

**Neuartige synthetische Zugänge zu elektronenpräzisen
Bor–Bor-Einfachbindungen**

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von

M.Sc. Jana Elias

aus Bensheim

2019

Neuartige synthetische Zugänge zu elektronenpräzisen Bor–Bor-Einfachbindungen

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von

M.Sc. Jana Elias

aus Bensheim

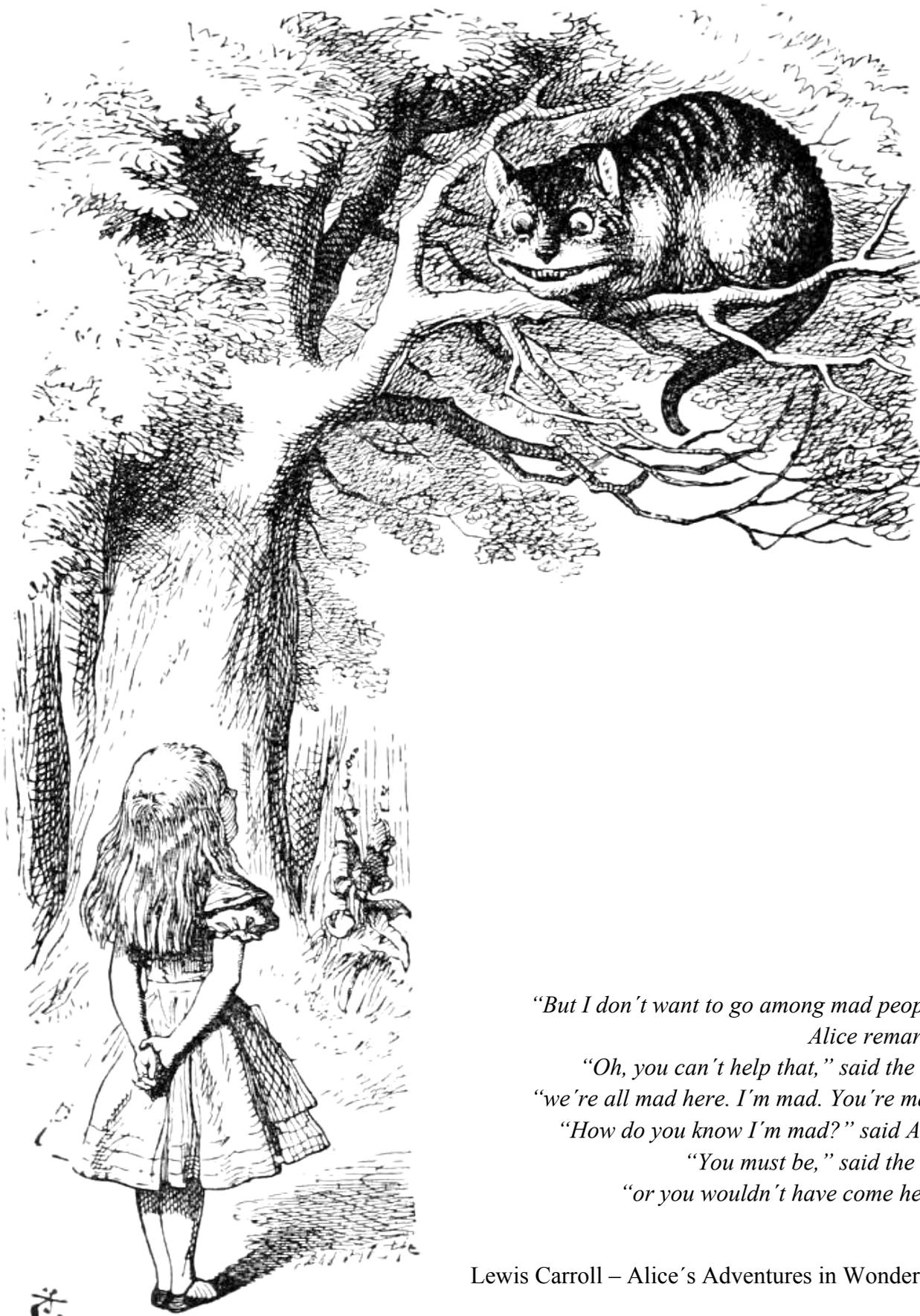
Tag der Disputation

06.06.2019

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

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2014 bis Februar 2019 unter der Anleitung von *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel* am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt. Ein Teil der gezeigten Ergebnisse wurde von *Matthias Tanriver* und *Anna Sontheim* im Rahmen der Bachelorarbeit und des Anorganisch-Chemischen Forschungspraktikums in der Arbeitsgruppe Himmel unter meiner Anleitung erhalten. Wesentliche Teile dieser Arbeit wurden bereits in den im Anhang genannten Formen veröffentlicht.

Für meine geliebten Eltern



*“But I don’t want to go among mad people,”
Alice remarked.*

*“Oh, you can’t help that,” said the Cat,
“we’re all mad here. I’m mad. You’re mad.”*

“How do you know I’m mad?” said Alice.

*“You must be,” said the Cat,
“or you wouldn’t have come here.”*

Lewis Carroll – Alice’s Adventures in Wonderland

KURZZUSAMMENFASSUNG

Diboran(4) Verbindungen mit elektronenpräziser B–B-Bindung dienen als vielseitige Reagenzien in der organischen Synthese. Ihre Darstellung und Reaktivität ist von großem Interesse für die moderne Chemie des Bors. Der Aufbau solcher B–B-Bindungen ist, bedingt durch die Neigung des Bors zur Cluster-Bildung, schwer steuerbar und im Vergleich zu C–C-Kupplungen auf wenige Beispiele beschränkt. Unter den bekannten Methoden bieten Dehydrokupplungen eine elegante, atomeffiziente Variante zur Darstellung von Diboranen(4). Sie sind allerdings bisher nur auf extrem wenige, ausgewählte Substrate anwendbar.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neue Strategien der Dehydrokupplung zur Ausbildung elektronenpräziser B–B-Bindungen untersucht. Hierbei wurden verschiedene bidentate Liganden eingesetzt. Neben mehreren, neutralen Bisphosphinosubstituenten wurden auch anionische Aminidat- bzw. Guanidinatligenanden berücksichtigt. Es gelang, die jeweiligen Bisphosphinoborane zu isolieren und zu charakterisieren; ausgehend von diesen Diboranen wurde die Reaktivität gegenüber Carbonylkomplexen, Hydridabstraktionsreagenzien und Dehydrokupplungskatalysatoren experimentell und quantenchemisch untersucht. Durch einen gezielten Hydrid-Iodid-Austausch an den BH₃-Gruppen gelang die Isolierung und Charakterisierung einfach iodierter Diborane, sowie die Darstellung eines zweifach phosphinoverbrückten Bor-Dikations. Eine Dehydrokupplung konnte indes ausgehend von den untersuchten neutralen Phosphinoliganden experimentell nicht realisiert werden.

Die Verwendung anionischer Liganden dagegen eröffnete eine neuartige Syntheseroute zur Knüpfung elektronenpräziser B–B-Bindungen. Die in dieser Arbeit entwickelte Dehydrokupplung erlaubt den Zugang zu neuen, nukleophilen Diboran(4) Verbindungen; durch Reaktion der Boranaddukte (L+H)-BH₃ (L+H = 1,2,3,4,4a,5,6,7-Octahydro-1,8-naphtyridin) sowie hppH-BH₃ (hppH = 1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2- α]pyrimidin) mit Iod bei Raumtemperatur gelang innerhalb weniger Minuten die Darstellung der isolierbaren, vollständig charakterisierten Diborane(4) [IB(μ -L)]₂ und [IB(μ -hpp)]₂. Auf Grundlage ausführlicher experimenteller und quantenchemischer Untersuchungen wurde für diese Reaktion, bei der es durch Zugabe eines Oxidationsmittels zur Reduktion der Boratome von B^{III} zu B^{II} kommt, ein Reaktionspfad postuliert. Weiterhin wurden für [IB(μ -L)]₂ und [IB(μ -hpp)]₂ sowie ihre Wasserstoffanaloga verschiedene Parameter, wie die Protonenaffinität oder die HOMO-Energie, quantenchemisch untersucht und die Verbindungen gemäß ihrer Nukleophilie eingeordnet. Das bereits literaturbekannte, ausführlich untersuchte [HB(μ -hpp)]₂ stellt das stärkste Nukleophil dar, während [IB(μ -L)]₂ die Reihe als schwächstes Nukleophil innerhalb der untersuchten Gruppe schließt.

Diese Arbeit eröffnet so den Zugang zu einer neuen Dehydrokupplungsstrategie mit unkonventionellen Reaktivitäten, die unter sehr milden Bedingungen auf verschiedene Substrate anwendbar ist.

ABSTRACT

Diborane(4) compounds, exhibiting an electron-precise boron-boron bond, are extremely versatile reagents in organic synthesis, therefore the preparation and reactivity of these compounds is of great interest in modern boron chemistry. The introduction of such boron-boron bonds is limited to very few examples in contrast to the variety of carbon-carbon coupling reactions. Among the established strategies to boron-boron bond formation, dehydrocoupling reactions constitute an elegant, “atom-economic” pathway. However, these reactions are still restricted to a very few selected examples.

The aim of this thesis was to establish new strategies to boron-boron bond formation via dehydrocoupling reactions; therefore various bidentate ligands, such as neutral bisphosphanes or anionic amidine or guanidine compounds were introduced. The respective bisphosphane borane adducts were isolated and fully characterized. Furthermore, the reactivity of these diboranes towards carbonyl complexes, hydride abstraction and potential dehydrocoupling catalysts was investigated. Reaction with iodine selectively replaced one hydride in each borane by iodine, leading to the isolation and characterization of mono iodoboranes, as well as a doubly phosphane stabilized boron dication. However, boron-boron dehydrocoupling could not be achieved from this approach.

In contrast, introduction of anionic ligands gave rise to a new route to boron-boron bond formation. The dehydrocoupling strategy developed in this thesis enables access to new nucleophilic diborane(4) compounds. Reaction of the borane adducts (L+H)-BH₃ (L+H = 1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydro-1,8-naphthyridine) as well as hppH-BH₃ (hppH = 1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2- α]pyrimidine) with iodine at room temperature lead to formation of [IB(μ -L)]₂ and [IB(μ -hpp)]₂. Both diboranes(4) were isolated and fully characterized. Based on a strong set of experimental data and quantum chemical computations, a reaction pathway for this unusual reaction was proposed. In difference to traditional pathways using reducing reagents, the reduction from B^{III} to B^{II} is paradoxically achieved by the addition of the oxidation reagent iodine. Furthermore, quantum chemical computations were carried out on the diboranes(4) [IB(μ -L)]₂ and [IB(μ -hpp)]₂, as well as the hydrogen analogues [HB(μ -L)]₂ and [HB(μ -hpp)]₂, to determine various parameters, such as proton affinity and HOMO energies. All compounds were classified due to their nucleophilicity. The well documented, intensely studied [HB(μ -hpp)]₂ constitutes the strongest nucleophilic character among the analysed compounds while the nucleophilicity of [IB(μ -L)]₂ is quite low.

Overall this thesis established access to an efficient and unprecedented boron-boron dehydrocoupling reaction under mild conditions, applicable to diverse borane adducts.

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung und Kenntnisstand	1
1.1 Motivation und Zielsetzung	2
1.2 Bor und seine Verbindungen.....	3
1.3 Elektronenpräzise Bor–Bor-Bindungen	6
1.3.1 Kupplung von Halogenboranen.....	6
1.3.2 Kupplungsreaktionen von Borylenen	8
1.3.3 Dehydrokupplung von Boranen.....	10
1.4 Reaktivität und Nukleophilie von Boranen	17
1.4.1 sp^2 - sp^2 -hybridisierte Diborane	18
1.4.2 sp^3 - sp^3 -hybridisierte Diborane	19
1.4.3 Guanidinatstabilisierte Diborane(4).....	20
1.4.4 Phosphino- und Amidinatstabilisierte Borane	24
2 Ergebnisse und Diskussion	27
2.1 Phosphinostabilisierte Diborane.....	28
2.1.1 Synthese und Charakterisierung von Phosphinoboranen	29
2.1.2 Reaktivität gegenüber Carbonylkomplexen	39
2.1.3 Untersuchungen zur Bildung einer elektronenpräzisen B–B-Bindung	45
2.1.4 Iodierung von Phosphinoboranen	51
2.2 Amidinatstabilisierte Borane	63
2.2.1 Ligandensynthese und Boranaddukt	63
2.2.2 Synthese und Reaktivität des Dikations $\{[B(\mu-L)(NHMe_2)]_2\}^{2+}$	67
2.2.3 Iodierung von Amidinboran	71
2.3 Guanidinatstabilisierte Borane	81
2.4 Vergleich quantenchemischer Parameter	87
3 Zusammenfassung	93
4 Experimental Section	97
4.1 General information.....	98

4.2 Analytical methods	99
4.3 Quantum chemical methods and programs	101
4.4 Synthesis	102
4.4.1 Phosphinoboranes.....	102
4.4.2 Amidine- and Guanidineboranes	117
4.4.3 Others.....	124
5 Literaturverzeichnis	128
A Anhänge	139
A.1 Abkürzungsverzeichnis	140
A.2 Symbolverzeichnis.....	141
A.3 Verbindungsverzeichnis	142
A.4 Kristallstrukturdaten	144
A.5 Spektroskopische Daten	152
A.6 Strukturelle Parameter	153
A.7 DFT-Rechnungen	157
Liste wissenschaftlicher Beiträge	181
Danksagung	183
Eidesstattliche Versicherung	187

1

EINLEITUNG UND KENNTNISSTAND

Dieses Kapitel gibt nach einer kurzen Einleitung zur Motivation und Zielsetzung dieser Dissertation einen Überblick über Hintergründe und aktuelle Aspekte ausgewählter und für diese Arbeit relevanter Forschungsgebiete. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf den unterschiedlichen Methoden zur Knüpfung elektronenpräziser Bor–Bor-Bindungen und der Reaktivität und Nukleophilie von Diboran Verbindungen.

Inhalt des Kapitels

1.1 Motivation und Zielsetzung	2
1.2 Bor und seine Verbindungen	3
1.3 Elektronenpräzise Bor–Bor-Bindungen	6
1.3.1 Kupplung von Halogenboranen.....	6
1.3.2 Kupplungsreaktionen von Borylenen	8
1.3.3 Dehydrokupplung von Boranen.....	10
1.4 Reaktivität und Nukleophilie von Boranen	17
1.4.1 sp^2 - sp^2 -hybridisierte Diborane	18
1.4.2 sp^3 - sp^3 -hybridisierte Diborane	19
1.4.3 Guanidinatstabilisierte Diborane(4)	20
1.4.4 Phosphino- und Amidinatstabilisierte Borane	24

1.1 Motivation und Zielsetzung

Die gezielte Darstellung von Diboran(4) Verbindungen mit elektronenpräziser B–B-Bindung ist seit der ersten erfolgreichen Synthese in den 1920er Jahren von großem Interesse für die Chemie des Bors.^[1] Diborane(4) besitzen eine einzigartige Reaktivität und dienen als vielseitige Reagenzien in der organischen Synthese.^[2, 3] Der Aufbau von B–B-Einfachbindungen ist jedoch, bedingt durch die Neigung des Bors zur Ausbildung von Clustern, schwer steuerbar und im Vergleich zum vielseitigen Feld der C–C-Kupplungsreaktionen auf wenige Beispiele beschränkt. Die am weitesten verbreitete Syntheseroute ist die Reduktion von Halogenboranen. Sie erfordert indes zwingend die Gegenwart von π -Donor Substituenten und ist wenig atomeffizient.^[4] Unter den modernen Methoden zur B–B-Bindungsknüpfung bieten Dehydrokupplungen eine besonders elegante und effiziente Variante zur Darstellung von Diboranen(4). Sie sind jedoch bisher nur auf extrem wenige, ausgewählte Substrate anwendbar und erfordern in der Regel die Anwesenheit eines Metallkatalysators.^[5]

Ziel dieser Dissertation stellte der Austausch der Guanidinatsubstituenten im Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ dar und die damit verbundene Synthese von Diboran(4) Verbindungen mit verbrückendem Ligandenrückgrat und neuartigen, nukleophilen Reaktivitäten (Abbildung 1.1).

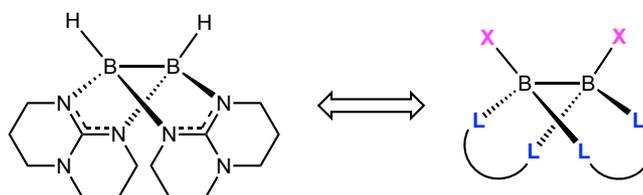


Abbildung 1.1 Angestrebter formaler Austausch der Substituenten im Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$, inklusive eines möglichen Austauschs der borgebundenen hydridischen Wasserstoffe.

Das übergeordnete Ziel aller durchgeführten Untersuchungen sollte dabei die Entwicklung einer neuartigen, möglichst atomeffizienten Dehydrokupplungsreaktion sein, die sowohl quantenchemisch als auch experimentell genau studiert werden sollte, um ein tieferes Verständnis der Reaktivitäten und des Reaktionsverlaufs zu erhalten. Die verschiedenen, vor diesem Hintergrund ausgewählten Substituenten sollten bidentate Liganden sein, die über eine hinreichend große Elektronendichte im Rückgrat verfügen, um den inhärenten Elektronenmangel des Bors auszugleichen. Des Weiteren sollte im Rahmen dieser Arbeit die Reaktivität und Folgechemie der neugewonnenen Diboran(4) Verbindungen quantenchemisch und experimentell untersucht werden, um so eine Einordnung der Verbindungen in bereits bestehende Arbeiten zu ermöglichen.

1.2 Bor und seine Verbindungen

Bor ist das erste Element der dritten Hauptgruppe und stellt das einzige Halbmetall dieser Gruppe dar. Im Gegensatz zu anderen Hauptgruppenelementen mit weniger als vier Valenzelektronen bevorzugt Bor Bindungen mit kovalentem Charakter gegenüber kristallinen Gitterstrukturen.^[6, 7] Die bekannten, kristallinen Modifikationen des Bors bestehen aus B_{12} -Ikosaedersubstrukturen, in denen die Boratome kovalent verknüpft sind.^[7, 8] Aufgrund des inhärenten Elektronenmangels des Bors ist seine Neigung zur Ausbildung von Raumnetzstrukturen unter Beteiligung von Mehrzentrenbindungen sehr hoch. Lipscomb *et al.* konnten zeigen, dass dies auch für viele Wasserstoffverbindungen des Bors gilt, wie z.B. B_2H_6 , B_4H_{10} oder B_5H_{11} .^[9-12] Eine Beschreibung der verschiedenen Bindungsverhältnisse ist erst durch die Zuhilfenahme der Molekülorbitaltheorie möglich. Hieraus resultieren die in Abbildung 1.2 gezeigten schematischen Darstellungen der Bindungen.^[13]

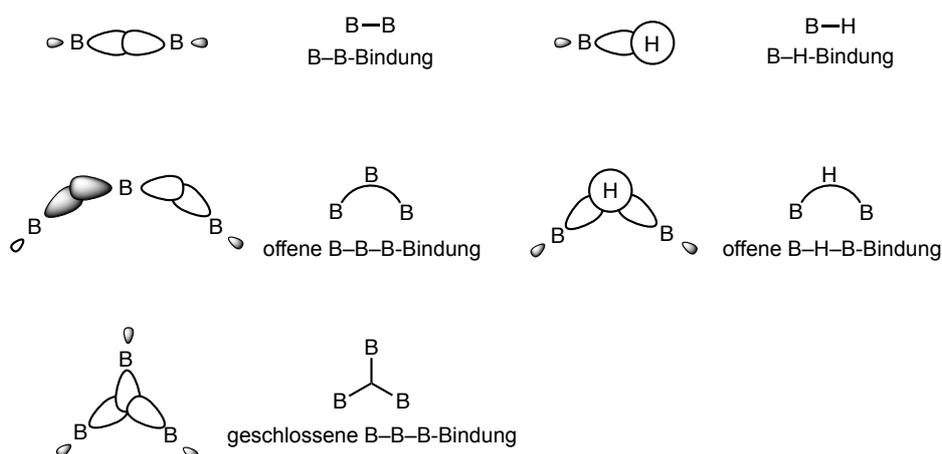


Abbildung 1.2 Schematische Orbitalwechselwirkungen in Boranen und deren Darstellung durch Bindungsstriche zur strukturellen Beschreibung. Von links nach rechts sind die elektronenpräzise B–B-Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung, die elektronenpräzise B–H-Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung, die offene B–B–B- und B–H–B-Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen, und die geschlossene B–B–B-Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung gezeigt. In neueren Arbeiten, sowie auch in der vorliegenden Arbeit, werden auch bei Drei-Zentren-Bindungen an Stelle der Halbkreise häufig Bindungsstriche zur Wiedergabe der Konnektivität genutzt.^[13]

Bei der Bildung von Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen (im Folgenden als $3c-2e$ -Bindung abgekürzt) stellt jedes der drei beteiligten Atome ein Orbital zur Verfügung. Diese Atomorbitale überlappen so, dass sie ein bindendes, ein nichtbindendes und ein antibindendes Molekülorbital bilden, dies begünstigt die Besetzung mit zwei Elektronen in besonderem Maße. $3c-2e$ -Bindungen ermöglichen so die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Verbindungen mit Elektronenmangel, die mehr Atomorbitale als Bindungselektronen besitzen. Dieser Bindungstyp beschreibt sowohl eine B–H–B-Drei-Zentren-Bindung, als auch eine B–B–B-Drei-

Zentren-Bindung.^[9-12] Bei der B–B–B-3c–2e-Bindung kann zudem zwischen einer offenen und einer geschlossenen Form unterschieden werden. Die offene Form der Bindung entsteht durch die Überlappung von je einem sp^2 -Hybridorbital zweier Boratome mit einem p-Orbital des dritten Boratoms. Die geschlossene B–B–B-Bindung resultiert aus der Überlappung von drei sp^2 -hybridisierten Orbitalen. Auf der Grundlage von 3c–2e-Bindungen gelang es Wade und anderen die Strukturen von Boranen aus der Summenformel vorherzusagen.^[14] Sie erkannten den strukturellen Zusammenhang von Valenzelektronen und Gerüstbindungen in Boranen, Boran-Anionen und Carboranen. Die Geometrie eines Borangerüsts wird demnach durch das Verhältnis der Anzahl der Gerüstelektronen zur Anzahl der Gerüstatome bestimmt. $2n+2$ Gerüstelektronen entsprechen beispielsweise $n+1$ Gerüstelektronenpaaren mit n Gerüstatomen (*closo* Struktur). Borane können so in *closo*, *nido*, *arachno* und *hypho* unterschieden werden. Mingos erweiterte die Arbeiten Wades um seine Theorie des „polyhedral skeletal electron pair approach“ (PSEPT), und ermöglichte so eine einfache Beschreibung der strukturellen Unterschiede von Clusterverbindungen unterschiedlicher Atome.^[15, 16] Diese Regeln zur Vorhersage der Geometrie von Clusterverbindungen lassen sich als „Wade-Mingos-Regeln“ zusammenfassen.

Formal leiten sich die in dieser Arbeit behandelten Borane und Diborane von den Borhydriden BH_3 und B_2H_4 ab. Die exakte Konstitution sowie die Bindungsverhältnisse im BH_3 Molekül wurden lange Zeit kontrovers diskutiert und konnten erst mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse eindeutig geklärt werden.^[17-20] Hierbei zeigte sich, dass BH_3 nicht als Monomer vorliegt, sondern in dimerisierter Form als Diboran(6) B_2H_6 .^[21] Diese Verbindung besitzt unter anderem zwei B–H–B-3c–2e-Bindungen und ist eine relativ stabile Verbindung, bei der beide Boratome in der Oxidationsstufe +III vorliegen. B_2H_6 fand schon früh synthetische Anwendung, z.B. als Hydroborierungsreagenz.^[22-24] Durch die formale Eliminierung eines H_2 Moleküls kann Diboran(6) in Diboran(4) B_2H_4 überführt werden, in welchem beide Boratome in der Oxidationsstufe +II vorliegen. Diese Verbindung ist jedoch, bedingt durch den Elektronenmangel am Bor, nicht stabil.

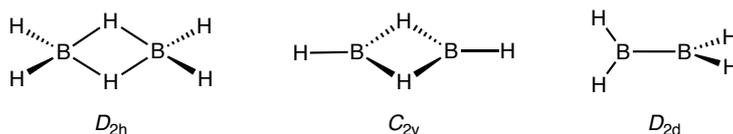


Abbildung 1.3 Molekülstrukturen für Diboran(6) B_2H_6 (links) und Diboran(4) B_2H_4 (Mitte und rechts). Die Diboran(4) Struktur mit C_{2v} Symmetrie stellt hierbei nach quantenchemischen Untersuchungen das globale Minimum für B_2H_4 dar.

Strukturvorschläge auf Grundlage quantenchemischer Rechnungen ergaben zwei energetisch ähnliche Minimumstrukturen (wie in Abbildung 1.3 dargestellt), die über unterschiedliche Symmetrien und B–H-Bindungsmodi verfügen. In Kombination mit Photoionisations-Massenspektrometrie wurde für B_2H_4 eine doppelt verbrückte, C_{2v} -symmetrische Struktur mit B–H–B-Bindung postuliert, während das energetisch nächst höher liegende B_2H_4 Isomer bereits über eine elektronenpräzise B–B-Bindung verfügt.^[25-28] Tamao und Matsuo *et al.* gelang 2010 die Synthese des Diboran Derivates $B_2H_2(\text{Eind})_2$ (Eind = 1,1,3,3,5,5,7,7-octaethyl-*s*-hydrindacen-4-yl), das zwei verbrückende B–H–B-Bindungen aufweist und somit strukturelle Ähnlichkeit mit B_2H_4 in der C_{2v} Symmetrie besitzt (Abbildung 1.3).^[29] Geringfügige Änderungen im Substitutionsmuster des Arylsubstituenten, wie zum Beispiel bei $B_2H_2(\text{MPind})_2$ (MPind = 1,1,7,7-tetramethyl-3,3,5,5-tetrapropyl-*s*-hydrindacen-4-yl), führen zur Ausbildung von zwei terminalen B–H-Bindungen und einer elektronenpräzisen B–B-Bindung. Das Molekül besitzt damit eine Geometrie, die der D_{2d} Symmetrie von B_2H_4 entspricht.^[30]

1.3 Elektronenpräzise Bor–Bor-Bindungen

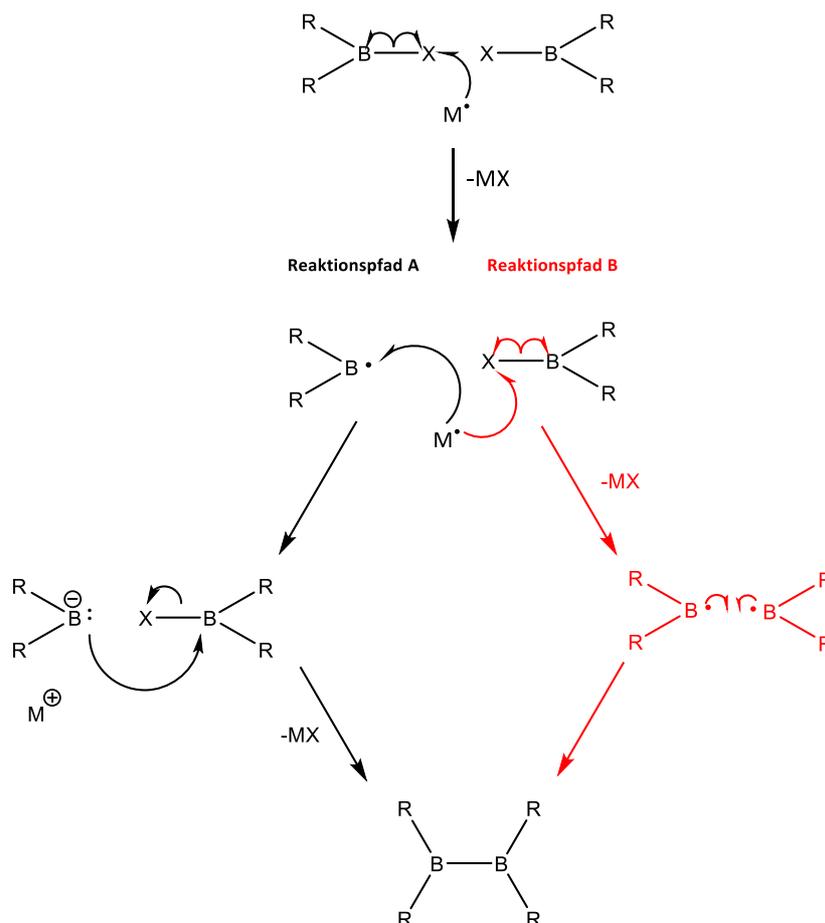
1.3.1 Kupplung von Halogenboranen

Die Bindungsenthalpie einer homonuklearen B–B- σ -Bindung beträgt $D_0 = 293 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und liegt damit zwischen den Werten einer C–C-Einfachbindung ($D_0 = 345 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und einer Si–Si-Einfachbindung ($D_0 = 222 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Sowohl Kohlenstoff als auch Silizium zeigen eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von Ketten- und Ringstrukturen mit elektronenpräzisen Einfachbindungen.^[51] Die Synthesen solcher Verbindungen mit Einfachbindungen sind, vor allem für Kohlenstoff, sehr vielfältig und präzise steuerbar.^[52, 53] Die Knüpfung vergleichbarer B–B-Bindungen dagegen gestaltet sich sehr viel schwieriger und ist bis heute aus verschiedenen Gründen auf wenige Beispiele beschränkt. Trotz der relativen thermodynamischen Stabilität der B–B- σ -Bindung, ist die Bildung heteronuklearer Bindungen mit Sauerstoff (B–O: $D_0 = 536 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), Stickstoff (B–N: $D_0 = 446 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) oder Kohlenstoff (B–C: $D_0 = 372 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) häufig bevorzugt. Darüber hinaus kommt es häufig auch ohne zusätzliche Reaktionspartner, unter Disproportionierung und Ausbildung von Bor-Clustern, zu einer Zersetzung von elektronenpräzisen B–B-Bindungen. Zudem besitzt die B–B- σ -Bindung zwei leere, an den Boratomen lokalisierte p-Orbitale, die gute Angriffspunkte für Nukleophile bilden.^[34-41] Dieser Effekt kann durch die Anbindung von π -Donor Substituenten, wie z.B. Dialkylamino- oder Alkoxygruppen gemindert werden. Es kommt so zu einer teilweise Besetzung der leeren p-Orbitale am Bor und einer Verringerung der Elektrophilie der B–B-Bindung. Quantenchemische Untersuchungen von Tiznado und Boldyrev *et al.* zeigen, dass Boratome in Boranen der Struktur B_nH_{n+2} ($n = 2-5$) eine sp^2 -Hybridisierung vermeiden. Dies führt, vor allem mit zunehmender Kettenlänge, zur Ausbildung nicht-klassischer Molekülstrukturen.^[42] Daher ist die Synthese längererkettiger Borane nur unter Verwendung stark π -basischer Aminosubstituenten realisierbar, die zu der erwähnten Teilbesetzung der leeren p-Orbitale und zu einem Ausgleich des Elektronenmangels am Bor führen.

