46.0 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-2), 44.3 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-3), 30.8 (CH<sub>3</sub>, 4 C, C-5) ppm.

**EA** (C<sub>10</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>):

Berechnet: C: 64.12 %, H: 13.45 %, N: 22.43 %.

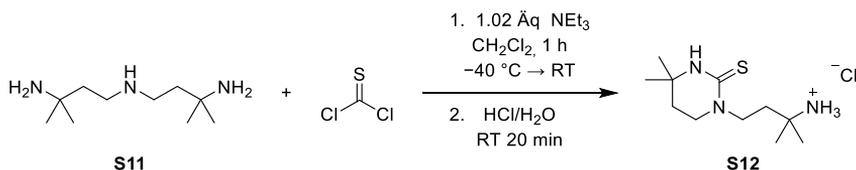
Gemessen: C: 63.40 %, H: 12.85 %, N: 22.16 %.

**MS** (EI<sup>+</sup>):

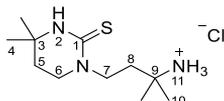
$m/z$  = 188.2166 ([M + H]<sup>+</sup>, 6.9 %), 170.1779 ([M - NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 3.6 %), 155.1543 ([M - CH<sub>3</sub> - NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 2.7 %), 58.0643 ([H<sub>2</sub>N=C-((CH)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100 %), 42.0334 ([H<sub>2</sub>N=C=CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 38.5 %).

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  = 3348 (vw), 3278 (vw), 3191 (vw), 2954 (vs), 2921 (s), 2868 (m), 2813 (m), 1685 (vw), 1595 (w), 1467 (m), 1380 (m), 1364 (s), 1311 (w), 1280 (w), 1210 (m), 1121 (m), 1043 (w), 966 (w), 839 (s), 755 (s), 714 (m), 655 (w) cm<sup>-1</sup>.

**Synthese des zyklischen Thioharnstoffs S12**

In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre das Triamin **S11** (3.95 g, 21.1 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und in 150 mL Dichlormethan (abs.) gelöst. Triethylamin (3.00 mL, 2.17 g, 21.5 mmol, 1.02 Äq.) and Thiophosgen (1.68 mL, 2.52 g, 21.9 mmol, 1.02 Äq.) werden bei  $-40 \text{ °C}$  zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand wird in einer Mischung aus 50 mL Dichlormethan und 25 mL Natriumhydroxid-Lösung (2 N) verteilt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird mit 2 x 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit 50 mL Wasser gewaschen und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. 90 mL Salzsäure-Lösung (4 N) wird zugegeben und die Mischung wird 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit 3 x 50 mL Dichlormethan gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile werden von der wässrigen Phase im Vakuum entfernt. Lösungsmittelreste werden mit 4 x 20 mL Ethanol koevaporiert. Das zähe Öl wird aus Ethanol umkristallisiert. Der Feststoff wird filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **S12** wird in 70 % Ausbeute (1.30 g, 5.67 mmol) als hellgelber Feststoff erhalten.



**$^1\text{H NMR}$**  (600.13 MHz, DMSO- $d_6$ ):

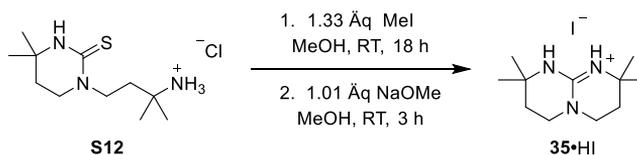
$\delta$  = 8.12 (bs, 3 H, H-11), 7.96 (bs, 1 H, H-2), 3.84 (m, 2 H, H-7), 3.32 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.8 Hz, 2 H, H-6), 1.86 (m, 2 H, H-8), 1.72 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.0 Hz, 2 H, H-5), 1.27 (s, 6 H, H-10), 1.15 (s, 6 H, H-4) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (150.90 MHz, DMSO- $d_6$ ):

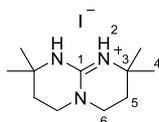
$\delta$  = 175.3 (Cq, 1 C, C-1), 52.6 (Cq, 1 C, C-9), 50.3 (Cq, 1 C, C-3), 47.9 (CH<sub>2</sub>, 1 C, C-7), 42.9 (CH<sub>2</sub>, 1 C, C-6), 36.2 (CH<sub>2</sub>, 1 C, C-8), 33.4 (CH<sub>2</sub>, 1 C, C-5), 28.4 (CH<sub>3</sub>, 2 C, C-4), 25.0 (CH<sub>3</sub>, 2 C, C-10) ppm.

**MS** (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$m/z$  = 427.3314 ([2 M – NH<sub>3</sub> – NH<sub>4</sub> – 2 Cl]<sup>+</sup>, 100 %), 230.1688 ([M – Cl]<sup>+</sup>, 1.4 %).

**Zweite Zyklisierung zum mhppH-Hydroiodid 35•HI**

In einem trockenen Schlenk-Rohr wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre der zyklische Thioharnstoff **S12** (1.93 g, 7.26 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und in 15 mL Methanol (abs.) gelöst. Methyljodid (600 µL, 1.37 g, 9.64 mmol, 1.33 Äq.) wird zugegeben und die Reaktionsmischung wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Stoffe werden im Vakuum entfernt und der Rückstand wird in 15 mL Methanol (abs.) gelöst. In einem trockenen Schlenk-Rohr wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre Natriummethylat (395 mg, 7.31 mmol, 1.01 Äq.) in 15 mL Methanol gelöst und zum methylierten zyklischen Thioharnstoff getropft. Die Reaktionsmischung wird 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit Salzsäure (konz.) auf pH < 2 gebracht, unter Bildung eines farblosen Niederschlags. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Feststoff wird mit 3 x 5 mL Chloroform extrahiert. Das Lösungsmittel wird von den vereinten organischen Phasen entfernt. Der Rückstand wird in Ethanol aufgenommen und bei -18 °C kristallisiert. Der erhaltene Feststoff wird filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **35•HI** wird in 71 % Ausbeute (1.66 g, 5.14 mmol) (1.30 g, 5.67 mmol) als farblose, nadelförmige Kristalle erhalten.



Die spektroskopischen Daten sind teilweise literaturbekannt.<sup>[176]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (399.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 7.93 (bs, 2 H, H-2), 3.37 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 4 H, H-6), 1.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 4 H, H-5), 1.37 (s, 12 H, H-4) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.55 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 149.9 (Cq, 1 C, C-1), 49.5 (Cq, 2 C, C-3), 44.4 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-6), 33.7 (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-5), 28.9 (s, 4 C, C-4) ppm.

**EA** (C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>IN<sub>3</sub>):

Berechnet: C: 40.88 %, H: 6.86 %, N: 13.00 %.

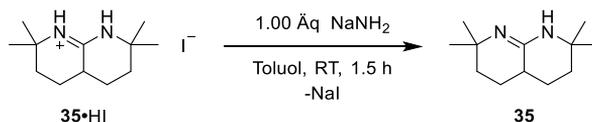
Gemessen: C: 40.64 %, H: 6.89 %, N: 13.23 %.

**MS** (ESI<sup>+</sup>, MeOH):

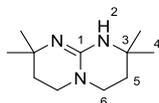
*m/z* = 519.2669 ([2M - I]<sup>+</sup>, 100 %), 196.1810 ([M - I]<sup>+</sup>, 2.8 %).

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu} = 3558$  (vw), 3459 (w), 3259 (vw), 3184 (vw), 3148 (vw), 3089 (vw), 3019 (vw), 2968 (w), 2933 (vw), 2874 (vw), 1641 (m), 1604 (vs), 1516 (m), 1457 (w), 1439 (vw), 1395 (vw), 1369 (m), 1331 (vw), 1295 (vw), 1269 (m), 1231 (w), 1164 (sm), 1103 (vw), 1059 (vw), 1032 (vw), 1018 (vw), 970 (w), 913 (vw), 901 (vw), 826 (vw), 802 (vw), 721 (vw), 661 (w), 635 (w), 589 (vw), 571 (vw), 531 (vw), 493 (vw), 473 (vw), 453 (vw), 412 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Synthese von mhppH 35**

In einem trockenen Schlenk-Kolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre mhppH•HI **35•HI** (1.00 g, 3.10 mmol, 1.00 Äq.) und Natriumamid (121 mg, 3.10 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt. 40 mL Tetrahydrofuran (abs.) werden zugegeben und die Dispersion wird 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Stoffe werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 3 x 10 mL Dichlormethan (abs.) extrahiert und das Lösungsmittel wird von den vereinten organischen Phasen im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird durch Erhitzen mit einem Heißluftgebläse (Temperatur: 100 – 200 °C, nicht höher als 200 °C!) unter vermindertem Druck ( $p = 1 \cdot 10^{-2}$  mbar) sublimiert. Das Produkt **35** wird in 76 % Ausbeute (460 mg, 2.36 mmol) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten, welcher sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignet.



**<sup>1</sup>H-NMR** (399.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta = 3.15$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 4 H, H-6),  $1.70$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 4 H, H-5),  $1.16$  (s, 12 H, H-4) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.55 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta = 149.5$  (Cq, 1 C, C-1),  $48.8$  (Cq, 2 C, C-3),  $44.5$  (CH<sub>2</sub>, 2 C, C-6),  $33.9$  (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-5),  $29.2$  (CH<sub>3</sub>, 4 C, C-4) ppm.

**EA** (C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>):

Berechnet: C: 67.65 %, H: 10.84 %, N: 21.52 %.

Gemessen: C: 67.68 %, H: 11.33 %, N: 21.74 %.

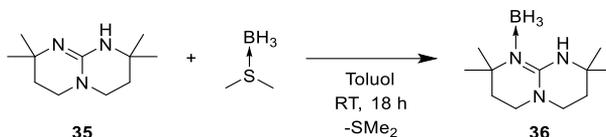
**MS** (EI<sup>+</sup>):

$m/z = 195.1741$  ([M]<sup>+</sup>, 4.5 %),  $180.1502$  ([M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100 %).

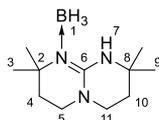
**IR** (ATR):

$\tilde{\nu} = 3315$  (w), 2959 (s), 2942 (s), 2922 (s), 2842 (m), 2821 (m), 1620 (vs), 1494 (s), 1464 (m), 1444 (m), 1417 (w), 1383 (w), 1363 (m), 1355 (m), 1336 (vs), 1284 (vw), 1259 (s), 1238 (w), 1223 (w), 1203 (vw), 1167 (vs), 1124 (m), 1050 (vw), 1014 (w), 999 (vw), 988 (vw), 971 (w), 938 (vw), 895 (w), 881 (vw), 788 (vw), 781 (w), 756 (w), 734 (m), 722 (s), 658 (vw) cm<sup>-1</sup>.

## 4.4.11 Borane und Diborane mit mhpp-Substituenten

Synthese von mhppH•BH<sub>3</sub> 36

Das bicyklische Guanidin mhppH **35** (449 mg, 2.30 mmol, 1.00 Äq.) wird in einem trockenen Schlenk-Kolben unter Argon-Schutzgasatmosphäre vorgelegt und in 10 mL Toluol (abs.) gelöst. Dimethylsulfid-Boran (230 µL, 184 mg, 2.43 mmol, 1.05 Äq.) werden zugegeben und die Reaktionsmischung wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 5 mL Toluol (abs.) gelöst. Die Lösung wird mit 10 mL *n*-Pentan (abs.) überschichtet und bei -18 °C gelagert. Nach einem Tag werden farblose Kristalle erhalten, welche sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. Die Kristalle werden filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **36** wird in 79 % Ausbeute (381 mg, 1.82 mmol) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (600.18 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>):

δ = 6.72 (bs, 1 H, H-7), 2.56 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 2 H, H-5), 2.52 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 2 H, H-11), 2.36 (bq, <sup>1</sup>J<sub>HH</sub> = 99.9 Hz, 3 H, H-1), 1.41 (s, 6 H, H-3), 1.38 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 2 H, H-4), 1.10 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 2 H, H-10), 0.83 (s, 6 H, H-9) ppm.

**<sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR** (600.18 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>):

δ = 6.72 (bs, 1 H, H-7), 2.56 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 2 H, H-5), 2.52 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 2 H, H-11), 2.36 (bs, 3 H, H-1), 1.41 (s, 6 H, H-3), 1.38 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 2 H, H-4), 1.10 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 2 H, H-10), 0.83 (s, 6 H, H-9) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.92 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>):

δ = 149.9 (Cq, 1 C, C), 52.2 (Cq, 1 C, C-2), 48.7 (Cq, 1 C, C-8), 45.2 (CH<sub>2</sub>, 1 C, C-11), 43.6 (CH<sub>2</sub>, 1 C, C-5), 36.4 (H<sub>2</sub>, 1 C, C-4), 34.0 (CH<sub>2</sub>, 1 C, C-10), 29.4 (CH<sub>3</sub>, 2 C, C-9), 28.8 (CH<sub>3</sub>, 4 C, C-3) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (192.56 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>):

δ = -22.85 (q, <sup>1</sup>J<sub>BH</sub> = 93.4 Hz, 1 B, B-1) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (192.56 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>):

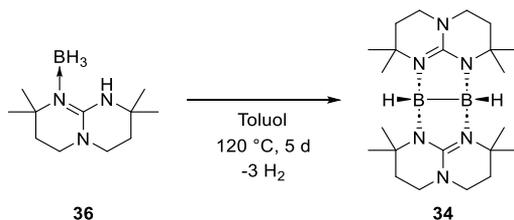
δ = -22.85 (s, 1 B, B-1) ppm.

**EA** (C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>BN<sub>3</sub>):

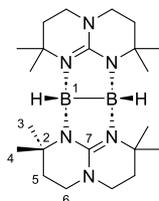
Berechnet: C: 63.17 %, H: 11.57 %, N: 20.09 %.

Gemessen: C: 63.26%, H: 11.62 %, N: 20.41 %.

**MS** (EI<sup>+</sup>): $m/z = 208.2003$  ([M - H]<sup>+</sup>, 100 %),  $180.1518$  ([M - BH<sub>3</sub> - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 59.1 %).**IR** (ATR): $\tilde{\nu} = 3331$  (w), 3008 (vw), 2968 (vw), 2950 (vw), 2927 (vw), 2863 (vw), 2383 (vw), 2347 (vw), 2328 (vw), 2234 (w), 1602 (vs), 1540 (s), 1466 (w), 1437 (w), 1407 (vw), 1374 (s), 1356 (w), 1295 (vw), 1265 (m), 1249 (vw), 1234 (w), 1202 (w), 1159 (vs), 1067 (vw), 1034 (vw), 1013 (vw) 972 (vw), 921 (w), 891 (vw), 813 (vw), 739 (vw), 709 (m), 535 (w), 504 (vw), 469 (vw), 426 (w) cm<sup>-1</sup>.

**Synthese von  $[\text{HB}(\mu\text{-mhpp})]_2$  **34****

mhppH•BH<sub>3</sub> **36** (370 mg, 1.77 mmol, 2.00 Äq.) wird in einem trockenen *J. Young* Schlenk-Kolben unter Argon-Schutzgasatmosphäre in 10 mL Toluol gelöst und 5 d unter Rückfluss gerührt (Ölbad-Temperatur: 120 °C). Die Reaktionsmischung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt **34** wird in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten (354 mg, 858 µmol, 97 %). Kristalle, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, werden aus einer gesättigten *n*-Pentan-Lösung bei -18 °C erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (600.18 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>):

δ = 3.40 (bm, 2 H, H-1), 2.80 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 4.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11.3 Hz, 4 H, H-6 down), 2.55 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 3.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, 4 H, H-6 up), 1.66 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12.0 Hz, 4 H, H-5 up), 1.52 (s, 12 H, H-4), 1.35 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 4.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.1 Hz, 4 H, H-5 down), 1.26 (s, 12 H, H-3) ppm.