Mit der Synthese von B_2Cl_4 durch Reduktion von BCl_3 am elektrischen Lichtbogen gelang Stock *et al.* 1925 die erste gezielte Synthese einer B–B- σ -Bindung.^[43] Diese Synthese wurde später von Schlesinger *et al.* optimiert, zudem konnte die spontane Umwandlung von B_2Cl_4 zu B_4Cl_4 bei 0°C beobachtet werden.^[44-47] 1960 berichtete Brotherton *et al.* über die reduktive Kupplung von Diaminohalogenboranen, bei der $(Me_2N)_2BCl$ durch Reduktion mit elementarem Natrium zum Diboran $B_2(NMe_2)_4$ verknüpft wird. Diese Syntheseroute ermöglichte erstmals die gezielte Darstellung von B–B- σ -Bindungen in größerem Maßstab, illustriert aber gleichzeitig die essenzielle Bedeutung von π -Donor Substituenten zur Stabilisierung solcher Bindungen.^[48] Auf

Grundlage dieses Konzepts aus reduktiver Kupplung und Stabilisierung durch π -Donor Substituenten, gelang Nöth *et al.* die erste Darstellung von offenkettigen und cyclischen, elektronenpräzisen Boranen mit bis zu sechs Boratomen.^[49, 50] Mittels reduktiver Kupplung von Halogenboranen gelang in späteren Arbeiten, je nach Reaktionsführung, auch die Synthese von Cyclotriboranen, Tetraboranen und Hexaboranen.^[51-54]

Trotz vielfältiger Anwendung ist der Mechanismus dieser B-B-Kupplungsreaktionen bis heute nicht abschließend geklärt. Zwei unterschiedliche Mechanismen werden in der Literatur als am wahrscheinlichsten diskutiert (Schema 1.1).^[4] Denkbar ist eine Zwei-Elektronen-Reduktion eines Borans unter Ausbildung eines Borylanions, gefolgt von dem nukleophilen Angriff eines Halogenborans (Reaktionspfad A, schwarz). Eine zweite Möglichkeit ist die Kupplung zweier Borradikale nach einer Ein-Elektronen-Reduktion der Halogenborane (Reaktionspfad B, rot). Beide Intermediate, sowohl das Borylanion als auch das Borradikal, konnten abgefangen und isoliert werden, ohne jedoch den Mechanismus eindeutig zu klären.^[55-59]



Schema 1.1 Mögliche Reaktionswege für die B-B-Kupplung von Halogenboranen: durch den nukleophilen Angriff eines Borylanions an ein Halogenboran (Reaktionspfad A, schwarz); alternativ über die Homokupplung zweier Borradikale (Reaktionspfad B, rot).^[4]

Die reduktive Kupplung von Halogenboranen war lange Zeit die bevorzugte Synthese zum Aufbau elektronenpräziser B–B-Bindungen, sie ist jedoch mit einigen Nachteilen verbunden. Die Bildung intermediärer Radikalspezies erfordert die Stabilisierung der Borzentren durch sterisch anspruchsvolle, bzw. starke π -Donor Substituenten. Darüber hinaus ist die Steuerung der Kettenlänge oder Ringgröße, sowie die Kontrolle der Selektivität dieser B–B-Kupplung schwer zu regulieren und häufig ungenau. Die Trennung von möglichen Produktgemischen und die Aufreinigung der einzelnen Borane ist in der Regel aufwendig und nur mittels Kristallisation oder Destillation durchführbar.^[4]

1.3.2 Kupplungsreaktionen von Borylenen

Neuere Arbeiten beschäftigen sich mit dem Aufbau elektronenpräziser B–B- σ -Bindungen weit über die einfache, reduktive Kupplung von Halogenboranen hinaus. Hierbei ist es möglich, zwischen verschiedenen Arten der Kupplungsreaktion zu unterscheiden.^[4] Im Folgenden sollen vor allem die Borylenkupplung, der Aufbau von B–B-Doppel- und Dreifachbindungen, sowie die katalytische und thermische Dehydrokupplung von Boranen erläutert werden.

Die Verbindungskategorie der Borylene beschreibt carbenanaloge Borverbindungen der allgemeinen Struktur R–B, wobei R ein organischer Rest ist und das Boratom zwei leere sp^2 -Orbitale und ein freies Elektronenpaar besitzt.^[60, 61] 2002 gelang Braunschweig *et al.* die Kupplung zweier Chlorborylene durch Bestrahlung eines Mangan(carbonyl)komplexes mit einer verbrückenden Boryleneinheit in Kohlenmonoxid-Atmosphäre. Das Produkt dieser Reaktion besitzt eine B₂Cl₂-Einheit, die von zwei verbrückenden Mangan(carbonyl)substituenten stabilisiert wird (Abbildung 1.4).^[62]

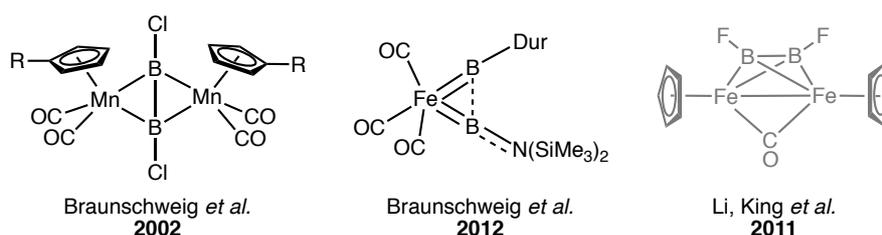
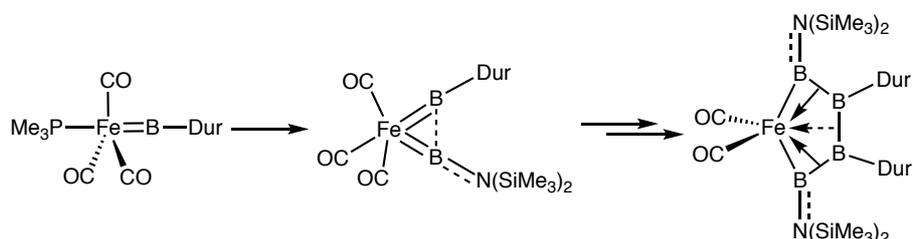


Abbildung 1.4 Darstellung ausgewählter Borylenkomplexe (von rechts nach links): der 2002 von Braunschweig *et al.* synthetisierte Manganborylenkomplex mit elektronenpräziser B–B- σ -Bindungen (B–B-1,695(7) Å); der 2012 isolierte, unsymmetrische Bis(borylen)eisenkomplex (Dur = 2,3,4,6-Me₄C₆H), der jedoch keine volle B–B- σ -Bindungen aufweist (B...B 1,982(3) Å); und ein von Li und King *et al.* theoretisch untersuchter Eisenborylenkomplex (grau).^[62-64]

Theoretische Studien ließen vermuten, dass auch in anderen Übergangsmetall-Borylenkomplexen, wie zum Beispiel $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}]_2(\mu\text{-}\eta\text{-B}_2\text{F}_2)(\mu\text{-CO})$, elektronenpräzise B–B-Bindungen vorliegen. Allerdings war die Darstellung dieses Komplexes oder vergleichbarer Verbindungen bisher nicht durchführbar.^[64] Die Einführung von zwei Boryleneinheiten in einen

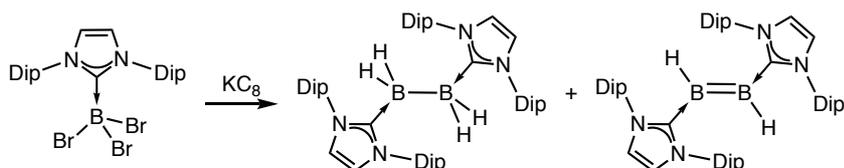
Metallkomplex gestaltet sich äußerst schwierig und konnte erst mit der Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ realisiert werden.^[65, 66] Die beiden Boratome in diesem ersten, monometallischen Bis(borylen)komplex weisen jedoch keinerlei Wechselwirkung oder Bindung untereinander auf. Grund hierfür ist vermutlich vor allem die Stabilisierung der Borzentren durch die starke π -Donor Wirkung der borgebundenen Aminogruppen. 2012 gelang Braunschweig *et al.* die Darstellung des unsymmetrischen Bis(borylen)eisenkomplexes *trans*- $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{CO})_3\text{Fe}\{\text{B}(\text{Dur})\}]$ (Dur = 2,3,4,6-Me₄C₆H) durch Reaktion eines Eisenarylborylenkomplexes mit dem als Borylenüberträger bekannten Komplex $[(\text{CO})_5\text{Mo}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$.^[67-70] Ausgehend von dieser Verbindung gelang die Synthese eines Eisenkomplexes, bei dem sich vier Boratome in einer planaren Kette um das Metallatom anlagern (Schema 1.2).^[63]



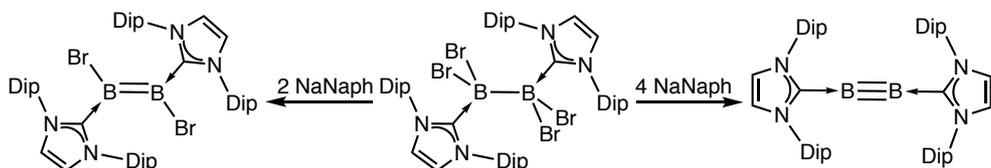
Schema 1.2 Aufbau von B–B-Einfachbindungen mittels Kupplung von Borylenliganden am Metallatom im Komplex nach Braunschweig *et al.* (Dur = 2,3,4,6-Me₄C₆H).^[63]

2007 wurde das Gebiet der reduktiven Kupplung von Halogenboranen von Robinson *et al.* auf vielversprechende Weise erweitert. Durch die Stabilisierung eines Halogenborans mittels Carbenen ist nicht nur die Darstellung einer elektronenpräzisen B–B- σ -Bindung möglich, sondern darüber hinaus auch die Bildung von B–B-Doppelbindungen.^[71, 72] Auch die Synthese einer B–B-Dreifachbindung ist von großem, wissenschaftlichen Interesse, konnte jedoch auf der angestrebten Route, durch Reduktion von Halogenboranen, nicht realisiert werden.^[73] Robinson *et al.* gelang jedoch in vergleichbarer Weise die Darstellung einer Ga–Ga-Dreifachbindung und Power *et al.* gelang die Synthese einer Al–Al-Dreifachbindung.^[74, 75] Die erste B–B-Dreifachbindung konnte 2002 von Zhou und Xu *et al.* in einer Argon Matrix detektiert werden. Durch das Verdampfen von Boratomen im CO₂ Strom gelang die Isolation von (CO)BB(CO), die B–B-Bindungslänge in diesem Molekül beträgt 1,453 - 1,468 Å.^[76] 2012 gelang Braunschweig *et al.* dann die Darstellung einer B–B-Dreifachbindung in Anlehnung an die Synthese von Robinson *et al.* von 2007. Durch die Stabilisierung von Tetrabromdiboran(4) mittels NHC-Liganden ist es möglich, die bereits vorhandene B–B-Bindung, je nach Reaktionsbedingungen, zu einer Doppel-, bzw. Dreifachbindung zu reduzieren (Schema 1.3).^[77]

Robinson *et al.* 2007



Braunschweig *et al.* 2012



Schema 1.3 Darstellung von B–B-Mehrfachbindungen mittels Reduktion von Halogenboranen nach Robinson *et al.* (oben) und Braunschweig *et al.* (unten) (Dip = 2,6-Diisopropylphenyl).^{[71, 72][77]}

1.3.3 Dehydrokupplung von Boranen

Die Kupplung von Boranen unter Wasserstoffabspaltung ist von besonderem Interesse für moderne Forschungen, da sie einen möglichen Zugang zu Wasserstoffspeichermaterialien im Niedermolekularbereich eröffnet.^[78-80] Man unterscheidet dabei zwischen einer intra- bzw. intermolekularen Homo- oder Heterokupplung; bei einer Homokupplung kommt es zur Ausbildung einer B–B- σ -Bindung, bei einer Heterokupplung zur Bildung einer B–E-Bindung (E = N, P) unter Abspaltung eines H_2 Moleküls.^[4, 81] Entscheidend für die Dehydrokupplung unter Ausbildung einer elektronenpräzisen B–B- σ -Bindung ist die Aktivierung der B–H-Bindung, was beispielsweise durch die Koordination an ein katalytisch aktives Metallzentrum erfolgen kann. Eine Variante einer solchen Aktivierung ist die Bildung eines sogenannten „Shimoi“-Komplexes, wobei das Boranaddukt (z.B. NMe_3-BH_3 , NMe_3-BRH_2) über eine κ^1 -Bindung an das Metallatom koordiniert (Abbildung 1.5).^[82]

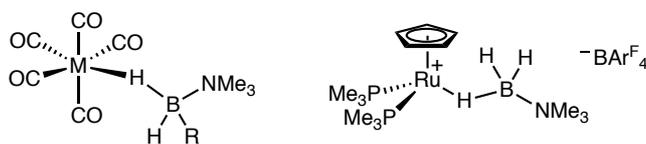


Abbildung 1.5 Ausgewählte Beispiele für literaturbekannte „Shimoi“-Komplex mit κ^1 -Koordination der Boranaddukte (links: M = Cr, W, Mn; rechts: $BARF_4$ = Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate).^[82]

Die Koordination des Boranaddukts resultiert in einer $3c-2e$ -Bindung, die hauptsächlich aus einer Elektronendonierung der σ_{BH} -Bindung zum Metallatom besteht, während der Beitrag der Rückbindung, bedingt durch die hohe energetische Lage des σ^*_{BH} -Orbitals, vernachlässigbar klein ist. Infolgedessen sind die koordinierenden Borane sehr labile Liganden, was einen schnellen Austausch der verbrückenden Wasserstoffatome ermöglicht. Dieser Liganden-Austausch erfolgt vermutlich über einen κ^2 -Übergangszustand (Abbildung 1.6).^[83] Die Stärke der

M–H–B-Bindung kann durch Einführung elektronenschiebender Substituenten am Boratom gesteuert werden, da so der Donorcharakter des Liganden modifiziert werden kann, ohne seinen Koordinationsmodus zu ändern.^[84]

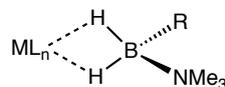


Abbildung 1.6 κ^2 -Übergangszustand nach Shimoi *et al.* mit M–H–B-Bindungen.

Eine zweite Möglichkeit der B–H-Bindungsaktivierung ist die von Hartwig *et al.* entdeckte Entstehung eines σ -Borankomplexes, der vergleichbar ist mit dem Chatt-Dewar-Duncanson-Modell für die Koordination von Olefinen an ein Metallzentrum.^[85, 86] Es kommt, durch eine Elektronendonierung aus dem bindenden σ_{BH} -Orbital der B–H-Bindung des Borans in ein leeres Orbital am Metallatom, zur Bildung einer κ^2 -Bindung. Eine Rückbindung in das antibindende σ^*_{BH} -Orbital der B–H-Bindung ist auf Grund seiner hohen energetischen Lage vernachlässigbar, die Rückbindung erfolgt stattdessen in ein leeres p-Orbital des Boratoms (Abbildung 1.7).^[84, 87]

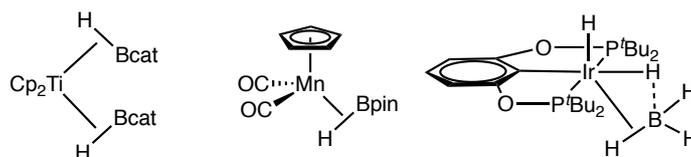
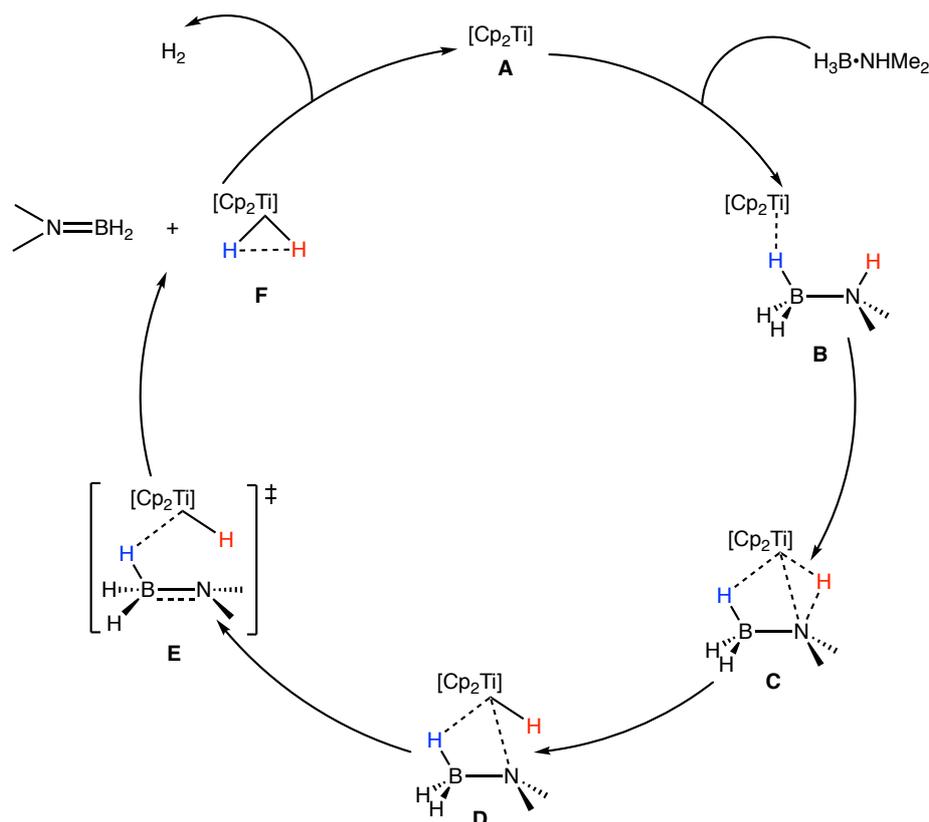


Abbildung 1.7 Ausgewählte σ -Boran-Komplexe nach Hartwig *et al.*.^[84, 87]

Darüber hinaus gibt es zahlreiche weitere Untersuchungen zur B–H-Bindungsaktivierung mit Hilfe von Organometallkomplexen, die auch späte Übergangsmetalle wie z.B. Ni, Cu, Fe oder Rh berücksichtigen.^[88, 89] Trotz alledem ist die tatsächliche Realisierung einer Dehydrokupplung an Boratomen sehr komplex und im Vergleich zu C–C-Kupplungen auf wenige Beispiele und Substrate beschränkt. Ein bekanntes Beispiel für eine intramolekulare Kupplung ist die titanocenkatalysierte Dehydrierung von Dimethylaminboran. Der Mechanismus dieser Reaktion wurde mit Hilfe von DFT-Rechnungen untersucht und liefert eine Reaktion in vier Schritten. Im ersten Schritt koordiniert Dimethylaminboran über ein borgebundenes Wasserstoffatom an das Titanatom und es bildet sich $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\kappa^1\text{-H}_3\text{B-NHMe}_2)]$ (**B**), im zweiten Schritt kommt es via N–H-Aktivierung (**C**) zur Bildung der Hydridspezies **D**. Die weitere B–H-Aktivierung liefert dann ein hydridisches Wasserstoffatom (**F**), das unter Abspaltung von H_2BNMe_2 zur reduktiven Eliminierung von H_2 führt (Schema 1.4).^[90]



Schema 1.4 Mit Hilfe von DFT-Rechnungen ermittelter Mechanismus der Titanocen katalysierten Dehydrierung von Dimethylaminboran.^[90]

Der gezeigte Mechanismus der Dehydrierung ist jedoch nicht ohne Weiteres auf andere Reaktionen übertragbar, da der Reaktionspfad stark abhängig ist vom jeweiligen Boran, sowie dem metallorganischen Präkatalysator. Die intermolekulare, reduktive Kupplung von Aminboranen führt in der Regel immer zur Ausbildung von B–N-Bindungen und nicht zur Bildung von B–B-Bindungen.^[4]

Die Arbeitsgruppe Himmel beschäftigt sich seit 2007 mit der Reaktivität von guanidinstabilisierten Boranen, wobei bicyclische Guanidine als alternative Substituenten für Amine zur Stabilisierung von Boranen dienen. Durch die Koordination an ein solches Guanidin kommt es zu einer günstigen Präorientierung der Boratome im Hinblick auf die Ausbildung einer B–B-Bindung. Im Verlauf der Reaktion ist es so möglich, anstelle der üblichen B–N-Kupplung, eine B–B-Kupplung zum Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ ($\text{hpp} = 1,3,4,6,7,8\text{-hexahydro-}2\text{H-pyrimido}[1,2\text{-}\alpha]\text{pyrimidinat}$) zu realisieren.^[91, 92] Die Festkörperstruktur des Monoboranaddukts hppH-BH_3 zeigt bereits inter- und intramolekulare H–H-Wechselwirkungen (Abbildung 1.8). Aufgrund dieser räumlichen Nähe zweier Moleküle besitzt die Wasserstoffabspaltung eine relativ geringe Aktivierungsbarriere, die thermisch überwunden werden kann. Für die Dimerisierung zu Diboran(6) wird ein Dien-artiges Intermediat als Übergangszustand postuliert, das anschließend in einer [4+4] Cycloaddition zur Bildung von $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ führt.^[91, 93]

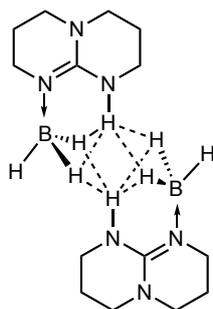
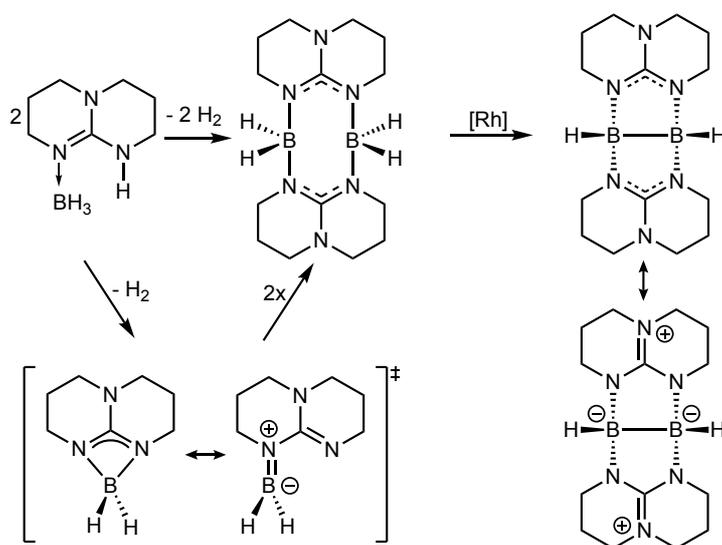


Abbildung 1.8 Inter- und intramolekulare H–H-Wechselwirkungen des Monoboranaddukts hppH-BH₃ im Festkörper, die bereits zu einer Präorientierung der Boratome führen und so zunächst die Dimerisierung und anschließend die B-B Bindungsknüpfung begünstigen.

Der zweite Schritt der in Schema 1.5 gezeigten Reaktion, die Dehydrokupplung von [H₂B(μ-hpp)]₂ zu [HB(μ-hpp)]₂ unter Ausbildung einer elektronenpräzisen B–B-σ-Bindung, ist zwar insgesamt leicht exergonisch ($\Delta G^0 = -15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), besitzt jedoch mit $164 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (BP86-D3/def2-TZVPP) eine relativ hohe Aktivierungsbarriere.^[94] Dies lässt sich mit dem verhältnismäßig großen Abstand der Wasserstoffatome im Diboran(6) [H₂B(μ-hpp)]₂ erklären. Um eine Eliminierung von H₂ zu ermöglichen, muss das Molekül zunächst in einer energetisch ungünstigen Geometrie vorliegen, bei der sich die Wasserstoffatome in hinreichender räumlicher Nähe befinden.

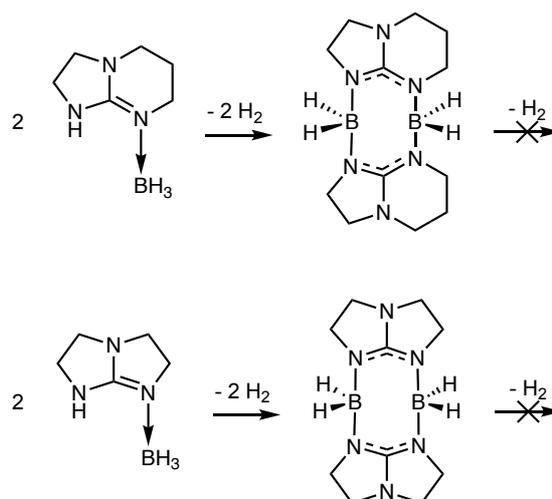


Schema 1.5 Synthese des Diboran(6) [H₂B(μ-hpp)]₂ aus dem Boranaddukt hppH-BH₃ über ein postuliertes, Dien-artiges Intermediat und die anschließende, Übergangsmetallkatalysierte Dehydrokupplung zu Diboran(4) [HB(μ-hpp)]₂.^[94-96]

Die Aktivierungsbarriere kann durch Zugabe verschiedener Übergangsmetallkatalysatoren soweit herabgesetzt werden, dass eine Dehydrokupplung ablaufen kann.^[94-96] Praktischerweise wird die Reaktion als Eintopfsynthese ausgehend von Trimethylaminboran und hppH in siedendem Toluol durchgeführt, als Katalysator wird dabei [Rh(μ-Cl)cod]₂ (cod = 1,5-Cyclooctadien) zugesetzt. Die tatsächlich katalytisch aktive Spezies ist ein nicht genau definiertes Rhodium

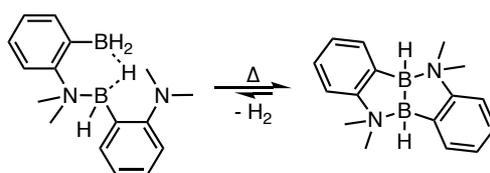
Cluster, das durch die Hydroborierung der Cyclooctadien-Liganden entsteht. Untersuchungen des Katalysemechanismus mit Hilfe kinetischer Studien, Vergiftungsexperimenten und Mikrofiltrationen konnten nicht eindeutig klären, ob es sich bei der vorliegenden Dehydrokupplung um eine homogen oder heterogen katalysierte Reaktion handelt. Es wird angenommen, dass es sich um einen komplexen Mechanismus mit homogenen und heterogenen Anteilen handelt.^[94] Neben der katalytischen Dehydrokupplung, ist es außerdem möglich, Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ durch Hydridabstraktion und anschließende Deprotonierung von $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ herzustellen.^[94]

Versuche, die gezeigte Reaktion auf Borane mit anderen bicyclischen Guanidinatsubstituenten zu übertragen, waren bisher nicht erfolgreich. Es gelang, sowohl die Boranaddukte Htbn-BH_3 (zwei Isomere) ($\text{Htbn} = 1,5,7\text{-triazabicyclo}[4.3.0]\text{non-6-en}$) und Htbo-BH_3 ($\text{Htbo} = 1,4,6\text{-triazabicyclo}[3.3.0]\text{oct-4-en}$), als auch deren Diboran(6) Verbindungen $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-tbn})]_2$ (zwei Isomere) und $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-tbo})]_2$ in Analogie zur Synthese von $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ darzustellen und vollständig zu charakterisieren (Schema 1.6). Die Bildung einer elektronenpräzisen B–B-Bindung konnte jedoch weder katalytisch, noch durch Hydridabstraktion und Deprotonierung erreicht werden.^[97] Eine mögliche Ursache hierfür kann zumindest für tbo in dem, im Vergleich zu $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ aufgeweiteten B...B-Abstand (3,065 Å) der Diboran(6) Verbindungen liegen. Der B...B-Abstand in $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-tbo})]_2$ beträgt 3,313 Å, während für den B...B-Abstand in $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-tbn})]_2$ ein Wert von 3,080 Å gefunden wird.^[93] Diese Aufweitung ist bedingt durch eine Änderung des Bindungswinkels in Abhängigkeit von der Ringgröße des Guanidinatrückgrats.



Schema 1.6 Dargestellte Boran- und Diboranverbindungen ausgehend von den bicyclischen Guanidinen Htbn (oben) und Htbo (unten). Eine weitere Wasserstoffabspaltung der jeweiligen Diboran(6) Verbindungen war nicht erfolgreich. Für Htbn wurde zur Vereinfachung nur das Isomer mit unterschiedlich substituierten Boratomen abgebildet.^[97]

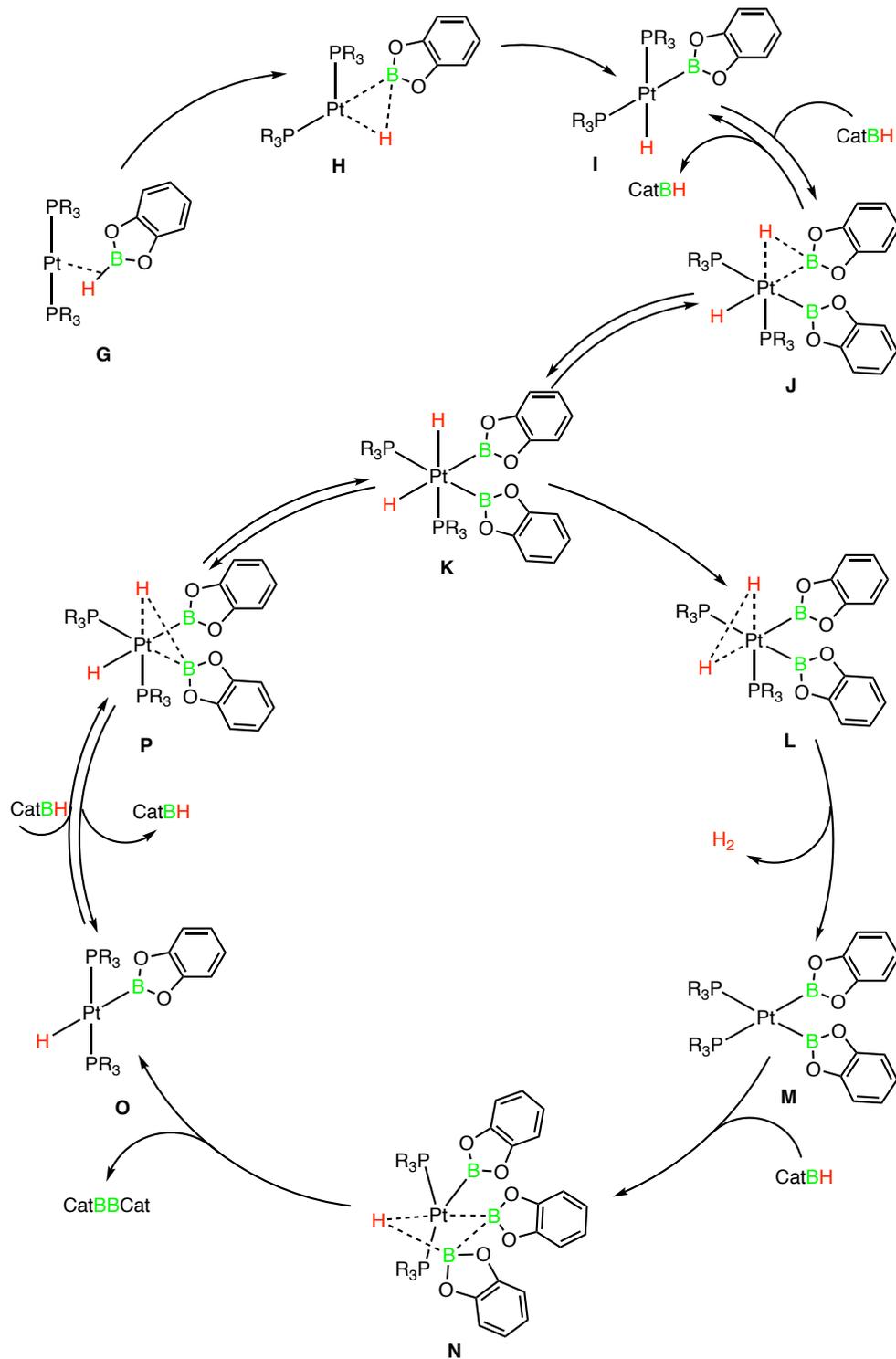
Eine besonders elegante Methode der Dehydrokupplung wurde 2016 von Fontaine *et al.* veröffentlicht. Ausgehend von einer Diboran(6) Precursorverbindung gelang die thermische Abspaltung von H₂ unter Ausbildung einer elektronenpräzisen B-B- σ -Bindung (Schema 1.7). Quantenchemischen Rechnungen (DFT: ω B97XD/6-31++G**) zufolge verläuft die Dehydrokupplung über zwei Übergangszustände, dabei deprotoniert das Amin zunächst formal das verbrückende Hydrid unter gleichzeitiger Ausbildung einer B-B-Bindung. Im zweiten Schritt kommt es dann zur Freisetzung des Wasserstoffs aus einem klassischen FLP Übergangszustand, ähnlich eines für die Kupplung von Amminboranen postulierten Übergangszustandes.^[98, 99]



Schema 1.7 Thermische Dehydrokupplung von 1-NMe₂-2-(BAr₂)C₆H₄ nach Fontaine *et al.* (Ar = 2,4,6- und 2,4,5-Trimethylbenzol).^[94]

Ein weiteres Beispiel einer intermolekularen B-B-Homokupplung unter Wasserstoffeliminierung ist die von Braunschweig *et al.* entdeckte, katalytische Dehydrokupplung von Catecholboran, bzw. Pinakolboran.^[100] Motivation für diese Arbeiten war vor allem die Tatsache, dass Bis(catechol)diboran(4) [(cat)B]₂ und Bis(pinakol)diboran [(pin)B]₂ breite Anwendung in der organischen Synthese finden. Ihre Synthese selbst geht jedoch noch immer auf die 1960 von Brotherton *et al.* entwickelte Kupplung von Halogenboranen zurück und ist wenig atom-ökonomisch.^[4, 48] Braunschweig *et al.* gelang die katalytische Dehydrokupplung, sowohl als homogene Katalyse mit Übergangsmetallkatalysatoren der Gruppe 10 (der allgemeinen Struktur [MCl₂(P₂)])^[101] als auch als heterogene Katalyse an Platin oder Aluminium.^[102] Mit Hilfe von mechanistischen Studien an Platinphosphinkomplexen und DFT-Rechnungen war es möglich den Mechanismus der Dehydrokupplung von Catecholboran vollständig aufzuklären.^[100, 103] Der erste Schritt dieser Reaktion ist die Bildung eines σ -Boran-Komplexes **G**, der oxidativ an das Metallatom addiert (**I**). Durch die oxidative Addition eines zweiten Boranaddukts bildet sich eine intermediäre Spezies **K**, von der aus die Reaktion in zwei Richtungen verlaufen kann. Zum einen ist die reversible, reduktive Eliminierung eines Borans möglich, zum anderen kann ein H₂ Molekül reaktiv eliminiert werden, wodurch schließlich Bis(catechol)diboran(4) gebildet wird (Schema 1.8).^[104]

Die Gemeinsamkeit der erörterten, mechanistischen Studien ist die Aktivierung der B-H-Bindung durch κ^1 - oder κ^2 -Koordination des Substrates an das Metallfragment in einem frühen Stadium der Reaktion, ohne nennenswerte strukturelle Änderung des Substrates.^[84]



Schema 1.8 Platinkatalysierte Dehydrokupplung von Catecholboran nach Braunschweig *et al.*.^[104]

1.4 Reaktivität und Nukleophilie von Boranen

Durch die Borylierung organischer Substrate gelangten Borane zu großer Bedeutung in der organischen Synthese. Borylreste können in organischen Substraten unterschiedliche Funktionen übernehmen, zum Beispiel als Schutzgruppen und/ oder als Austauschreagenzien, um die Einführung vielfältiger, funktioneller Gruppen an organischen Substraten zu ermöglichen.^[105-109] Die hierfür verwendeten Borane enthalten sp^2 -hybridisierte Boratome, die grundsätzlich elektrophilen Charakter besitzen.^[110] Elektronenreiche Boran-Reagenzien mit nukleophilem Charakter sind erst seit kurzem Gegenstand moderner Forschung.^[111-115]

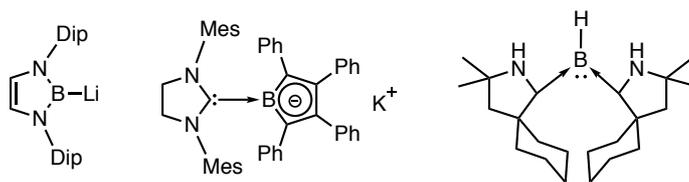


Abbildung 1.9 Ausgewählte Beispiele mononuklearer nukleophiler Boranverbindungen (von links nach rechts): 2006 von Yamashita *et al.* dargestelltes Boryl-Lithium (Dip = 2,6-diisopropylphenyl); 2010 von Braunschweig *et al.* synthetisiertes carbenstabilisiertes Borolanion; und zweifach carbenstabilisiertes Borylen von Bertrand *et al.* (2011).

Der Durchbruch in dieser Klasse von Verbindungen gelang 2006 Yamashita *et al.* mit der Darstellung von Boryl-Lithium (Abbildung 1.9).^[59, 116, 117] Dank dieser Synthese konnten neue Reaktivitäten am Boratom erreicht werden und erstmals Boryl-Komplexe mit elektropositiven Metallen wie Magnesium, Aluminium oder Silizium zugänglich gemacht werden.^[118-121] Dank ihrer starken σ -Donor und schwachen π -Akzeptor Wirkung sind Carbene attraktive Substituenten für Borverbindungen.^[122, 123] Die ersten bekannten, NHC-stabilisierten Borane besitzen jedoch ein tetravalentes Boratom mit nur schwach nukleophilem Charakter.^[124-126] Durch den gezielten Einsatz elektronenreicher NHCs gelang Braunschweig *et al.* erstmals die Darstellung und Stabilisierung eines Borolanions, das aufgrund seiner vier π -Elektronen im Ring als Anti-Aromat klassifiziert werden kann (Abbildung 1.9).^[56] Durch die Aufnahme eines Elektronenpaares in das leere p-Orbital am Bor kann das anti-aromatische Borol-Monoanion in ein stabileres Dianion mit aromatischem Charakter überführt werden. Die Nukleophilie des Bors in diesem Borolmonoanion von Braunschweig *et al.* zeigt sich beispielsweise in der Reaktion mit Methyljodid, die zur Methylierung des Boratoms führt.^[127] Bertrand *et al.* gelang die Stabilisierung eines Boryls mit Hilfe von Cycloalkylaminocarbenen (CAAC). Hierbei kommt es neben den dativen Bindungen der Carbene, zur Ausbildung einer kovalenten Bindung des Bors zu einem weiteren Substituenten, wie beispielsweise einem Wasserstoffatom (Abbildung 1.9).^{[61,}

128]

Die Elektrophilie von Boranen kann durch die Einführung von π -Donor Substituenten entscheidend gesteuert und reduziert werden. Das luftstabile $B_2(NMe_2)_4$ findet durch den leichten Austausch der Ammingruppen vielseitige Anwendung als Reagenz in der Synthese von Diboran(4) Verbindungen. [48, 129, 130]

1.4.1 sp^2 - sp^2 -hybridisierte Diborane

Diboranverbindungen mit sp^2 -hybridisierten Boratomen, wie z. B. das bereits in Kapitel 1.3.3 erwähnte $[(cat)B]_2$ oder $[(pin)B]_2$, finden breite Anwendung als Borylierungs- und Diborierungs-Reagenzien. Einige dieser Diborane können sogar zur Aktivierung kleiner Moleküle genutzt werden. Lin und Yamashita *et al.* konnten zeigen, dass das unsymmetrisch substituierte Diboran $(pin)BBMes_2$ eine ausgesprochen hohe Elektronenaffinität besitzt und zur Aktivierung von CO dient. [131, 132] Mit dem tetraarylsubstituierten $B_2(o-tol)$ (*o-tol* = ortho-tolyl) gelingt schon bei Raumtemperatur die Spaltung von H_2 . [133]

Die meisten Anwendungen von sp^2 - sp^2 -hybridisierten Diboranen führen jedoch zu einem Bruch der B–B-Bindung, in der Regel unter Beteiligung eines Übergangsmetallkatalysators. [5] Ein Beispiel hierfür ist die Cu^I katalysierte Reaktion von $[(cat)B]_2$ und CO_2 , die zur Reduktion von CO_2 zu CO und zur Insertion eines Sauerstoffatoms in die B–B-Bindung führt. [134] Die Reaktivität der Substituenten kann aber auch für die Darstellung neuer Diboran(4) Derivate ausgenutzt werden. Durch den Austausch der Chlorsubstituenten von $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ gelingt z. B. die Synthese achtgliedriger B–N-Ringe oder von polycyclischem Borazin. [135, 136] Auch unsymmetrische Diborane sind auf diesem Weg zugänglich. Ausgehend von sp^2 - sp^2 -hybridisierten Dihalogendiboran(4) Derivaten sind, durch Zugabe einer Lewis Base, unterschiedliche Reaktionen möglich. Zum einen ist eine „Wagner-Meerwein“-artige Umlagerung der Substituenten am Bor möglich, oder es kommt zur Bildung eines basenstabilisierten Boraborenium-Kations, oder zur Spaltung der B–B-Bindung unter Bildung eines basenstabilisierten Borans. [137, 138]

Diborane wie B_2X_4 (X = Halogen), $[(cat)B]_2$ oder $[(pin)B]_2$ reagieren mit Lewis Basen zu unsymmetrischen, sp^2 - sp^3 -hybridisierten Diboranen und werden so in Borylierungsreaktionen aktiviert. [139, 140] Die Verwendung chiraler Lewis Basen ermöglicht sogar enantioselektive Borylierungen. [141, 142] Die damit einhergehende Polarisierung der B–B-Bindung führt zur Entstehung einer schwachen Nukleophilie am sp^2 -hybridisierten Boratom. Die Aktivierung von $[(pin)B]_2$ mit der starken Lewis Base DBU ermöglicht beispielsweise die Reduktion von Ketonen zu Alkoholen, wobei Wasser als Wasserstoffquelle dient. [140]

Ähnliches kann auch bei der Reaktion von sp^2 - sp^2 -hybridisierten Diboranen mit Anionen beobachtet werden. Es kommt zur Bildung anionischer, sp^2 - sp^3 -hybridisierter Diborane, die eine

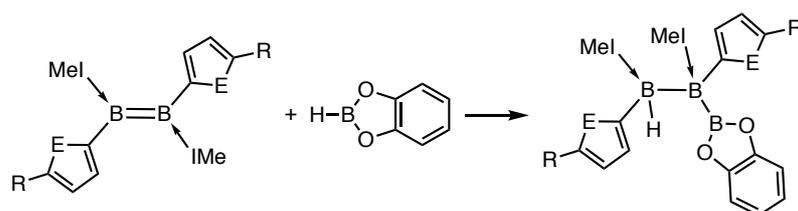
erhöhte Nucleophilie zeigen. Eines der ältesten Beispiele für diese Verbindungsklasse ist das 1970 entdeckte Anion $[\text{B}_2(\text{OBU})_5]^-$.^[143]

1.4.2 $\text{sp}^3\text{-sp}^3$ -hybridisierte Diborane

Es gibt eine Vielzahl von Verbindungen und verschiedener Möglichkeiten für die Synthese $\text{sp}^3\text{-sp}^3$ -hybridisierter Diborane mit elektronenpräziser B–B-Einfachbindung. Die stabilisierenden Substituenten können dabei vier, zwei oder keine formal dative Bindung zum Bor aufweisen.^[5] Das Spektrum der entsprechenden Diborane reicht von anionischen, über neutrale, bis hin zu kationischen Verbindungen.^[30, 61, 73, 144, 145] Der Fokus dieses Kapitels liegt auf den nucleophilen Vertretern dieser Klasse, mit zwei dativen und vier kovalenten Bindungen der Boratome zu den Substituenten. Eine gängige Methode zur Synthese solcher Diborane(4) ist die zweifache Addition von Basen an ein Diboran mit $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ -hybridisierter B–B-Bindung. Auch die Reduktion einer Diboran(6) Vorläuferverbindung ist möglich.

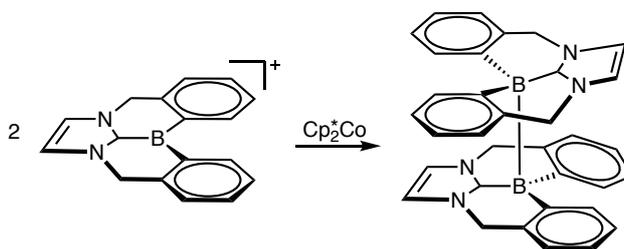
Brothers und Siebert *et al.* gelang die Darstellung eines porphyrinsubstituierten Diboran(4), sowohl durch Substitution, als auch durch Reduktion. Die Reaktion eines Porphyrins mit B_2Cl_4 führt zum Austausch zweier Chlorsubstituenten und zur Ausbildung von zwei kovalenten und zwei dativen Bindungen des Bors zum Porphyrinrückgrat. Die Umsetzung von Dilithium-tetra-*p*-tolylporphyrine mit BCl_3 und anschließender Reduktion führt ebenfalls zur Bildung eines Diboran(4). Auch der anschließende Austausch der borgebundenen Chloratome konnte erreicht werden, aus sterischen Gründen ist die elektronenpräzise B–B-Bindung jedoch nicht stabil und sehr reaktiv, beispielsweise gegenüber Protonierung.^[146-148]

Braunschweig *et al.* zeigten 2014 die Hydroborierung eines Diborens mit Catecholboran, das Produkt dieser Reaktion kann als doppelt basenstabilisiertes Diboran(4) klassifiziert werden. Die in Kapitel 1.3.1 gezeigten Beispiele für Diborenverbindungen zeigen diese Reaktivität gegenüber Hydroborierung nicht. Um diese ungewöhnliche Reaktivität zu erreichen, ist es notwendig die Elektronendichte der B–B-Doppelbindung zu erhöhen und den sterischen Anspruch der stabilisierenden Substituenten zu verringern. Dies gelang durch die Einführung heterocyclischer Thiophen- und Furan-Substituenten (Schema 1.9).^[149]



Schema 1.9 Hydroborierung von Diboren nach Braunschweig *et al.* (E = S, R = H, SiMe₃ und E = O, R = Me).

Mittels reduktiver Kupplung zweier sp^2 -hybridisierter Boreniumkationen gelang Stephan *et al.* die Darstellung eines ungewöhnlichen Diboran(4) (Schema 1.10). Die Hydridabstraktion mit Triphenylmethyl Kationen von einem NHC-stabilisierten Boranaddukt führt zur Bildung des Precursor-Borenium-Kations, das durch Zusatz von Cp_2^*Co dimerisiert. Das gebildete Diboran(4) besitzt eine elektronenpräzise B–B-Bindung mit zwei tetravalenten Boratomen. Quantenchemische Untersuchungen dieser Verbindung zeigen eine Lokalisierung des HOMOs an der B–B-Bindung. Die Umsetzung mit TEMPO, Dibenzoylperoxid oder elementarem Schwefel führt zum Bruch der B–B-Bindung und beispielsweise im Fall von Schwefel zur Insertion einer S_4 -Kette.^[150, 151]



Schema 1.10 Reduktive Kupplung nach Stephan *et al.* von Borenium Kationen zu dicarbenstabilisiertem Diboran(4).

2017 zeigten Nielsen und Skrydstrup *et al.* die Reduktion von Wasser mit Hilfe eines sp^3 - sp^3 -hybridisierten Diboran(4). Die Reaktion von Diethanolamin und $B_2(OH)_4$ führt zur Bildung eines Diboran(4) unter Wasserabspaltung. Freiwerdendes H_2O reagiert *in situ* mit Diboran(4) zu H_2 , wobei Sauerstoff in die B–B-Bindung insertiert. Durch Zugabe einer starken Base kann ein nukleophiles Diboran gebildet werden, das in der Lage ist, Ketone zu Alkoholen zu reduzieren.^[152]

1.4.3 Guanidinatstabilisierte Diborane(4)

Nachdem die Synthese von doppelt basenstabilisiertem Diboran(4) $[HB(\mu\text{-hpp})]_2$ bereits in Kapitel 1.3.3 zusammen mit weiteren Dehydrokupplungsreaktionen beschrieben wurde, liegt der Fokus dieses Abschnitts auf der Reaktivität und Folgechemie dieser Verbindung.

Die katalytische Dehydrokupplung von guanidinatstabilisiertem Diboran(6) ist auf den Substituenten hpp beschränkt, eine vergleichbare Reaktion mit tbn- oder tbo-substituiertem Diboran(6) konnte nicht beobachtet werden (vergl. Kapitel 1.3.3). Die Umsetzung von sp^2 - sp^2 -hybridisiertem $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ mit hppH führt zur Bildung des doppelten Boroniumkations $\{[B(\mu\text{-hpp})(NMe_2)]_2\}^{2+}$ mit einer elektronenpräzisen B–B-Bindung (1,746(2) Å). Die Reaktion mit Htbn liefert das analoge Kation $\{[B(\mu\text{-tbn})(NMe_2)]_2\}^{2+}$, wobei es zu einer leichten Aufweitung der B–B-Bindung (1,801(5) Å) kommt (Abbildung 1.10).^[95, 153, 154]

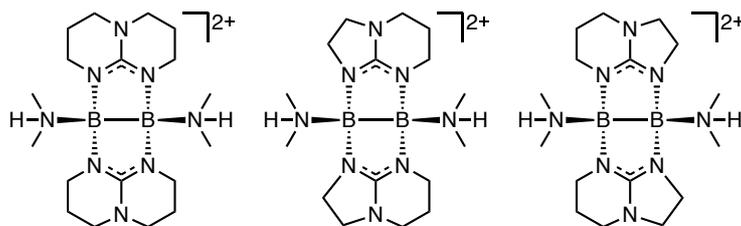


Abbildung 1.10 Guanidinatstabilisierte Diboran(4) Kationen mit elektronenpräziser B–B-Bindung (von links nach rechts): $\{[B(\mu\text{-hpp})(\text{NHMe}_2)]_2\}^{2+}$, die Isomere von $\{[B(\mu\text{-hpp})(\text{NHMe}_2)]_2\}^{2+}$. Die beiden Isomere werden im Verhältnis 1:1 gebildet.

Die entsprechende, neutrale Verbindung konnte nur im Fall von $[B(\mu\text{-hpp})(\text{NMe}_2)_2]_2$ durch Deprotonierung mit Methyllithium dargestellt werden und ist eine starke Brønsted Base.^[155]

$[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ zeigt eine vielfältige Chemie, wie die Koordination an Metallkomplexe, oxidative Addition an die B–B-Bindung, Diborierungsreaktionen, Hydridabstraktion und mehr.^[5] Dank des nucleophilen Charakters von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ gelang die Darstellung verschiedener Metallkomplexe, wie $[\text{ZnX}_2\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Me}$), $[[\text{Cu}\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]_2\text{X}]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $[\text{M}(\text{cod})\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2\text{Cl}]$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$), $[\text{RhX}(\text{cod})\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]$ ($X = \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$), und $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).^[156-158] Das Metall kann dabei über zwei unterschiedliche Bindungsmodi an das Diboran koordinieren. Im Komplex $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) bindet das Metallzentrum ausschließlich an die B–H-Bindungen, was eine Verkürzung der B–B-Bindung im Komplex zur Folge hat. Für den Komplex $[\text{ZnCl}_2\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]$ wurde im Festkörper eine B–B-Bindungslänge von 1,834(4)/1,841(4) Å gefunden (zwei unabhängige Komplexe pro Elementarzelle). Diese Bindungsaufweitung zeigt einen erheblichen Beitrag der B–B-Bindungselektronen zur Metall–Ligand-Bindung an.^[156]

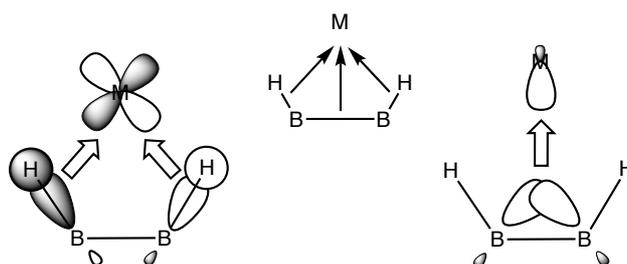


Abbildung 1.11 Schematische Darstellung der Orbitalwechselwirkungen in Metallkomplexen mit Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$; Links für Metalle des frühen d-Blocks, rechts für Metalle des späten d-Blocks.

Grundsätzlich kommt es mit Übergangsmetallen des frühen d-Blocks verstärkt zu einer Koordination an die B–H-Bindung, während Metalle des späten d-Blocks zu einem erheblichen Teil an die B–B-Bindung koordinieren (Abbildung 1.11).

Die außerordentliche Nukleophilie von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ zeigt sich auch in der hohen Protonenaffinität der Verbindung. Bei Protonierung kommt es zur Oxidation der Boratome zu B^{III} und die B–B-Bindung wird durch die Insertion eines Protons gebrochen.^[96] Zusätzlich wurde die Insertion von elementarem Schwefel, Sauerstoff oder Selen in die B–B-Bindung beobachtet. Die Reaktivität gegenüber Schwefel ist so hoch, dass $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ in der Lage ist Schwefel von Disulfid Verbindungen zu abstrahieren. Quantenchemische Untersuchungen der Reaktion von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ und Ph_2S_2 liefern eine exergonische Reaktion (BP86/def2-SV(P): $-129 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) für die Insertion eines Schwefelatoms in die B–B-Bindung. Experimentell gelang zudem der Austausch der borgebundenen Wasserstoffatome gegen Sulfidreste.^[95]

$[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ kann auch für ungewöhnliche Hydroborierungsreaktionen genutzt werden. Mit CO_2 gelingt die katalysatorfreie Darstellung von Mono- oder Bis(boryl)acetalen, wobei das Hydrid vom Borzentrum auf die CO_2 Einheit übertragen wird.^[159] Die Reaktion von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit Nitrilen führt zur Diborierung der Nitrilgruppe (Abbildung 1.12).^[160]

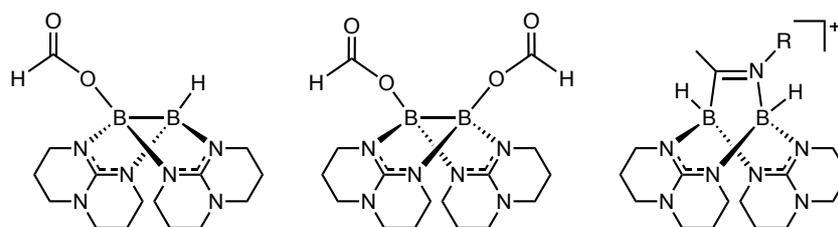
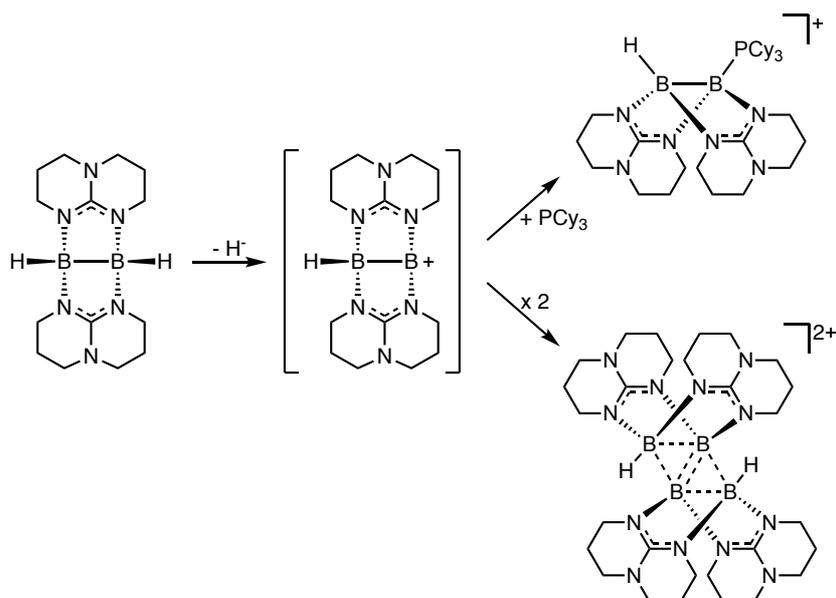


Abbildung 1.12 Hydroborierungsprodukte von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (von links nach rechts): Durch Reaktion mit CO_2 dargestellte Mono- und Bis(boryl)acetale; Diborierungsprodukt von Acetonitril ($\text{R} = \text{H}$ oder $\text{B}(\text{NMe}_2)_2$).

Die Hydridabstraktion von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ liefert abhängig von den Reaktionsbedingungen ein Monokation, oder als Folge der Dimerisierung zweier Monokationen, ein Dikation mit rhomboedrischer B_4 -Einheit (Schema 1.11). Die Reaktion von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Gegenwart einer Lewis Base, wie beispielsweise PCy_3 , führt zur selektiven Abstraktion eines Hydrids und zur Bildung des Monokations $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})\text{BPCy}_3]^+$.^[161] Aufgrund der relativ schwachen B–P-Bindung kann das Phosphin leicht gegen andere Lewis Basen wie Guanidine oder Carbene ausgetauscht werden. Darüber hinaus ist es auch möglich, das Phosphin gegen ein negativ geladenes Nukleophil auszutauschen, und so ein neutrales, unsymmetrisch substituiertes Diboran(4) zu erhalten. Die Reaktion von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ohne zusätzliche Lewis Base führt zur Dimerisierung des intermediär gebildeten Monokations $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$ zum Dikation $[\text{H}_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$. Dieses Dikation besitzt eine planare, rhomboedrische B_4 -Einheit mit einer 4c–4e-Bindung, die als Kantenverknüpfung zweier 3c–2e-Bindungen der B_3 -Ringe beschrieben werden kann. Die beiden B_3 -Ringe teilen sich dabei eine B–B-Bindung, die infolgedessen deutlich kürzer ist als die übrigen B–B-Bindungen.^[162]



Schema 1.11 Hydridabstraktion von Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ unter Zugabe von PCy_3 (oben) und ohne zusätzliche Lewis Base (unten).

Über dies kann auch eine Derivatisierung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ durch den einseitigen oder beidseitigen Austausch der hydridischen Wasserstoffe erreicht werden. Die Reaktion von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ mit einem Äquivalent $(\text{cat})\text{BCl}$ führt zur Bildung von $[\text{ClB}_2(\mu\text{-hpp})_2\text{H}]$, zwei Äquivalente $(\text{cat})\text{BCl}$ führen zum vollständigen Austausch der Hydridionen gegen Chlor.^[163] Ausgehend von $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})_2]$ lässt sich durch Umsetzung mit Alkylolithium die Darstellung von dialkylsubstituiertem Diboran(4) realisieren.^[163]

Die Substitution der hydridischen Wasserstoffe in $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ durch Triflatgruppen liefert das wichtigste Startreagenz $[\text{TfOB}(\mu\text{-hpp})_2]$ für weitere Derivatisierungen und Folgereaktionen. Bisher gelang die Darstellung acht verschiedener symmetrisch substituierter Derivate der allgemeinen Struktur $[\text{XB}(\mu\text{-hpp})_2]$ ($\text{X} = \text{NMe}_2, n\text{Bu}, \text{OMe}, \text{H}, \text{CCPh}, \text{CCSi}(\text{Pr})_3, \text{Cl}, \text{OTf}$).^[5, 155] Die dargestellten Diboran(4) Verbindungen unterscheiden sich maßgeblich in ihrer Nucleophilie und Reaktivität. Mittels quantenchemischer Studien gelang ein Vergleich der Protonenaffinitäten (relativ zu $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$), der ersten adiabatischen Ionisierungsenergien und der HOMO-Energien aller Verbindungen.^[155] Die HOMO-Energien aller untersuchten Derivate liegen grundsätzlich höher als in anderen $\text{sp}^3\text{-sp}^3$ -hybridisierten Diboranen.^[150] Die HOMO-Energie für $[\text{NMe}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$ ist sogar vergleichbar mit den HOMO-Energien elektronenreicher Diborene mit B–B-Doppelbindung.^[155, 164] Der Elektronenreichtum und die damit einhergehende Nucleophilie von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ bestimmen maßgeblich die Reaktivität dieser Verbindung und eröffnen so eine vielfältige und ungewöhnliche Folgechemie.

1.4.4 Phosphino- und Amidinatstabilisierte Borane

Phosphorstabilisierte Borane sind bereits seit vielen Jahren Gegenstand der Forschung und in der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele für solche Borane mit unterschiedlichen Bindungsmodi und Reaktivitäten, wie z.B. Phosphan-Boran Komplexe der allgemeinen Struktur $X_3B:PY_3$ ^[165] oder Phosphinoborane, die einer R_2BPR_2 Struktur^[166] entsprechen.^[167] Im Vergleich dazu finden sich nur sehr wenige Beispiele bei denen Phosphinosubstituenten eine elektronenpräzise B–B-Bindung stabilisieren (Abbildung 1.13). Shore *et al.* gelang 1978 die Synthese von $B_2H_4(PMe_3)_2$ durch Reaktion von B_5H_9 mit Trimethylphosphan.^[168] Je nach Reaktionsbedingungen lässt sich auf diesem Weg auch Tris(trimethylphosphino)triboran $B_3H_5(PMe_3)_3$ und eine Reihe weiterer höherer Borane darstellen.^[169] $B_2H_4(PMe_3)_2$ ist außerdem ein vielseitiger Ligand in Metallkomplexen, wobei es zur Bindung zweier borgebundener Hydride an das Metallatom kommt.^[170-173]

Shimoi *et al.* veröffentlichten 1998 eine ungewöhnliche B–B-Dehydrokupplungsreaktion. Die Photolyse von $dmpm(BH_3)_2$ ($dmpm$ = Bis(dimethylphosphino)methan) und $Cr(CO)_6$ führt zur Bildung des Komplexes. Bei dieser Reaktion kommt es zur Ausbildung einer elektronenpräzisen B–B-Bindung unter Abspaltung von H_2 und zum Verlust von zwei CO-Liganden am Metallatom.^[174]

Braunschweig *et al.* konnten zeigen, dass sich Phosphine sogar zur Stabilisierung von Diborenen eignen. Die Umsetzung von $B_2Br_2Mes_2$ mit $dppm$ ($dppm$ = Bis(diphenylphosphino)methan) in Gegenwart von KC_8 liefert unter Abspaltung der Bromidreste ein phosphinostabilisiertes Diboren.^[175]

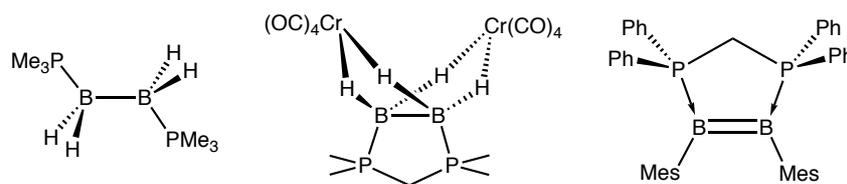
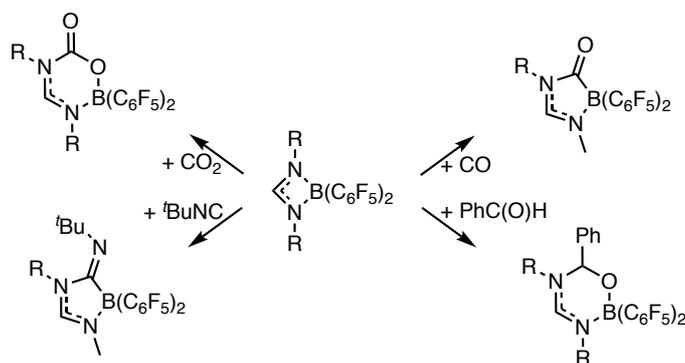


Abbildung 1.13 Beispiele phosphinostabilsierter Diborane mit elektronenpräziser B–B-Bindung (von links nach rechts): von Shore *et al.* dargestelltes $B_2H_4(PMe_3)_2$ (1978); der via Dehydrokupplung gebildete Chromkomplex $[(OC)_4Cr]_2(BH_2BH_2(dmpm))$ von Shimoi *et al.* (1998) und von Braunschweig *et al.* synthetisiertes phosphinostabilisiertes Diboren (2015).