**<sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR** (600.18 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>):

δ = 3.39 (bs, 2 H, H-1), 2.80 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 4.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11.3 Hz, 4 H, H-6 down), 2.55 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 3.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, 4 H, H-6 up), 1.66 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12.0 Hz, 4 H, H-5 up), 1.52 (s, 12 H, H-4), 1.35 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 4.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.1 Hz, 4 H, H-5 down), 1.26 (s, 12 H, H-3) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.92 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>):

δ = 158.9 (Cq, 2 C, C-7), 52.6 (Cq, 4 C, C-2), 45.4 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-8), 37.5 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-5), 30.7 (CH<sub>3</sub>, 4 C, C-4), 27.8 (CH<sub>3</sub>, 4 C, C-3) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (192.56 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>):

δ = -2.60 (bs, 2 B, B-1) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (192.56 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>):

δ = -2.65 (bs, 2 B, B-1) ppm.

**EA** (C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>BN<sub>3</sub>):

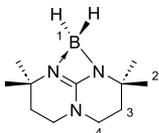
Berechnet: C: 64.10 %, H: 10.27 %, N: 20.39 %.

Gemessen: C: 63.70 %, H: 10.61 %, N: 20.00 %.

**MS** (EI<sup>+</sup>): $m/z = 411.3639$  ([M - H]<sup>+</sup>, 80.7 %),  $355.3000$  ([M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 100 %),  
 $180.1516$  ([mhppH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 54.4 %).**IR** (ATR): $\tilde{\nu} = 2994$  (vw), 2956 (w), 2939 (m), 2917 (m), 2854 (w), 2321 (m), 1619 (w),  
1548 (vs), 1507 (vs), 1474 (s), 1435 (m), 1378 (w), 1360 (vs), 1296 (w), 1264 (m),  
1228 (w), 1166 (s), 1107 (vs), 1045 (s), 1014 (m), 987 (w), 979 (w), 972 (w),  
945 (vw), 931 (vw), 920 (vw), 894 (w), 846 (m), 817 (w), 794 (m), 767 (w),  
731 (w), 677 (w) cm<sup>-1</sup>.

**Intermediate der Dehydrokupplung zu  $[\text{HB}(\mu\text{-mhpp})]_2$  **34****

Die Dehydrokupplung von  $\text{mhppH}\cdot\text{BH}_3$  **36** zum Diboran(4) **34** wird per NMR-Spektroskopie verfolgt. Verschiedene Intermediate können detektiert werden. Der Signalsatz ist unvollständig. Nur klar zuordenbare Signale sind aufgelistet.

**Intermediat I1**

**$^1\text{H}$  NMR** (399.89 MHz, Tol- $d_8$ ):

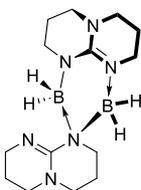
$\delta = 2.72$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz, 4 H, H-4), 1.19 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 4 H, H-3), 1.16 (s, 12 H, H-2) ppm.

**$^{11}\text{B}$  NMR** (192.56 MHz, Tol- $d_8$ ):

$\delta = -11.42$  (bt,  $^1J_{\text{BH}} = 121$  Hz, 1 B, B-1) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR** (192.56 MHz, Tol- $d_8$ ):

$\delta = -11.34$  (bs, 1 B, B-1) ppm.

**Intermediat I4**

**$^1\text{H}$ -NMR** (399.89 MHz, Tol- $d_8$ ):

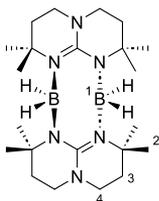
$\delta = 1.14$  (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (192.56 MHz, Tol- $d_8$ ):

$\delta = -9.20$  (bt,  $^1J_{\text{BH}} = 91$  Hz, 2 B, B-1) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (192.56 MHz, Tol- $d_8$ ):

$\delta = -9.14$  (bs, 2 B, B-1) ppm.

**Intermediat I5**

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.18 MHz, Tol- $d_8$ ):

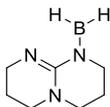
$\delta = 3.00$  (ddd,  $^2J_{\text{HH}} = 3.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 11.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 11.4$  Hz, 4 H, H-4a),  
 2.50 – 2.45 (m, 4 H, H-4b), 1.47 (s, H-2) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (192.56 MHz, Tol- $d_8$ ):

$\delta = -9.49$  (bt,  $^1J_{\text{BH}} = 90$  Hz, 2 B, B-1) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (192.56 MHz, Tol- $d_8$ ):

$\delta = -9.48$  (bs, 2 B, B-1) ppm.

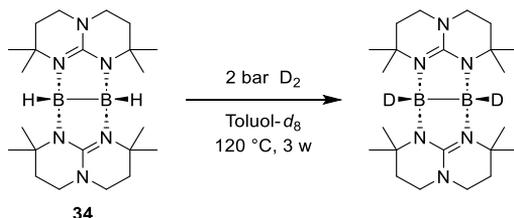
**Intermediat I2**

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (192.56 MHz, Tol- $d_8$ ):

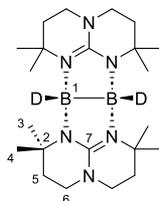
$\delta = 25.98$  (bs, 1 B) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (192.56 MHz, Tol- $d_8$ ):

$\delta = 26.10$  (bs, 1 B) ppm.

**Aktivierung von Deuterium, Bildung von [DB( $\mu$ -mhpp)]<sub>2</sub>**

Das Diboran(4) **34** (10 mg, 24.3  $\mu$ mol, 1.00  $\ddot{A}$ q.) wird in einem trockenen Hochdruck-*J.-Young*-NMR-Rohr unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre in 0.6 mL Toluol-*d*<sub>8</sub> (abs.) gelöst. 2 bar Deuterium werden auf das NMR-Rohr gepresst (3 bar Gesamtdruck im Rohr). Die Reaktionsmischung wird drei Wochen auf 120 °C erhitzt. Die Produktentwicklung wird durch NMR-Spektroskopie verfolgt, sie erfolgt innerhalb von drei Wochen quantitativ. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt final durch IR-Spektroskopie bestätigt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (399.89 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>):

$\delta$  = 2.80 (ddd,  $^2J_{\text{HH}} = 4.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 11.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 11.3$  Hz, 4 H, H-6 down), 2.55 (ddd,  $^2J_{\text{HH}} = 3.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 11.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz, 4 H, H-6 up), 1.66 (ddd,  $^2J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 12.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 12.0$  Hz, 4 H, H-5 up), 1.52 (s, 12 H, H-4), 1.35 (ddd,  $^2J_{\text{HH}} = 4.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 12.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 4.1$  Hz, 4 H, H-5 down), 1.26 (s, 12 H, H-3 ppm).

**<sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR** (600.18 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>):

$\delta$  = 2.80 (ddd,  $^2J_{\text{HH}} = 4.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 11.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 11.3$  Hz, 4 H, H-6 down), 2.55 (ddd,  $^2J_{\text{HH}} = 3.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 11.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz, 4 H, H-6 up), 1.66 (ddd,  $^2J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 12.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 12.0$  Hz, 4 H, H-5 up), 1.52 (s, 12 H, H-4), 1.35 (ddd,  $^2J_{\text{HH}} = 4.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 12.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 4.1$  Hz, 4 H, H-5 down), 1.26 (s, 12 H, H-3 ppm).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.92 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>):

$\delta$  = 158.9 (Cq, 2 C, C-11), 52.6 (Cq, 4 C, C-2), 45.4 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-8), 37.5 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-5), 30.7 (CH<sub>3</sub>, 4 C, C-4), 27.8 (CH<sub>3</sub>, 4 C, C-3) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (129.30 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>):

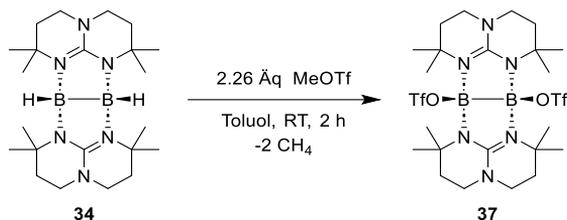
$\delta$  = -2.60 (bs, 2 B, B-1) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (129.30 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>):

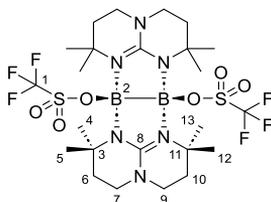
$\delta$  = -2.64 (bs, 2 B, B-1) ppm.

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 2992 (vw), 2957 (m), 2939 (m), 2919 (m), 2847 (w), 1756 (vw), 1727 (vw), 1618 (vw), 1599 (vw), 1544 (vs), 1510 (vs), 1477 (s), 1466 (s), 1436 (s), 1377 (m), 1359(vs), 1296 (w), 1264 (s), 1227 (m), 1166 (vs), 1097 (s), 1050 (m), 1033 (m), 1013 (m), 990 (w), 973 (w), 947 (vw), 932 (vw), 896 (vw), 877 (w), 849 (s), 814 (s), 793 (m), 772 (s), 752 (m), 729 (w), 721 (m), 675 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Synthese von  $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-mhpp})]_2$  **37****

In einem trockenen Schlenk-Kolben wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre das Diboran (4) **34** (32.3 mg, 78.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vorgelegt und in 2 mL Toluol (abs.) gelöst. Methyltriflat (29.0 mg, 177  $\mu\text{mol}$ , 2.26 Äq.) wird zugegeben und die Reaktionsmischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Das Produkt **37** wird in 81 % Ausbeute (45.0 mg, 63.5  $\mu\text{mol}$ ) als farbloser Feststoff erhalten. Kristalle, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, werden aus einer gesättigten Toluol- $d_8$ -Lösung (abs.) bei Raumtemperatur erhalten.



**$^1\text{H-NMR}$**  (600.18 MHz, Tol- $d_8$ ):

$\delta$  = 2.89 – 2.83 (m, 2 H, H-7/9), 2.83 – 2.75 (m, 2 H, H-7/9), 2.42 – 2.36 (m, 2 H, H-7/9), 2.31 – 2.24 (m, 2 H, H-7/9), 1.59 (s, 6 H, H-4/5/12/13), 1.58 – 1.52 (m, 4 H, H-6/10), 1.52 (s, 6 H, H-4/5/12/13), 1.38 (s, 6 H, H-4/5/12/13), 1.13 – 1.04 (s, 6 H, H-4/5/12/13), 0.96 (s, 6 H, H-4/5/12/13) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (150.92 MHz, Tol- $d_8$ ):

$\delta$  = 159.6 (Cq, 2 C, C-8), 119.3 (d,  $^1J_{\text{CF}}$  = 320 Hz, Cq, 2 C, C-1), 52.7 (Cq, 2 C, C-3/11), 51.8 (Cq, 2 C, C-3/11), 45.5 ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-7/9), 44.3 ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-7/9), 37.6 ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-6/10), 36.5 ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-6/10), 29.1 ( $\text{CH}_3$ , 2 C, C-4/5/12/13), 29.0 ( $\text{CH}_3$ , 2 C, C-4/5/12/13), 28.8 ( $\text{CH}_3$ , 2 C, C-4/5/12/13), 28.4 ( $\text{CH}_3$ , 2 C, C-4/5/12/13) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (192.56 MHz, Tol- $d_8$ ):

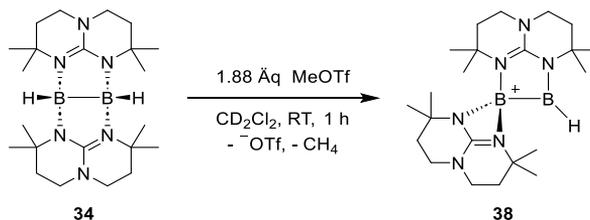
$\delta$  = 7.76 (bs, 2 B, B-2) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (192.56 MHz, Tol- $d_8$ ):

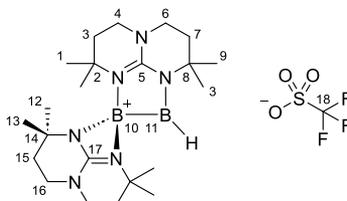
$\delta$  = 7.71 (bs, 2 B, B-2) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (564.73 MHz, Tol- $d_8$ ):

$\delta$  = -77.85 (s, 6 F, F-1) ppm.

**Synthese von [HB( $\mu$ -mhpp)B( $\kappa$ -mhpp)](OTf) **38**(OTf)**

Das Diboran(4) **34** (9.70 mg, 23.5  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) wird in einem trockenen *J. Young* NMR-Rohr unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre in 0.6 mL Dichlormethan- $d_2$  (abs.) gelöst. Methyltriflat (5.0  $\mu$ L, 7.25 mg, 44.2  $\mu$ mol, 1.88 Äq.) wird zugegeben. Das Produkt **38**(OTf) wird durch umfangreiche NMR-Spektroskopie, begleitet von quantenchemischen Rechnungen und Massenspektrometrie, nachgewiesen. Alle Versuche, das Produkt zu isolieren, sind bis dato gescheitert.



**$^1\text{H-NMR}$**  (399.89 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 5.92 (bs, 1 H, H-11), 3.54 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.2 Hz, 2 H, H-4/6), 3.50 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.5 Hz, 2 H, H-4/6), 3.36 – 3.19 (m, 4 H, H-16), 1.95 (m, 4 H, H-3/7/15), 1.77 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.4 Hz, 2 H, H-3/7), 1.69 (ddd,  $^2J_{\text{HH}}$  = 4.6 Hz,  $^2J_{\text{HH}}$  = 4.6 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 13.7 Hz, 2 H, H-15), 1.37 (s, 6 H, H-1/9), 1.35 (s, 6 H, H-1/9), 1.14 (s, 6 H, H-12/13), 1.02 (s, 6 H, H-12/13) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (129.30 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 60.56 (bs, 1 B, B-11), -2.19 (bs, 1 B, B-10) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (150.92 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 158.8 (Cq, 1 C, C-5/17), 156.0 (Cq, 1 C, C-5/17), 119.1 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 320 Hz, Cq, 1 C, C-18), 53.7 (Cq, 1 C, C-2/8), 53.3 (Cq, 1 C, C-2/8), 50.0 (Cq, 2 C, C-14), 46.1 ( $\text{CH}_2$ , 1 C, C-4/6), 45.6 ( $\text{CH}_2$ , 1 C, C-4/6), 43.5 ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-16), 36.4 ( $\text{CH}_2$ , 2 C, C-3/7), 34.9 ( $\text{CH}_2$ , 1 C, C-3/7), 33.8 ( $\text{CH}_2$ , 1 C, C-15), 30.6 ( $\text{CH}_3$ , 2 C, C-12/13), 29.7 ( $\text{CH}_3$ , 2 C, C-12/13), 29.5 ( $\text{CH}_3$ , 2 C, C-1/9), 27.0 ( $\text{CH}_3$ , 2 C, C-1/9) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376.27 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = -78.91 (s, 3 F, F-18) ppm.

**MS** (ESI $^+$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):

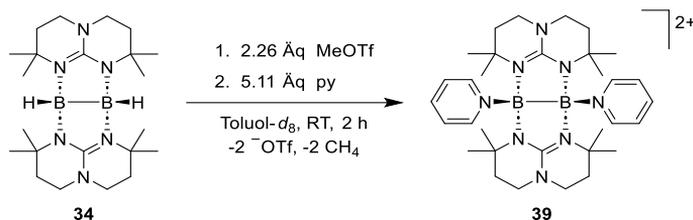
$m/z$  = 443.3837 ([M – OTf + MeOH] $^+$ , 9.4 %).

**Synthese von  $[\text{HB}(\mu\text{-mhpp})\text{B}(\kappa\text{-mhpp})][\text{Br}]$  **38**(Br)**

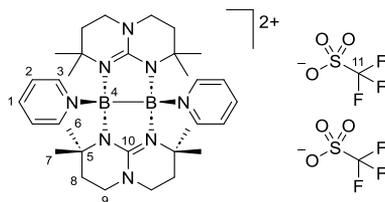
Das Diboran(4) **34** (10.0 mg, 24.3  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in einem trockenen abschmelzbaren NMR-Rohr unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre in 0.6 mL Toluol- $d_8$  (abs.) gelöst. Trimethylsilylbromid (10.0  $\mu\text{L}$ , 11.8 mg, 77.3  $\mu\text{mol}$ , 3.19 Äq.) wird zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 9 d auf 80  $^\circ\text{C}$  erhitzt. Der Großteil des Edukts bleibt unverbraucht. Das Produkt **38**(Br) wird durch Kristalle, die sich an der NMR-Rohrwand bilden, durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen.