Amidine finden aufgrund der einfachen Modifizierbarkeit ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften vielfältige Anwendung in der Koordinationschemie mit Hauptgruppenelementen, Übergangsmetallen, Lanthanoiden und Actiniden.^[176, 177] Amidinanionen als Liganden sind chelatisierende, bidentate N-Donoren mit vier Elektronen der allgemeinen Formel $[RC(NR')_2]^-$.^[178] Grundsätzlich gibt es verschiedene Routen zur Synthese von Amidinat-

Komplexen: zum einen die Reaktion eines Metallhalogenids mit *N,N,N'*-tris(trimethylsilyl)-amidin, die metallvermittelte Protonenübertragung eines Amidins, oder die Insertion eines Carbodiimids in die Metall-Alkyl-Bindung, sowie mittels Salzmetathese eines Metallhalogenids und einem Lithiumamidinat.^[179] Amidinat-Komplexe mit Gruppe 13 Elementen finden in der Literatur vielseitige Anwendung. Amidinatstabilisierte Alkylaluminium Kationen dienen beispielsweise als aktive Katalysatorspezies bei der Polymerisierung von Olefinen, während Galliumamidinate als Precursor bei der Synthese von Nitrid-Verbindungen eingesetzt werden.^[178, 180-184] Amidinatstabilisierte Borane besitzen in der Regel einen viergliedrigen B-N-C-N-Ring, der sich mit zwei Diaza-Allyl Resonanzstrukturen beschreiben lässt. In der Folge kommt es zu einer Delokalisierung der freien Elektronen über die N-C-N-Bindung.^[178, 179]

2010 gelang Stephan *et al.* die Aktivierung kleiner Moleküle wie CO und CO₂ mit Hilfe von amidinatstabilisierten Boranen, aber auch Carbodiimide, Isocyanide, Benzaldehyd und Acetonitril zeigen Insertion in die B-N-Bindung (Schema 1.12).^[185]



Schema 1.12 Ausgewählte Beispiele der von Stephan *et al.* untersuchten Insertionsreaktion in die B-N-Bindung amidinatstabilisierter Borane.

2

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse vorgestellt, die im Rahmen der experimentellen Arbeiten und theoretischen Untersuchungen erhalten wurden. Im ersten Teil dieses Kapitels wird die Synthese und Folgechemie von Phosphinoboranen behandelt. Im zweiten Teil wird die Synthese und Chemie von amidinat- und guanidinatstabilisierten Boranen untersucht und eine neuartige Route zur B–B-Bindungsknüpfung vorgestellt. Diese Syntheseroute wird durch zahlreiche Experimente und theoretische Untersuchungen eingehend beleuchtet.

Inhalt des Kapitels

2.1 Phosphinostabilisierte Diborane	28
2.1.1 Synthese und Charakterisierung von Phosphinoboranen	29
2.1.2 Reaktivität gegenüber Carbonylkomplexen.....	39
2.1.3 Untersuchungen zur Bildung einer elektronenpräzisen B–B-Bindung.....	45
2.1.4 Iodierung von Phosphinoboranen	51
2.2 Amidinatstabilisierte Borane	63
2.2.1 Ligandensynthese und Boranaddukt	63
2.2.2 Synthese und Reaktivität des Dikations $\{[B(\mu-L)(NHMe_2)]_2\}^{2+}$	67
2.2.3 Iodierung von Amidinboran	71
2.3 Guanidinatstabilisierte Borane	81
2.4 Vergleich quantenchemischer Parameter	87

2.1 Phosphinostabilisierte Diborane

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die folgenden Phosphine hinsichtlich ihrer Eignung zur Stabilisierung von Diboranen mit elektronenpräziser B–B-Bindungen untersucht (Abbildung 2.1): Bis(dimethylphosphino)methan (im weiteren Verlauf dieser Arbeit mit dmpm abgekürzt), Bis(ditertbutylphosphino)methan (dtbpm), Bis(diphenylphosphino)amin (dppa), Bis(diphenylphosphino)-2,2-dimethylpropan (dppdmp) und 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol (dppb). Bis auf dtbpm sind alle Phosphine in Reinform kommerziell erhältlich und wurden direkt vom jeweiligen Hersteller bezogen, dtbpm wurde von der Arbeitsgruppe Hofmann des Organisch Chemischen Institutes der Universität Heidelberg erhalten.

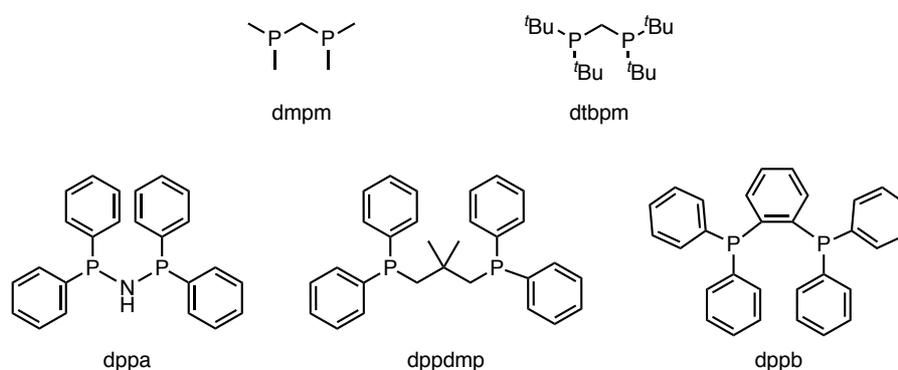
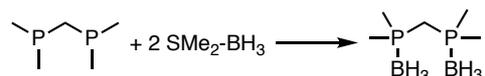


Abbildung 2.1 Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Phosphinliganden.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Liganden sind Bisphosphine, um ähnlich der in Kapitel 1.4.3 beschriebenen bicyclischen Guanidine, ein verbrückendes Ligandenrückgrat zu erhalten. Der einfachste Vertreter dieser Klasse ist das methylsubstituierte dmpm. Durch die Einführung von Tertiärbutylgruppen in dtbpm wird der sterische Anspruch im Vergleich dazu deutlich vergrößert. Neben sterisch anspruchsvollen Phenylresten besitzt dppa eine Aminfunktion als Bindeglied zwischen den Phosphingruppen, was zu einer Erhöhung der Elektronendichte im Liganden führt und dem Liganden einen allylischen Charakter verleiht. Die Verknüpfung über eine Propylgruppe in dppdmp ermöglicht eine freiere Drehbarkeit der Phosphinreste und damit einhergehend vielfältigere Bindungswinkel. Im Fall von dppb liegt ein starres, elektronenreiches Ligandenrückgrat vor. Der Fokus aller innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Experimente lag auf der Ausbildung einer B–B-Einfachbindung im Rahmen einer Dehydrokupplungsreaktion.

2.1.1 Synthese und Charakterisierung von Phosphinoboranen

Für die Borierung von dmpm wurde das Phosphin mit zwei Äquivalenten Dimethylsulfidboran in Toluol bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach einer Stunde Reaktionszeit ließ sich das Produkt $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ als farbloser Niederschlag in 95% Ausbeute isolieren (Schema 2.1). Hierfür wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus gesättigter Lösung in Toluol bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.



Schema 2.1 Synthese von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ durch Umsetzung des freien Phosphins dmpm mit $\text{SMe}_2\text{-BH}_3$ in Toluol.

Das ^{11}B NMR-Spektrum dieser Verbindung in deuteriertem Dichlormethan zeigt ein breites Multipllett bei $-35,34\text{ ppm}$ bis $-38,04\text{ ppm}$ (Abbildung 2.2). Dieses Signal ist, bedingt durch die Kopplung der Boratome zum Phosphor, in ein Duplett aufgespalten, das durch die Bor-Wasserstoff Kopplung wiederum in ein Quartett aufgespalten wird. Der Wert der Bor-Phosphor Kopplung entspricht $57,0\text{ Hz}$ und die Bor-Wasserstoff Kopplung weist eine Kopplungskonstante von $49,5\text{ Hz}$ auf. Die Wasserstoffentkopplung liefert ein Duplett bei $-36,50\text{ ppm}$ im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum mit der bereits genannten Kopplungskonstanten von $57,0\text{ Hz}$ für die Bor-Phosphor Kopplung.

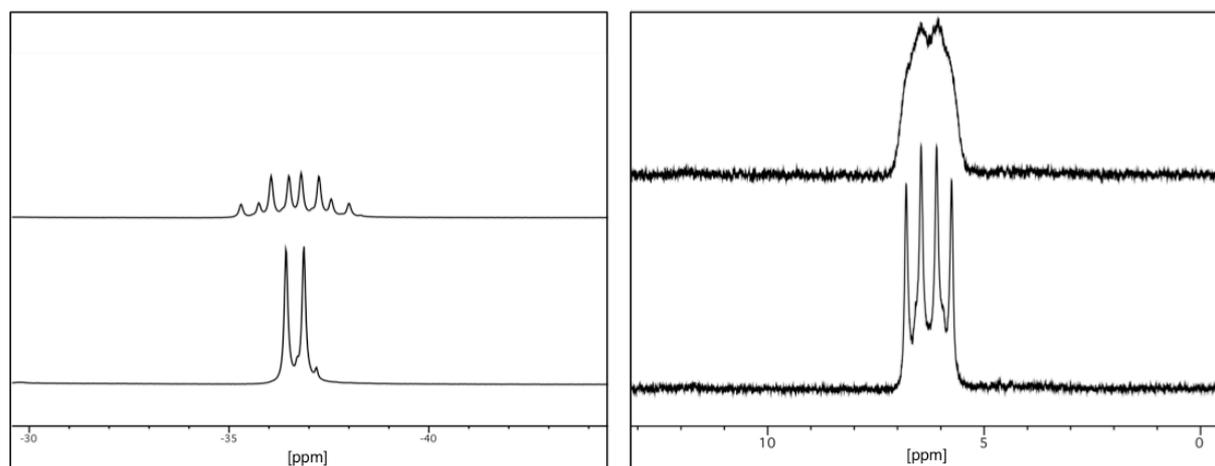


Abbildung 2.2 NMR-Spektren von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$, links: ^{11}B NMR-Spektrum (128 MHz in CD_2Cl_2) (oben) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten); rechts: ^{31}P NMR-Spektrum (162 MHz in CD_2Cl_2) (oben) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten).

Das ^{31}P NMR-Spektrum zeigt ein Multipllett bei $6,25\text{ ppm}$, das von der 1J -Kopplung mit den Boratomen und der 2J -Kopplung mit den kohlenstoffgebundenen Wasserstoffen erzeugt wird. Durch die Entkopplung von Wasserstoff im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum wird dieses Signal zu einem

Quartett mit einer Kopplungskonstanten von 55,7 Hz für die Phosphor-Bor Kopplung (Abbildung 2.2). Das freie Phosphin dmpm zeigt im Vergleich dazu im ^{31}P NMR-Spektrum ein Singulett bei $-55,79$ ppm. Die Tatsache, dass im ^{31}P NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes nur eine einzige Phosphorspezies zu finden ist, unterstützt die Annahme einer symmetrischen Borierung beider Phosphoratome. In massenspektrometrischen Untersuchungen konnte jedoch nur ein Signal mit dem Masse-zu-Ladung Verhältnis $m/z = 150,1$ (40%) gefunden werden, was dem Molekülfragmentation $[\text{dmpm}(\text{BH}_3)]^+$ entspricht. Die Abspaltung einer BH_3 -Einheit aus $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ kann auch die Folge der Ionisation des Moleküls im Verlauf der Messung sein.

Im ^1H NMR-Spektrum sind neben einem Duplett bei 1,48 ppm für die CH_3 -Gruppen und einem Triplet bei 1,98 ppm für die verbrückende Methyleinheit, auch die Signale der borgebundenen hydridischen Wasserstoffe zu finden. Dieses Signal im Bereich von 0,21 ppm bis 0,97 ppm wird durch die Kopplung zum Bor in ein Quartett mit einer Kopplungskonstante von 96,2 Hz aufgespalten, das wiederum durch eine 2J -Kopplung zum Phosphor in ein Duplett mit einer Kopplungskonstanten von 14,4 Hz aufgespalten wird (Abbildung 2.3).

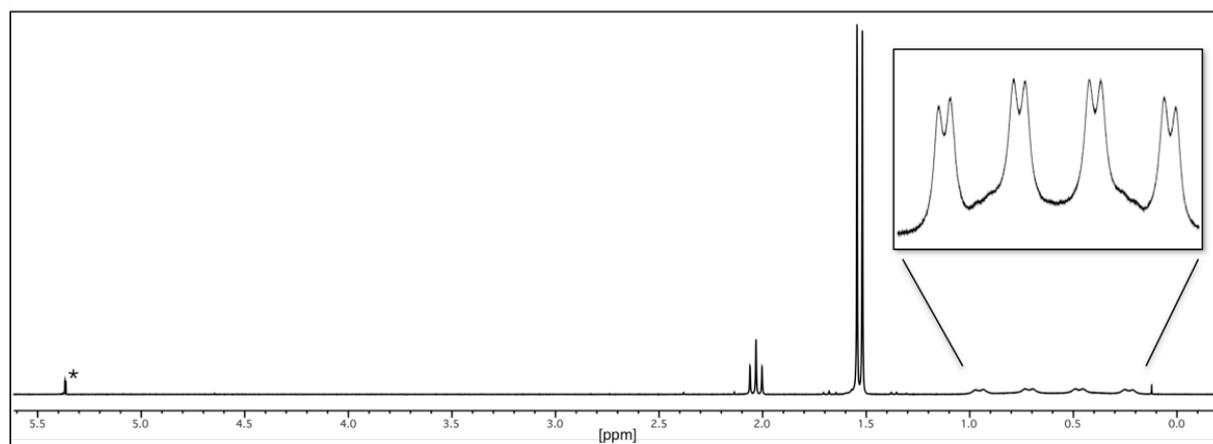


Abbildung 2.3 ^1H NMR-Spektrum (400 MHz in CD_2Cl_2) von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$, das Lösungsmittelsignal ist mit einem Stern markiert. Der eingefügte vergrößerte Bereich zeigt die Signale der BH_3 -Gruppen. Das Integralverhältnis der Signale von links nach rechts entspricht 2 : 12 : 6.

Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt, neben den für dmpm typischen C–H-Valenzschwingungen, auch drei Valenzschwingungsbanden bei 2382, 2360 und 2338 cm^{-1} . Diese Schwingungsmoden liegen in einem für BH_3 -Gruppen typischen Bereich. Die abschließende Charakterisierung der Verbindung gelang mittels Elementaranalyse und Röntgenstrukturaufklärung (Abbildung 2.4).

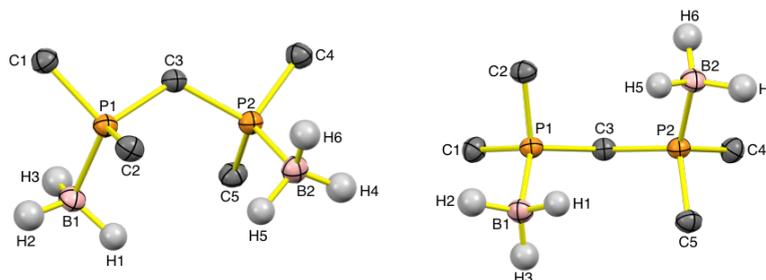
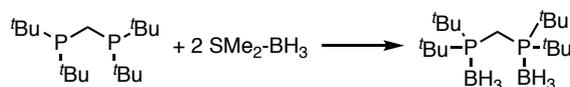


Abbildung 2.4 Molekülstruktur von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ in zwei unterschiedlichen Ansichten mit Blick auf die P–C–P-Bindungsachse. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, kohlenstoffgebundene Wasserstoffe sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in Å: P1–B1 1,909(3), B1–H1 1,13(2), B1–H2 1,12(2), B1–H3 1,10(2), P1–C1 1,809(2), P1–C2 1,801(1), P1–C3 1,823, P2–B2 1,909(3), B2–H4 1,13(2), B2–H5 1,12(2), B2–H6 1,10(2), P2–C3 1,809(2), P2–C4 1,801(1), P2–C5 1,823. Der Abstand B1⋯B2 durch den Raum beträgt 4,678 Å.

Die P–B-Bindungslänge dieser Verbindung liegt mit 1,909(3) Å im typischen Bereich einer solchen Einfachbindung und ist etwas kürzer als die P–B-Bindung (1,932(7) Å) des in Kapitel 1.4.4 beschriebenen Komplexes $[(\text{OC})_4\text{Cr}]_2(\text{BH}_2(\text{dmpm})\text{BH}_2)$. Der Abstand der beiden Boratome im Festkörper ist mit 4,678 Å sehr groß für eine potentielle B–B-Kupplung, in Lösung können die Boratome jedoch aufgrund der freien Drehbarkeit um die P–C-Bindungsachse in größere räumliche Nähe gelangen.

In Analogie zur Darstellung von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ wurde das tertiärbutylsubstituierte dtbpm mit Dimethylsulfidboran zur Reaktion gebracht. Die Reaktion von dtbpm mit zwei Äquivalenten Dimethylsulfidboran in Toluol bei Raumtemperatur lieferte nach einer Stunde Reaktionszeit das Produkt $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$ als farblosen Niederschlag in 92% Ausbeute (Schema 2.2). Um das reine Produkt zu isolieren wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus gesättigter Dichlormethan Lösung bei -18 °C erhalten.



Schema 2.2 Synthese von $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$ durch Umsetzung des freien Phosphins dtbpm mit $\text{SMe}_2\text{-BH}_3$ in Toluol.

Die NMR-Spektren dieser Verbindung wurden im Vergleich zu $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ bedingt durch die bessere Löslichkeit in deuteriertem THF aufgenommen. Das ^{11}B NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett bei $-40,46\text{ ppm}$. Dieses Signal entspricht im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zu einem Duplett mit einer chemischen Verschiebung von $-40,29\text{ ppm}$ und einer Kopplungskonstanten von $48,3\text{ Hz}$. Die Aufspaltung in ein Duplett kommt, wie bei $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ durch die Kopplung der Boratome zum Phosphor zustande (Abbildung 2.5). Das ^{31}P NMR-Spektrum liefert ein breites

Multiplett bei 51,75 ppm, während die Entkopplung der Wasserstoffatome im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zu einem Quartett bei 51,75 ppm führt mit einer Kopplungskonstanten von 57,6 Hz für die Phosphor-Bor Kopplung (Abbildung 2.5). Das freie Phosphin dtbpm weist im Vergleich hierzu im ^{31}P NMR-Spektrum ein scharfes Singulett bei 21,76 ppm auf. Das ^{13}C NMR-Spektrum der Verbindung zeigt drei Signale: bei 8,61 ppm für die quartären C-Atome, bei 28,91 ppm für die CH_3 -Gruppen und bei 34,91 ppm ein Duplett für die verbrückende Methyleneneinheit. Dieses Duplett besitzt eine Kopplungskonstante von 26,4 Hz für die ^1J -Kopplung des Kohlenstoffs zu den beiden Phosphoratomen. Wie bei $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ sind auch im ^1H NMR-Spektrum von $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$ die Signale der borgebundenen hydridischen Wasserstoffe zu erkennen. Sie liefern ein Quartett bei 0,29 bis 1,00 ppm mit einem Wert von 90,5 Hz für die Kopplungskonstante der borgebundenen Wasserstoffe. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind den Signalen bei 1,36 und 2,12 ppm zuzuordnen.

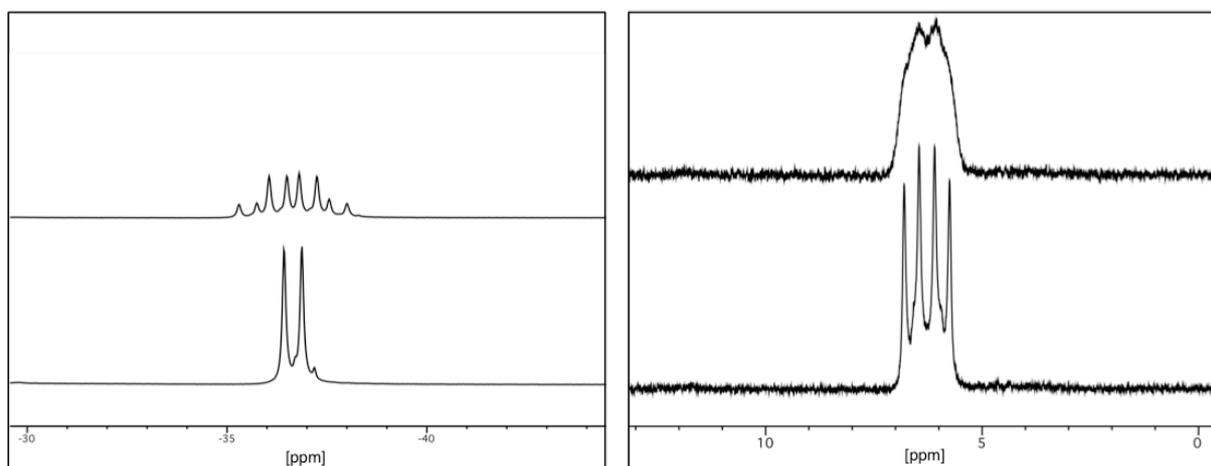


Abbildung 2.5 NMR-Spektren von $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$, links: ^{11}B NMR-Spektrum (oben) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten) (128 MHz in d_8 -THF); rechts: ^{31}P NMR-Spektrum (oben) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten) (162 MHz in d_8 -THF).

Das IR-Spektrum von $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$ zeigt, wie auch das Spektrum von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$, die drei Valenzschwingungsbanden der BH_3 -Schwingung bei 2419, 2365 und 2300 cm^{-1} . Im EI^+ Massenspektrum finden sich verschiedene Fragmentierungsprodukte der Verbindung, wie beispielsweise bei $m/z = 317,3$ (5%) oder $m/z = 261,2$ (18%). Der Peak bei 317,3 entspricht dem Molekülfragmentation $[\text{dtbpm}(\text{BH}_2)]^+$ und der Peak bei 261,2 wird $[\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2\text{-BH}_3\text{-}^t\text{Bu}]^+$ zugeordnet. Das Basis-Signal des Spektrums liegt bei $m/z = 57,1$ (100%) und entspricht einer $^{\text{tert}}$ Butyl-Gruppe. Die Borierung beider Phosphoratome konnte mittels Elementaranalyse und Röntgenstrukturaufklärung eindeutig bestätigt werden (Abbildung 2.6). Alle im Festkörper gefunden Bindungslängen für $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$ liegen im Bereich typischer Einfachbindungen. Der Abstand der beiden Boratome ist mit 4,176 Å etwas kleiner als bei $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$, dies ist bedingt durch den erhöhten sterischen Anspruch der organischen Reste.

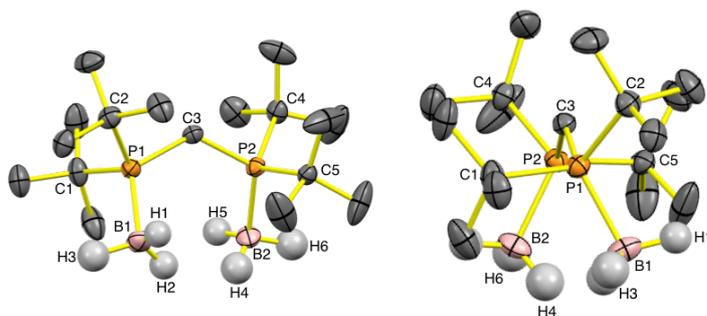
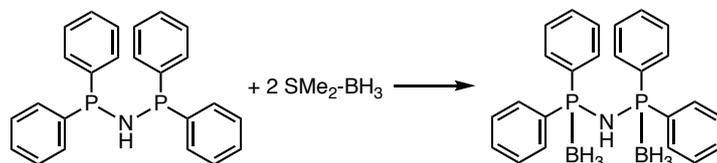


Abbildung 2.6 Molekülstruktur von dtbpm(BH₃)₂ in zwei unterschiedlichen Ansichten, mit Blick auf die P–C–P-Bindungsachse und entlang der P–C–P-Achse. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, kohlenstoffgebundene Wasserstoffe sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in Å: P1–B1 1,936(4), B1–H1 1,07(3), B1–H2 1,07(3), B1–H3 1,16(3), P1–C1 1,884(2), P1–C2 1,888(2), P1–C3 1,858(2), P2–B2 1,940(3), B2–H4 1,06(4), B2–H5 1,09(3), B2–H6 1,15(3), P2–C3 1,859(2), P2–C4 1,884(3), P2–C5 1,878(2). Der Abstand B1...B2 durch den Raum beträgt 4,176 Å.

Für die Darstellung des Bisphosphinodiborans dppa(BH₃)₂ wurde das freie Phosphin mit zwei Äquivalenten Dimethylsulfidboran in Toluol zur Reaktion gebracht (Schema 2.3). Die Reaktionslösung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis sich ein farbloser Niederschlag bildete. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und mehrfachem Waschen mit *n*-Pentan wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 87% als farbloser Feststoff isoliert. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnte aus gesättigter Dichlormethan Lösung bei –18 °C erhalten werden.



Schema 2.3 Synthese von dppa(BH₃)₂ durch Umsetzung des freien Phosphins dppa mit SMe₂-BH₃ in Toluol.

Das ¹¹B NMR-Spektrum dieser Verbindung in deuteriertem Dichlormethan zeigt ein Multipllett bei –35,95 ppm (Abbildung 2.7). Die Wasserstoffentkopplung im ¹¹B{¹H} NMR-Spektrum liefert ein Duplett bei –36,21 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 51,3 Hz für die ¹J-Bor-Phosphor Kopplung.

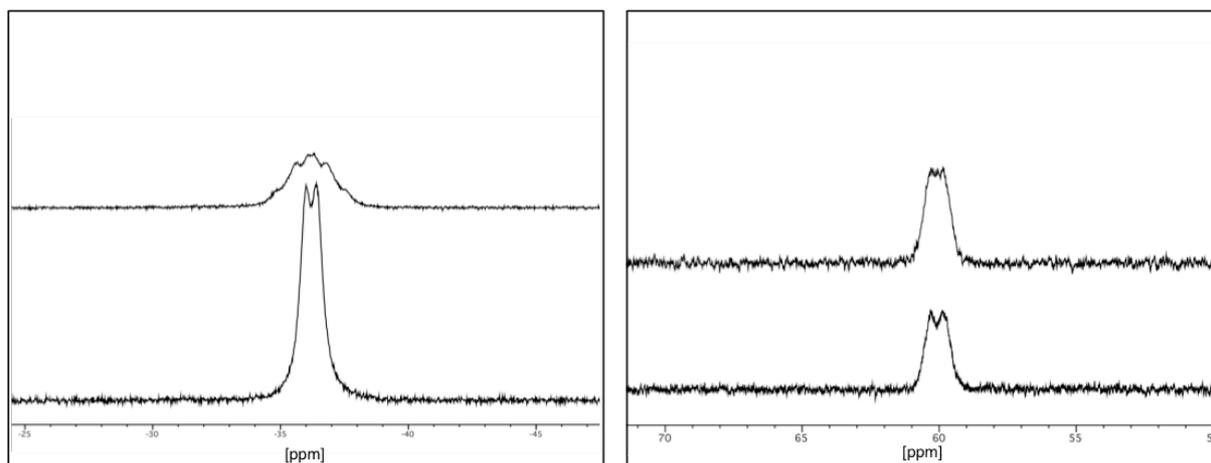


Abbildung 2.7 NMR-Spektren von $\text{dppa}(\text{BH}_3)_2$, links: ^{11}B NMR-Spektrum (oben) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten) (128 MHz in CD_2Cl_2); rechts: ^{31}P NMR-Spektrum (oben) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren (unten) (162 MHz in CD_2Cl_2).

Das ^{31}P NMR-Spektrum weist ein sehr breites Signal bei 60,14 ppm auf, das durch die Entkopplung der Wasserstoffatome im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zu einem breiten Duplett bei 60,05 ppm wird (Abbildung 2.7). Bedingt durch das Quadrupolmoment des Bors sind die Signale dieses Spektrums sehr breit und die Kopplungskonstante konnte nicht einwandfrei bestimmt werden. Das freie Phosphin dppa zeigt im Vergleich hierzu im ^{31}P NMR-Spektrum ein Singulett bei 42,20 ppm. Im ^1H NMR-Spektrum sind, wie bei den bereits erwähnten Verbindungen, die Signale der borgebundenen hydridischen Wasserstoffe zu finden. Sie liefern ein Multipllett bei 0,54 bis 1,23 ppm mit einem Integralwert, der sechs Wasserstoffatomen entspricht. Im typischen Bereich aromatischer Wasserstoffe finden sich mehrere Signale mit einem Gesamtintegralwert der 20 Wasserstoffatomen entspricht. Im EI^+ Massenspektrum findet sich ein Peak bei $m/z = 399,3$ (100%), was dem Molekülfragment $[\text{dppa}(\text{BH}_3)]^+$ zuzuordnen ist. Diese Fragmentierung deckt sich mit den Beobachtungen der massenspektrometrischen Untersuchungen von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$. Die endgültige Klärung der Struktur und Konnektivität der Verbindung gelang mittels Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 2.8).