**Synthese von  $[\text{HB}(\mu\text{-mhpp})\text{B}(\kappa\text{-mhpp})][\text{I}]$  **38(I)****

Das Diboran(4) **34** (10.0 mg, 24.3  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in einem trockenen abschmelzbaren NMR-Rohr unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre in 0.6 mL Toluol- $d_8$  (abs.) gelöst. Trimethylsilylbromid (10.0  $\mu\text{L}$ , 14.7 mg, 73.5  $\mu\text{mol}$ , 3.03 Äq.) wird zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 d auf 80 °C erhitzt. Das Edukt wird quantitativ verbraucht und fällt aus der Reaktionslösung aus. Das Produkt **38(I)** wird durch Kristalle, die sich an der NMR-Rohrwand bilden, durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen.

**Synthese von  $[(py)B(\mu\text{-mhpp})]_2[OTf]_2$  **39**(OTf)<sub>2</sub>**

In einem trockenen *J. Young* NMR-Rohr wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre das Diboran (4) **34** (10.0 mg, 24.3  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vorgelegt und in 0.6 mL Toluol-*d*<sub>8</sub> (abs.) gelöst. Methyltriflat (29.0 mg, 177  $\mu\text{mol}$ , 2.26 Äq.) wird zugegeben. Nach Überprüfung der Reaktion via NMR-Spektroskopie werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 0.8 mL Toluol-*d*<sub>8</sub> (abs.) gelöst, filtriert und in ein trockenes *J. Young* NMR-Rohr überführt. Pyridin (abs.) (10.0  $\mu\text{L}$ , 9.82 mg, 124  $\mu\text{mol}$ , 5.11 Äq.) wird zugegeben. Wobei sich die Lösung gelb färbt und ein roter Feststoff präzipitiert. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Rückstand in Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> gelöst. Die NMR-Daten zeigen sowohl das Produkt **39**(OTf)<sub>2</sub> and als auch protonierten mhpp-Substituent. Aufgrund der fehlenden Reinheit wird keine Ausbeute angegeben.



**<sup>1</sup>H-NMR** (600.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 8.06 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2 H, H-1), 7.88 (bs, 4 H, H-3), 7.75 (bs, 4 H, H-2), 3.66 – 3.59 (m, 4 H, H-9 down), 3.51 – 3.45 (m, 4 H, H-9 up), 2.23 – 2.15 (m, 4 H, H-8 down), 2.10 – 2.03 (m, 4 H, H-8 up), 1.45 (s, 12 H, H-7), 1.16 (s, 12 H, H-6) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.92 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 141.6 (CH, 2 C, C-1), 46.0 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-9), 36.3 (CH<sub>2</sub>, 4 C, C-8), 29.6 (CH<sub>3</sub>, 4 C, C-7), 27.6 (CH<sub>3</sub>, 4 C, C-6) ppm. (C-2, C-3, C-5, C-10 und C-11 konnten aufgrund zu geringer Intensität nicht zugeordnet werden.)

**<sup>11</sup>B-NMR** (192.56 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 5.19 (bs, 2 B, B-4) ppm.

**<sup>1</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (192.56 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 5.38 (bs, 2 B, B-4) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (564.73 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = -78.92 (s, 6 F, F-11) ppm.

**MS** (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

*m/z* = 717.3871 ([M – OTf]<sup>+</sup>, 9.0 %), 638.3449 ([M – py – OTf]<sup>+</sup>, 5.4 %), 559.3018 ([M – 2 py – OTf]<sup>+</sup>, 100 %).

## 5 Literatur

- [1] K. Chang, *The New York Times* **2009**, D3.
- [2] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2015**.
- [3] K. Wade, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1971**, 792.
- [4] D. M. P. MINGOS, *Nature Physical Science* **1972**, 236, 99–102.
- [5] D. M. P. Mingos, *Accounts of Chemical Research* **1984**, 17, 311–319.
- [6] H. C. Brown, *Tetrahedron* **1961**, 12, 117–138.
- [7] A. Suzuki, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50, 6722–6737.
- [8] H. C. Brown, *Science* **1980**, 210, 485–492.
- [9] O. Lomovskaya, D. Sun, D. Rubio-Aparicio, K. Nelson, R. Tsivkovski, D. C. Griffith, M. N. Dudley, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* **2017**, 61.
- [10] B. Rao, R. Kinjo, *Chemistry – An Asian journal* **2018**, 13, 1279–1292.
- [11] X. Duan, W. Li, Z. Ao, J. Kang, W. Tian, H. Zhang, S.-H. Ho, H. Sun, S. Wang, *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, 7, 23904–23913.
- [12] H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, 2139–2154.
- [13] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 4530–4534.
- [14] O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie* **2009**, 121, 5646–5649.
- [15] O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 5538–5541.
- [16] N. Schulenberg, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie* **2011**, 123, 10628–10631.
- [17] N. Schulenberg, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50, 10444–10447.
- [18] N. Schulenberg, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, 2657–2661.
- [19] A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemical Communications* **2012**, 48, 5277–5279.
- [20] A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry – A European Journal* **2013**, 19, 7395–7409.
- [21] A. Wagner, S. Litters, J. Elias, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry – A European Journal* **2014**, 20, 12514–12527.
- [22] M. Frick, J. Horn, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry – A European Journal* **2018**, 24, 16983–16986.
- [23] A. Widera, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chemistry – A European Journal* **2018**, 24, 1209–1216.
- [24] A. Widera, D. Vogler, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie* **2018**, 130, 11627–11630.
- [25] A. Widera, D. Vogler, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, 57, 11456–11459.
- [26] A. Widera, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie* **2019**, 131, 5957–5961.
- [27] A. Widera, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, 58, 5897–5901.
- [28] A. Widera, E. Filbeck, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry – A European Journal* **2020**, 26, 3435–3440.

- [29] F. Schön, L. Greb, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie* **2020**, *132*, 9212–9218.
- [30] F. Schön, L. Greb, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 9127–9133.
- [31] J. Horn, A. Widera, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Transactions* **2018**, *47*, 2009–2017.
- [32] L. V. McCarty, J. S. Kasper, F. H. Horn, B. F. Decker, A. E. Newkirk, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 2592.
- [33] D. W. Bullett, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1982**, *15*, 415–426.
- [34] W. H. Eberhardt, B. Crawford, W. N. Lipscomb, *The Journal of Chemical Physics* **1954**, *22*, 989–1001.
- [35] D. S. Jones, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallographica Section A* **1970**, *26*, 196–207.
- [36] W. N. Lipscomb, *Science* **1977**, *196*, 1047–1055.
- [37] H. G. Longuet-Higgins, *Journal de Chimie Physique* **1949**, *46*, 268–275.
- [38] W. J. Dulmage, W. N. Lipscomb, *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73*, 3539.
- [39] K. Hedberg, M. E. Jones, V. Schomaker, *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73*, 3538–3539.
- [40] W. J. Dulmage, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallographica* **1952**, *5*, 260–264.
- [41] K. Hedberg, M. E. Jones, V. Schomaker, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1952**, *38*, 679–686.
- [42] J. S. Kasper, C. M. Lucht, D. Harker, *Acta Crystallographica* **1950**, *3*, 436–455.
- [43] C. E. Nordman, W. N. Lipscomb, *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 1856–1864.
- [44] C. E. Nordman, W. N. Lipscomb, *Journal of the American Chemical Society* **1953**, *75*, 4116–4117.
- [45] M. E. Jones, K. Hedberg, V. Schomaker, *Journal of the American Chemical Society* **1953**, *75*, 4116.
- [46] L. R. Lavine, W. N. Lipscomb, *The Journal of Chemical Physics* **1954**, *22*, 614–620.
- [47] K. Eriks, W. N. Lipscomb, R. Schaeffer, *The Journal of Chemical Physics* **1954**, *22*, 754–755.
- [48] F. L. Hirshfeld, K. Eriks, R. E. Dickerson, E. L. Lippert, W. N. Lipscomb, *The Journal of Chemical Physics* **1958**, *28*, 56–61.
- [49] K. Wade in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* (Eds.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, New York/London, **1976**, pp. 1–66.
- [50] Sigma-Aldrich, <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/search/boran-komplex?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=boran%20komplex&type=product>, **14.08.2024**.
- [51] S. G. Shore, K. W. Boddeker, *Inorganic Chemistry* **1964**, *3*, 914–915.
- [52] R. M. Adams, L. M. Braun, R. A. Braun, H. R. Crissman, M. Opprman, *The Journal of Organic Chemistry* **1971**, *36*, 2388–2389.
- [53] M. Zaidlewicz, H. C. Brown, S. F. Neelamkavil in *Encyclopedia of reagents for organic synthesis* (Ed.: L. A. Paquette), J. Wiley & Sons, New York, **1995**.
- [54] C. R. Bailey, J. B. Hale, J. W. Thompson, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences* **1937**, *161*, 107–114.
- [55] S. Konaka, Y. Murata, K. Kuchitsu, Y. Morino, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1966**, *39*, 1134–1146.
- [56] K. Kuchitsu, S. Konaka, *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *45*, 4342–4347.
- [57] D. R. Armstrong, P. G. Perkins, *Theoretica Chimica Acta* **1969**, *15*, 413–422.

- [58] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, The Chemical Catalog Company, Inc., New York, **1923**.
- [59] L. Cabrera, G. C. Welch, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359*, 3066–3071.
- [60] D. W. Stephan, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2008**, *6*, 1535–1539.
- [61] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [62] P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 7543–7546.
- [63] D. W. Stephan, G. Erker, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 6400–6441.
- [64] C. M. Mömning, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angewandte Chemie* **2009**, *121*, 6770–6773.
- [65] C. M. Mömning, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 6643–6646.
- [66] G. Ménard, T. M. Gilbert, J. A. Hatnean, A. Kraft, I. Krossing, D. W. Stephan, *Organometallics* **2013**, *32*, 4416–4422.
- [67] E. L. Kolychev, T. Bannenber, M. Freytag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 16938–16946.
- [68] T. Voss, T. Mahdi, E. Otten, R. Fröhlich, G. Kehr, D. W. Stephan, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 2367–2378.
- [69] C. Jiang, D. W. Stephan, *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 630–637.
- [70] F. Bertini, F. Hoffmann, C. Appelt, W. Uhl, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Organometallics* **2013**, *32*, 6764–6769.
- [71] F. Bertini, V. Lyaskovskyy, B. J. J. Timmer, F. J. J. de Kanter, M. Lutz, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 201–204.
- [72] M. A. Dureen, D. W. Stephan, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 13559–13568.
- [73] J. Boudreau, M.-A. Courtemanche, F.-G. Fontaine, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 11131–11133.
- [74] C. Appelt, H. Westenberg, F. Bertini, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 4011–4014.
- [75] C. Appelt, H. Westenberg, F. Bertini, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 3925–3928.
- [76] G. Ménard, L. Tran, J. S. J. McCahill, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Organometallics* **2013**, *32*, 6759–6763.
- [77] M. A. Dureen, D. W. Stephan, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 8396–8397.
- [78] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2012**.
- [79] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 3574–3583.
- [80] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. V. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [81] E. Osorio, J. K. Olson, W. Tiznado, A. I. Boldyrev, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 9677–9681.
- [82] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1925**, *58*, 643–657.

- [83] T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *Journal of the American Chemical Society* **1949**, *71*, 3265–3266.
- [84] G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 5293–5298.
- [85] P. L. Timms, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1972**, 830–832.
- [86] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, A. Deißenberger, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, C. Hörl, J. Mies, J. H. Muessig, *Chemical Communications* **2017**, *53*, 8265–8267.
- [87] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *Journal of the American Chemical Society* **1960**, *82*, 6242–6245.
- [88] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115.
- [89] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 2085–2088.
- [90] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 2041–2044.
- [91] H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angewandte Chemie* **2012**, *124*, 3031–3034.
- [92] H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 2977–2980.
- [93] J. C. Walton, M. M. Brahmi, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, D. P. Curran, E. Lacôte, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 10312–10321.
- [94] R. Waterman, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 5629–5641.
- [95] R. L. Melen, *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 775–788.
- [96] E. W. Corcoran, L. G. Sneddon, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 7793–7800.
- [97] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 12613–12616.
- [98] H. Braunschweig, C. Claes, F. Guethlein, *Journal of Organometallic Chemistry* **2012**, *706-707*, 144–145.
- [99] T. Kaese, A. Hübner, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 6224–6233.
- [100] É. Rochette, N. Bouchard, J. Légaré Lavergne, C. F. Matta, F.-G. Fontaine, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 12722–12726.
- [101] F.-G. Fontaine, É. Rochette, *Accounts of Chemical Research* **2018**, *51*, 454–464.
- [102] H.-J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, P. Pullumbi, *Angewandte Chemie* **2002**, *114*, 829–832.
- [103] H.-J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, P. Pullumbi, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 796–799.
- [104] H.-J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, P. Pullumbi, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 4448–4457.
- [105] A. Köhn, H.-J. Himmel, B. Gaertner, *Chemistry – A European Journal* **2003**, *9*, 3909–3919.
- [106] H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie: von den Grundlagen zur Forschung*. 2, Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main, **1990**.
- [107] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Chemical Communications* **1997**, 1449–1450.
- [108] F. A. Cotton, D. J. Timmons, *Polyhedron* **1998**, *17*, 179–184.
- [109] R. Clérac, F. A. Cotton, L. M. Daniels, J. P. Donahue, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 2581–2584.

- [110] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, D. J. Timmons, C. C. Wilkinson, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 9249–9256.
- [111] F. A. Cotton, N. S. Dalal, P. Huang, C. A. Murillo, A. C. Stowe, X. Wang, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 670–672.
- [112] M. D. Irwin, H. E. Abdou, A. A. Mohamed, J. P. Fackler, *Chemical Communications* **2003**, 2882–2883.
- [113] F. A. Cotton, C. A. Murillo, X. Wang, C. C. Wilkinson, *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 5493–5500.
- [114] 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, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 1718–1726.
- [115] F. A. Cotton, X. Feng, D. J. Timmons, *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 4066–4069.
- [116] D. Rudolf, G. Storch, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, 2368–2372.
- [117] O. Ciobanu, F. Allouti, P. Roquette, S. Leingang, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, 5482–5493.
- [118] N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, 5201–5210.
- [119] N. Schulenberg, M. Jäkel, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 4809–4819.
- [120] J. Elias, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 6553–6561.
- [121] G. Urry, J. Kerrigan, T. D. Parsons, H. I. Schlesinger, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 5299–5301.
- [122] R. W. Rudolph, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 4216–4217.
- [123] R. Chadha, N. K. Ray, *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86*, 3293–3294.
- [124] R. Chadha, N. K. Ray, *Theoretica Chimica Acta* **1982**, *60*, 573–578.
- [125] I. Beletskaya, C. Moberg, *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 3435–3462.
- [126] H. Braunschweig, M. Colling, *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *223*, 1–51.
- [127] E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. I. Mkhaliid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 9091–9161.
- [128] A. Bonet, C. Pabill-Ulldemolins, C. Bo, H. Gulyás, E. Fernández, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 7158–7161.
- [129] A. Bonet, C. Sole, H. Gulyás, E. Fernández, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2012**, *10*, 6621–6623.
- [130] C. Kleeberg, L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 5350–5354.
- [131] S. Pietsch, E. C. Neeve, D. C. Apperley, R. Bertermann, F. Mo, Di Qiu, M. S. Cheung, L. Dang, J. Wang, U. Radius et al., *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 7082–7098.
- [132] A.-F. Pécharman, A. L. Colebatch, M. S. Hill, C. L. McMullin, M. F. Mahon, C. Weetman, *Nature Communications* **2017**, *8*, 15022.
- [133] A.-F. Pécharman, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Dalton Transactions* **2018**, *47*, 7300–7305.
- [134] A.-F. Pécharman, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Angewandte Chemie* **2018**, *130*, 10848–10851.
- [135] A.-F. Pécharman, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 10688–10691.
- [136] H. Budy, T. Kaese, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angewandte Chemie* **2021**, *133*, 19546–19554.