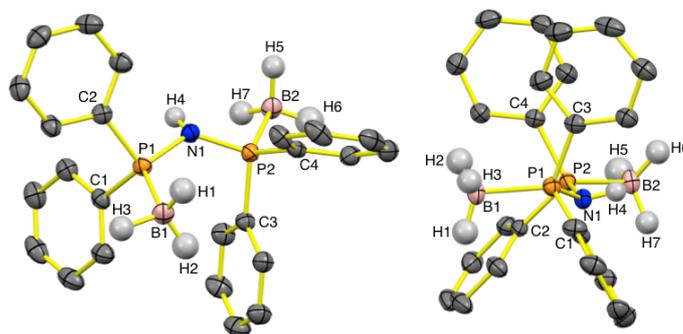
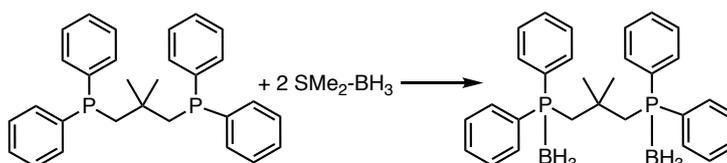


Abbildung 2.8 Molekülstruktur von $\text{dppa}(\text{BH}_3)_2$ in zwei unterschiedlichen Ansichten, mit Blick auf die P–N–P-Bindungsachse und entlang der P–N–P-Achse. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, kohlenstoffgebundene Wasserstoffe sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in Å: P1–B1 1,917(3), B1–H1 1,08(3), B1–H2 1,09(3), B1–H3 1,16(3), P1–C1 1,811(2), P1–C2 1,810(2), P1–N1 1,696(2), P2–B2 1,920(3), B2–H5 1,12(3), B2–H6 1,06(3), B2–H7 1,11(3), P2–C3 1,808(2), P2–C4 1,807(2), P2–N1 1,685(2), N1–H4 0,860 (dieses Wasserstoffatom wurde der Struktur zugerechnet). Der Abstand B1...B2 durch den Raum beträgt 5,721 Å.

Die P–B-Bindungslängen dieser Verbindung liegen mit 1,917(3) bzw. 1,920(3) Å im typischen Bereich solcher Einfachbindungen und sind vergleichbar mit den für $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ und $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$ gefunden P–B-Bindungsabständen. Der Abstand der beiden Boratome im Festkörper ist mit 5,721 Å noch deutlich größer als für $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ und $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$ (4,678 Å und 4,176 Å), dies ist bedingt durch den sterischen Anspruch der Phenylreste. Diese zwingen die BH_3 -Gruppen in eine *trans*-Position in Bezug auf die P–N–P-Bindungsachse.

In Analogie zu den bereits beschriebenen Borierungen erfolgte auch die Darstellung von $\text{dppdmp}(\text{BH}_3)_2$. Die Umsetzung von dppdmp mit zwei Äquivalenten Dimethylsulfidboran in Toluol bei Raumtemperatur lieferte nach zwölf Stunden Reaktionszeit das gewünschte Diboran $\text{dppdmp}(\text{BH}_3)_2$ als farblosen Niederschlag in 89% Ausbeute (Schema 2.4). Um das reine Produkt zu isolieren wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus gesättigter Lösung in Toluol bei -18 °C erhalten.



Schema 2.4 Synthese von $\text{dppdmp}(\text{BH}_3)_2$ durch Umsetzung des freien Phosphins dppdmp mit $\text{SMe}_2\text{-BH}_3$ in Toluol.

Die NMR-Spektren dieser Verbindung wurden aufgrund der besseren Löslichkeit in deuteriertem Toluol aufgenommen. Ähnlich den bereits beschriebenen Verbindungen, liefert das ^{11}B NMR-Spektrum ein sehr breites Signal bei $-36,42$ ppm. Dieses Signal zeigt auch nach der Wasserstoffentkopplung im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum ein breites Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $-36,58$ ppm. Im ^{31}P NMR-Spektrum findet sich ebenfalls ein sehr breites Signal mit einer chemischen Verschiebung von $10,30$ ppm, das seine Form auch im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum kaum ändert (Abbildung 2.9). Das ^{31}P NMR-Spektrum des freien Phosphins dppdmp in deuteriertem Dichlormethan zeigt im Vergleich hierzu ein scharfes Singulett bei $-25,01$ ppm.

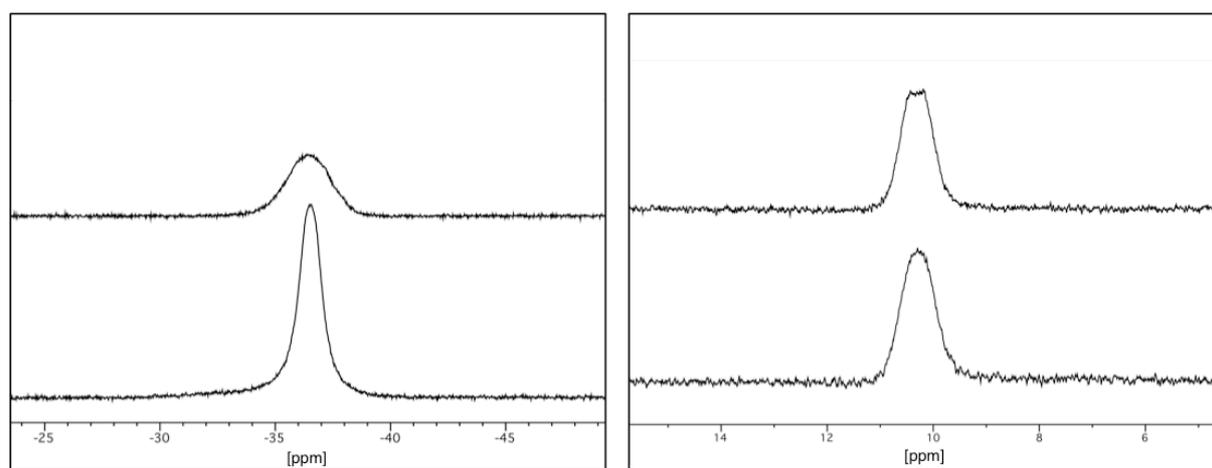


Abbildung 2.9 NMR-Spektren von $\text{dppdmp}(\text{BH}_3)_2$, links: ^{11}B NMR-Spektrum (oben) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten) (128 MHz in d_8 -Toluol); rechts: ^{31}P NMR-Spektrum (oben) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten) (162 MHz in d_8 -Toluol).

Das EI^+ Massenspektrum zeigt einen Peak bei $m/z = 453,0$ (100%), was dem Molekülfragment $[\text{dppdmp}(\text{BH}_3)]^+$ entspricht. Dieses Fragmentierungsmuster passt wie auch zuvor beschrieben zu den Beobachtungen der massenspektrometrischen Untersuchungen für $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ und $\text{dppa}(\text{BH}_3)_2$. Die endgültige Klärung der Struktur und Konnektivität der Verbindung gelang mittels Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 2.10).

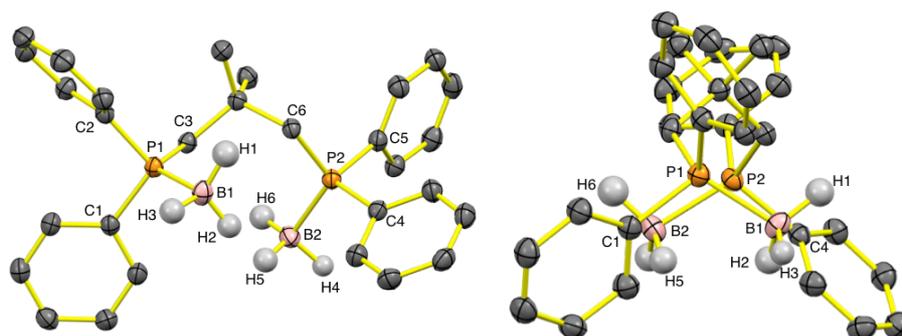
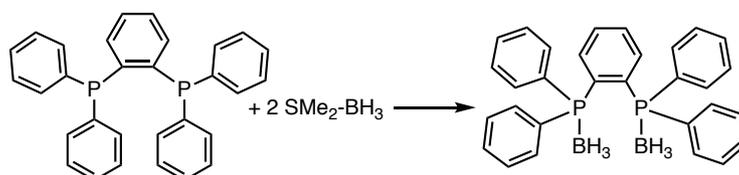


Abbildung 2.10 Molekülstruktur von $\text{dppdmp}(\text{BH}_3)_2$ in zwei unterschiedlichen Ansichten, mit Blick auf die P–C₃–P-Bindungsachse und entlang der P–C₃–P-Achse. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, kohlenstoffgebundene Wasserstoffe sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in Å: P1–B1 1,931(2), B1–H1 1,11(2), B1–H2 1,12(2), B1–H3 1,13(2), P1–C1 1,818(2), P1–C2 1,816(2), P1–C3 1,831(2), P2–B2 1,933(2), B2–H4 1,11(2), B2–H5 1,10(2), B1–H3 1,14(2), P2–C4 1,825(2), P2–C5 1,812(2), P2–C6 1,842(2). Der Abstand B1···B2 durch den Raum beträgt 4,874 Å.

Die P–B-Bindungslängen dieser Verbindung liegen mit 1,931(2), bzw. 1,933(2) Å im selben Bereich von P–B-Einfachbindungen, wie auch die P–B-Bindungen der bereits zuvor beschriebenen Bisphosphine. Der Abstand der beiden Boratome im Festkörper ist mit 4,874 Å vergleichbar mit dem für $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ gefundenen B–B-Abstand (4,678 Å). Im Fall einer B–B-Bindungsknüpfung kommt es jedoch im Vergleich zu $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ nicht zur Bildung eines Fünfrings, sondern bedingt durch die Propylbrücke im Phosphinrückgrat zur Bildung eines siebengliedrigen Rings.

Für die Borierung von dppb wurde das entsprechende Phosphin mit zwei Äquivalenten Dimethylsulfidboran in Toluol bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach zwölf Stunden Reaktionszeit wurde das Produkt $\text{dppb}(\text{BH}_3)_2$ als farbloser Niederschlag in 74% Ausbeute isoliert (Schema 2.5). Hierfür wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus gesättigter Lösung in Toluol bei –18 °C erhalten.



Schema 2.5 Synthese von $\text{dppb}(\text{BH}_3)_2$ durch Umsetzung des freien Phosphins dppb mit $\text{SMe}_2\text{-BH}_3$ in Toluol.

Das ^{11}B NMR-Spektrum dieser Verbindung in deuteriertem Dichlormethan weist ein breites Signal bei –34,65 ppm auf und zeigt im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum ein breites Singulett bei –34,70 ppm (Abbildung 2.11). Ähnlich wie bei $\text{dppdmp}(\text{BH}_3)_2$ zeigen die NMR-Spektren,

vermutlich aufgrund der Abschirmung durch die organischen Reste, keine Bor-Phosphor Kopplung. Das ^{31}P NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 23,35 ppm. Das Entkoppeln der Wasserstoffatome im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum führt zu keiner merklichen Änderung des Spektrums, sodass auch hier ein breites Singulett bei 23,35 ppm beobachtet wird (Abbildung 2.11). Das freie Phosphin dppb zeigt im Vergleich hierzu im ^{31}P NMR-Spektrum in Dichlormethan ein Singulett bei -13,00 ppm.

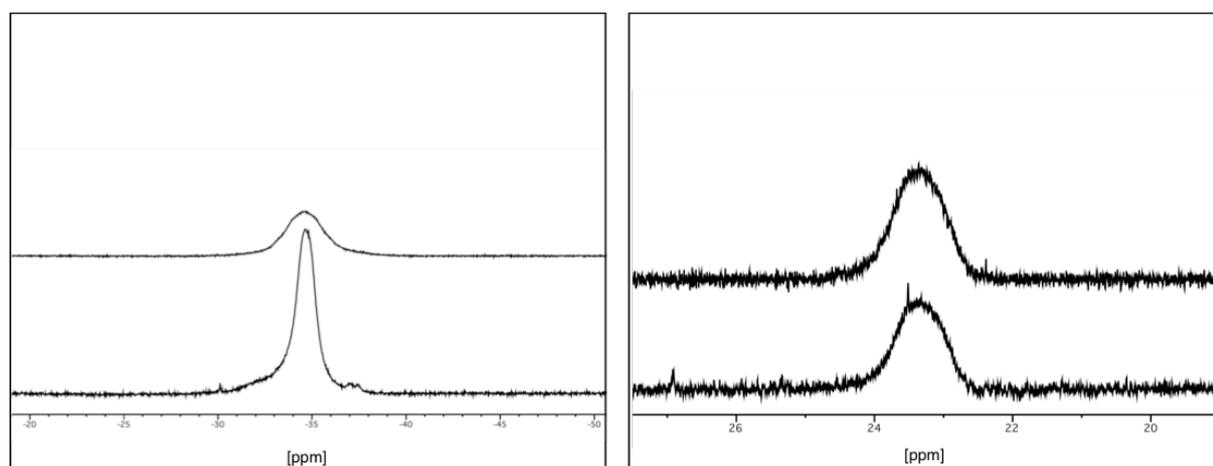


Abbildung 2.11 NMR-Spektren von $\text{dppb}(\text{BH}_3)_2$, links: ^{11}B NMR-Spektrum (oben) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten) (128 MHz in CD_2Cl_2); rechts: ^{31}P NMR-Spektrum (oben) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten) (162 MHz in CD_2Cl_2).

Im ^1H NMR-Spektrum sind neben den aromatischen Wasserstoffen bei 6,98, 7,34 und 7,65 ppm, auch die Signale der borgebundenen hydridischen Wasserstoffe zu erkennen. Sie liefern ein breites Signal im Bereich von 0,94 bis 1,58 ppm.

Im EI^+ Massenspektrum finden sich verschiedene Fragmentierungsprodukte der Verbindung, zum Beispiel bei $m/z = 459,2$ (5%) oder $m/z = 446,1$ (18%). Der Peak bei 459,2 entspricht dem Molekülfragmentation $[\text{dppb}(\text{BH}_2)]^+$ und der Peak bei 446,1 dem freien Phosphin. Das Basis-Signal des Spektrums liegt bei $m/z = 369,1$ (100%) und lässt sich dem freien Phosphin, abzüglich einer Phenyl-Gruppe zuordnen. Die Borierung beider Phosphoratome konnte mittels Elementaranalyse und Röntgenstrukturaufklärung eindeutig bestätigt werden (Abbildung 2.12).

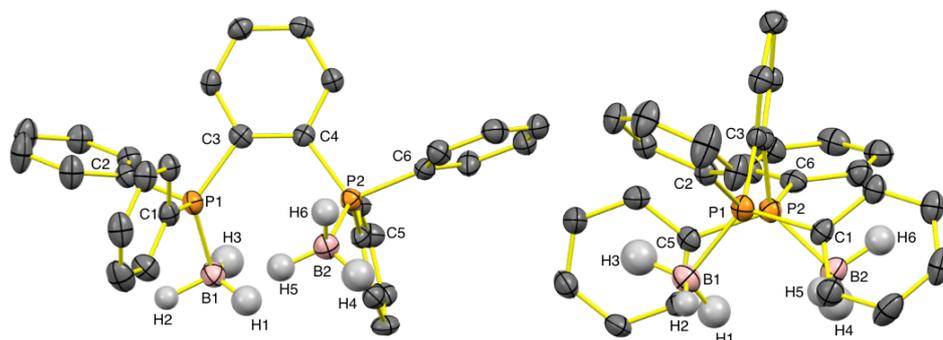


Abbildung 2.12 Molekülstruktur von $\text{dppb}(\text{BH}_3)_2$ in zwei unterschiedlichen Ansichten, mit Blick auf die P–C₂–P-Bindungsachse und entlang der P–C₂–P-Achse. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, kohlenstoffgebundene Wasserstoffe sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in Å: P1–B1 1,941(3), B1–H1 1,16(3), B1–H2 1,18(2), B1–H3 1,13(3), P1–C1 1,812(2), P1–C2 1,818(2), P1–C3 1,855(2), P2–B2 1,924(2), B2–H4 0,97(3), B2–H5 1,14(2), B1–H3 1,15(3), P2–C4 1,834(2), P2–C5 1,808(2), P2–C6 1,828(2). Der Abstand B1···B2 durch den Raum beträgt 3,942 Å.

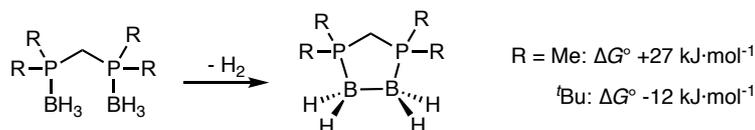
Die P–B-Bindungslängen dieser Verbindung liegen mit 1,941(3), bzw. 1,924(2) Å im typischen Bereich solcher P–B-Einfachbindungen. Der Abstand der beiden Boratome im Festkörper ist mit 3,942 Å deutlich kleiner als für die bereits zuvor beschriebenen Bisphosphine. Aufgrund der aromatischen Verbrückung im Phosphinrückgrat ist die freie Drehbarkeit um die P–C₂–P-Bindungsachse erheblich eingeschränkt, die BH₃-Gruppen werden so bereits in räumliche Nähe gebracht. Im Fall einer B–B-Bindungsknüpfung kommt es zur Bildung eines spannungsfreien Sechsrings.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Phosphinoborane dienen im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit als Ausgangsmaterialien für verschiedenste Experimente im Hinblick auf die Knüpfung einer elektronenpräzisen B–B-Bindung, bevorzugt unter Wasserstoffabspaltung.

2.1.2 Reaktivität gegenüber Carbonylkomplexen

Erste DFT-Untersuchungen (BP86/def2-SV(P)) ergaben für die Dehydrokupplung von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ zum Diboran(4) $\text{dmpm}(\text{BH}_2)_2$ einen Wert von $\Delta G^\circ = +27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (273,15 K und 1 bar) für die freie Enthalpie. Das tertiärbutylsubstituierte Phosphinoboran $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$ liefert in vergleichbaren Rechnungen sogar einen negativen Wert von $\Delta G^\circ = -12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Ausbildung einer B–B-Bindung unter Wasserstoffabspaltung (Schema 2.6). Die erfolgreiche Dehydrokupplung des Diboran(6) $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ zu $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ liefert im Vergleich dazu in DFT-Rechnungen (BP86/def2-SV(P)) einen Wert von $\Delta G^\circ = -30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[95] Der Wert für die Reaktion von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ ist zwar positiv und liegt deutlich höher als der für $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$

ermittelte Wert, liegt mit $+27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dennoch in einer Größenordnung, die in der Theorie thermisch oder katalytisch leicht zu überwinden ist.



Schema 2.6 Schematische Darstellung der quantenchemisch untersuchten Wasserstoffabspaltung aus den Phosphinoboranen $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ und $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$ (DFT: BP86/def2-SV(P)).

Motiviert durch diese theoretischen Ergebnisse und in Anlehnung an die Arbeiten von Shimoi *et al.* lag ein erster Fokus der vorliegenden Arbeit auf der Synthese von Carbonylkomplexen. Die Gruppe von Shimoi konnte zunächst zeigen, dass Borane leicht an die Metallzentren in Carbonylkomplexen koordinieren. Hierbei kommt es zur Ausbildung einer M–H–B-Bindung mit κ^1 -Koordination, wie bereits in Kapitel 1.3.1 beschrieben.^[82, 186] Die Bestrahlung eines Reaktionsgemisches aus $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Toluol mit einer Quecksilberdampflampe führte zur Bildung des ungewöhnlichen Dehydrokupplungsprodukts $[\{(\text{OC})_4\text{Cr}\}_2(\text{BH}_2\text{BH}_2(\text{dmpm}))]$ (siehe Kapitel 1.4.4). Die Charakterisierung dieser Verbindung gelang mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse. Die an das Metallatom gebundenen verbrückenden Cr–H–B-Wasserstoffatome zeigen dabei ein charakteristisches Quartett im ^1H NMR-Spektrum bei $-8,5 \text{ ppm}$.^[174] Der B–B-Bindungsabstand im Festkörper liegt bei $1,733(13) \text{ \AA}$ und die B–H-Bindungslängen betragen $1,27(6)$, bzw. $1,23(7) \text{ \AA}$. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Bestrahlung von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ in Abwesenheit von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ nicht zur Bildung eines Kupplungsprodukts führt. Ein großer Nachteil der vorgestellten Reaktion von Shimoi *et al.* ist die sehr geringe Ausbeute von nur etwa 1%.^[174]

In dieser Arbeit wurden Experimente zur Synthese von $[\{(\text{OC})_4\text{Cr}\}_2(\text{BH}_2\text{BH}_2(\text{dmpm}))]$ zunächst im NMR-Maßstab durchgeführt. Hierfür wurden 10 mg $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ im Verhältnis 1 : 1 mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in deuteriertem Toluol gelöst und das NMR-Rohr unter Vakuum verschlossen. Die so präparierte Probe wurde immer wieder für eine Stunde mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlt und NMR-spektroskopisch untersucht. Sowohl das ^{11}B NMR-Spektrum als auch das ^{31}P NMR-Spektrum zeigen die Bildung verschiedener Heterokernspezies und somit die Entstehung eines Produktgemisches an. Das ^{11}B NMR-Spektrum nach einer Stunde Bestrahlung weist neben dem Signal des Edukts bei $-36,14 \text{ ppm}$ als Hauptsignal weitere Signale auf. Bei $-49,08 \text{ ppm}$ ist ein Quartett zu erkennen, das im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum einem Singulett entspricht und damit von einer BH_3 -Gruppe ohne B–P-Bindung erzeugt wird. Bei $-44,78 \text{ ppm}$ findet sich ein sehr breites Signal, das durch Wasserstoffentkopplung zum Duplett wird. Dies entspricht einer Borspezies mit elektronenpräziser Bindung zum Phosphor und entspricht dem für den Komplex

$[\{(OC)_4Cr\}_2(BH_2BH_2(dmpm))]$ erwarteten Signal. Gleiches gilt für das Triplet bei $-40,06$ ppm; dieses Signal entspricht einer BH_3 -Gruppe die über eine Cr–H–B-Bindung an das Metallzentrum koordiniert. Das breite Singulett bei $-14,43$ ppm wird im $^{11}B\{^1H\}$ NMR-Spektrum erkennbar schmaler, was ebenfalls auf eine schwache Bor-Wasserstoff Kopplung hindeutet (Abbildung 2.13).

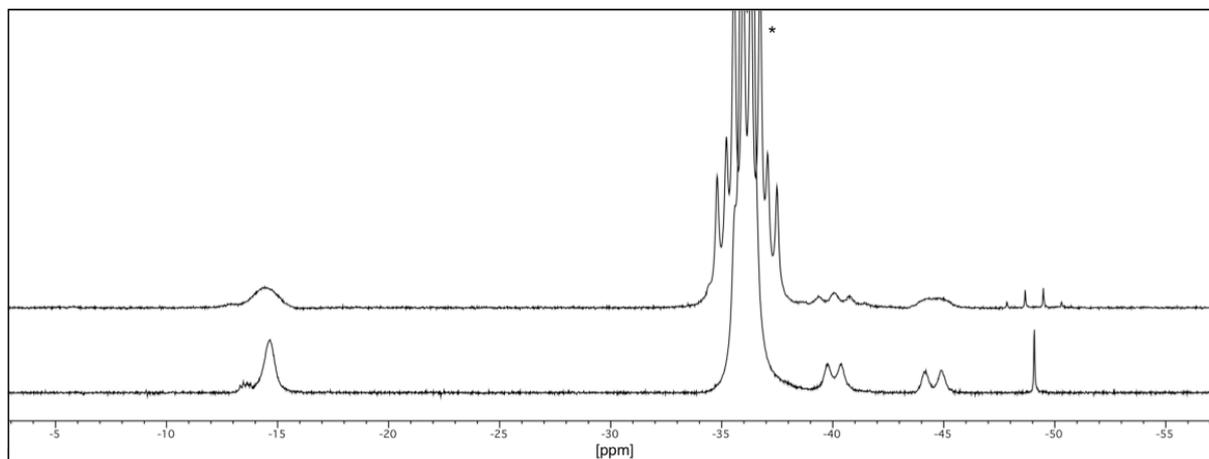


Abbildung 2.13 ^{11}B NMR-Spektrum (oben) und $^{11}B\{^1H\}$ NMR-Spektrum (unten) nach einer Stunde Bestrahlung eines 1 : 1 Reaktionsgemisches von $dmpm(BH_3)_2$ und $Cr(CO)_6$ in Toluol. Das Eduktsignal von $dmpm(BH_3)_2$ bei $-36,14$ ppm ist mit einem Stern markiert.

Weiteren Aufschluss über die entstanden Borspezies liefert der negative Bereich des 1H NMR-Spektrums. Durch Vergrößern dieses Ausschnitts findet sich ein schwaches breites Signal bei $-8,79$ ppm und ein Quartett bei $-3,62$ ppm. Das Signal bei $-8,97$ ppm steht in guter Übereinstimmung mit den von Shimoi *et al.* gefundenen Ergebnissen und lässt sich den Wasserstoffatomen der Cr–H–B-Bindung in $[\{(OC)_4Cr\}_2(BH_2BH_2(dmpm))]$ zuordnen.^[174] Das Signal bei $-3,62$ ppm lässt sich ebenfalls einem Wasserstoffatom mit Cr–H–B-Bindungsmodus zuordnen, allerdings kommt es im Gegensatz zu $[\{(OC)_4Cr\}_2(BH_2BH_2(dmpm))]$ nicht zur Bildung einer elektronenpräzisen B–B-Bindung und Koordination aller borgebundenen Wasserstoffe, sondern lediglich zur Koordination einer BH_3 -Einheit von $dmpm(BH_3)_2$ an das Metallatom in Form eines κ^1 -Komplexes (Abbildung 2.14).^[82, 186] Weitere Bestrahlung bis zu 24 Stunden hatte keine merkliche Änderung aller NMR-Spektren zur Folge.

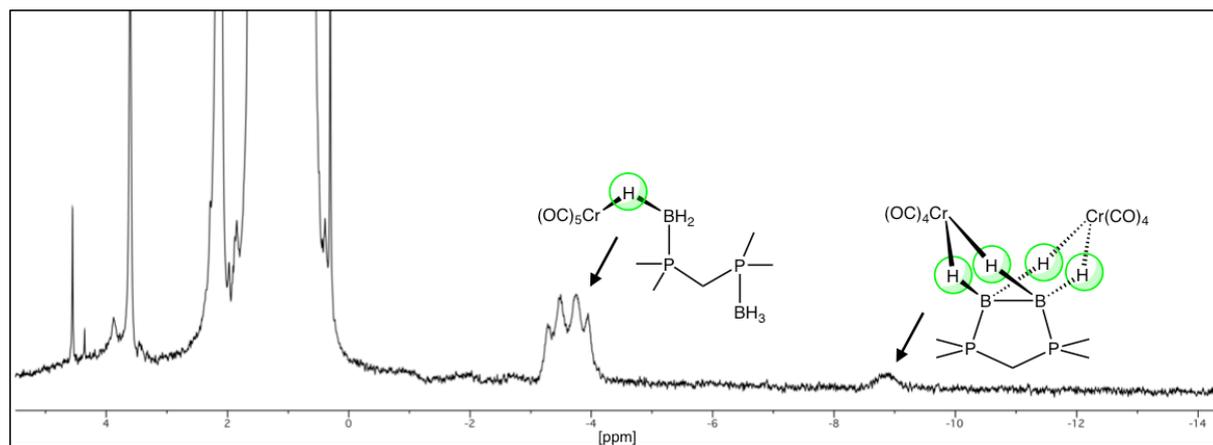
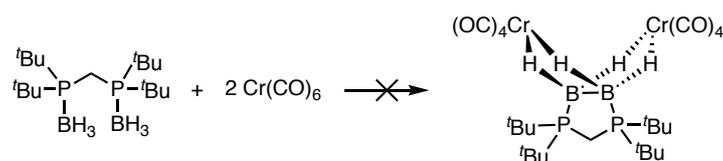


Abbildung 2.14 Ausschnitt des ^1H NMR-Spektrums nach einer Stunde Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe eines 1 : 1 Reaktionsgemisches von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Toluol. Die Zuordnung der Signale erfolgt in Anlehnung an die Arbeiten von Shimoi *et al.*.^[82, 174, 186]

Die analoge Durchführung von Bestrahlungsexperimenten mit $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ zeigt auch nach einer Bestrahlungsdauer von 24 Stunden nur das NMR-Signal des Edukts bei $-39,70$ ppm im ^{11}B NMR-Spektrum (Schema 2.7).



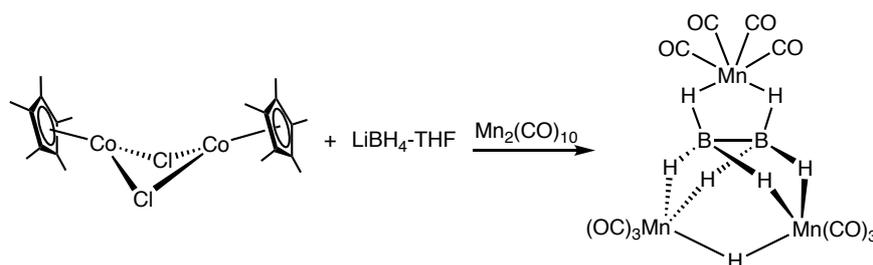
Schema 2.7 Angestrebte Umsetzung von $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$ mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Um eine potentielle Steigerung der Ausbeute von $[\{(\text{OC})_4\text{Cr}\}_2(\text{BH}_2\text{BH}_2(\text{dmpm}))]$ zu erreichen und so die Isolierung der reinen Verbindung zu ermöglichen, wurde die Umsetzung von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ unter Zugabe von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{cod}]_2$ wiederholt. $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{cod}]_2$ findet als Dehydrokupplungskatalysator vielfältigen Einsatz und katalysiert beispielsweise die Reaktion von $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ zu Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$.^[94] Die nach der Reaktion aufgenommenen NMR-Spektren zeigen jedoch eine ähnliche Signalverteilung und -intensität, wie in Abbildung 2.13 gezeigt. Auch der Zusatz von anderen Katalysatoren wie $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\text{cod}]_2$ oder eine Erhöhung der eingesetzten Äquivalente $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und eine Änderung des Lösungsmittels brachten nicht den angestrebten Erfolg. Wurde die Bildung von Einkristallen aus unterschiedlichen Reaktionslösungen beobachtet, handelte es sich dabei stets um kristallines $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

In weiterführenden Experimenten wurde $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ zur Reaktion gebracht, dabei wurde neben der Bestrahlung auch der Einfluss von Temperatur untersucht.

Das ^{11}B NMR-Spektrum der Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ in Toluol zeigt nach fünf Stunden Reaktionszeit bei $80\text{ }^\circ\text{C}$, neben dem Eduktsignal bei $-36,17\text{ ppm}$, drei weitere breite und sehr schwache Singulettts bei $\delta = 17,70, 34,41$ und $52,67\text{ ppm}$. Auch das ^{31}P NMR-Spektrum zeigt neben dem Eduktsignal drei weitere Signale bei $12,91, 36,80$ und $38,75\text{ ppm}$. Das ^1H NMR-Spektrum zeigt ein schwaches Signal bei $-5,84\text{ ppm}$, was für die Bildung eines einfach verbrückten Metall-Boran-Komplexes mit $\text{Co-H-B-}\kappa^1$ -Bindung sprechen kann. Weiteres Erhitzen der Reaktionsmischung für 24 Stunden führt zum Verschwinden dieses Signals im ^1H -NMR Spektrum, stattdessen wird ein sehr schwaches Signal bei $-10,35\text{ ppm}$ sichtbar. Dieses Signal kann auf die Bildung eines Kobalt-Boran-Komplexes mit elektronenpräziser B–B-Bindung hindeuten, ähnlich wie in $[\{(\text{OC})_4\text{Cr}\}_2(\text{BH}_2\text{BH}_2(\text{dmpm}))]$. Diese Vermutung konnte jedoch nicht durch weitere spektroskopische Untersuchungen oder Experimente belegt werden. Ähnlich verhält es sich mit den Ergebnissen für die Reaktionen von $\text{Ru}_5(\text{CO})_{12}$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$. All diesen Umsetzungen ist gemein, dass das Hauptsignal in allen aufgenommenen Spektren, trotz der Entstehung von Produktgemischen und unabhängig von den Reaktionsbedingungen, immer dem Edukt $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ zuzuordnen ist.