- [137] H. Budy, T. Kaese, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60*, 19397–19405.
- [138] N. Schulenberg, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2011**.
- [139] M. Frick, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 11645–11648.
- [140] D. Vogler, L. Haas, N. Wolf, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemical Communications* **2022**, *58*, 693–696.
- [141] W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 5142–5163.
- [142] W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 5016–5036.
- [143] M. Frick, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2019**.
- [144] S. Litters, M. Ganschow, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, 5188–5195.
- [145] S. Litters, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Nature Chemistry* **2013**, *5*, 1029–1034.
- [146] R. Dinda, O. Ciobanu, H. Wadepohl, O. Hübner, R. Acharyya, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 9270–9273.
- [147] R. Dinda, O. Ciobanu, H. Wadepohl, O. Hübner, R. Acharyya, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 9110–9113.
- [148] L. Kong, W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 8623–8629.
- [149] M. Möhlen, B. Neumüller, N. Faza, C. Müller, W. Massa, K. Dehnicke, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1997**, *623*, 1567–1576.
- [150] N. Arnold, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, K. Radacki, A. Trumpp, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 13927–13934.
- [151] D. Franz, T. Szilvási, A. Pöthig, F. Deiser, S. Inoue, *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 4283–4288.
- [152] E. Filbeck, A. Widera, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry – A European Journal* **2021**, *27*, 15737–15750.
- [153] D. Vogler, N. Wolf, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Transactions* **2019**, *48*, 14354–14366.
- [154] S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie* **2016**, *128*, 4417–4420.
- [155] S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 4345–4347.
- [156] J. F. Berry, F. A. Cotton, P. Huang, C. A. Murillo, X. Wang, *Dalton Transactions* **2005**, 3713–3715.
- [157] J. Horn, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2018**.
- [158] D. C. Pestana, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 8426–8437.
- [159] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 100 Tabellen*, Thieme, Stuttgart, **1995**.
- [160] P. M. Fanara, S. N. MacMillan, D. C. Lacy, *Organometallics* **2020**, *39*, 3628–3644.
- [161] H. Böhrer, N. Trapp, D. Himmel, M. Schleep, I. Crossing, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 7489–7499.
- [162] P. Erdmann, J. Leitner, J. Schwarz, L. Greb, *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 987–994.
- [163] L. O. Müller, D. Himmel, J. Stauffer, G. Steinfeld, J. Slattery, G. Santiso-Quiñones, V. Brecht, I. Crossing, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 7659–7663.
- [164] A. Chardon, A. Osi, D. Mahaut, A. B. Saida, G. Berionni, *Synlett* **2020**, *31*, 1639–1648.

- [165] M. Hoshi, K. Shirakawa, M. Okimoto, *Tetrahedron Letters* **2007**, *48*, 8475–8478.
- [166] Y. Kim, H. Zhao, F. P. Gabbaï, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 4957–4960.
- [167] H. Zhao, F. P. Gabbaï, *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 984–990.
- [168] M. A. Dureen, C. C. Brown, D. W. Stephan, *Organometallics* **2010**, *29*, 6594–6607.
- [169] C. A. Tanur, D. W. Stephan, *Organometallics* **2011**, *30*, 3652–3657.
- [170] K. Lye, R. D. Young, *Chemical Science* **2024**, *15*, 2712–2724.
- [171] B. Aakermark, B. Krakenberger, S. Hansson, A. Vitagliano, *Organometallics* **1987**, *6*, 620–628.
- [172] A. Savitzky, M. J. E. Golay, *Analytical Chemistry* **1964**, *36*, 1627–1639.
- [173] E. Filbeck, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2024**.
- [174] J. Clayden, N. Greeves, S. G. Warren, *Organische Chemie*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [175] E. Filbeck, S. Cremer, M. C. F. Jansen, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry – A European Journal* **2023**, *29*, e202302911 (1-8).
- [176] F. P. Schmidtchen, *Chemische Berichte* **1980**, *113*, 2175–2182.
- [177] L. Kistner, *Masterarbeit*, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2019**.
- [178] abcr, [https://abcr.com/de\\_de/ab115851](https://abcr.com/de_de/ab115851), **14.08.2024**.
- [179] TCI, <https://www.tcichemicals.com/DE/de/p/T0272>, **14.08.2024**.
- [180] A. Wagner, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2015**.
- [181] S. Hermanek, *Chemical Reviews* **1992**, *92*, 325–362.
- [182] L. M. Sigmund, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2024**.
- [183] A. Ahmad, S. Gayen, S. Mishra, Z. Afsan, S. Bontemps, S. Ghosh, *Inorganic Chemistry* **2024**, *63*, 3376–3382.
- [184] E. von Grotthuss, M. Diefenbach, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 14067–14071.
- [185] N. Tsukahara, H. Asakawa, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 2593–2596.
- [186] C. L. Perrin, T. J. Dwyer, *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 935–967.
- [187] D. P. Vogler, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2024**.
- [188] S. Herzog, J. Dehnert, *Zeitschrift für Chemie* **1964**, *4*, 1–11.
- [189] M. Schütze, *Angewandte Chemie* **1958**, *70*, 697–699.
- [190] *ChemDraw Professional*. 22.2.0.3300, Perkin Elmer Inforamtics, Inc., **1998-2023**.
- [191] H. A. Favre, W. H. Powell, *Nomenclature of Organic Chemistry. IUPAC recommendations and preferred names 2013*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2014**.
- [192] N. G. Connely, T. Damhus, R. M. Hartsorn, A. T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC recommendations 2005*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2005**.
- [193] 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.
- [194] *TopSpin*. 4.1.4, Bruker Biospin, **2021**.
- [195] *Bruker, APEX3*. 2018.7-2, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin (USA), **2018**.
- [196] *Bruker, APEX4*. 2021.11-0, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin (USA), **2021**.
- [197] *Bruker, SAINT*. 8.40B, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin (USA), **2016/2019**.
- [198] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods in Enzymology* **1997**, *276*, 307–326.
- [199] G. M. Sheldrick, *SADABS. Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*. 2016/2, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe (Germany), **2004-2016**.
- [200] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Journal of Applied Crystallography* **2015**, *48*, 3–10.

- [201] G. M. Sheldrick, *SHELXT. Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen (Germany), **2014-2018**.
- [202] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2015**, *71*, 3–8.
- [203] G. M. Sheldrick, *SHELXL-20xx. Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen und Bruker AXS GmbH, Karlsruhe (Germany), **2012-2018**.
- [204] W. Robinson, G. M. Sheldrick, *Crystallographic Computing* **1988**, 366–377.
- [205] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112–122.
- [206] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section C* **2015**, *71*, 3–8.
- [207] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *Journal of Applied Crystallography* **2009**, *42*, 339–341.
- [208] A. Thorn, B. Dittrich, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2012**, *68*, 448–451.
- [209] *Mercury*. 2022.1.0, CCDC, **2001-2022**.
- [210] *Turbomole*. V7.7 2022, eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und der Forschungszentrum Karlsruhe GmbH (bis 2007) und der TURBOMOLE GmbH (ab 2007), **1989-2022**.
- [211] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chemical Physics Letters* **1989**, *162*, 165–169.
- [212] O. Treutler, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *102*, 346–354.
- [213] S. Ganesh Balasubramani, G. P. Chen, S. Coriani, M. Diedenhofen, M. S. Frank, Y. J. Franzke, F. Furche, R. Grotjahn, M. E. Harding, C. Hättig et al., *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152*, 184107 (1-36).
- [214] A. D. Becke, *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [215] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [216] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [217] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 154104.
- [218] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [219] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters* **1995**, *42*, 652–660.
- [220] A. Klamt, G. Schürmann, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1993**, 799–805.
- [221] R. Ditchfield, *Molecular Physics* **1974**, *27*, 789–807.
- [222] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Palay, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 8251–8260.
- [223] J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *104*, 5497–5509.
- [224] J. Gauss, *Chemical Physics Letters* **1992**, *191*, 614–620.
- [225] C. D. Good, D. M. Ritter **1962**, *84*, 1162–1166.
- [226] T. Helgaker, *Chemical Physics Letters* **1991**, *182*, 503–510.
- [227] R. D. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView*. 5.0.9, GaussView Inc, **2000-2008**.
- [228] G. Knizia, *IboView*. V20191019, **2021**.
- [229] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chemical Physics Letters* **2004**, *393*, 51–57.
- [230] F. Neese, *WIRES Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 73–78.
- [231] F. Neese, *WIRES Computational Molecular Science* **2018**, *8*, e1327 (1-6).
- [232] L. Kistner, L. M. Sigmund, F. F. Grieser, J. Krauß, S. Leingang, E. Kaifer, L. Greb, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie* **2024**, *136*.

- [233] L. Kistner, L. M. Sigmund, F. F. Grieser, J. Krauß, S. Leingang, E. Kaifer, L. Greb, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie International Edition* **2024**, 63, e202317462 (1-9).
- [234] Y. Hori, N. Pei, R. Kumagai, Y. Sasanuma, *Polymer Chemistry* **2011**, 2, 2183–2185.

## A Anhang

### A.1 Abkürzungsverzeichnis

a.u.	<i>arbitrary unit</i> willkürliche Einheit
abs.	absolut
AD	Aktivierungs-Deformation
Äq.	Äquivalent
ATR	<i>Attenuated Total reflection</i> Abgeschwächte Totalreflektion
B3LYP	Becke, drei Parameter, Lee-Yang-Parr
BCF	Tris(pentafluorophenyl)boran
BJ	Becke-Johnson
BP86	Becke88-Perdew86
BTFP	3,5-Bis(trifluoromethyl)pyridin
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CAM	<i>Coulomb-attenuating method</i>
cat	Catecholato
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
cod	Cyclooctadien
Cy	Cyclohexy
COSMO	<i>Conductor-like Screening Model</i>
COSY	<i>Correlated Spectroscopy</i> Korrelierte Spektroskopie
deg.	<i>degassed</i> entgast
Dib6	Diboran(6)
Dipp	Diisopropylphenyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMS	Dimethylsulfid
DOSY	<i>Diffusion-ordered spectroscopy</i> Diffusionsgeordnete Spektroskopie
DSD	<i>Dispersion-corrected, spin-component-scaled double hybrid</i>
D3	Dispersionskorrektur DFT-D3
EA	Elementaranalyse
EI	<i>Electron Impact</i> Elektronenstoß
ESI	Elektronenspray-Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> und andere
EXSY	<i>Exchange spectroscopy</i> Austauschspektroskopie

FIA	Fluoridionenaffinität
FLP	Frustriertes Lewis-Paar
GC	Gaschromatographie
GFA	Guanidiny-funktionalisierter Aromat
GIAO	<i>Gauge-Independent Atomic Orbital</i>
hpp	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2 <i>H</i> -pyrimido[1,2- <i>a</i> ]pyrimidinat
hppH	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2 <i>H</i> -pyrimido[1,2- <i>a</i> ]pyrimidin
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> Höchstes besetztes Molekülorbital
IR	Infrarot
HSQC	<i>Heteronuclear single Quantum coherence</i>
konz.	konzentriert
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> Niedrigstes Unbesetzten Molekülorbital
Me	Methyl
Mes	Mesityl
MNDO	<i>Modified Neglect of Diatomic Overlap</i>
MS	Massenspektrometrie
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i> Kernspinresonanz
NOESY	<i>Nuclear overhauser effect spectroscopy</i> Kern-Overhauser-Effekt-Spektroskopie
ohn	1,2,3,4,4a,5,6,7-Octahydro-1,8-naphthyridinat
ohnH	1,2,3,4,4a,5,6,7-Octahydro-1,8-naphthyridin
RT	Raumtemperatur
PBEB95	Perdew-Burke-Erzerhoff GGA Funktional mit Becke95
PBEh-3c	<i>Three-fold corrected (3c) Hartree-Fock method</i>
phaz	Phthalazin
Ph	Phenyl
pMBA	<i>para</i> -Methylbenzaldehyd
Pr	Propyl
py	Pyridin
py-CF <sub>3</sub>	4-(Trifluoromethyl)pyridin
pyz	Pyrazin
QZVPP	<i>Valence quadruple-zeta with two sets of polarization functions</i>
R	Rest
RI	<i>Resolution of identity</i>
RS	<i>Real solvent</i> Reelles Lösungsmittel
SCXRD	<i>Single crystal X-ray diffraction</i>
SVP	<i>Split valence polarization</i>
tbn	1,5,7-Triazabicyclo[4.3.0]non-6-enat
tbnH	1,5,7-Triazabicyclo[4.3.0]non-6-en
tbo	1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-enat
tboH	1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-en
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TD	<i>Time-dependent</i> Zeitabhängig

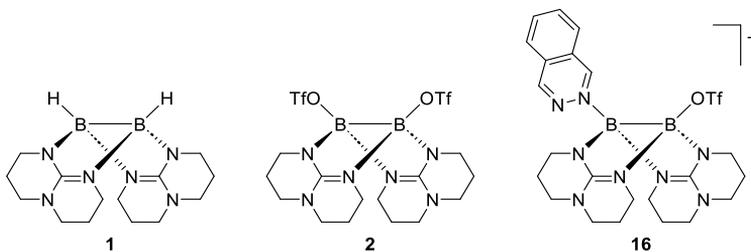
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl
Tf	Triflyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
TMSF	Trimethylsilylfluorid
TMSH	Trimethylsilan
TMSOTf	Trimethylsilyltriflat
Tol	Toluol
Ts	Tosyl
TS	<i>Transition State</i>
	Übergangszustand
TZVP	<i>Triple zeta valence polarisation</i>
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
Vis	<i>Visible</i>
	Sichtbar
z. B.	zum Beispiel

## A.2 Symbolverzeichnis

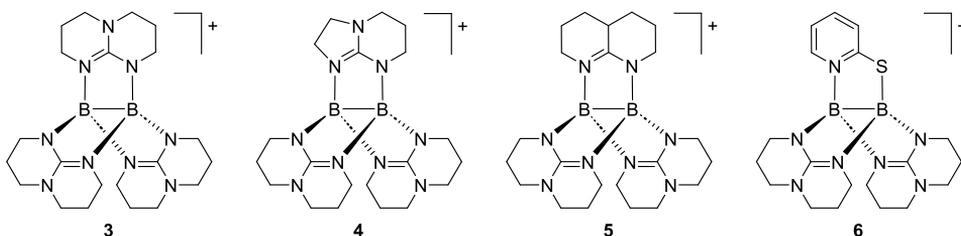
$\alpha$	Winkel
$B$	Magnetische Flussdichte
$d$	Bindungslänge
$\delta$	chemische Verschiebung
$\Delta$	Differenz
$G$	freie Enthalpie
$E$	Potential
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient
$\varepsilon_r$	Permittivität
$E_{\text{Ox}}$	Oxidationspotential
$E_{\text{Red}}$	Reduktionspotential
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
$g$	g-Wert
$G$	freie Enthalpie
$G^\ddagger$	freie Enthalpie-Barriere
$G_{\text{R}}$	freie Reaktionsenthalpie
$G_{\text{R}}^\ddagger$	freie Reaktionsenthalpie-Barriere
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$H$	Enthalpie
$I$	Stromstärke
$I_{\text{XX}}$	Intensität
${}^nJ_{\text{AB}}$	Kopplungskonstante
$k$	Geschwindigkeitskonstante
$k_{\text{B}}$	Boltzmann-Konstante
$\lambda$	Wellenlänge
$m$	Masse
$m$	natürliche Zahl
$n$	natürliche Zahl
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$p$	Druck
$R$	universelle Gaskonstante
$t$	Zeit
$t_{\text{m}}$	Mischzeit
$T$	Temperatur
$z$	Ladung

### A.3 Verbindungsverzeichnis

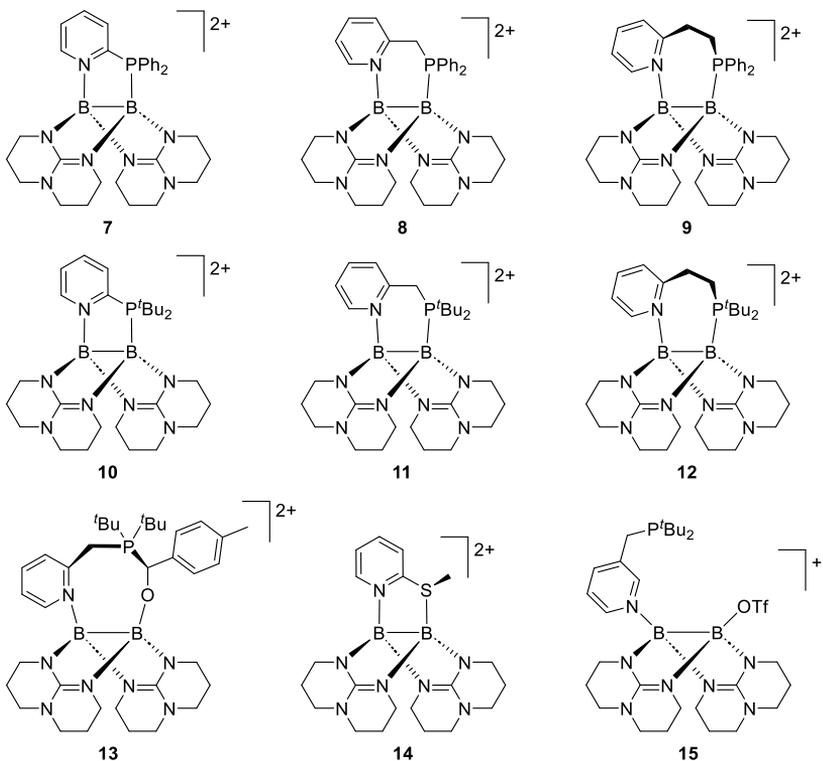
#### Bekannte Diboran-Verbindungen



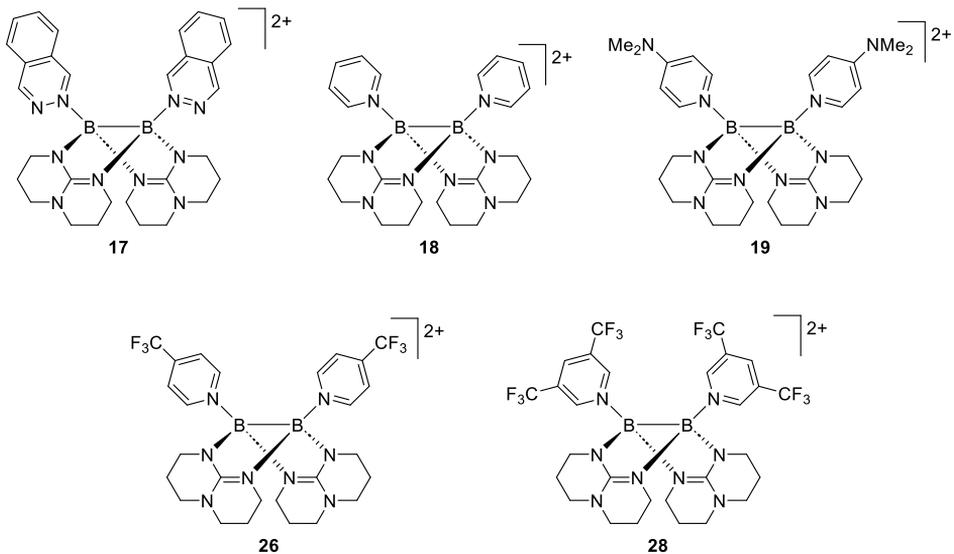
#### Diboran-Monokationen mit Schaufelradstruktur



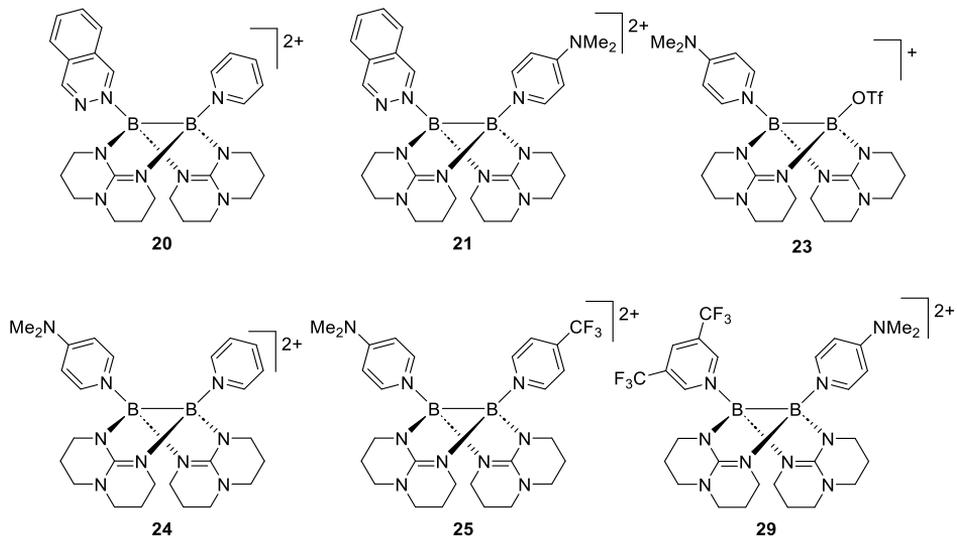
#### Pyridylphosphin-stabilisierte Diboran-Dikationen

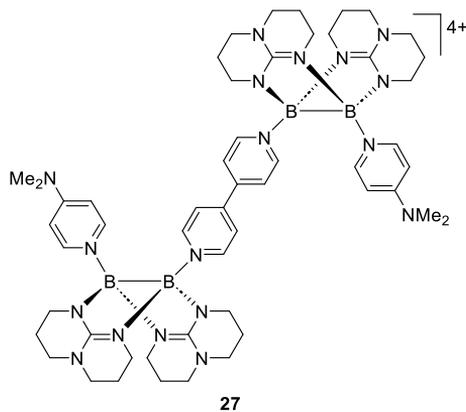
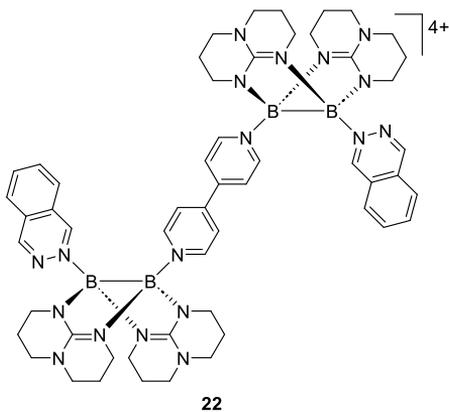
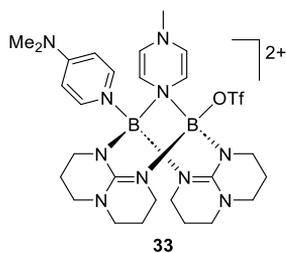
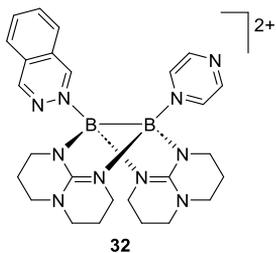
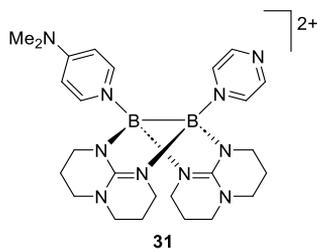
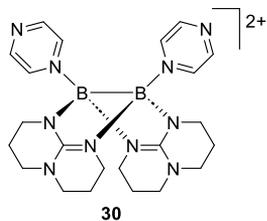
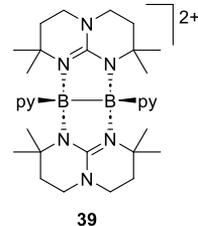
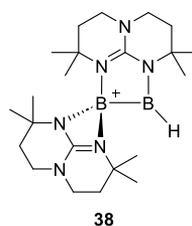
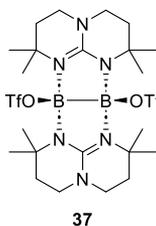
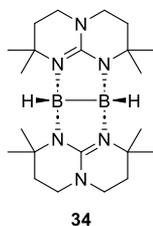
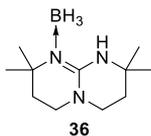
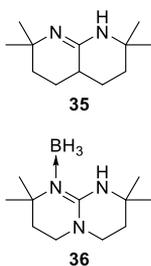


### Symmetrische Diboran-Dikationen mit Pyridin-Derivat-Substituenten



### Unsymmetrische Diboran-Mono- und Dikationen mit Pyridin-Derivat-Substituenten



**Verbrückte tetratatkionische Diboran-Dimere****Diboran-Dikationen mit Pyrazin-Substituenten****mhppH und Borane bzw. Diborane auf mhppH-Basis**

## A.4 NMR-Verschiebungen

		<sup>11</sup> B δ / ppm	<sup>19</sup> F δ / ppm	<sup>31</sup> P δ / ppm
<b>1</b>	[HB(μ-hpp)] <sub>2</sub>	-2.55		
<b>2</b>	[(TfO)B(μ-hpp)] <sub>2</sub>	4.80	-77.85	
<b>3(OTf)</b>	[B <sub>2</sub> (μ-hpp) <sub>3</sub> ][OTf]	0.45	-78.94	
<b>4(OTf)</b>	[B <sub>2</sub> (μ-hpp) <sub>2</sub> (μ-tbn)][OTf]	3.96 -1.16	-78.98	
<b>5(OTf)</b>	[B <sub>2</sub> (μ-hpp) <sub>2</sub> (μ-ohn)][OTf]	1.55	-78.94	
<b>6(OTf)</b>	[B <sub>2</sub> (μ-hpp) <sub>2</sub> (μ-SPy)][OTf]	8.53 1.50	-78.94	
<b>7(OTf)<sub>2</sub></b>	[B <sub>2</sub> (μ-hpp) <sub>2</sub> (μ-2PyPPH <sub>2</sub> )] <sub>2</sub> [OTf] <sub>2</sub>	9.99 4.32	-78.88	16.84
<b>8(OTf)<sub>2</sub></b>	[B <sub>2</sub> (μ-hpp) <sub>2</sub> (μ-2PyMePPH <sub>2</sub> )] <sub>2</sub> [OTf] <sub>2</sub>	4.08 -6.14	-78.86	-4.41
<b>9(OTf)<sub>2</sub></b>	[B <sub>2</sub> (μ-hpp) <sub>2</sub> (μ-2PyEtPPH <sub>2</sub> )] <sub>2</sub> [OTf] <sub>2</sub>	4.79 -6.59	-78.79	-7.93
<b>10(OTf)<sub>2</sub></b>	[B <sub>2</sub> (μ-hpp) <sub>2</sub> (μ-2PyP <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )] <sub>2</sub> [OTf] <sub>2</sub>	9.40 -4.16	-78.82	47.78
<b>11(OTf)<sub>2</sub></b>	[B <sub>2</sub> (μ-hpp) <sub>2</sub> (μ-2PyMeP <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )] <sub>2</sub> [OTf] <sub>2</sub>	3.62 -4.38	-78.78	23.62
<b>13(OTf)<sub>2</sub></b>	[B <sub>2</sub> (μ-hpp) <sub>2</sub> (μ-2PyMeP <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> -pMBA)] <sub>2</sub> [OTf] <sub>2</sub>	5.92 3.34	-78.79	57.40
<b>14(OTf)<sub>2</sub></b>	B <sub>2</sub> (μ-hpp) <sub>2</sub> (μ-2PySMe)] <sub>2</sub> [OTf] <sub>2</sub>	5.82 0.89		
<b>15(OTf)</b>	[(TfO)(3PyMeP <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ){B(μ-hpp)} <sub>2</sub> ][OTf]	8.21 3.09	-78.43 -78.87	41.31
<b>16(OTf)</b>	[(phaz)(TfO){B(μ-hpp)} <sub>2</sub> ][OTf]	6.38 2.33	-78.44 -78.93	
<b>17(OTf)<sub>2</sub></b>	[(phaz)B(μ-hpp)] <sub>2</sub> [OTf] <sub>2</sub>	4.59	-78.88	
<b>18(OTf)<sub>2</sub></b>	[(py)B(μ-hpp)] <sub>2</sub> [OTf] <sub>2</sub>	3.71	-78.85	
<b>19(OTf)<sub>2</sub></b>	[(DMAP)B(μ-hpp)] <sub>2</sub> [OTf] <sub>2</sub>	2.30	-78.78	
<b>20(OTf)<sub>2</sub></b>	[(phaz)(py){B(μ-hpp)} <sub>2</sub> ][OTf] <sub>2</sub>	4.19	-78.84	
<b>21(OTf)<sub>2</sub></b>	[(phaz)(DMAP){B(μ-hpp)} <sub>2</sub> ][OTf] <sub>2</sub>	3.06	-78.83	
<b>22(OTf)<sub>4</sub></b>	{[(phaz)B <sub>2</sub> (μ-hpp) <sub>2</sub> (μ-bipy)] <sub>2</sub> }[OTf] <sub>4</sub>	3.91	-78.85	
<b>23(OTf)</b>	[(DMAP)(TfO){B(μ-hpp)} <sub>2</sub> ][OTf]	6.06 0.21	-78.40 -78.90	
<b>24(OTf)<sub>2</sub></b>	[(DMAP)(py){B(μ-hpp)} <sub>2</sub> ][OTf] <sub>2</sub>	2.78	-78.75	
<b>25(OTf)<sub>2</sub></b>	[(DMAP)(py-CF <sub>3</sub> ){B(μ-hpp)} <sub>2</sub> ][OTf] <sub>2</sub>	3.07	-65.29 -78.87	
<b>26(OTf)<sub>2</sub></b>	[(py-CF <sub>3</sub> )B(μ-hpp)] <sub>2</sub> [OTf] <sub>2</sub>	4.28	-65.50 -78.91	
<b>27(OTf)<sub>4</sub></b>	{[(DMAP)B <sub>2</sub> (μ-hpp) <sub>2</sub> (μ-bipy)] <sub>2</sub> }[OTf] <sub>4</sub>	2.54	-78.79	

<b>28</b> (OTf) <sub>2</sub>	[(BTfP)B( $\mu$ -hpp)] <sub>2</sub> [OTf] <sub>2</sub>		-62.84 -79.05
<b>29</b> (OTf) <sub>2</sub>	[(BTfP)(DMAP){B( $\mu$ -hpp)} <sub>2</sub> ][OTf] <sub>2</sub>		-62.92 -78.89
<b>30</b> (OTf) <sub>2</sub>	[(pyz)B( $\mu$ -hpp)] <sub>2</sub> [OTf] <sub>2</sub>	4.15	-78.91
<b>31</b> (OTf) <sub>2</sub>	[(DMAP)(pyz){B( $\mu$ -hpp)} <sub>2</sub> ][OTf] <sub>2</sub>	2.95	-78.82
<b>32</b> (OTf) <sub>2</sub>	[(phaz)(pyz){B( $\mu$ -hpp)} <sub>2</sub> ][OTf] <sub>2</sub>	4.47	-78.96
<b>33</b> (OTf) <sub>2</sub>	[(DMAP)(TfO)B <sub>2</sub> ( $\mu$ -hpp) <sub>2</sub> ( $\mu$ -pyz-Me)][OTf] <sub>2</sub>	2.00	-76.80 -78.84
<b>34</b>	[HB( $\mu$ -mhpp)] <sub>2</sub>		-2.60
<b>36</b>	mhppH•BH <sub>3</sub>		-22.85
<b>37</b>	[(TfO)B( $\mu$ -mhpp)] <sub>2</sub>	7.76	-77.85
<b>38</b> (OTf)	[HB( $\mu$ -mhpp)B( $\kappa$ -mhpp)][OTf]	60.56	-78.91 -2.19

Die NMR-Verschiebungen wurden in Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> bestimmt. Bei Verbindung **34** und **36** wurden die NMR-Verschiebungen in Toluol-*d*<sub>8</sub> bestimmt.