In Anlehnung an die Arbeiten von Gosh *et al.* wurde auch die Umsetzung mit Mangan-Carbonyl-Komplexen untersucht. Die Gruppe um Gosh griff 2015 die Arbeiten von Dahl *et al.* aus den sechziger Jahren wieder auf.^[187] Es gelang ihnen eine elektronenpräzise B–B-Bindung ausgehend von LiBH_4 zu knüpfen und in einem Hexahydridoborat-Mangan-Komplex zu stabilisieren (Schema 2.8). Für diese Synthese wurde zunächst *in situ* eine Intermediat durch Reaktion von $[\{\text{Cp}^*\text{CoCl}\}_2]$ und $\text{LiBH}_4\text{-THF}$ erzeugt, das dann in Gegenwart von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ bei Raumtemperatur zum gezeigten Hexahydridoborat-Mangan-Komplex reagiert.^[188]



Schema 2.8 Darstellung des Hexahydridoborat-Mangan-Komplexes nach Gosh *et al.*, die B–B-Bindungslänge in diesem Komplex ist mit $1,68\text{ \AA}$ erstaunlich kurz.^[188]

Für die Umsetzungen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ mit $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ in Dichlormethan sind die Signale des Edukts im ^{11}B NMR-Spektrum und ^{31}P NMR-Spektrum nach Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe vollständig verschwunden, es kommt jedoch wie zuvor zur Bildung von Produktgemischen. Für die Reaktion von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ wurde der Verlauf der

Reaktion im ^{11}B NMR-Spektrum genauer verfolgt (Abbildung 2.15). Es ist zu erkennen, dass neben dem Edukt zunächst eine weitere Borspezies mit einer chemischen Verschiebung von $-17,67$ ppm gebildet wird. Dieses Signal verschwindet im weiteren Verlauf der Bestrahlung und es kommt zur Bildung zweier weiterer Signale bei $-5,13$ und $2,19$ ppm. Nach vier Stunden Bestrahlungsdauer ist das Eduktsignal vollständig verschwunden und das Duplett bei $2,19$ ppm ist das Signal größter Intensität. Dieses Signal ist auch nach der Entkopplung der Wasserstoffatome im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum in ein Duplett aufgespalten, was auf eine P-B-Spezies ohne borgebundene Wasserstoffe hindeutet. Eine eindeutige Zuordnung der Signale war jedoch nicht möglich, da es nicht gelang das entstandene Produktgemisch vollständig zu trennen. Auch weitere Bestrahlung führt zu keiner erkennbaren Änderung des Spektrums.

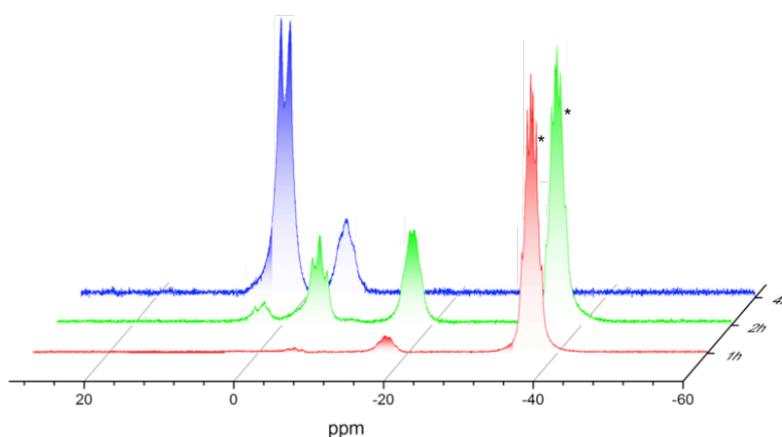


Abbildung 2.15 ^{11}B NMR-Spektrum (128 MHz in CD_2Cl_2) für den Verlauf der Reaktion von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ nach 1 Stunde (rot), 2 Stunden (grün) und 4 Stunden (blau). Das Eduktsignal ist jeweils mit einem Stern markiert.

Das einzige Produkt dieser Reaktionen, das nach intensiven Untersuchungen einwandfrei identifiziert wurde, ist ein Mangan-Phosphin-Komplex, bei dessen Bildung es zur vollständigen Ablösung der BH_3 -Gruppen gekommen ist (Abbildung 2.16). Die verbrückenden Chloratome stammen vermutlich aus dem Lösungsmittel. Da dieser Komplex kein Bor enthält und somit im Rahmen dieser Arbeit nicht von Bedeutung ist, wurde von einer weiteren Charakterisierung dieser Verbindung abgesehen.

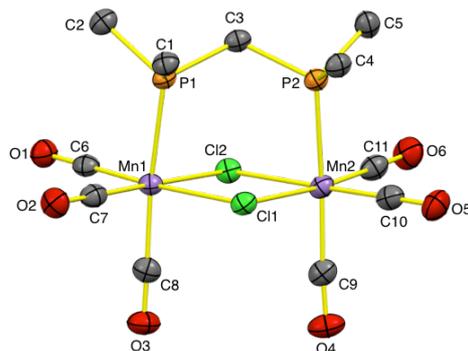


Abbildung 2.16 Molekülstruktur des Mangan-Phosphin Komplexes, der bei Bestrahlung von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in Dichlormethan entsteht. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, kohlenstoffgebundene Wasserstoffe sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in Å: P1–Mn1 2,320(1), P1–C1 1,815(4), P1–C2 1,822(5), P1–C3 1,830(4), P2–Mn2 2,320(1), P2–C3 1,842(3), P2–C4 1,817(4), P2–C5 1,817(4), Mn1–Cl1 2,402(1), Mn2–Cl1 2,402(1).

2.1.3 Untersuchungen zur Bildung einer elektronenpräzisen B–B-Bindung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aller Experimente zusammengefasst, die im Hinblick auf die Knüpfung einer elektronenpräzisen B–B-Bindung durchgeführt wurden, ausgehend von den in Kapitel 2.1.1 vorgestellten Phosphinoboranen. Neben des reaktiven Verhaltens gegenüber Dehydrokupplungskatalysatoren, wurde auch eine potentielle Hydridabstraktion untersucht.

Die bereits in Kapitel 1.3.3 beschriebene Dehydrokupplung von Diboran(6) $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ zu Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ wird nicht nur von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{cod}]_2$ katalysiert, sondern auch von anderen Rhodium- und Iridiumhalogen-Komplexen, bei denen das Metallatom in der Oxidationsstufe +I vorliegt. Darüber hinaus zeigen auch CoCl_2 und CuCl katalytische Aktivität gegenüber $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$.^[94] Der Wilkinson-Katalysator $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ und der Brookhart-Katalysator $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$ zeigen zwar hohe katalytische Aktivität gegenüber Aminboranen,^[189] katalysieren die Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ zu $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ jedoch nicht.^[94]

In Analogie zu dieser Dehydrokupplung wurden $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ und $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$ zunächst in Toluol mit 5 mol% $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{cod}]_2$ bei 120 °C umgesetzt. In beiden Fällen zeigen die ^{11}B NMR-Spektren auch nach 72 Stunden Reaktionszeit keine Produktbildung und nur das jeweilige Eduktsignal. Die Reaktionen wurden bei verschiedenen Temperaturen und mit unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen in Toluol, Dichlormethan, Tetrahydrofuran, Diglyme und Acetonitril wiederholt, in allen Fällen konnten keine Anzeichen katalytischer Aktivität beobachtet werden. Gleiches gilt auch für die analog durchgeführten Versuche zur katalytischen Dehydrokupplung von $\text{dppa}(\text{BH}_3)_2$, $\text{dppdmp}(\text{BH}_3)_2$ und $\text{dppb}(\text{BH}_3)_2$. In weiteren Katalyseexperimenten wurde der Einfluss von $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ und $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$ auf die Dehydrokupplung von Phosphinoboranen untersucht. Es wurden bewusst Katalysatoren gewählt, die eine andere

katalytische Aktivität als $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{cod}]_2$ besitzen. Wie bereits zuvor wurden $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$, $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$ und $\text{dppa}(\text{BH}_3)_2$ in den genannten Lösungsmitteln mit 5, 10 und 20 mol% Katalysator umgesetzt. In allen Fällen wurde keine Reaktion beobachtet. Auch Langzeitexperimente, bei denen verschiedene Proben in unter Vakuum verschlossenen NMR-Rohren über mehrere Wochen erhitzt wurden, zeigten keinerlei Produktbildung. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit von weiteren Katalyseexperimenten ausgehend von den BH_3 -substituierten Phosphinen abgesehen.

Die Ausbildung der elektronenpräzisen B–B-Bindung kann im Fall von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ nicht nur katalytisch erreicht werden, sondern auch durch eine Hydridabstraktion mit anschließender Deprotonierung ausgehend von $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$. Eine erfolgreiche Hydridabstraktion wurde in diesem Fall durch die Reaktion mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ erreicht. Das Produkt dieser Reaktion ist das Kation $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$, wobei die beiden Boratome jeweils zwei terminale hydridische Wasserstoffatome tragen und ein gemeinsames verbrückendes Proton besitzen. Die nachfolgende Umsetzung mit KO^tBu führt zur Deprotonierung und Ausbildung der elektronenpräzisen B–B-Bindung.^[94]

In Anlehnung an diese Ergebnisse wurde eine potentielle Hydridabstraktion an den in dieser Arbeit behandelten Phosphinoboranen untersucht. In ersten Experimenten wurde $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ mit Tris(pentafluorophenyl)boran ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) im Verhältnis 1 : 1 zur Reaktion gebracht. Hierfür wurden beide Komponenten in separaten Schlenkkolben in Toluol gelöst und die $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ Lösung langsam zum Phosphinoboran zu getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Vergleich der IR-Spektren von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ und dem Produkt der Hydridabstraktion zeigt deutliche Unterschiede, wie in Abbildung 2.17 erkennbar. Im typischen Bereich der B–H-Valenzschwingungsmoden ($> 2000 \text{ cm}^{-1}$) sind weniger Schwingungsbanden zu erkennen als im Spektrum des Edukts, während im Bereich um 1500 cm^{-1} neue Signale auftauchen. In schwarz ist das Spektrum des Edukts $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ gezeigt, in rot das Spektrum des Reaktionsproduktes.

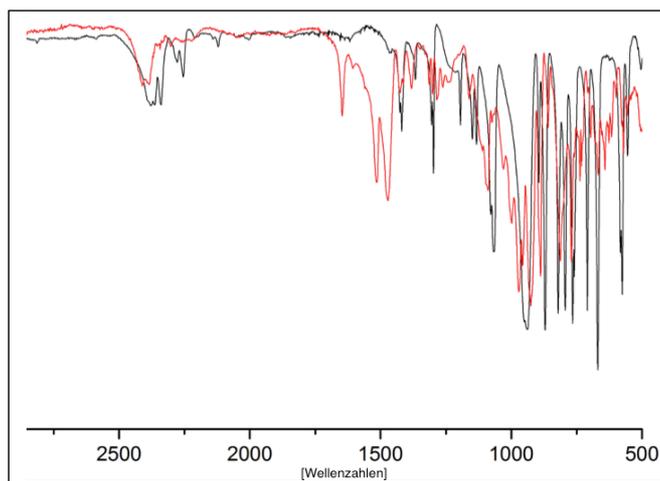
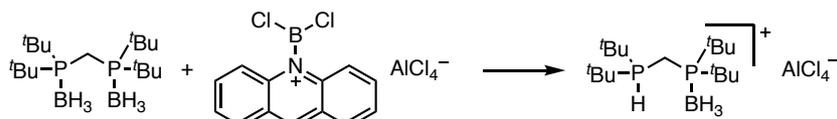


Abbildung 2.17 Vergleich der IR-Spektren von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ (schwarz) und des Produktes der Reaktion von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (rot).

Das im Anschluss aufgenommene ^{11}B NMR-Spektrum weist, neben dem Signal des Edukts, zwei weitere Signale bei $-31,30$ ppm und $-24,16$ ppm auf. Letzteres Signal wird in Übereinstimmung mit der Literatur dem Anion $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ zugeordnet.^[94] Das Signal bei $-31,30$ ppm zeigt die Form eines sehr breiten Quartetts und kann daher einer BH_3 -Gruppe zugeordnet werden. Das ^{31}P NMR-Spektrum zeigt die Bildung zweier neuer Phosphorspezies mit einer chemischen Verschiebung von $0,16$ ppm und $2,28$ ppm an. Bei dem Signal bei $0,16$ ppm handelt es sich um ein sehr breites Duplett, das durch die Wasserstoffentkopplung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zu einem Singulett wird und so auf ein Phosphoratom mit direkter P-H-Bindung und ohne P-B-Bindung hinweist. Zusammengefasst lässt sich aus der Analytik folgern, dass das Produkt dieser Reaktion ein Kation mit einer phosphorgebundenen BH_3 -Gruppe und einem protonierten Phosphoratom ist. Die eindeutige Klärung des Reaktionsproduktes gelang mit der in Analogie durchgeführten Umsetzung von $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$ und dem Acridinsalz $[(\text{acridin})\text{BCl}_2][\text{AlCl}_4]$ (Schema 2.9).

Die Umsetzungen von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ mit Trityl-tetrakis(pentafluorophenyl)borat $[\text{Trt}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und dem Acridinsalz $[(\text{acridin})\text{BCl}_2][\text{AlCl}_4]$ lieferten vergleichbare Ergebnisse. Das Acridinsalz wurde dabei gemäß Literatur aus der Umsetzung von Acridin mit BCl_3 und AlCl_3 dargestellt.^[190] Aufschluss über die Produkte all dieser Reaktionen lieferten erst die analog durchgeführten Experimente zur Hydridabstraktion von $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$. Die Reaktion von $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$ und $[(\text{acridin})\text{BCl}_2][\text{AlCl}_4]$ in Dichlormethan bei Raumtemperatur führt zur Bildung des Phosphinoborankations $[\text{Hdtbpm}(\text{BH}_3)]^+$, wobei AlCl_4^- als Anion dient (Schema 2.9). Die Reaktion führt nicht, in Analogie zur Hydridabstraktion von Diboran(6) $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$, zur angestrebten Bildung eines Kations mit verbrückender B-H-B-Bindung.



Schema 2.9 Umsetzung von dtbpm(BH₃)₂ mit [(acridin)BCl₂][AlCl₄] in Dichlormethan bei Raumtemperatur.

Das ¹¹B NMR-Spektrum dieser Verbindung in deuteriertem Dichlormethan weist ein breites Multiplett mit einer chemischen Verschiebung von -41,20 ppm auf, dieses Signal entspricht bei Entkopplung der Wasserstoffatome im ¹¹B{¹H} NMR-Spektrum einem Duplett mit einer Kopplungskonstanten von 47,1 Hz für die Bor-Phosphor Kopplung, und wird damit eindeutig der phosphorgebundenen BH₃-Gruppe zugeordnet (Abbildung 2.18). Das entsprechende ³¹P NMR-Spektrum zeigt ein scharfes Duplett bei 44,10 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 13,2 Hz, was der Größenordnung einer typischen Phosphor-Wasserstoff Kopplung entspricht und somit dem protonierten Phosphoratom zugeordnet wird. Ein weiteres breites Signal ist bei 54,80 ppm zu finden, dieses Signal wird von dem Phosphoratom mit elektronenpräziser P-B-Bindung erzeugt (Abbildung 2.18).

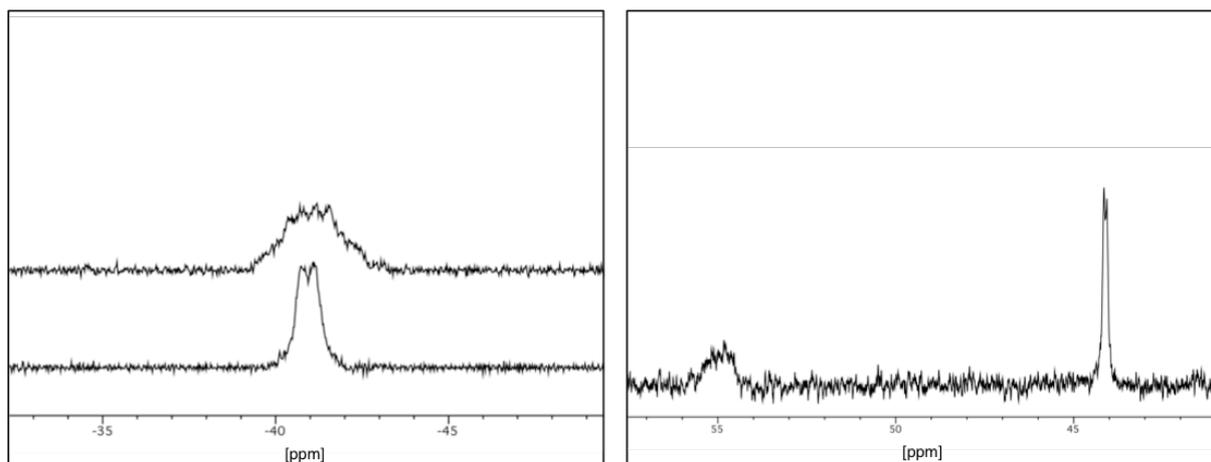


Abbildung 2.18 NMR-Spektren von [Hdtbpm(BH₃)]⁺[AlCl₄]⁻, links: ¹¹B NMR-Spektrum (oben) und ¹¹B{¹H} NMR-Spektrum (unten) (128 MHz in CD₂Cl₂); rechts: ³¹P NMR-Spektrum (162 MHz in CD₂Cl₂).

Das EI⁺ Massenspektrum zeigt einen Peak bei $m/z = 319,19$ (44.0%), was dem Molekülion [Hdtbpm(BH₃)]⁺ entspricht, ein weiteres Signal bei $m/z = 305,25$ (100%) zeigt die Ablösung der BH₃-Einheit.

Die vollständige Charakterisierung der Struktur gelang mittels Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 2.19). Die P-B-Bindungslänge dieser Verbindung liegt mit 1,944(3) Å, wie für die zuvor beschriebenen Phosphinoborane, im typischen Bereich einer P-B-Einfachbindung. Die P-C-Bindungslängen sind vergleichbar mit den entsprechenden P-C-Bindungen in dtbpm(BH₃)₂.

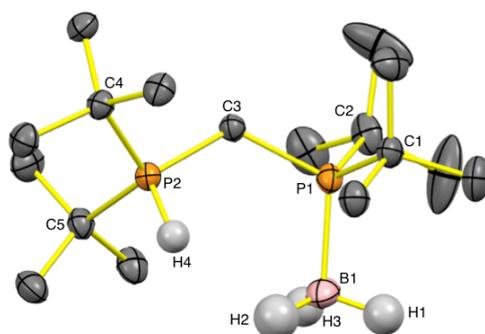
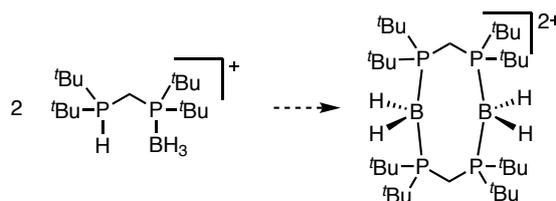


Abbildung 2.19 Molekülstruktur von $[\text{Hdtbpm}(\text{BH}_3)]^+$, das Anion AlCl_4^- wurde, wie die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffe, zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen in Å: P1–B1 1,944(3), B1–H1 1,10(4), B1–H2 1,16(4), B1–H3 1,17(3), P1–C1 1,878(2), P1–C2 1,869(2), P1–C3 1,864(2), P2–C3 1,823(2), P2–C4 1,857(2), P2–C5 1,854(2), P2–H4 1,35(2).

Ausgehend von diesem Kation wurde eine potentielle Dimerisierung untersucht, um in Anlehnung an das doppelt basenstabilisierte $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ eine mögliche zweifach verbrückte Spezies zu erhalten (Schema 2.10).

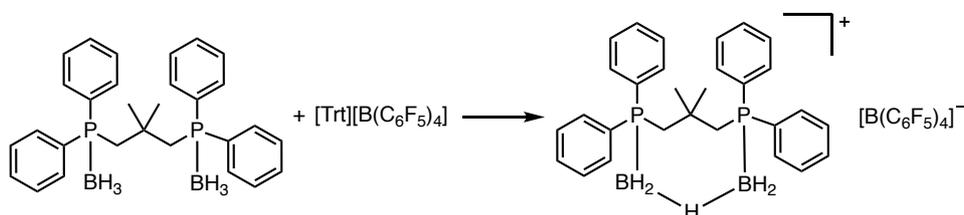


Schema 2.10 Angestrebte Dimerisierung des Kations $[\text{Hdtbpm}(\text{BH}_3)]^+$ zu einem potentiellen zweifach verbrückten Dikation.

Hierfür wurde zunächst eine thermische Dimerisierung in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Toluol oder Diglyme untersucht. Das Kation $[\text{Hdtbpm}(\text{BH}_3)]^+$ zeigt jedoch eine ausgesprochen hohe thermische Stabilität. Im Folgenden wurde die Reaktion unter Zugabe des Katalysators $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{cod}]_2$ wiederholt. Hierfür wurde $[\text{Hdtbpm}(\text{BH}_3)][\text{AlCl}_4]$ mit 5 mol% Katalysator in Toluol unter Rückfluss erhitzt, es zeigte sich jedoch auch nach 24 Stunden Reaktionszeit keine Änderung des ^{11}B NMR-Spektrums im Vergleich zum Spektrum des Edukts. Als letztes wurde versucht die Verbindung mit KO^tBu zu deprotonieren. Dies führte jedoch unter allen getesteten Reaktionsbedingungen stets zur vollständigen Zersetzung des Moleküls, sodass dieser Ansatz im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt wurde.

Zur Untersuchung der Hydridabstraktion von $\text{dppdmp}(\text{BH}_3)_2$ wurde die Verbindung im Verhältnis 1 : 1 mit Trityl-tetrakis(pentafluorophenyl)borat in Dichlormethan umgesetzt (Schema 2.11). Das Tritylkation wurde unter Argonatmosphäre in Dichlormethan vorgelegt und die Lösung im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Die in einem zweiten Kolben angesetzte Lösung von $\text{dppdmp}(\text{BH}_3)_2$ in Dichlormethan wurde sehr langsam zu getropft und die Reaktionslösung eine Stunde bei 0 °C

gerührt, bevor sie auf Raumtemperatur erwärmt und weitere zwei Stunden gerührt wurde. Die Reaktionslösung wurde anschließend mit *n*-Pentan überschichtet und bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, bis sich ein farbloser Niederschlag bildete. Der isolierte Niederschlag wurde unter vermindertem Druck getrocknet und mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen.



Schema 2.11 Reaktion von $\text{dppdmp}(\text{BH}_3)_2$ mit Trityl-tetrakis(pentafluorophenyl)borat in Dichlormethan.

Das ^{11}B NMR-Spektrum der Reaktion deutet auf die Bildung des angestrebten Kations $[\text{Hdppdmp}(\text{BH}_2)_2]^+$ mit verbrückendem B–H–B-Proton zwischen den Boratomen hin. Neben einem scharfen Singulett bei $-16,65\text{ ppm}$ für das Boratanion $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ zeigt das Spektrum ein breites Triplett bei $-38,49\text{ ppm}$ (Abbildung 2.20). Die Bestimmung einer Kopplungskonstanten war aufgrund der schwachen Aufspaltung und Breite des Signals nicht erfolgreich, die Entkopplung der Wasserstoffatome im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum führt zu einem breiten Singulett bei $-38,51\text{ ppm}$.

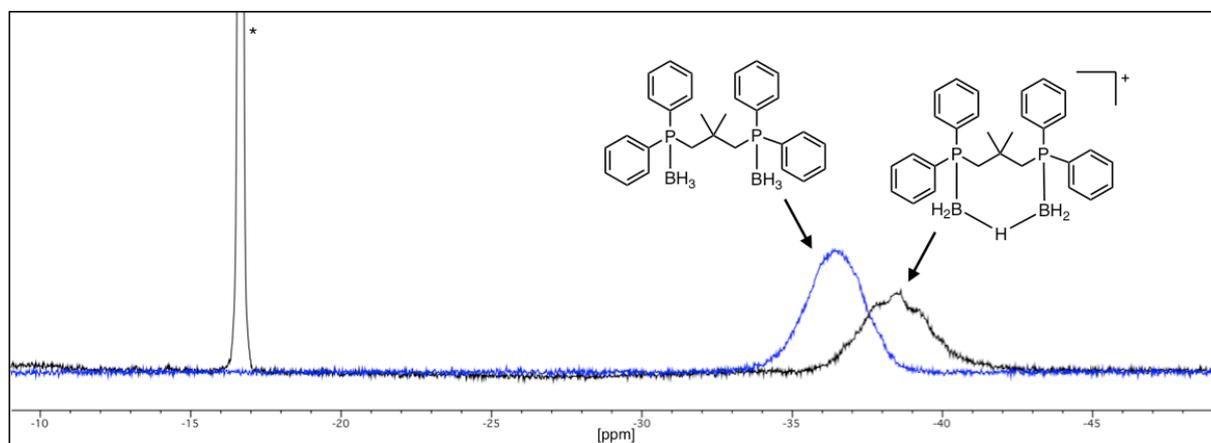


Abbildung 2.20 ^{11}B NMR-Spektrum (128 MHz, CD_2Cl_2) des Produktes der Hydridabstraktion von $\text{dppdmp}(\text{BH}_3)_2$ mit $[\text{Trt}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (schwarz, das Signal des $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ Anions ist mit einem Stern markiert) und des Eduktes $\text{dppdmp}(\text{BH}_3)_2$ (blau) zum Vergleich.

Das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR-Spektrum zeigt im Vergleich zum ^1H NMR-Spektrum zwei neue Signale bei $2,38\text{ ppm}$ und $2,43\text{ ppm}$ mit einem Integralverhältnis von $1 : 4$ (Abbildung 2.21). Das Signal bei $2,38\text{ ppm}$ kann dem verbrückenden, B–H–B-gebundenen Proton zugeordnet werden, während das Signal bei $2,43\text{ ppm}$ vermutlich von den hydridischen Wasserstoffen der BH_2 -Gruppen erzeugt wird.

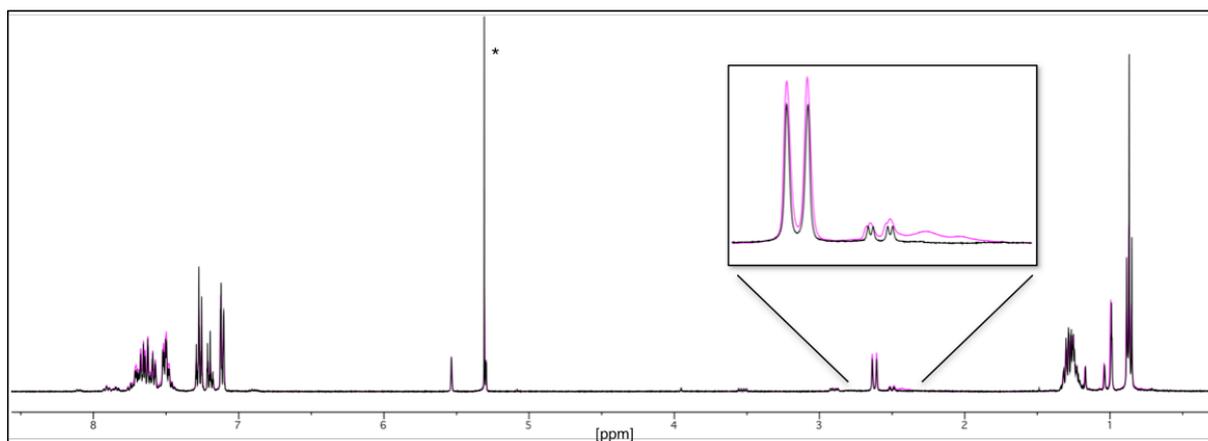


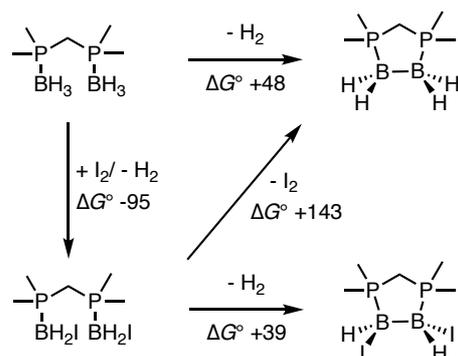
Abbildung 2.21 ^1H NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) in schwarz und darüber liegend das ^{11}B NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) in violett des Produkts der Hydridabstraktion von $\text{dppdmp}(\text{BH}_3)_2$ mit $[\text{Trt}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. Der eingefügte vergrößerte Bereich zeigt in Violett die Signale der borgebundenen Wasserstoffatome. Das Signal des Lösungsmittels ist mit einem Stern gekennzeichnet.

Aufgrund der extremen Empfindlichkeit und Instabilität des Produktes waren alle Versuche das Produkt dieser Reaktion elementaranalysenrein zu isolieren und vollständig zu charakterisieren, bzw. zu kristallisieren nicht erfolgreich. Versuche das Kation in Analogie zur Hydridabstraktion von $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ zu deprotonieren, führten ausschließlich zur vollständigen Zersetzung der Verbindung.

Eine angestrebte Dehydrokupplung der vorgestellten Phosphinoborane konnte im Rahmen dieser Arbeit weder katalytisch, noch auf dem Weg der Hydridabstraktion mit anschließender Dehydrokupplung realisiert werden.

2.1.4 Iodierung von Phosphinoboranen

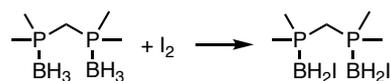
Da sich die Abspaltung von H_2 aus den vorgestellten Phosphinoboranen sehr schwierig gestaltete, wurde der Austausch der hydridischen Wasserstoffatome gegen Halogenatome untersucht. Ziel dieser Versuche war die Einführung einer leichter abzuspaltenden Abgangsgruppe an den Borzentren, um eine vielfältigere Reaktivität zu erreichen. Der Hydrid-Iodid Austausch erwies sich dabei als besonders praktikabel, dies bestätigt sich auch in den durchgeführten quantenchemischen Analysen. DFT-Untersuchungen (B3LYP/def2-TZVP) liefern deutlich günstigere thermodynamische ΔG^0 -Werte für die Dehydrokupplung von iodierten Phosphinoboranen, als für die analoge Dehydrokupplung der nicht iodierten Borane. Die Ergebnisse der quantenchemischen Untersuchungen von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ sind in Schema 2.12 zusammengefasst.



Schema 2.12 DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP) für die direkte Dehydrokupplung von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ und für den Hydrid-Iodid-Austausch mit anschließender Dehydrokupplung. Insgesamt liegt das Diboran(4) $\text{dmpm}(\text{BHI})_2$ $104 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ niedriger als das analoge nicht iodierter Diboran(4) $\text{dmpm}(\text{BH}_2)_2$. Alle ΔG° -Werte sind in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei 273,15 K und 1 bar angegeben.

Die Diskussion der Ergebnisse in diesem Kapitel beschränkt sich auf die Phosphinosubstituenten dmpm und dtbpm .

Für die Iodierung von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ wurde das Phosphinoboran unter Argonatmosphäre in Toluol gelöst und portionsweise mit einem Äquivalent elementarem Iod versetzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend für 20 Stunden bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, bis die Bildung eines bräunlich gelben Niederschlags zu beobachten war. Die Reaktionslösung wurde heiß filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose Rückstand wurde mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen und das Produkt $\text{dmpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$ in 65% Ausbeute isoliert (Schema 2.13). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus gesättigter Lösung in Toluol bei $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.



Schema 2.13 Synthese von $\text{dmpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$ durch äquimolare Umsetzung von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ und elementarem Iod in Toluol.

Das ^{11}B NMR-Spektrum dieser Verbindung in deuteriertem Dichlormethan zeigt ein breites Quartett bei $-33,45 \text{ ppm}$ (Abbildung 2.22). Dieses Signal besitzt eine Kopplungskonstante von $105,7 \text{ Hz}$. Diese ist bedingt durch die Kopplung der Boratome zu den Wasserstoffatomen. Das borgebundene Iodid führt zu einer starken Verbreiterung des Signals im Vergleich zu den Spektren von $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$, was vermutlich auch dazu führt, dass die Kopplung zu den Phosphoratomen im ^{11}B NMR-Spektrum nicht zu erkennen ist. Die Bor-Phosphor Kopplung wird erst durch die Entkopplung der Wasserstoffatome im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum sichtbar, dieses Spektrum weist ein Duplett mit einer Kopplungskonstanten von $103,0 \text{ Hz}$ auf. Die Entstehung

von nur einem einzigen neuen Signal im ^{11}B NMR-Spektrum spricht für eine symmetrische Iodierung beider BH_3 -Gruppen des Edukts.

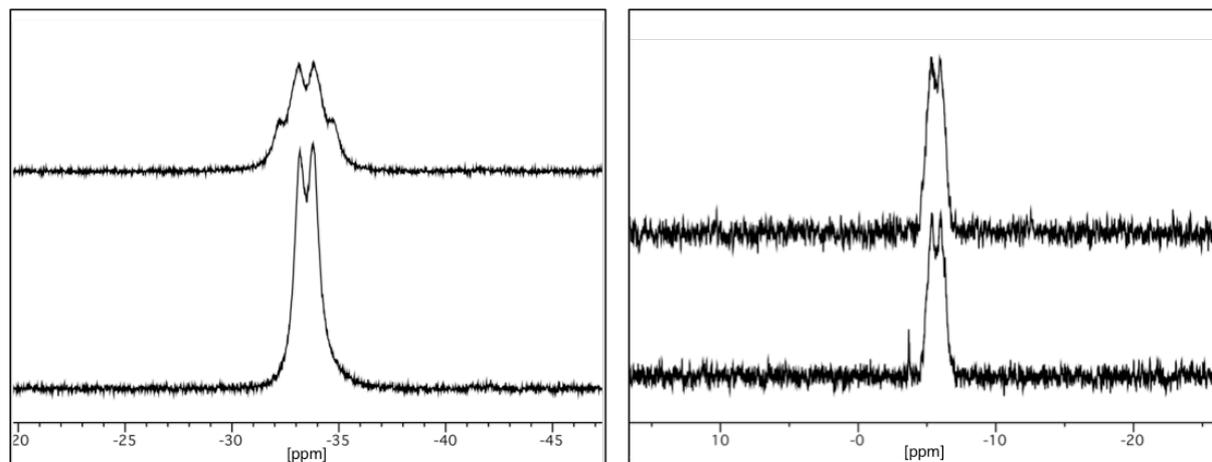


Abbildung 2.22 NMR-Spektren von $\text{dmpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$, links: ^{11}B NMR-Spektrum (128 MHz in CD_2Cl_2) (oben) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten); rechts: ^{31}P NMR-Spektrum (162 MHz in CD_2Cl_2) (oben) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten).

Das ^{31}P NMR-Spektrum zeigt ein Duplett bei $-5,69$ ppm, das sich auch durch die Entkopplung von Wasserstoff im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum nicht ändert. In massenspektrometrischen Untersuchungen konnte ein Signal mit dem Masse-zu-Ladung Verhältnis $m/z = 414,9$ (20%) gefunden werden, was dem Molekülion $[\text{dmpm}(\text{BH}_2\text{I})_2]^+$ abzüglich eines Wasserstoffatoms entspricht. Der Basis Peak der Messung findet sich bei $289,0$ (100%) und entspricht damit einem Molekülfragment bei dem es zur Abspaltung eines Iodids aus dem Molekülion gekommen ist.

Im IR-Spektrum der Verbindung finden sich zwei Banden für die B–H-Valenzschwingung bei 2363 und 2260 cm^{-1} . Diese Valenzschwingungen liegen im selben Bereich wie die des Edukts $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ (2382 , 2360 und 2338 cm^{-1}). Die vollständige Charakterisierung der Verbindung gelang mittels Elementaranalyse und Röntgenstrukturaufklärung (Abbildung 2.23). Alle Bindungslängen der gezeigten Struktur liegen im Bereich typischer Einfachbindungen. Während die P–B-Bindungen im Vergleich zum Edukt etwas verlängert sind, kommt es durch den Austausch der Hydride gegen zwei Iodide zu einer leichten räumlichen Annäherung der beiden Boratome im Vergleich $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ (B...B Abstand durch den Raum: $4,402\text{ \AA}$ für $\text{dmpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$ und $4,678\text{ \AA}$ für $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$).

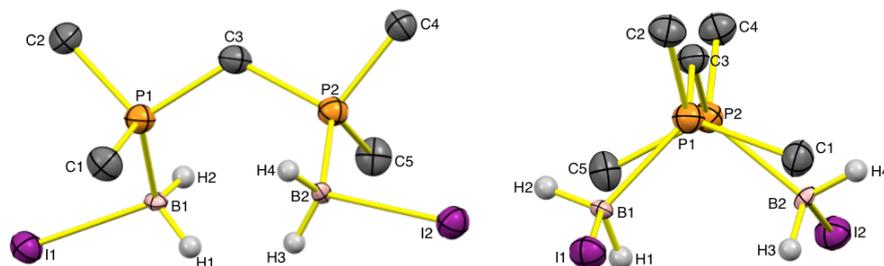
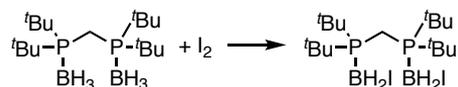


Abbildung 2.23 Molekülstruktur von $\text{dmpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$ in zwei unterschiedlichen Ansichten, mit Blick auf die P–C–P-Bindungsachse und entlang dieser Achse. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, kohlenstoffgebundene Wasserstoffe sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die borgebundenen Wasserstoffe wurden der Struktur zugerechnet, bedingt durch Fehlordnungen im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen in Å: P1–B1 1,924(6), B1–H1 0,970, B1–H2 0,970, B1–I1 2,266(4), P1–C1 1,810(5), P1–C2 1,810(4), P1–C3 1,828(3), P2–B2 1,930(6), B2–H3 0,970, B2–H4 0,970, B2–I2 2,266(4), P2–C3 1,820(3), P2–C4 1,803(4), P2–C5 1,808(5). Der Abstand B1...B2 durch den Raum beträgt 4,402 Å.

In vergleichbarer Weise wurde auch die Iodierung von $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$ durchgeführt. Hierfür wurde das Phosphinoboran in Toluol gelöst und portionsweise mit einem Äquivalent elementarem Iod versetzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend für 20 Stunden bei 60 °C gerührt, bis die Bildung eines bräunlich gelben Niederschlags zu beobachten war. Die Reaktionslösung wurde heiß filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose Rückstand wurde mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen und das Produkt $\text{dtbpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$ in 61% Ausbeute isoliert (Schema 2.14). Für die Röntgenstrukturaufklärung geeignete Einkristalle konnten aus gesättigter toluolischer Lösung bei –18 °C erhalten werden.



Schema 2.14 Synthese von $\text{dtbpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$ durch äquimolare Umsetzung von $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$ und elementarem Iod in Toluol.

Im ^{11}B NMR-Spektrum dieser Verbindung in deuteriertem Dichlormethan findet sich ein breites Signal bei –36,73 ppm. Dieses Signal zeigt keine Kopplung zum Phosphor oder zu den hydridischen Wasserstoffatomen, auch die Entkopplung der Wasserstoffatome im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum führt zu keiner merklichen Änderung des Spektrums (Abbildung 2.24). Ähnliches gilt für das ^{31}P NMR-Spektrum, dies weist ein breites Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 28,22 ppm auf, das ebenfalls keine erkennbare Änderung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zeigt. Die Tatsache, dass sowohl das ^{11}B NMR-Spektrum, als auch das ^{31}P NMR-Spektrum jeweils nur ein einziges Signal zeigen, unterstützt die Annahme einer symmetrischen Iodierung in Analogie zu $\text{dmpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$.

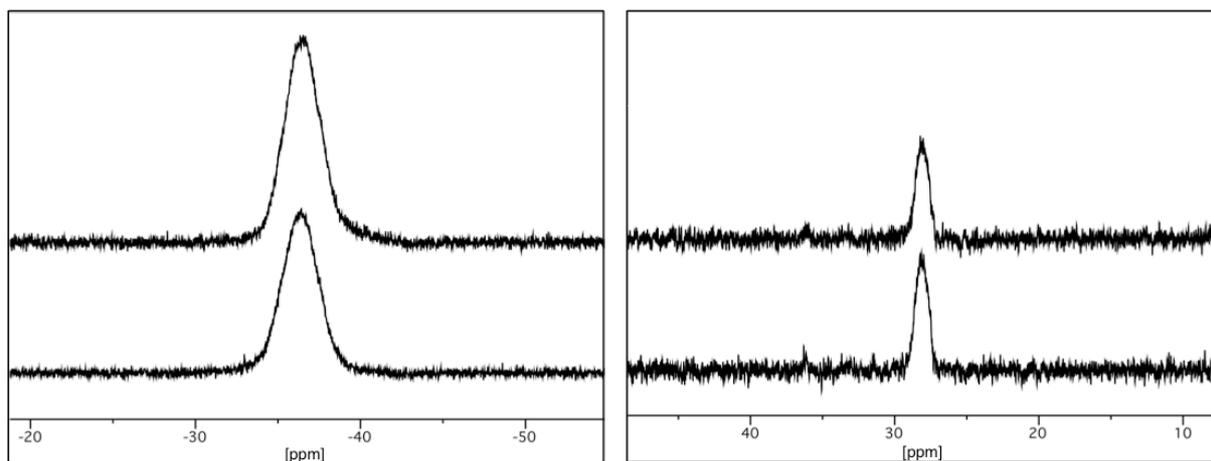


Abbildung 2.24 NMR-Spektren von $\text{dtbpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$, links: ^{11}B NMR-Spektrum (128 MHz in CD_2Cl_2) (oben) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten); rechts: ^{31}P NMR-Spektrum (162 MHz in CD_2Cl_2) (oben) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten).

Die symmetrische Iodierung von $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$ zu $\text{dtbpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$ wird durch die Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 2.25). Wie bei $\text{dmpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$ kommt es zu einer leichten Verlängerung der P–B-Bindungen und zu einer räumlichen Annäherung der Boratome im Vergleich zum Edukt. Alle Bindungslängen liegen wie zuvor, im Bereich von typischen Einfachbindungen.

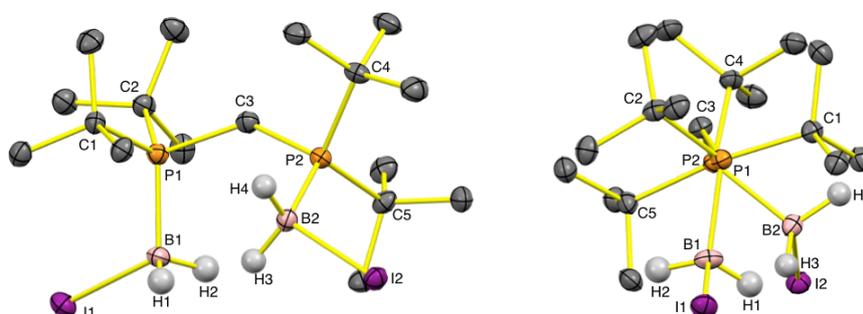
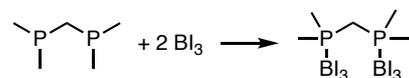


Abbildung 2.25 Molekülstruktur von $\text{dtbpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$ in zwei unterschiedlichen Ansichten, mit Blick auf die P–C–P-Bindungsachse und entlang der P–C–P-Achse. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, kohlenstoffgebundene Wasserstoffe sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in Å: P1–B1 1,954(5), B1–H1 1,05(4), B1–H2 1,10(4), B1–I1 2,274(4), P1–C1 1,865(3), P1–C2 1,890(4), P1–C3 1,850(3), P2–B2 1,954(5), B2–H3 1,09(3), B2–H4 1,09(3), B2–I2 2,278(5), P2–C3 1,865(4), P2–C4 1,887(3), P2–C5 1,891(3). Der Abstand B1...B2 durch den Raum beträgt 4,039 Å.

Neben dem einfach iodierten Boran $\text{dmpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$ wurde auch das vollständig iodierter Boran $\text{dmpm}(\text{BI}_3)_2$ dargestellt, um auch für diese Verbindung eine potentielle B–B-Kupplung durch Iodidabspaltung zu untersuchen. Hierfür wurde das freie Phosphin dmpm in Toluol gelöst und bei Raumtemperatur nach und nach mit zwei Äquivalenten Bortriiodid versetzt (Schema 2.15). Die Reaktionslösung wurde anschließend für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, der unter vermindertem Druck getrocknet und mehrfach mit

n-Pentan gewaschen wurde. Das Produkt $\text{dmpm}(\text{BI}_3)_2$ wurde als farbloser Feststoff in 94% Ausbeute isoliert. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus gesättigter Lösung in Toluol bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.



Schema 2.15 Darstellung von $\text{dmpm}(\text{BI}_3)_2$ durch Reaktion des freien Phosphins dmpm mit zwei Äquivalenten Bortriiodid in Toluol.

Die NMR-Spektren dieser Verbindung wurden aufgrund der besseren Löslichkeit in deuteriertem DMSO aufgenommen. Das ^{11}B NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $-65,23\text{ ppm}$ (Abbildung 2.26). Dieses Signal ist, bedingt durch die Kopplung der Boratome zum Phosphor in ein Duplett aufgespalten, die Bor-Phosphor Kopplung entspricht dabei $130,1\text{ Hz}$. Die Wasserstoffentkopplung im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum liefert, wie zu erwarten keine Änderung des Spektrums und zeigt ebenfalls ein Duplett bei $-65,19\text{ ppm}$ mit der bereits bestimmten Kopplungskonstanten von $130,1\text{ Hz}$.

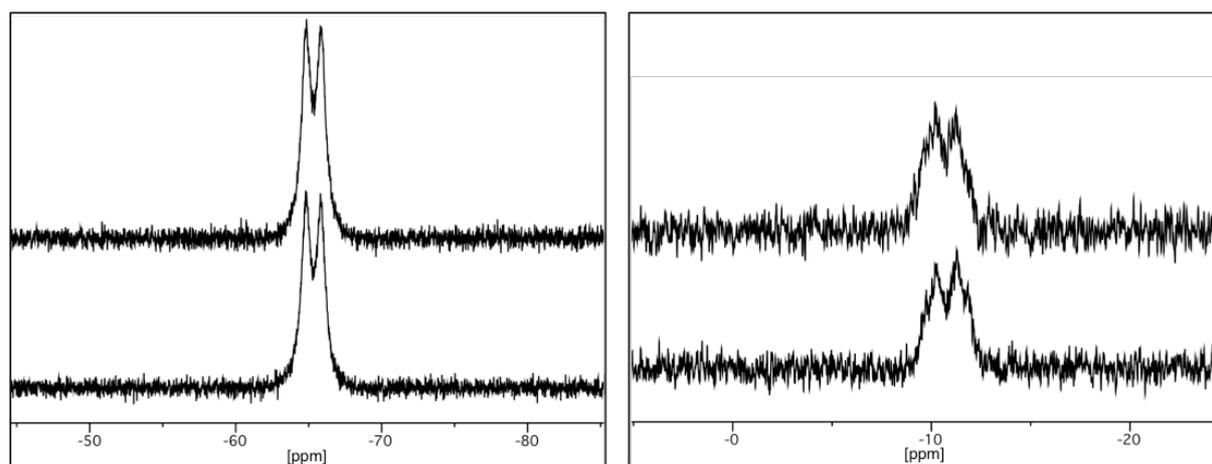


Abbildung 2.26 NMR-Spektren von $\text{dmpm}(\text{BI}_3)_2$, links: ^{11}B NMR-Spektrum (128 MHz in d_6 -DMSO) (oben) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten); rechts: ^{31}P NMR-Spektrum (162 MHz in d_6 -DMSO) (oben) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten).

Das ^{31}P NMR-Spektrum zeigt ein breites Multiplett mit einer chemischen Verschiebung von $-10,80\text{ ppm}$, das sich auch durch die Entkopplung von Wasserstoff im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum nicht verändert und eine Kopplungskonstante von $161,4\text{ Hz}$ für Phosphor-Bor Kopplung zeigt (Abbildung 2.26). Das freie Phosphin dmpm zeigt im Vergleich dazu im ^{31}P NMR-Spektrum ein Singulett bei $-55,79\text{ ppm}$.

Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse bestätigen die Synthese von $\text{dmpm}(\text{BI}_3)_2$ (Abbildung 2.27). Die mittels Röntgenstrukturanalyse gefunden Bindungslängen decken sich mit den Werten der bereits erörterten Strukturen und liegen damit ebenfalls im Bereich typischer

Einfachbindungen. Bedingt durch den sterischen Anspruch der Iodid-Substituenten an den Boratomen, ist der Abstand zwischen den beiden Boratomen durch den Raum mit 5,849 Å deutlich größer als in $\text{dmpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$ (4,402 Å) und in $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ (4,678 Å).

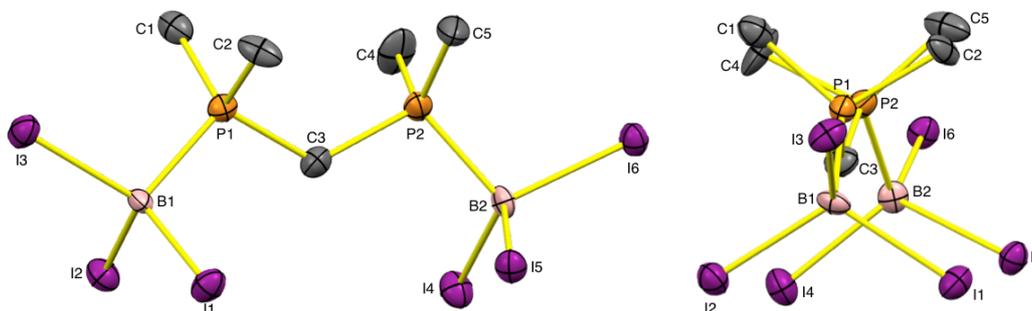


Abbildung 2.27 Molekülstruktur von $\text{dmpm}(\text{BI}_3)_2$ in zwei unterschiedlichen Ansichten, mit Blick auf die P-C-P-Bindungsachse und entlang der P-P-Achse. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, kohlenstoffgebundene Wasserstoffe sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in Å: P1-B1 1,96(2), B1-I1 2,20(2), B1-I2 2,23(2), B1-I3 2,26(2), P1-C1 1,77(2), P1-C2 1,81(2), P1-C3 1,82(2), P2-B2 1,94(2), B2-I4 2,24(2), B2-I5 2,22(2), B2-I6 2,24(2), P2-C3 1,84(2), P2-C4 1,79(2), P2-C5 1,79(2). Der Abstand B1...B2 durch den Raum beträgt 5,849 Å.

Ausgehend von den vorgestellten iodierten Phosphinoboranen $\text{dmpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$, $\text{dtbpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$ und $\text{dmpm}(\text{BI}_3)_2$ wurden verschieden Routen zur Knüpfung einer elektronenpräzisen B-B-Bindung untersucht. Wie zuvor wurde eine katalytische Dehydrokupplung, sowie die Hydridabstraktion mit anschließender Deprotonierung getestet, darüber hinaus wurde auch die Einführung eines zweiten verbrückenden Substituenten, sowie die Iodidabstraktion untersucht.

Für $\text{dmpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$ und $\text{dtbpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$ wurde eine katalytische Dehydrokupplung mit den bereits in Kapitel 2.1.3 genannten Katalysatoren $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{cod}]_2$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ und $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$ untersucht. Hierbei wurden die Reaktionsbedingungen und das Lösungsmittel, sowie die Konzentrationen des jeweiligen Katalysators variiert. Wie bereits für die nicht iodierten Phosphinoborane zuvor, wurde auch für die iodierten Borane keine katalytische Aktivität beobachtet. Da die durchgeführten Experimente nicht die angestrebte Reaktivität zeigten, werden sie im Rahmen dieser Arbeit nicht näher erörtert.

Die Untersuchungen zur Hydridabstraktion von $\text{dmpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$ und $\text{dtbpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$ lieferten vergleichbare Ergebnisse wie für $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$ und $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$, es wurde die Abspaltung einer BH_2I -Einheit und Protonierung des entsprechenden Phosphoratoms beobachtet. Die Hydridabstraktion wurde mit Tris(pentafluorophenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, Trityl-tetrakis(pentafluorophenyl)borat $[\text{Trt}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und dem Acridinsalz $[(\text{acridin})\text{BCl}_2][\text{AlCl}_4]$ getestet. Für die Umsetzung von $\text{dtbpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$ mit $[\text{Trt}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ konnte die Abspaltung einer BH_2I -Gruppe nicht nur NMR-spektroskopisch, sondern auch mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden

(Abbildung 2.28). Die Bindungslängen sind vergleichbar mit den Bindungslängen im $[\text{Hdtbpm}(\text{BH}_3)_2]^+$ Kation und entsprechen damit elektronenpräzisen Einfachbindungen.

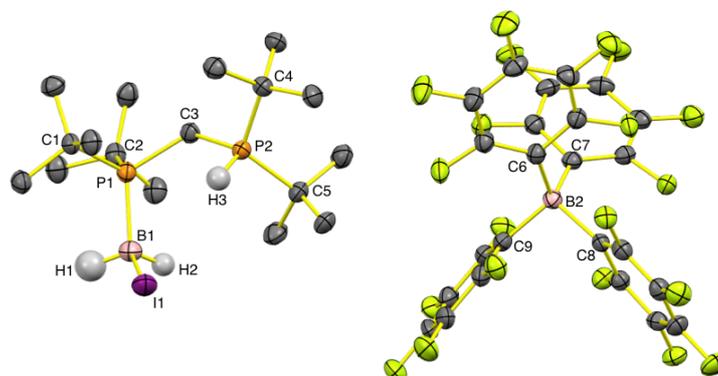


Abbildung 2.28 Molekülstruktur von $[\text{Hdtbpm}(\text{BH}_2\text{I})]^+$ mit dem zugehörigen Anion $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, kohlenstoffgebundene Wasserstoffe sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen in Å: P1–B1 1,948(4), B1–H1 1,12(4), B1–H2 1,05(4), B1–I1 2,275(4), P1–C1 1,879(3), P1–C2 1,879(3), P1–C3 1,865(3), P2–C3 1,829(3), P2–C4 1,866(3), P2–C5 1,868(3), P2–H3 1,25(3).

Versuche zur Abspaltung eines Iodids von $\text{dmpm}(\text{BI}_3)_2$ (beispielsweise durch Reaktion mit $[\text{hpp}]\text{K}$ oder AlCl_3) führten, in Analogie zur vorgestellten Hydridabstraktion, zur Abspaltung einer BI_3 -Gruppe und zu Protonierung des entsprechenden Phosphoratoms (Abbildung 2.29).

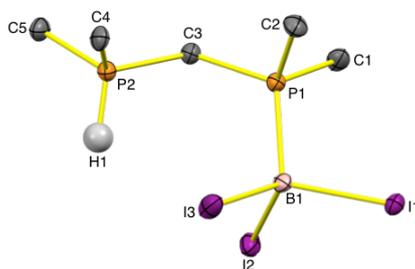
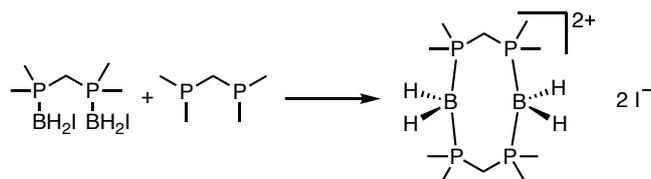


Abbildung 2.29 Molekülstruktur von $[\text{Hdmpm}(\text{BI}_3)]^+$, das Anion I^- , sowie die kohlenstoffgebundene Wasserstoffe sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen in Å: P1–B1 1,946(6), B1–I1 2,220(6), B1–I2 2,218(6), B1–I3 2,247(6), P1–C1 1,798(6), P1–C2 1,802(6), P1–C3 1,827(5), P2–C3 1,805(5), P2–C4 1,780(5), P2–C5 1,790(5), P2–H1 1,27(7).

Da alle Versuche zur Dimerisierung der gezeigten Kationen, wie auch in Kapitel 2.1.3 bereits beschrieben, nicht die angestrebten Resultate lieferten, wurde dieser Ansatz in der vorliegenden Arbeit nicht näher behandelt.

Interessante Ergebnisse ergaben die durchgeführten Untersuchungen zur Einführung eines zweiten verbrückenden Substituenten. Die Reaktion von $\text{dmpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$ mit einem weiteren Äquivalent des freien Phosphins dmpm führte zur Bildung des Kations $[(\text{dmpm})_2(\text{BH}_2)_2]^{2+}$ (Schema 2.16). Für die Synthese dieser Verbindung wurde das Phosphinoboran $\text{dmpm}(\text{BH}_2\text{I})$ in

Dichlormethan unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur vorgelegt und ein Äquivalent des flüssigen freien Phosphins dmpm sehr vorsichtig zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, bis sich ein farbloser Niederschlag bildete. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen. Das Produkt $[(\text{dmpm})_2(\text{BH}_2)_2]\text{I}_2$ konnte als farbloser Feststoff in 94% Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ aus einer gesättigten Lösung von Toluol und Dichlormethan im Verhältnis 2 : 1 erhalten.



Schema 2.16 Darstellung des doppelt verbrückten Dikations $[(\text{dmpm})_2(\text{BH}_2)_2]^{2+}$ durch Umsetzung von $\text{dmpm}(\text{BH}_2)_2$ mit einem Äquivalent freiem Phosphin dmpm.

Die NMR-Spektren dieser Verbindung wurden aufgrund der besseren Löslichkeit in deuteriertem DMF aufgenommen. Das ^{11}B NMR-Spektrum weist ein breites Signal bei $-32,14\text{ ppm}$ auf, dessen Aufspaltung nicht eindeutig definiert werden konnte. Dieses Signal zeigt auch nach der Wasserstoffentkopplung im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum keine eindeutige Bor-Phosphor Kopplung, sondern lediglich ein breites Multiplett mit einer chemischen Verschiebung von $-32,14\text{ ppm}$. Im ^{31}P NMR-Spektrum findet sich ebenfalls ein breites Signal mit einer chemischen Verschiebung von $-1,55\text{ ppm}$, das seine Form auch im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum kaum ändert (Abbildung 2.30). Das ^{31}P NMR-Spektrum des Edukts zeigt im Vergleich hierzu ein Duplett bei $-5,69\text{ ppm}$.

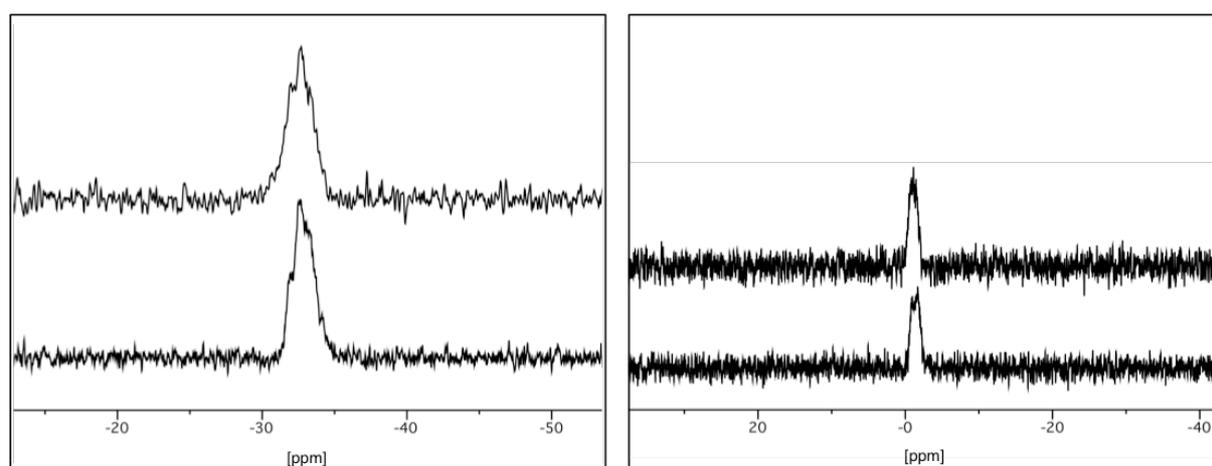


Abbildung 2.30 NMR-Spektren von $[(\text{dmpm})_2(\text{BH}_2)_2]\text{I}_2$, links: ^{11}B NMR-Spektrum (128 MHz in d_7 -DMF) (oben) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten); rechts: ^{31}P NMR-Spektrum (162 MHz in d_7 -DMF) (oben) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten).

Das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR-Spektrum zeigt im Vergleich zum ^1H NMR-Spektrum ein Triplet bei 1,61 ppm mit einer Kopplungskonstanten vom 18,6 Hz. Dieses Signal mit einem Integralwert von vier Wasserstoffatomen wird den beiden BH_2 -Gruppen zugeordnet (Abbildung 2.31).

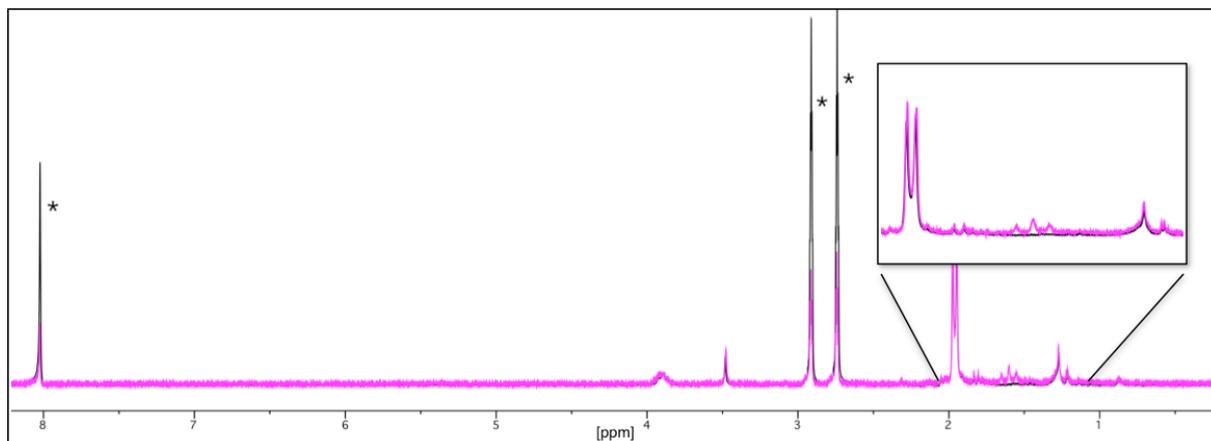


Abbildung 2.31 ^1H NMR-Spektrum (400 MHz, d_7 -DMF) in schwarz und darüber liegend $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR-Spektrum (400 MHz, d_7 -DMF) in Violett von $[(\text{dmpm})_2(\text{BH}_2)_2]\text{I}_2$. Der eingefügte vergrößerte Bereich zeigt in Violett die Signale der borgebundenen Wasserstoffatome. Die Signale des Lösungsmittels sind mit einem Stern gekennzeichnet.