## A.5 Kristallstrukturdaten

Verbindung	<b>3</b> (OTf) • 1.5 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	<b>3</b> (BARF <sub>24</sub> )
CCDC-Nummer	2208349	2208352
Summenformel	C <sub>32.50</sub> H <sub>48</sub> B <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>9</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>53</sub> H <sub>48</sub> B <sub>3</sub> F <sub>24</sub> N <sub>9</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	723.48	1299.43
Messtemperatur / K	100.0	100.0
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>Cc</i> (9)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> / Å	22.805(2)	12.8342(14)
<i>b</i> / Å	13.1674(10)	13.2452(15)
<i>c</i> / Å	24.121(2)	18.628(2)
$\alpha$ / °	90	78.914(5)
$\beta$ / °	104.631(3)	89.406(5)
$\gamma$ / °	90	82.927(5)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	7008.2(10)	3083.6(6)
<i>Z</i>	8	2
$\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.371	1.400
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.157	0.134
<i>F</i> (000)	3064	1320
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.714×0.701×0.174	0.825×0.194×0.178
Kristallfarbe	klar farblos	klar farblos
Kristallform	Platte	Nadel
Strahlungsart	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)
2 $\theta$ -Bereich / °	4.20 – 57.00 (0.74 Å)	3.87 – 56.00 (0.76 Å)
Indexbereiche	-30 ≤ <i>h</i> ≤ 30 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -32 ≤ <i>l</i> ≤ 32	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Gemessene Reflexe	99685	153504
Unabhängige Reflexe	17753 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0823 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0587	14875 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0631 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0347
Vollständigkeit bis $\theta$ = 25.242°	99.9 %	100.0 %
Daten / Restriktionen / Parameter	17753/44/913	14875/252/920
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.023	1.031
Endgültige <i>R</i> -Indizes [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0477 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0982	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0606 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1588
Endgültige <i>R</i> -Indizes [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0702 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1112	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0779 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1721
Maximale und minimale Elektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	0.32/-0.41	0.78/-0.73

Verbindung	4(OTf)	5(OTf)
CCDC-Nummer	2208353	2208350
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> B <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>9</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>23</sub> H <sub>37</sub> B <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	571.25	584.28
Messtemperatur / K	100.00	100.0
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (61)	<i>Pnma</i> (62)
<i>a</i> / Å	15.6601(10)	25.973(3)
<i>b</i> / Å	14.2663(8)	12.9284(15)
<i>c</i> / Å	23.1914(15)	8.7356(9)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	90	90
$\gamma$ / °	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5181.2(6)	2933.3(6)
<i>Z</i>	8	4
$\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.465	1.323
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.191	0.169
<i>F</i> (000)	2400	1232
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.452×0.281×0.178	0.421×0.351×0.296
Kristallfarbe	farblos	klar farblos
Kristallform	Block	Block
Strahlungsart	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)
2 $\theta$ -Bereich / °	4.24 – 57.59 (0.74 Å)	4.45 – 57.99 (0.73 Å)
Indexbereiche	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31	-35 ≤ <i>h</i> ≤ 35 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Gemessene Reflexe	107517	118339
Unabhängige Reflexe	6745 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0591 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0211	4060 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0640 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0181
Vollständigkeit bis $\theta$ = 25.242°	100.0 %	99.8 %
Daten / Restriktionen / Parameter	6745/153/461	4060/0/216
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.037	1.050
Endgültige <i>R</i> -Indizes [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0545 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1403	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0686 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1981
Endgültige <i>R</i> -Indizes [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0637 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1481	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0792 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2107
Maximale und minimale Elektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	0.80/-0.56	0.69/-0.76

Verbindung	5(BArF <sub>24</sub> )	6(OTf)
CCDC-Nummer	2208351	2208354
Summenformel	C <sub>54</sub> H <sub>49</sub> B <sub>3</sub> F <sub>24</sub> N <sub>8</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	1298.44	557.23
Messtemperatur / K	100.0	100.0
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (2)	$P2_1/c$ (14)
<i>a</i> / Å	12.8098(17)	12.9335(9)
<i>b</i> / Å	13.2348(18)	14.3874(10)
<i>c</i> / Å	18.741(2)	14.4086(13)
$\alpha$ / °	99.853(6)	90
$\beta$ / °	90.620(6)	116.651(2)
$\gamma$ / °	97.303(5)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3103.3(7)	2396.3(3)
<i>Z</i>	2	4
$\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.390	1.545
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.133	0.286
<i>F</i> (000)	1320	1160
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.532×0.38×0.368	0.263×0.19×0.172
Kristallfarbe	farblos	klar farblos
Kristallform	Block	Block
Strahlungsart	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)
2 $\theta$ -Bereich / °	3.83 – 53.00 (0.80 Å)	4.24 – 55.00 (0.77 Å)
Indexbereiche	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	89011	93918
Unabhängige Reflexe	12851 $R_{\text{int}}$ = 0.0625 $R_{\text{sigma}}$ = 0.0389	5509 $R_{\text{int}}$ = 0.0761 $R_{\text{sigma}}$ = 0.0239
Vollständigkeit bis $\theta$ = 25.242°	99.8 %	100.0 %
Daten / Restriktionen / Parameter	12851/159/952	5509/0/334
Anpassungsgüte $F^2$	1.036	1.043
Endgültige R-Indizes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1$ = 0.0699 $wR_2$ = 0.1721	$R_1$ = 0.0352 $wR_2$ = 0.0853
Endgültige R-Indizes [alle Daten]	$R_1$ = 0.0878 $wR_2$ = 0.1853	$R_1$ = 0.0428 $wR_2$ = 0.0893
Maximale und minimale Elektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	0.59/-0.40	0.51/-0.37

Verbindung	<b>7</b> (OTf) <sub>2</sub> • 0.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>8</b> (OTf) <sub>2</sub>
CCDC-Nummer	2117116	2117117
Summenformel	C <sub>33.50</sub> H <sub>39</sub> B <sub>2</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> PS <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>40</sub> B <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> PS <sub>2</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	901.87	873.44
Messtemperatur / K	100.0	100.0
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>Pccn</i> (56)
<i>a</i> / Å	11.0267(7)	33.599(3)
<i>b</i> / Å	18.6485(11)	14.1929(11)
<i>c</i> / Å	19.2127(13)	17.0140(14)
$\alpha$ / °	92.677(3)	90
$\beta$ / °	95.558(3)	90
$\gamma$ / °	94.840(3)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3912.1(4)	8113.4(12)
<i>Z</i>	4	8
$\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.531	1.430
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.329	0.251
<i>F</i> (000)	1860	3616
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.354×0.255×0.146	0.344×0.24×0.129
Kristallfarbe	klar hellgelb	farblos
Kristallform	Platte	Block
Strahlungsart	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)
2 $\theta$ -Bereich / °	4.10 – 55.00 (0.77 Å)	3.93 – 55.00 (0.77 Å)
Indexbereiche	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-43 ≤ <i>h</i> ≤ 43 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Gemessene Reflexe	123854	223289
Unabhängige Reflexe	17961 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0792 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0462	9315 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0815 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0230
Vollständigkeit bis $\theta$ = 25.242°	99.9 %	100.0 %
Daten / Restriktionen / Parameter	17961/0/1054	9315/0/532
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.017	1.036
Endgültige <i>R</i> -Indizes [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0411 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0971	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0651 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1741
Endgültige <i>R</i> -Indizes [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0571 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1069	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0770 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1857
Maximale und minimale Elektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	1.21/-0.66	2.00/-0.99

Verbindung	<b>9</b> (OTf) <sub>2</sub>	<b>10</b> (OTf) <sub>2</sub>
CCDC-Nummer	2117115	2117114
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>42</sub> B <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> PS <sub>2</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> B <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> PS <sub>2</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	887.46	819.44
Messtemperatur / K	100.0	100.0
Kristallsystem	monoklin	hexagonal
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> (173)
<i>a</i> / Å	9.6982(7)	21.1549(16)
<i>b</i> / Å	36.557(3)	21.1549(16)
<i>c</i> / Å	11.1692(8)	14.1163(12)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	100.691(2)	90
$\gamma$ / °	90	120
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3891.2(5)	5471.1(9)
<i>Z</i>	4	6
$\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.515	1.492
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.263	0.273
<i>F</i> (000)	1840	2568
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.351×0.191×0.142	0.385×0.354×0.306
Kristallfarbe	farblos	klar hellgelb
Kristallform	Block	Würfel
Strahlungsart	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)
2 $\theta$ -Bereich / °	3.87 – 57.00 (0.74 Å)	3.85 – 52.24 (0.81 Å)
Indexbereiche	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -49 ≤ <i>k</i> ≤ 35 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 26 -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	42632	202441
Unabhängige Reflexe	9825 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0485 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0439	7256 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0904 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0257
Vollständigkeit bis $\theta$ = 25.242°	99.7 %	99.8 %
Daten / Restriktionen / Parameter	9825/0/532	7256/79/517
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.144	1.033
Endgültige <i>R</i> -Indizes [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0764 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1664	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0288 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0763
Endgültige <i>R</i> -Indizes [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0959 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1768	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0294 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0767
Maximale und minimale Elektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	1.01/-0.64	0.68/-0.67

Verbindung	17(OTf) <sub>2</sub>	18(OTf) <sub>2</sub> • CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
CCDC-Nummer	2220562	2208355
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>36</sub> B <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>26.50</sub> H <sub>35</sub> B <sub>2</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	856.45	796.81
Messtemperatur / K	100	100.0
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (14)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (15)
<i>a</i> / Å	9.1447(17)	40.820(3)
<i>b</i> / Å	14.010(3)	8.6708(5)
<i>c</i> / Å	29.010(5)	21.1532(15)
α / °	90	90
β / °	97.569(6)	106.880(5)
γ / °	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3684.3(12)	7164.5(8)
<i>Z</i>	4	8
ρ <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.544	1.477
μ / mm <sup>-1</sup>	0.235	0.306
<i>F</i> (000)	1768	3288
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.186×0.168×0.084	0.291×0.103×0.074
Kristallfarbe	gelb	farblos
Kristallform	Block	Nadel
Strahlungsart	MoK <sub>α</sub> (λ = 0.71073 Å)	MoK <sub>α</sub> (λ = 0.71073 Å)
2θ-Bereich / °	4.06 – 52.00 (0.81 Å)	3.96 – 54.99 (0.77 Å)
Indexbereiche	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 0 ≤ <i>k</i> ≤ 17 0 ≤ <i>l</i> ≤ 35	-52 ≤ <i>h</i> ≤ 52 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Gemessene Reflexe	7228	108799
Unabhängige Reflexe	7228 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0799 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0366	8242 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0606 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0310
Vollständigkeit bis θ = 25.242°	99.8 %	100.0 %
Daten / Restriktionen / Parameter	7228/0/526	8242/81/520
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.254	1.021
Endgültige <i>R</i> -Indizes [ <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1258 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.3050	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0665 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1758
Endgültige <i>R</i> -Indizes [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1306 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.3067	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0828 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1911
Maximale und minimale Elektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	0.73/-0.84	1.30/-0.60

Verbindung	19(OTf) <sub>2</sub> • EtOH	20(OTf) <sub>2</sub>
CCDC-Nummer	2208356	2220559
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> B <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>35</sub> B <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>9</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	886.56	805.40
Messtemperatur / K	100.0	100.0
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (2)	$P2_1/c$ (14)
<i>a</i> / Å	10.7239(9)	15.7682(9)
<i>b</i> / Å	13.5625(14)	14.9480(10)
<i>c</i> / Å	16.1554(16)	16.2574(10)
$\alpha$ / °	104.753(4)	90
$\beta$ / °	99.860(4)	115.686(2)
$\gamma$ / °	112.027(4)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2011.0(3)	3453.3(4)
<i>Z</i>	2	4
$\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.464	1.549
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.220	0.245
<i>F</i> (000)	928	1664
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.186×0.133×0.093	0.409×0.328×0.216
Kristallfarbe	farblos	hellgelb
Kristallform	Block	Block
Strahlungsart	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)
2 $\theta$ -Bereich / °	4.16 – 57.54 (0.74 Å)	3.89 – 57.53 (0.74 Å)
Indexbereiche	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	115681	174553
Unabhängige Reflexe	10447 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0708 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0310	8962 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0578 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0188
Vollständigkeit bis $\theta$ = 25.242°	100.0 %	100.0 %
Daten / Restriktionen / Parameter	10447/0/556	8962/66/559
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.028	1.035
Endgültige <i>R</i> -Indizes [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0367 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0902	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0370 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0966
Endgültige <i>R</i> -Indizes [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0482 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0975	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0436 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1010
Maximale und minimale Elektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	0.36/-0.42	0.52/-0.42

Verbindung	<b>21</b> (OTf) <sub>2</sub>	<b>23</b> (OTf) • CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
CCDC-Nummer	2220563	2220561
Summenformel	C <sub>31</sub> H <sub>40</sub> B <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	848.47	803.25
Messtemperatur / K	100.0	100.00
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (14)
<i>a</i> / Å	9.1318(5)	25.729(2)
<i>b</i> / Å	13.8868(7)	10.7778(11)
<i>c</i> / Å	29.7760(17)	38.872(4)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	97.403(2)	107.330(4)
$\gamma$ / °	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3744.5(4)	10290.0(18)
<i>Z</i>	4	12
$\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.505	1.555
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.231	0.396
<i>F</i> (000)	1760	4968
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.212×0.188×0.174	0.425×0.216×0
Kristallfarbe	hellgelb	farblos
Kristallform	Block	Block
Strahlungsart	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)
2 $\theta$ -Bereich / °	4.03 – 52.00 (0.81 Å)	3.94 – 52.00 (0.81 Å)
Indexbereiche	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -36 ≤ <i>l</i> ≤ 36	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 31 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -47 ≤ <i>l</i> ≤ 47
Gemessene Reflexe	173231	238774
Unabhängige Reflexe	7361 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0764 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0211	20222 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1243 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0571
Vollständigkeit bis $\theta$ = 25.242°	100.0 %	99.9 %
Daten / Restriktionen / Parameter	7361/135/588	20222/3/1420
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.098	1.101
Endgültige <i>R</i> -Indizes [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0906 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2363	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0691 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1491
Endgültige <i>R</i> -Indizes [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1040 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2496	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0872 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1605
Maximale und minimale Elektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	1.32/-0.58	0.48/-0.51

Verbindung	<b>24</b> (OTf) <sub>2</sub> • 0.5 hppH	<b>25</b> (OTf) <sub>2</sub> • 0.5 H <sub>2</sub> O
CCDC-Nummer	2220560	2220564
Summenformel	C <sub>31.50</sub> H <sub>45.50</sub> B <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>10.50</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>39</sub> B <sub>2</sub> F <sub>9</sub> N <sub>9</sub> O <sub>6.50</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	867.02	874.43
Messtemperatur / K	100.00	100.00
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (14)
<i>a</i> / Å	18.7790(16)	15.8467(15)
<i>b</i> / Å	10.7450(9)	15.7176(16)
<i>c</i> / Å	20.4449(17)	16.8126(17)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	97.967(3)	116.781(3)
$\gamma$ / °	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4085.6(6)	3738.4(6)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.410	1.554
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.213	0.245
<i>F</i> (000)	1808	1804
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.195×0.164×0.114	0.501×0.294×0.227
Kristallfarbe	farblos	klar gelb
Kristallform	Block	Block
Strahlungsart	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)
2 $\theta$ -Bereich / °	4.02 – 52.99 (0.80 Å)	3.87 – 53.00 (0.80 Å)
Indexbereiche	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Gemessene Reflexe	169301	72576
Unabhängige Reflexe	8456 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1032 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0329	7737 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0740 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0388
Vollständigkeit bis $\theta$ = 25.242°	100.0 %	100.0 %
Daten / Restriktionen / Parameter	8456/246/660	7737/5/555
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.028	1.116
Endgültige <i>R</i> -Indizes [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0751 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1848	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0825 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2165
Endgültige <i>R</i> -Indizes [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0994 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2047	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1066 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2387
Maximale und minimale Elektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	0.90/-0.69	1.37/-0.54

Verbindung	<b>26</b> (OTf) <sub>2</sub>	<b>27</b> (OTf) <sub>4</sub> • 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> • H <sub>2</sub> O
CCDC-Nummer	2220566	2220565
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> B <sub>2</sub> F <sub>12</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>84</sub> B <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub> F <sub>12</sub> N <sub>18</sub> O <sub>13</sub> S <sub>4</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	890.35	1948.53
Messtemperatur / K	100.00	100.00
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> / Å	28.9980(18)	10.3888(11)
<i>b</i> / Å	13.6757(7)	14.0958(12)
<i>c</i> / Å	19.1606(12)	16.0438(17)
$\alpha$ / °	90	105.278(3)
$\beta$ / °	96.516(2)	97.088(4)
$\gamma$ / °	90	107.322(3)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	7549.4(8)	2111.0(4)
<i>Z</i>	8	1
$\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.567	1.533
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.253	0.460
<i>F</i> (000)	3632	1002
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.301×0.166×0.15	0.255×0.187×0.12
Kristallfarbe	farblos	klar gelb
Kristallform	Block	Block
Strahlungsart	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)
2 $\theta$ -Bereich / °	3.84 – 55.07 (0.77 Å)	4.21 – 52.00 (0.81 Å)
Indexbereiche	-37 ≤ <i>h</i> ≤ 37 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	275025	98943
Unabhängige Reflexe	17379 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0911 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0392	8278 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0649 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0323
Vollständigkeit bis $\theta$ = 25.242°	100.0 %	99.6 %
Daten / Restriktionen / Parameter	17379/498/1190	8278/7/564
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.032	1.067
Endgültige <i>R</i> -Indizes [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0940 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2483	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0785 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2277
Endgültige <i>R</i> -Indizes [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1284 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2776	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0840 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2332
Maximale und minimale Elektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	2.00/-1.44	1.21/-1.40

Verbindung	30(OTf) <sub>2</sub>	Random Produkt
CCDC-Nummer		
Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>64</sub> B <sub>4</sub> F <sub>12</sub> N <sub>20</sub> O <sub>12</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>64</sub> B <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>6</sub> N <sub>14</sub> O <sub>12</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	1512.67	1248.17
Messtemperatur / K	100.00	100.00
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pc</i> (7)	<i>P2<sub>1</sub>/n</i> (14)
<i>a</i> / Å	8.3930(5)	8.9681(5)
<i>b</i> / Å	11.3995(6)	22.925(2)
<i>c</i> / Å	16.7471(10)	13.1473(12)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	100.493(2)	101.623(2)
$\gamma$ / °	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1575.50(16)	2647.6(4)
<i>Z</i>	1	2
$\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.594	1.566
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.263	0.395
<i>F</i> (000)	780	1296
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.319×0.286×0.132	0.383×0.139×0.134
Kristallfarbe	klar hellgelb	klar farblos
Kristallform	Block	Block
Strahlungsart	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)
2 $\theta$ -Bereich / °	4.35 – 54.99 (0.77 Å)	4.76 – 57.55 (0.74 Å)
Indexbereiche	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -31 ≤ <i>k</i> ≤ 31 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	39449	62042
Unabhängige Reflexe	7230 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0513 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0411	6884 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0544 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0257
Vollständigkeit bis $\theta$ = 25.242°	100.0 %	99.9 %
Daten / Restriktionen / Parameter	7230/534/687	6884/0/368
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.065	1.053
Endgültige <i>R</i> -Indizes [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0775 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1758	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0335 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0839
Endgültige <i>R</i> -Indizes [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0796 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1775	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0380 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0872
Maximale und minimale Elektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	0.63/-0.50	0.41/-0.40

Verbindung	<b>31(OTf)<sub>2</sub></b>	<b>31(OTf)<sub>2</sub> • THF</b>
CCDC-Nummer		
Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>38</sub> B <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>46</sub> B <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	798.41	870.52
Messtemperatur / K	100.00	100.00
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (14)
<i>a</i> / Å	11.4183(5)	10.509(2)
<i>b</i> / Å	18.1153(9)	16.299(4)
<i>c</i> / Å	17.2779(7)	22.536(6)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	95.394(2)	92.267(7)
$\gamma$ / °	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3558.0(3)	3857.3(15)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.490	1.499
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.237	0.228
<i>F</i> (000)	1656	1816
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.497×0.274×0.15	0.32×0.284×0.152
Kristallfarbe	klar gelb	hellgelb
Kristallform	Platte	Block
Strahlungsart	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)
2 $\theta$ -Bereich / °	4.23 – 54.99 (0.77 Å)	4.21 – 54.00 (0.78 Å)
Indexbereiche	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Gemessene Reflexe	143792	98802
Unabhängige Reflexe	8172 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0595 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0203	8421 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0658 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0255
Vollständigkeit bis $\theta$ = 25.242°	99.9 %	100.0 %
Daten / Restriktionen / Parameter	8172/22/508	8421/6/534
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.048	1.154
Endgültige <i>R</i> -Indizes [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0620 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1671	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0667 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1560
Endgültige <i>R</i> -Indizes [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0674 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1727	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0727 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1597
Maximale und minimale Elektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	1.54/-0.67	0.85/-0.69

Verbindung	34	35 • HCl
CCDC-Nummer	2294990	2294992
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> B <sub>2</sub> N <sub>6</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	412.23	231.76
Messtemperatur / K	100.00	100.0
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (61)	<i>Cmc2<sub>1</sub></i> (36)
<i>a</i> / Å	15.2639(12)	18.80(2)
<i>b</i> / Å	15.9507(15)	6.174(8)
<i>c</i> / Å	19.2860(19)	10.948(14)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	90	90
$\gamma$ / °	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4695.6(7)	1271(3)
<i>Z</i>	8	4
$\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.166	1.211
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.070	0.276
<i>F</i> (000)	1808	504
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.387×0.348×0.176	0.203×0.198×0.111
Kristallfarbe	farblos	klar farblos
Kristallform	Block	Platte
Strahlungsart	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)
2 $\theta$ -Bereich / °	4.22 – 54.00 (0.78 Å)	4.33 – 56.99 (0.74 Å)
Indexbereiche	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 25 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Gemessene Reflexe	278793	21651
Unabhängige Reflexe	5133 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0591 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0179	1664 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0885 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0411
Vollständigkeit bis $\theta$ = 25.242°	100.0 %	100.0 %
Daten / Restriktionen / Parameter	5133/0/287	1664/1/79
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.073	1.104
Endgültige <i>R</i> -Indizes [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0431 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1119	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0436 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1025
Endgültige <i>R</i> -Indizes [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0451 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1140	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0533 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1090
Maximale und minimale Elektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	0.46/-0.19	0.50/-0.28

Verbindung	35	36
CCDC-Nummer	2294994	2294990
Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> BN <sub>3</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	195.31	209.14
Messtemperatur / K	100.0	100.00
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> (4)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> (4)
<i>a</i> / Å	9.4849(9)	6.3843(6)
<i>b</i> / Å	16.1057(15)	10.5432(9)
<i>c</i> / Å	11.6609(12)	9.6900(9)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	93.102(4)	106.029(4)
$\gamma$ / °	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1778.7(3)	626.89(10)
<i>Z</i>	6	2
$\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.094	1.108
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.067	0.066
<i>F</i> (000)	648	232
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.163×0.141×0.075	0.554×0.222×0.086
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristallform	Block	Platte
Strahlungsart	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)
2 $\theta$ -Bereich / °	4.30 – 53.53 (0.79 Å)	5.84 – 58.03 (0.73 Å)
Indexbereiche	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -4 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Gemessene Reflexe	43459	3333
Unabhängige Reflexe	7572 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1101 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0653	3333 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0708 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0390
Vollständigkeit bis $\theta$ = 25.242°	100.0 %	99.5 %
Daten / Restriktionen / Parameter	7572/4/404	3333/1/153
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.031	1.066
Endgültige <i>R</i> -Indizes [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0458 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0973	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0508 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1414
Endgültige <i>R</i> -Indizes [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0713 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1097	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0535 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1437
Maximale und minimale Elektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	0.17/-0.17	0.52/-0.30

Verbindung	37	38(Br)
CCDC-Nummer		
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> B <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>41</sub> B <sub>2</sub> BrN <sub>6</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	708.36	491.14
Messtemperatur / K	120.00	100.00
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> (4)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (14)
<i>a</i> / Å	10.170(3)	28.5170(17)
<i>b</i> / Å	15.567(5)	18.3631(12)
<i>c</i> / Å	10.797(3)	21.1926(11)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	110.638(10)	110.878(2)
$\gamma$ / °	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1599.7(8)	10369.1(11)
<i>Z</i>	2	16
$\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.471	1.258
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.250	1.606
<i>F</i> (000)	740	4160
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.306×0.236×0.171	0.57×0.37×0.15
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristallform	Block	Platte
Strahlungsart	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
2 $\theta$ -Bereich / °	4.03 – 54.00 (0.78 Å)	3.74 – 54.52 (0.78 Å)
Indexbereiche	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-36 ≤ <i>h</i> ≤ 36 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Gemessene Reflexe	90751	530780
Unabhängige Reflexe	6939 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0932 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0354	23155 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0962 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0366
Vollständigkeit bis $\theta = 25.242^\circ$	99.9 %	99.9 %
Daten / Restriktionen / Parameter	6939/1/423	23155/0/1345
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.039	1.033
Endgültige <i>R</i> -Indizes [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0313 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0803	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0560 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1323
Endgültige <i>R</i> -Indizes [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0334 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0817	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0766 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1444
Maximale und minimale Elektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	0.49/-0.27	1.17/-0.79

Verbindung	<b>38(I)</b>
CCDC-Nummer	
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>41</sub> B <sub>2</sub> IN <sub>6</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	538.13
Messtemperatur / K	100.00
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (2)
<i>a</i> / Å	8.8404(6)
<i>b</i> / Å	11.8980(9)
<i>c</i> / Å	13.1570(11)
$\alpha$ / °	104.752(3)
$\beta$ / °	100.216(3)
$\gamma$ / °	90.279(3)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1315.24(17)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.359
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	1.238
<i>F</i> (000)	556
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.31×0.3×0.12
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Platte
Strahlungsart	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)
2 $\theta$ -Bereich / °	4.14 – 54.54 (0.78 Å)
Indexbereiche	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene Reflexe	80435
Unabhängige Reflexe	5833 $R_{\text{int}}$ = 0.0699 $R_{\text{sigma}}$ = 0.0271
Vollständigkeit bis $\theta$ = 25.242°	99.4 %
Daten / Restriktionen / Parameter	5833/0/292
Anpassungsgüte $F^2$	1.120
Endgültige R-Indizes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1$ = 0.0342 $wR_2$ = 0.0842
Endgültige R-Indizes [alle Daten]	$R_1$ = 0.0375 $wR_2$ = 0.0860
Maximale und minimale Elektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	1.25/-1.16

## A.6 Liste wissenschaftlicher Beiträge

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

### Publikationen:

- 1) *Directed Synthesis and Chemistry of Unsymmetric Dicationic Diboranes and Their Use in Frustrated Lewis Pair-like Chemistry*

**Lucas Kistner**, Dario Kowatsch, Andreas Marz, Dr. Elisabeth Kaifer, Prof. Hans-Jörg Himmel, *Chemistry – A European Journal* **2022**, 28, e202104016 (1 – 17).

- 2) *Synthesis of Symmetrically and Unsymmetrically Substituted Cationic Diborane(4) Compounds with Distinct Structural Motifs and Properties*

Erik Filbeck,<sup>†</sup> **Lucas Kistner**,<sup>†</sup> Daniel Vogler,<sup>†</sup> David Bučak Gasser, Lilliana Flórido Martins, Maximilian Schöner, Dr. Elisabeth Kaifer, Prof. Hans-Jörg Himmel, *European Journal of Organic Chemistry* **2022**, e202201105 (1 – 12).

<sup>†</sup>Die Autoren trugen gleichermaßen zu der Arbeit bei.

- 3) *Cationic Symmetrically and Unsymmetrically Substituted Diboranes and Bis(diboranes) with Direct Boron-Boron Bond: Synthesis by Substitution, Stability and Properties*

**Lucas Kistner**, Erik Filbeck, Patrick Ihle, David Bučak Gasser, Sebastian W. H. Häussermann, Dario Kowatsch, Dr. Elisabeth Kaifer, Prof. Hans-Jörg Himmel, *European Journal of Organic Chemistry* **2023**, 26, e202300038 (1 – 18).

- 4) *Metal-Free B–B Dehydrocoupling Reaction of a Simple Borane Adduct: Convenient Access to a Nucleophilic Diborane(4)*

**Lucas Kistner**, Lukas M. Sigmund, Fabian F. Grieser, Julian Krauß, Simone Leingang, Dr. Elisabeth Kaifer, Prof. Lutz Greb, Prof. Hans-Jörg Himmel, *Angewandte Chemie* **2024**, 136, e202317462 (1 – 9); *Angewandte Chemie International Edition* **2024**, 63, e202317462 (1 – 9).

**Vorträge:**

- 1) *Borane auf Basis substituierter bicyklischer Guanidine*  
Skilizium, Engelberg, Schweiz, **2020**.
- 2) *Synthese und Anwendung unsymmetrischer dikationischer Diborane*  
Skilizium, Champéry, Schweiz, **2022**.
- 3) *Synthesis and Application of Unsymmetric Dicationic Diboranes*  
Curiosity, Mulhouse, Frankreich, **2022**.
- 4) *Dikationische Diborane: Von der Struktur zur Redoxchemie*  
Deutsches Borchemikertreffen, Lichtenfels, **2022**.
- 5) *Diboran(4) auf Basis eines tetramethylierten bicyklischen Guanidins*  
Skilizium, Hospental, Schweiz, **2023**.
- 6) *Metallfreier Zugang zu einem elektronenreichen Diboran(4)*  
Deutsches Borchemikertreffen, Hirschberg an der Bergstraße, **2023**.
- 7) *Metallfreier Zugang zu einem elektronenreichen Diboran(4)*  
Skilizium, Öschseite, Schweiz, **2024**.

**Posterbeiträge:**

- 1) *An electron-rich diborane(4) formed via metal-free dehydrocoupling*  
IMEBoron, Rennes, Frankreich, **2023**.

## B Danksagung

Auch wenn auf dem Einband mein Name steht, so wäre diese Arbeit ohne die Hilfe und Unterstützung einer Vielzahl an wundervollen Menschen gar nicht möglich gewesen. Daher möchte ich an dieser Stelle zum Abschluss noch meinen Dank ausdrücken.

Allen voran gilt der wichtigste Dank natürlich Prof. Dr. Dr. *Hans-Jörg Himmel*. Ich bin sehr glücklich darüber, in diesem Arbeitskreis meine Doktorarbeit gemacht zu haben. Ich konnte mir stets Rat holen und über meine aktuellen Probleme der Chemie diskutieren. Meine Meinung zu den Themen wurde nicht unterdrückt, sondern wir hatten stets Diskussionen auf Augenhöhe. Danke für die vielen Freiheiten und das Vertrauen in mich und meine Arbeit. Ein spezieller Dank gilt auch, dass ich 2023 zur *IMEBoron* nach Rennes fahren und dort unseren Arbeitskreis vertreten durfte.

Weiterhin danke ich Prof. Dr. *Lutz Greb*, sowohl für die Übernahme des Koreferats, als auch für die fachlichen Vorschläge und Unterstützung bei unserer gemeinsamen Publikation. Die zusätzlichen Ansätze zum Thema haben es letztendlich zu einem runden Thema gemacht.

Ein großer Dank geht an unsere Sekretärinnen *Karin, Silke* und *Olga*. Die Uni ist ein sehr bürokratischer Ort und ich war dankbar, dass Menschen mir durch diesen Bürokratiedschungel geholfen haben. Speziell geht mein Dank hierbei an die Unterstützung bei der Organisation und Abrechnung des Skiseminars 2022, das mich mit Sicherheit ein paar Jahre hat altern lassen...

*Lizzy* danke ich für die Hilfe bei allen möglichen organisatorischen Dingen. Es ist immer beruhigend zu wissen, dass eine Person über umfassendes Wissen über das gesamte Institut verfügt. Vielen Dank für die reibungslose Organisation des Praktikums, wodurch es für uns Doktoranden recht leicht gemacht wurde (sofern die Studenten nicht wieder Blödsinn angestellt haben...). Selbstverständlich gilt ein großer Dank deiner Arbeit beim Lösen der Kristallstrukturen. Ich glaube, ich habe jedes einzelne kristallographische Problem einmal beigesteuert: die Kristalle waren zu klein, zu groß, zu verwachsen, zu symmetrisch, sie streuen zu wenig, sie streuen zu viel, sie sind verzwillingt, sie sind fehlgeordnet, und bestimmt noch einiges mehr. Trotzdem hast du immer versucht, alles aus den Daten rauszuholen.

Allgemein danke ich dem Kristallteam für das Messen meiner Kristalle. Ich habe zwar immer versucht, nur qualitativ einwandfreie Kristalle abzugeben, aber selbstverständlich hat das am Ende nicht so geklappt. Vielen Dank für euren Einsatz und die Zeit, die ihr an dem Gerät investiert und geopfert habt. Auch den Mitarbeitern der verschiedenen Messabteilungen danke ich für die Aufnahme der jeweils angeforderten Experimente und Aufnahme der spektroskopischen Daten.

Nicht alle Experimente habe ich in dieser Arbeit selbst durchgeführt. Einige Ergebnisse wurden mit der Unterstützung von Bachelor-Studenten und Forschungspraktikanten erzielt. Ich danke *Dario, Andreas, David, Freddy, Patrick,*

*Fabian (Frank-Frank), Julian und Julius* dafür, wie reibungslos das ganze abließ und dass ihr meinen Anweisungen nach bestem Wissen und Gewissen gefolgt seid. Ich hoffe, euch hat es bei uns im Arbeitskreis und unter meiner Betreuung gefallen und ihr konntet etwas mitnehmen.

*Simone*, dir gilt ein besonders großer Dank. Die mhppH-Synthese war umfangreich und ich war dir sehr dankbar, dass du mich hier tatkräftig unterstützt hast. Ohne dich hätte ich bestimmt noch ein zwei Jahre länger gebraucht.

Dem ganzen Bor-Team, bestehend aus *Anna, Daniel, Erik, Lea* und inzwischen noch *Freddy* und *Julian* danke ich für den Austausch bei diversen Bor-Problemen. Denn es zeigte sich: wir hatten gefühlt alle mal die gleichen Probleme. Es war immer super, eine zweite Meinung zu haben und über die Ergebnisse diskutieren zu können. *Lea*, als dienstälteste Borchemikerin kommt jetzt deine Zeit als Mama Bor!

Ich danke allen Korrekturlesern meiner Arbeit, ohne die hier sicher noch zahlreiche Fehler vorhanden wären. Ein spezieller Dank geht hier an *Carmen* und *Lea*. Ich war sehr glücklich über eure positiven Kommentare und die konstruktiven Anmerkungen. Ihr habt meine Arbeit korrigiert, ohne in meinen Stil einzugreifen.

Wie schon angekündigt ist, waren meine Kollegen eine große Stütze bei meiner Arbeit. Ich möchte es mir hier nicht nehmen lassen, einigen von ihnen persönlich zu danken. Die paar Zeilen pro Person zeigen aber nur einen Bruchteil davon, wie wichtig mir diese Personen waren und sind.

Ich beginne mal im Labor 2.04. *Sebastian* „Baschdl“, wie toll kann ein Laborpartner denn bitte sein?!? Ich war superglücklich, mit dir in einem Labor arbeiten zu können und war wirklich traurig, als klar war, dass du mit deiner Arbeit fertig wirst. Mit dir kann man so toll über alles Mögliche diskutieren, mal über Ernstes, mal über Lustiges, aber immer ganz entspannt, und natürlich am besten bei einem FAB. Ich bin begeistert, für was du dich alles interessierst und über was du dich alles auskennst. Ich wünsche dir von Herzen alles Gute für die Zukunft!

Tja, und da denkt man, es kann mit einem neuen Laborpartner ja nur schlechter werden, da kommt *Lea*. Besser als mit euch beiden hätte ich es kaum treffen können. Ihr teilt (bis zu gewissen Grenzen) meinen doch sehr breiten Musikgeschmack, seid immer für einen lustigen Schnack zu haben und habt die Arbeit sehr angenehm gemacht. *Lea*, ich hoffe, du bekommst einen adäquaten Nachfolger (oder vielleicht sogar einen noch besseren?) und verlierst nie deine herzensgute Art und deinen Humor! Und eins sei noch gesagt: Alter, du siehst ja aus wie Shakira!

*Carmen*, ich war überrascht, als du zu uns ins Labor ziehen wolltest, schließlich ist mein Musikgeschmack ja „berüchtigt“. Aber wir haben da ja unsere Schnittmenge mit Everytime we touch von Electric Callboy gefunden... und: die Mischung machts!!! Du bist so ein lieber Mensch, hörst immer zu, wenn man

Probleme hat und hilfst einem in jeder Situation. Bleib genauso wie du bist, aber lass dich nicht wieder auf den Jury-Tisch werfen, das gibt Punktabzug!

Zu guter Letzt aus Labor 2.04 natürlich die Konstanten: *Ute* und *Petra*! Eure Erfahrung ist unbezahlbar und das gepaart mit eurer gut gelaunten und stets hilfsbereiten Art. Mit euch konnte man über Arbeitsprobleme und private Probleme gleichermaßen reden, ihr hattet immer ein offenes Ohr. Außer, die Musik hat nicht den Geschmack getroffen, dann wurden die Ohren gerne mal aktiv verschlossen. Aber zum Glück ist das ja nur die Ausnahme gewesen...

Ich gehe mal ein Labor weiter: *Daniel*, du Borrior of the World! Behalte deinen wundervollen Humor, dein unendliches Wissen über Geschichte, deine Expertise über den Astrologen Wallensteins, generell deine positive Art bei! Als Gründungsmitglied der Spice Boys hast du natürlich einen besonderen Stellenwert. Und gib uns noch ein zwei Jahre, dann schaffen wir es als Background-Tänzer des serbischen Beitrags zum Eurovision Song Contest, da bin ich mir ganz sicher...

*Erik*, du Alpha-Dino! An dir ist ein Jura-Student verloren gegangen, bei deinem Wissen über Dinosaurier! Ich finde es toll, wie viel wir gemeinsam erlebt haben in den letzten \*hust, hust\* Jahren und dass ich wusste, wenn ich mal schlecht drauf bin, auf Erik ist Verlass, da geht es mir gleich viel besser! Unvergesslich ist unser Abend im Jagdkeller, auch wenn du das vielleicht gerne anders hättest... Behalte deine herzensgute Art und bring weiterhin Freude in das Leben der Menschen um dich herum. Und nie vergessen: Wie willst du heißen? ERIK! Weil NEEEEEEIN, ich heiße nicht RIIIIIIICCCCKKKK!!!

Nun, bei wem kamen jeden Freitag meine Stickstoff-Reste an? Jo Jo *Johanna*, du tapirliebende Unterwasser-Königin! Wer, wenn nicht du, hatte immer ein offenes Ohr, nicht nur für mich, für den gesamten AK. Ich bewundere dein Organisationstalent und war glücklich, dass dir kein Problem zu groß war, wenn ich Hilfe brauchte. Du hast dich immer für alle eingesetzt und geschaut, dass es allen gut geht. Als Belohnung habe ich dich dann, als es hart auf hart kam, die Buckelpiste runtergelotst und wir sind tatsächlich heile unten angekommen... Denk immer dran: Weloveuosnaaeooooohhh!

*Eliane*, wir schaffen das! Nur mit dir kann man von Ziegelhausen aus eine halbe Stunde nachts durch den eisigen Regen Fahrrad fahren, ohne den Mut zu verlieren. Ich bin froh, dass du dich für unseren AK entschieden hast und ich dich als Freundin gewinnen konnte. Du schaffst es, gleichzeitig Gen Z zu vertreten und mich dann wieder alterstechnisch um Jahre zu überflügeln... The best of both worlds eben. Ich hoffe, dass wir noch viel gemeinsam erleben, sei es Gen Z-Style feiern oder Millennial-Style uns den großen Themen des Lebens widmen. Aber lieber ersteres, denn Life is a Party! And no Campari, no Party!

*Lena*, wie kann ich dich beschreiben... besser gar nicht, das wird dir nicht gerecht. Du hast mir damals den Einstieg in den AK unfassbar leicht gemacht. Gemeinsam haben wir die Schweizer Wand besiegt (meine Beine zittern immer noch).

Niemand vereint Quidditch, Blockflöte, Alexander Marcus, Trash TV, Karaoke, und einiges mehr, so stilvoll wie du. Ich bin froh, dich zu kennen und mit dir so viele tolle Stunden verbracht zu haben. All righty, mir bleibt nur zu sagen: Ich bitte dich!

*Max*, du bist ein Phänomen. Kaum einer schafft es, meine Witze so trocken zu kontern wie du und im nächsten Moment meinen offensichtlichen Sarkasmus für bare Münze zu nehmen. Unterhaltungen mit dir waren immer bereichernd und haben meinen Blick auf viele Dinge oft erweitert. Behalte deine Begeisterung für deine Arbeit bei, du machst deinen Weg!

*Coco*, unser AK-Maskottchen. Du bist vom AK Himmel gar nicht mehr wegzudenken. Immer gut gelaunt bringst du Sonnenschein in jeden Tag! Bleib genauso fröhlich und liebevoll, wie du bist, denn dann ist die Welt ein schönerer Ort!

Da ich inzwischen auf Seite vier meiner Danksagung angekommen bin und noch so vielen Leuten danken will, fasse ich mal die jungen Wilden, wie ich sie nenne, etwas zusammen und picke eine Eigenschaft heraus: Ich danke *Stefan* mit seiner Begeisterung für alles Technische und „Nerdige“, *Sebastian*, mit dem man wunderbar bei drei Handballtoren in einer Minute eskalieren kann, *Hanna*, der Bastelkönigin und wundervollen Tänzerin, *Franka*, der Königin der Berge, *Freddy*, der einzigen Person, die meinen extravaganten Musikgeschmack toppen kann und *Julian*, den ich als hoffentlich würdigen Nachfolger in vielerlei Hinsicht ansehe (die Messlatte liegt hoch!).

Ich mache genauso weiter mit den nicht mehr ganz so Wilden: Ich danke *Marco*, mit dem ich Kite-Surfen lernen durfte, *Lukas*, dem Nordlicht in Hemd-Badehose, *Jean*, mit seinen zahllosen Spitznamen und französischer Passion, *Florian*, mit dem ich eine super Zeit am Gardasee verbracht habe, *Conrad*, der brasilianischen Unterwasser-Nixe und *Anna*, die mich als naiver Anfänger in der Borchemie geführt und unterstützt hat.

Ich danke auch dem AK Greb, lange Zeit ein Teil des AK Himmels. Ihr habt immer für gute Stimmung gesorgt und mit euch kann man echt gut feiern! Speziell danke ich *Paul*, *Nils*, *Valentin*, *Senta*, *Thaddäus*, *Heiko*, *Debbie*, *Rezi*, *Fabian* und *Nina*.

Ich hoffe, ich habe niemanden vergessen und wenn doch, dann darf er oder sie sich jetzt hier angesprochen und gedankt fühlen.

Neben dem Arbeitskreis gab es aber auch einige andere Leute, die immer für mich da waren und die mir sehr wichtig sind. Natürlich kenne ich einige davon aus meiner Studiums-Zeit.

Alle voran *Julianna*! Es ist echt verrückt, wie viel Zeit wir miteinander verbracht haben! Tanzen, Urlaub, Ausflüge, Feiern, aber auch Kolloqs und zusammen lernen, gefühlt sind wir durch alles gemeinsam gegangen. Dass dein Humor sich mit meinem deckt, war da das Sahnehäubchen, denn wir hatten immer viel zu

lachen. Ich bin sehr glücklich, dass du Teil meines Lebens bist und hoffe, dass sich das auch nie ändert.

¡Hola *Siegfried*, mi amigo colombiano! Wir sind gemeinsam durch dick und dünn gegangen. Wenn ich Probleme hatte, über die ich mit sonst niemand sprechen konnte und wollte, wusste ich, du bist für mich da. Wir konnten uns gegenseitig necken und aufziehen, viel Spaß haben und feiern, aber gleichzeitig auch mal ernst sein. Es tat gut, zu wissen, dass auf dich immer Verlass ist. Und denk dran: ¡Ninguna cerveza antes de las cuatro!

*Simon* und *Elena*, danke, dass ich in letzter Zeit so oft eure Couch belagern durfte. Bei euch fühle ich mich immer gut aufgehoben und ich bin froh, dass ihr mich durch mein Studium begleitet habt. Speziell Elena von Anfang an, denn: Auf einmal stand er einfach da, ich konnte nichts tun! Und Simon, ich hoffe, wir gehen weiterhin zusammen ins Stadion, denn die Quote für Hoffe gegen Stuttgart gefällt mir, zumindest, wenn wir anwesend waren...

*Sebastian*, *Michael*, *Svenja*, auch euch gilt mein Dank für die vielen schönen Stunden. Ihr habt mich auch mein gesamtes Studium begleitet und zum Glück sehen wir uns immer noch so häufig, speziell beim Freunde-Freitag.

Nun, dann gibt es da auch noch einige Menschen außerhalb der Universität, die aber auch als Unterstützung immens wichtig waren und sind.

*Marian*, du warst so lange Zeit mein Ansprechpartner Nummer eins! Wie viele Stunden wir telefoniert haben und wie viel Zeit wir gemeinsam verbracht haben, obwohl du so weit weg wohnst. Ich bin sehr froh, dich kennen gelernt zu haben und dass du mein Leben so sehr bereichert und verändert hast. Du hast für immer einen besonderen Platz bei mir!

*Kate*, vielen Dank für den tollen sportlichen Ausgleich neben der Uni. Es macht mega Spaß mit dir zu bouldern und Badminton zu spielen. Nur im Einzel leide ich immer ein wenig, du stehst einfach blöderweise immer richtig... Auch sonst war es immer schön, mit dir (und Daniel) Zeit zu verbringen. Und noch ein Hinweis: Just go up!

*Simon* und *Lydia*, es ist jetzt einfach schon sieben Jahre her, dass wir uns in Schweden kennengelernt haben und die Freundschaft hält bis heute. Ich freue mich immer, euch zu sehen und zu erfahren, was es bei euch wieder alles Neues gibt. Ich freue mich schon auf unser nächstes Treffen!

Ἄρη και Διαμαντή, είμαι πάρα πολύ ευτυχής που σας γνώριζα. Είστε θαυμάσιοι άνθρωποι και ελπίζω να ξανασυναντηθούμε πολλές φορές ακόμα (κυρίως για να παρτάρουμε στο Βερολίνο)!

*Marvin*, wir kennen uns schon so unglaublich lange! Da ist es völlig egal, wenn wir uns mal eine Weile aus den Augen verlieren, diese Freundschaft hält einfach.

Genauso zu deiner Familie *Katja, Harry, Fabienne*. Da gelte ich ja quasi als „drittes Kind“. Es ist schön, dass diese alte Freundschaft bis heute besteht.

Zu guter Letzt: der größte und wichtigste Dank gilt natürlich meiner Familie! Der bedingungslose Rückhalt über all die Jahre hat mir unfassbar viel Kraft und Durchhaltevermögen gegeben. Ich wusste immer, ihr seid für mich da, egal wie groß die Probleme gerade sind oder zumindest erscheinen. Diese Arbeit ist euch gewidmet, denn euer Beitrag ist nicht in Worte zu fassen. Ich bin überglücklich, euch zu haben und an meiner Seite zu wissen.

Nun, ich hoffe, ich habe niemanden ausgelassen. Und wenn doch, so sei es mir hoffentlich verziehen. Ich hoffe, ich werde auch in Zukunft so viel Unterstützung von so vielen tollen Menschen haben. Dann kann jedes Projekt kommen, sei es auch noch so groß.

Eine letzte Person darf ich nicht vergessen: *Raffaella*, du machst die besten Grapefruitsaftschorlen!



## C 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 „Steuerung der Struktur und Reaktivität guanidinat-stabilisierter Diboran(4)-Verbindungen durch verschiedene Substitutionsmuster“ 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.

---

Datum, Ort

---

Unterschrift