Das ESI^+ Massenspektrum der Verbindung zeigt das Signal des Moleküliions $[(\text{dmpm})_2(\text{BH}_2)_2]^{2+}$ bei $m/z = 297,16$, dieses Signal ist gleichzeitig der Basispeak des Spektrums. Das aufgenommene IR-Spektrum zeigt zwei B–H-Valenzschwingungsbanden bei 2436 und 2389 cm^{-1} , die Schwingungsbanden liegen bedingt durch die positive Ladung des Moleküls bei relativ hohen Wellenzahlen im Vergleich zu typischen B–H-Schwingungsmoden. Die vollständige Charakterisierung der Verbindung $[(\text{dmpm})_2(\text{BH}_2)_2]\text{I}_2$ erfolgte mittels Elementaranalyse und Röntgenstrukturaufklärung (Abbildung 2.32).

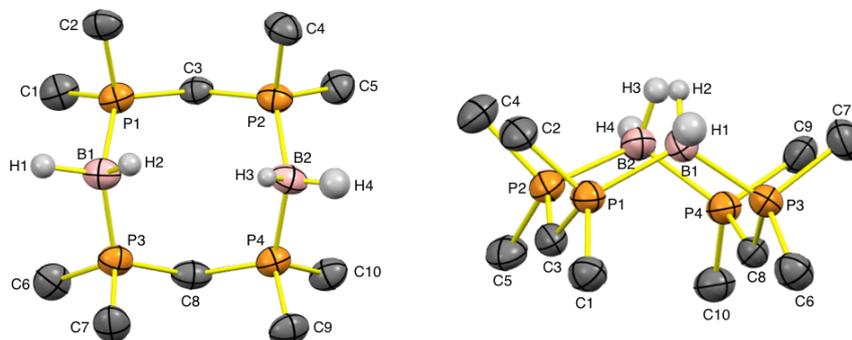
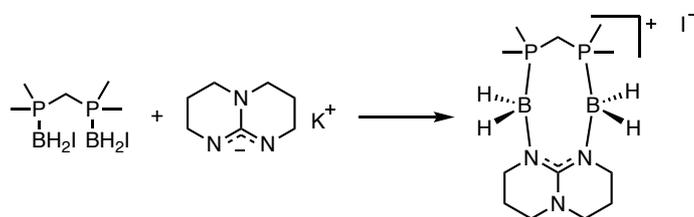


Abbildung 2.32 Molekülstruktur von $[(\text{dmpm})_2(\text{BH}_2)_2]^{2+}$ in zwei Ansichten. Die zwei zugehörigen Iodidanionen, sowie die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffe sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen in Å: P1–B1 1,925(9), P3–B1 1,93(1), B1–H1 1,22(6), B1–H2 1,13(4), P2–B2 1,924(9), P4–B2 1,929(8), B2–H3 1,08(4), B2–H4 0,97(7), P1–C3 1,802(6), P2–C3 1,815(6), P3–C8 1,836(8), P4–C8 1,825(7). Der B···B Abstand durch den Raum beträgt 3,727 Å.

Alle Bindungslängen der gezeigten Struktur liegen, wie auch zuvor im Bereich typischer Einfachbindungen. Der Abstand zwischen den beiden Boratomen ist mit 3,727 Å deutlich größer, als in allen bereits erörterten Verbindung. Darüber hinaus befinden sich die beiden BH₂-Gruppen auf der selben Seite des Moleküls und sind wie im Diboran(6) [H₂B(μ-hpp)]₂ in einer dachförmigen Struktur angeordnet.

DFT-Rechnungen (BP86/def2-SV(P)) liefern für die Abspaltung eines Moleküls H₂ aus dem Dikation unter Ausbildung einer elektronenpräzisen B–B-Bindung einen Wert von $\Delta G^0 = -8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Daher wurde ausgehend von [(dmpm)₂(BH₂)₂]₂ erneut eine potentielle Dehydrokupplung untersucht. Hierfür wurde [(dmpm)₂(BH₂)₂]₂ unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mit den Dehydrokupplungskatalysatoren [Rh(μ-Cl)cod]₂, [RhCl(PPh₃)₃] und [(*p*-HPCP)IrH₂] in unterschiedlichen Lösungsmitteln und Konzentrationen umgesetzt. Auch eine thermische Dehydrokupplung wurde untersucht. Keine der genannten Reaktionen führte jedoch zum angestrebten Ergebnis. [(dmpm)₂(BH₂)₂]₂ erwies sich als relativ stabile und unreaktive Verbindung.

Motiviert durch die erfolgreiche Darstellung von [(dmpm)₂(BH₂)₂]₂ wurde die Einführung weiterer verbrückender Substituenten untersucht, mit dem Ziel ein unsymmetrisch substituiertes Diboran zu erhalten. Hierfür wurde dmpm(BH₂I)₂ dem Guanidinatianion hpp⁻ zur Reaktion gebracht (Schema 2.17). Das Anion wurde zunächst als Kaliumsalz durch Deprotonierung von hppH mit Benzylkalium dargestellt. Das verwendete Benzylkalium wurde gemäß Literatur synthetisiert.^[191] Für die Reaktion mit dmpm(BH₂I)₂ wurde das Guanidinatnsalz in Toluol vorgelegt und bei Raumtemperatur gerührt. Das Phosphinoboran wurde langsam im Argongegenstrom zugegeben und die Reaktionslösung für zwölf Stunden gerührt. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, die überstehende Lösung wurde abfiltriert und der Rückstand unter vermindertem Druck getrocknet und mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen.



Schema 2.17 Untersuchte Darstellung eines unsymmetrisch substituierten Diborankations ausgehend von der Reaktion von dmpm(BH₂I)₂ und [hpp]K in Toluol.

Die aufgenommenen NMR-Spektren zeigen die Bildung eines Produktgemisches an. Im ESI⁺ Massenspektrum (Abbildung 2.33) findet sich ein Signal mit dem Masse-zu-Ladung Verhältnis $m/z = 300,18$ (6%), was dem in Schema 2.17 gezeigten Produkt entspricht und dessen Bildung

bestätigt. Darüber hinaus finden sich auch Signale für die Fragmentierungsprodukte $[M-H]^+$ ($m/z = 299,17$, 57%) und $[M-CH_3]^+$ ($m/z = 285,14$, 100%). Das Signal bei $m/z = 313,10$ (27%) entspricht dem Ion $[M+BH_2]^+$. Vergleichbares wurde auch für die Reaktion in Dichlormethan beobachtet. Die Isolierung und vollständige Charakterisierung der Verbindung gelang jedoch nicht. Jeder Versuch das entstandene Produktgemisch zu trennen, bzw. das Produkt aufzuarbeiten führte zur Zersetzung des unsymmetrischen Diborans und zur Bildung der symmetrisch substituierten Verbindungen $[(dmpm)_2(BH_2)_2]I_2$ und $[H_2B(\mu-hpp)]_2$.

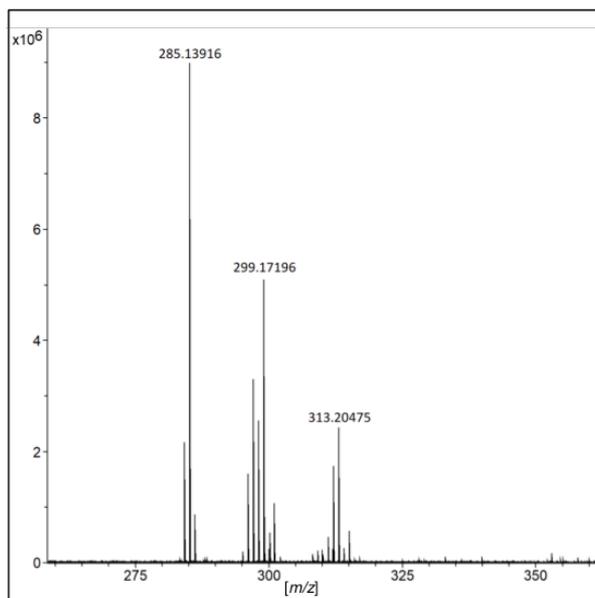
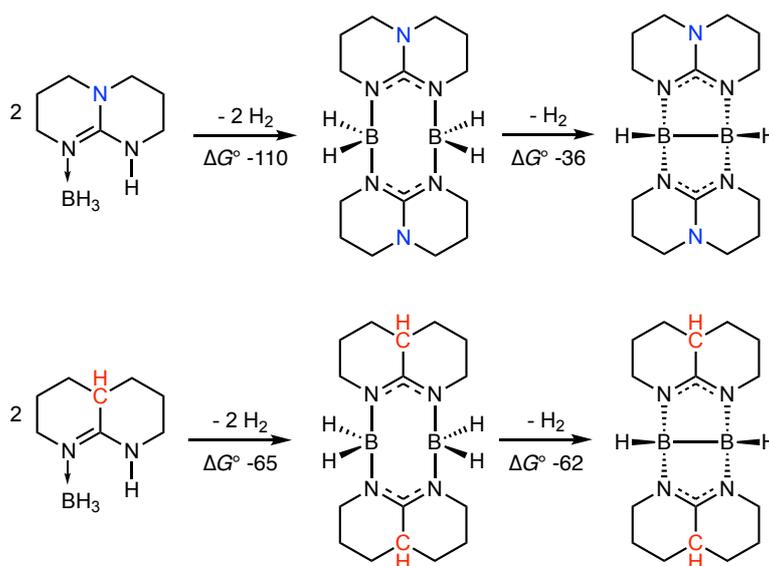


Abbildung 2.33 Ausschnitt aus dem ESI⁺ Massenspektrum des unsymmetrisch substituierten Dikations $[(H_2B)_2(\mu-dmpm)(\mu-hpp)]^+$.

2.2 Amidinatstabilisierte Borane

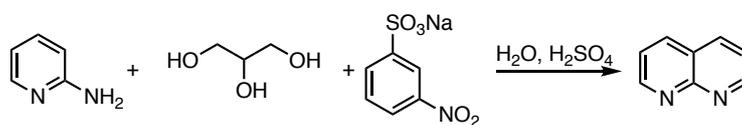
2.2.1 Ligandensynthese und Boranaddukt

Wie bereits in Kapitel 1 dieser Arbeit beschrieben gelang der Arbeitsgruppe Himmel die katalytische Dehydrokupplung des Diboran(6) $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ zum Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$. Ausgehend von diesem Diboran(4) ist eine interessante und weitreichende Folgechemie zugänglich. Das Ziel dieser Arbeit war der Austausch der anionischen Guanidinsubstituenten gegen andere verbrückende Liganden, um so das Feld der Diboran(4) Chemie zu erweitern und die Reaktivität und Folgechemie nukleophiler Diborane(4) zu erschließen. Daher wurde neben den in Kapitel 2.1 vorgestellten Phosphinen, auch die Einführung des bicyclischen Amidin-Substituenten 1,2,3,4,4a,5,6,7-Octahydro-1,8-naphtyridin (im weiteren Verlauf mit L+H abgekürzt, während das Aminidation mit L abgekürzt wird) untersucht. Dieses Amidin ist dem Guanidin hppH strukturell sehr ähnlich und unterscheidet sich nur durch eine CH-Einheit anstelle des Stickstoffatoms im Rückgrat des Liganden, das Amidin L+H ist jedoch weniger stark basisch und besitzt eine geringere Elektronendichte. Erste theoretische Studien lieferten vielversprechende Werte für die Reaktionsenthalpien der angestrebte Dehydrokupplung von (L+H)-BH₃ in Anlehnung an die bekannte Chemie des Guanidinborans hppH-BH₃ (Schema 2.18). Die Berechnungen ergaben für die amidinatsubstituierten Verbindungen sogar günstigere thermodynamische Werte bei dem entscheidenden Schritt der Dehydrokupplung vom Diboran(6) zum Diboran(4).



Schema 2.18 DFT-Rechnungen (BP86/def2-SV(P)) für die Dimerisierung und Dehydrokupplung von hppH-BH₃ zum Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (oben) und analog dazu die Dimerisierung und Dehydrokupplung von (L+H)-BH₃ zum Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-L})]_2$ (unten). Alle ΔG^0 -Werte sind in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben (273,15 K und 1 bar).

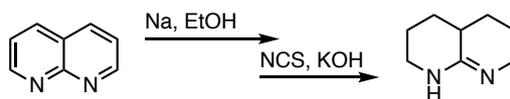
Das eingesetzte bicyclische Amidin wurde gemäß Literatur dargestellt.^[192, 193] Hierfür wurde im ersten Schritt 1,8-Naphthyridin aus 2-Aminopyridin und Glycerin synthetisiert (Schema 2.19). Glycerin wurde zusammen mit Natriumnitrobenzolsulfonat in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde 2-Aminopyridin langsam zugegeben, die Reaktionslösung mit Wasser verdünnt und für vier Stunden unter Reflux erhitzt. Die auf Raumtemperatur gekühlte Reaktionsmischung wurde durch Zugabe konzentrierter Natronlauge auf einen basischen pH-Wert gebracht und mit Chloroform extrahiert. Die extrahierte Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. 1,8-Naphthyridin wurde als farbloser Feststoff in 42% Ausbeute isoliert, alle aufgenommenen Spektren entsprechen den literaturbekannten Daten.^[193]



Schema 2.19 Darstellung von 1,8-Naphthyridin durch die Kondensation von 2-Aminopyridin und Glycerin.

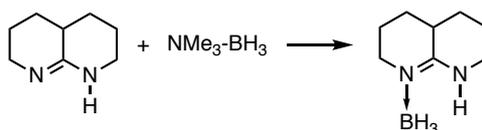
Im zweiten Schritt wurde 1,8-Naphthyridin vollständig hydriert und anschließend via Wasserstoffeliminierung in das gewünschte Amidin L+H überführt (Schema 2.20). Hierfür wurde 1,8-Naphthyridin in Ethanol unter Reflux erhitzt und die Reaktionslösung langsam mit 17 Äquivalenten elementarem Natrium im Argongegenstrom versetzt. Nach vollständiger Zugabe des Natriums wurde die Reaktion für fünf Stunden unter Reflux erhitzt, auf Raumtemperatur gekühlt, mit Wasser verdünnt und vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Natronlauge aufgenommen. Die Reaktionslösung wurde mit Chloroform extrahiert und über Natriumcarbonat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das vollständig hydrierte *trans*-Decahydro-1,8-Naphthyridin als Zwischenprodukt isoliert.

Das so dargestellte Zwischenprodukt wurde in Benzol aufgenommen, mit einem Äquivalent *N*-Chlorsuccinimid versetzt und für 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde entfernt und die Reaktionslösung für fünf Stunden bei Raumtemperatur mit Kaliumhydroxidpulver gerührt. Zuletzt wurde das Lösungsmittel mittels Destillation entfernt und der Rückstand unter vermindertem Druck sublimiert. Das gewünschte Produkt wurde als weißer Feststoff in 40% Ausbeute erhalten. Alle aufgenommenen Spektren entsprechen den literaturbekannten Daten.^[192]



Schema 2.20 Darstellung des Amidins L+H in zwei Stufen ausgehend von 1,8-Naphthyridin.

Mit Blick auf die potentielle Eignung des Amidins L+H zur Stabilisierung von Diboran Verbindungen wurde zunächst das Boranaddukt (L+H)-BH₃ synthetisiert (Schema 2.21). Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an die Synthese von hppH-BH₃. Das freie Amidin wurde in Toluol vorgelegt und langsam mit Trimethylaminboran in leichtem Überschuss versetzt. Die Reaktionslösung wurde zwölf Stunden bei 60 °C gerührt, bis sich ein farbloser Niederschlag bildete. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der trockene Rückstand mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen. Das Produkt (L+H)-BH₃ wurde als farbloser Feststoff in 90% Ausbeute isoliert. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus gesättigter Lösung in Dichlormethan bei -18 °C erhalten.



Schema 2.21 Darstellung des Boranaddukts (L+H)-BH₃ durch den Basenaustausch von Trimethylaminboran gegen das freie Amidin L+H.

Das ¹¹B NMR-Spektrum dieser Verbindung in deuteriertem Chloroform zeigt ein Quartett bei -21,38 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 93,0 Hz für die ¹J-Bor-Wasserstoff Kopplung. Nach der Entkopplung der Wasserstoffatome im ¹¹B{¹H} NMR-Spektrum entspricht dieses Quartett einem Singulett mit einer chemischen Verschiebung von -21,39 ppm (Abbildung 2.34) und wird somit der BH₃-Gruppe zugeordnet. Das ¹H NMR-Spektrum, sowie das ¹³C NMR-Spektrum zeigen Signale, die mit den Spektren des freien Amidins vergleichbar sind, jedoch mit leichten Unterschieden in den chemischen Verschiebungen der Signale.

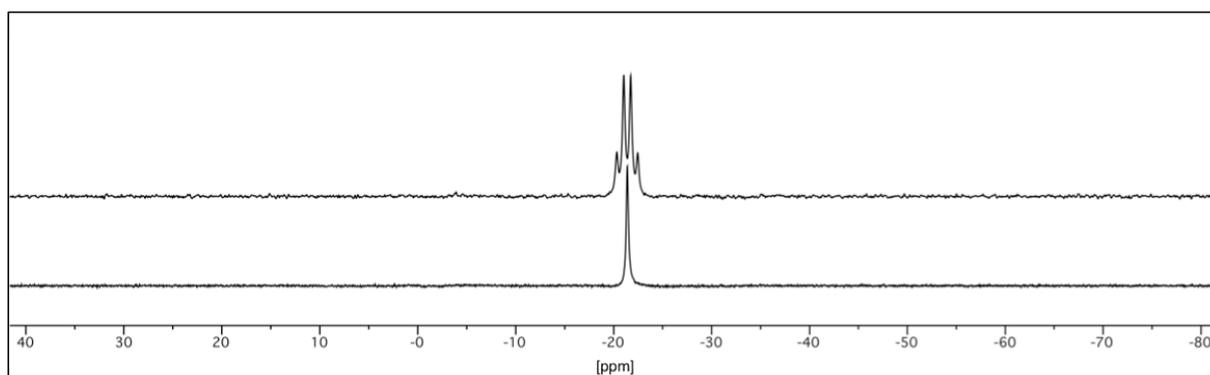


Abbildung 2.34 ¹¹B NMR-Spektrum (oben) und ¹¹B{¹H} NMR-Spektrum (unten) (128 MHz in CDCl₃) des Boranaddukts (L+H)-BH₃.

Im EI^+ Massenspektrum findet sich ein Signal mit dem Masse-zu-Ladung Verhältnis $m/z = 151,14$ (100%), das dem Molekülion abzüglich eines Wasserstoffatoms entspricht. Das Spektrum weist des Weiteren ein Signal bei $m/z = 137,11$ (20%) auf, das dem freien Amidin zuzuordnen ist. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt, neben den typischen C–H-Schwingungsbanden, drei starke Valenzschwingungsbanden im klassischen Bereich für B–H-Schwingungsmoden bei 2373, 2266 und 2235 cm^{-1} . Diese Absorptionsbanden sind vergleichbar mit den für $hppH\text{-BH}_3$ gefundenen Schwingungsmoden bei 2363, 2301 und 2253 cm^{-1} .

Die vollständige Charakterisierung des Moleküls erfolgte mittels Elementaranalyse und Röntgenstrukturaufklärung (Abbildung 2.35). Alle Bindungslängen liegen in der erwarteten Größenordnung, außerdem weist die Festkörperstruktur von $(L+H)\text{-BH}_3$ große strukturelle Ähnlichkeit mit der für $hppH\text{-BH}_3$ gefundenen Struktur auf.^[92] Es finden sich inter- und intramolekulare $H\cdots H$ Wechselwirkungen zwischen den positiv polarisierten N–H-Wasserstoffatomen und den hydridischen Wasserstoffen der BH_3 -Einheit.

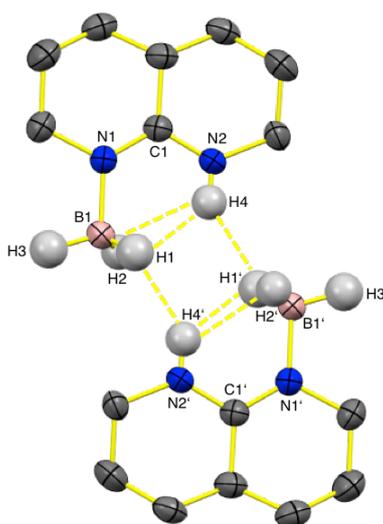
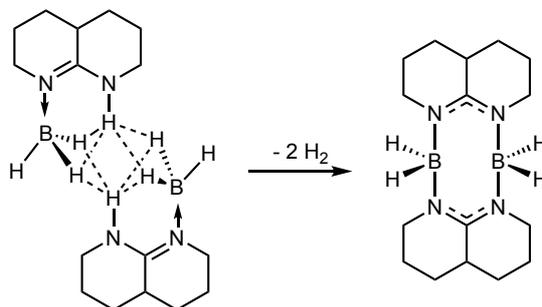


Abbildung 2.35 Molekülstruktur von $(L+H)\text{-BH}_3$, es sind zwei Moleküle einer Elementarzelle, sowie die Wechselwirkungen der Wasserstoffatome dargestellt (markiert durch gestrichelte Linie in Gelb). Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffe sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen in Å: N1–B1 1,577(3), B1–H1 1,14(2), B1–H2 1,13(2), B1–H3 1,08(2), N1'–B1' 1,577(3), B1'–H1' 1,14(2), B1'–H2' 1,13(2), B1'–H3' 1,08(2). Die stickstoffgebundenen Wasserstoffatome wurden der Struktur zugerechnet.

Motiviert durch die strukturellen Ähnlichkeiten von $(L+H)\text{-BH}_3$ und $hppH\text{-BH}_3$ wurde zunächst eine thermische Dimerisierung des Boranaddukts zum potentiellen Diboran(6) $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-L})]_2$, in Anlehnung an die Synthese von $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$, untersucht (Schema 2.22). $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ kann direkt durch Reaktion des freien Guanidins mit Trimethylaminboran dargestellt werden, ohne dass das Boranaddukt $hppH\text{-BH}_3$ isoliert werden muss. Es wurde daher zunächst direkt das freie

Amidin L+H mit Trimethylaminboran in leichtem Überschuss in Toluol zwölf Stunden unter Rückfluss erhitzt.



Schema 2.22 Angestrebte Dimerisierung von zwei Molekülen (L+H)-BH₃ zum Diboran(6) [H₂B(μ-L)]₂ unter Abspaltung von zwei Äquivalenten H₂.

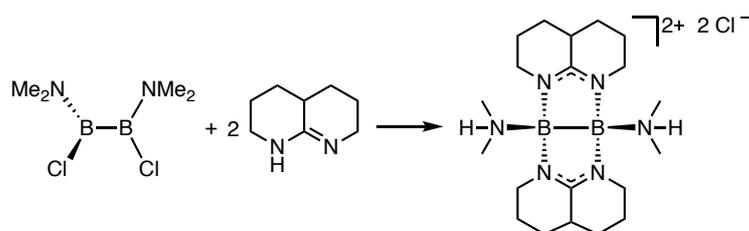
Diese Reaktion führte jedoch nicht zur Darstellung des angestrebten Diboran(6), sondern zur Bildung eines nicht näher charakterisierten Produktgemisches. Die thermische Dimerisierung wurde deshalb, ausgehend von dem isolierten Boranaddukt (L+H)-BH₃, wiederholt. Das Boranaddukt wurde in Toluol bei verschiedenen Temperaturen über einen längeren Zeitraum erhitzt und immer wieder NMR-spektroskopisch untersucht, doch auch diese Versuche führten nicht eindeutig zur gewünschten Dimerisierung. Auch der Zusatz von Dehydrokupplungs-Katalysatoren wie [Rh(μ-Cl)cod]₂, dem Wilkinson-Katalysator [RhCl(PPh₃)₃] oder dem Brookhart-Katalysator [(*p*-HPCP)IrH₂] zum Boranaddukt (L+H)-BH₃ in Toluol führten weder zum angestrebten Diboran(6) [H₂B(μ-L)]₂ noch direkt zum Diboran(4) [HB(μ-L)]₂. Je nach gewählten Reaktionsbedingungen wurde die Bildung von verschiedenen Produktgemischen beobachtet. Diese Gemische zeigen teilweise Signale im ¹¹B NMR-Spektrum im Bereich von 0,50 bis -3,50 ppm. Diese Signale besitzen damit eine vergleichbare chemische Verschiebung wie [H₂B(μ-hpp)]₂ oder [HB(μ-hpp)]₂. Eine eindeutige Identifizierung der gebildeten Borspezies war jedoch auch nach intensiven Untersuchungen nicht erfolgreich. Die durchgeführten Experimente zeigen, dass sich das reaktive Verhalten der amidinatsubstituierten Borane deutlich von den guanidinat-substituierten Boranen unterscheidet, trotz ihrer strukturellen Ähnlichkeiten.

2.2.2 Synthese und Reaktivität des Dikations {[B(μ-L)(NHMe₂)]₂}²⁺

Ausgehend von den Ergebnissen der Experimente zur Dimerisierung von (L+H)-BH₃, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit zunächst untersucht, ob das verwendete Amidin L+H grundsätzlich die Fähigkeit besitzt eine elektronenpräzise B-B-Bindung zu stabilisieren.

Mit dieser Prämisse wurden zwei Äquivalente des freien Amidins mit dem Diboran [BCl(NMe₂)₂]₂ zur Reaktion gebracht (Schema 2.23). [BCl(NMe₂)₂]₂ wurde hierfür gemäß Literatur dargestellt.^[194] Das freie Amidin L+H wurde bei Raumtemperatur in Toluol gelöst und tropfenweise mit

$[\text{BCl}(\text{NMe}_2)]_2$ versetzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis die Bildung eines gelben Niederschlags zu beobachten war. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen. Das elementaranalysenreine Produkt $\{[\text{B}(\mu\text{-L})(\text{NHMe}_2)]_2\text{Cl}_2\}$ wurde in 75% Ausbeute isoliert, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus gesättigter Lösung in Chloroform bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.



Schema 2.23 Darstellung des amidinatstabilisierten Diboransalzes $\{[\text{B}(\mu\text{-L})(\text{NHMe}_2)]_2\text{Cl}_2\}$ durch Reaktion des freien Amidins L+H mit $[\text{BCl}(\text{NMe}_2)]_2$.

Die ^{11}B NMR-Spektren dieser Verbindung wurden aufgrund der besseren Löslichkeit der Verbindung in deuteriertem DMSO aufgenommen. Das ^{11}B NMR-Spektrum weist ein Singulett bei 1,42 ppm auf. Dieses Signal zeigt auch durch die Entkopplung der Wasserstoffatome im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum keine erkennbare Änderung (Abbildung 2.36). Das ^{11}B NMR-Spektrum des Edukts $[\text{BCl}(\text{NMe}_2)]_2$ weist im Vergleich dazu ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 37,46 ppm auf.

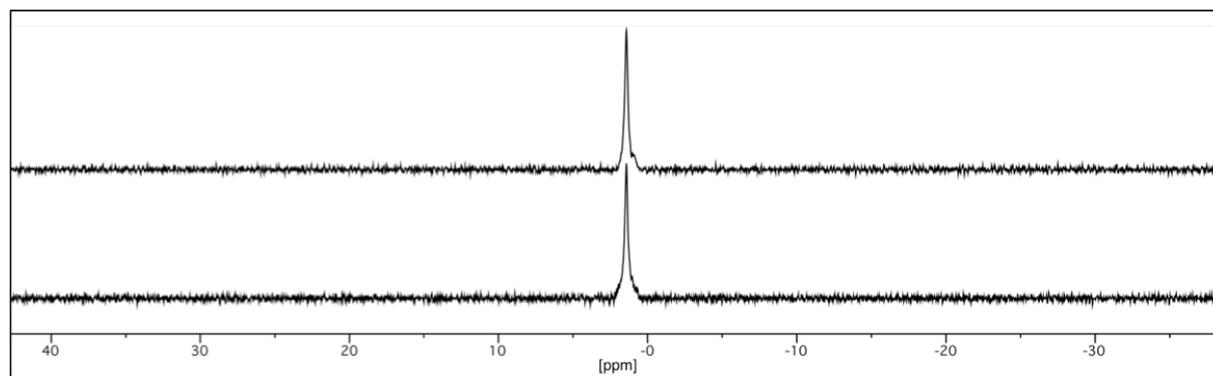


Abbildung 2.36 ^{11}B NMR-Spektrum (oben) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten) (128 MHz in d_6 -DMSO) der dicationischen Verbindung $\{[\text{B}(\mu\text{-L})(\text{NHMe}_2)]_2\text{Cl}_2\}$.

Das ESI⁺ Massenspektrum der Verbindung besitzt als Basispeak ein Signal mit dem Masse-zu-Ladung Verhältnis $m/z = 401,33$ (100%). Dieses Signal entspricht dem Molekülion zuzüglich eines Sauerstoffatoms. Die Insertion von Sauerstoff in die B–B-Bindung ist nicht ungewöhnlich und wurde auch schon für hpp[−] substituierte Diborane beobachtet.^[195]

Die Anbindung eines Sauerstoffatoms kann die Folge des Ionisationsprozesses im Verlauf der massenspektrometrischen Untersuchung sein. Ein weiteres Signal findet sich bei $m/z = 385,34$ (45%), das dem Molekülkation $\{[B(\mu-L)(NHMe_2)]_2\}^{2+}$ zugeordnet wird.

Die erfolgreiche Isolierung der Verbindung wurde mittels Elementaranalyse bestätigt, die eindeutige Klärung der Struktur und Konnektivität von $\{[B(\mu-L)(NHMe_2)]_2Cl_2\}$ erfolgte mittels Röntgenstrukturaufklärung (Abbildung 2.37). $\{[B(\mu-L)(NHMe_2)]_2Cl_2\}$ besitzt eine dachförmige Struktur, wobei ein Wasserstoffatom in C–H-Position des Amidinatrückgrats *endo*-ständig in das Dach hineinzeigt, während das andere Wasserstoffatom in C–H-Position in *exo*-Stellung in die Gegenrichtung weist. Die gefundenen Bindungslängen im Festkörper liegen im Bereich typischer Einfachbindungen und stehen im Einklang mit den Bindungslängen im analogen hpp^- substituieren Dikation $\{[B(\mu-hpp)(NHMe_2)]_2Cl_2\}$. Die B–N-Bindungen der endständigen Amine sind mit 1,606(3), bzw. 1,598(4) Å etwas länger, als die B–N-Bindungen zu den Stickstoffatomen der Amidinatsubstituenten (1,553(4) und 1,551(4) Å, bzw. 1,546(4) und 1,563(4) Å). Der für die B–B-Bindung gefundene Wert von 1,752(4) Å deckt sich sehr gut mit dem entsprechenden Wert der B–B-Bindung in $\{[B(\mu-hpp)(NHMe_2)]_2Cl_2\}$ (1,753(4) Å).^[153, 154]

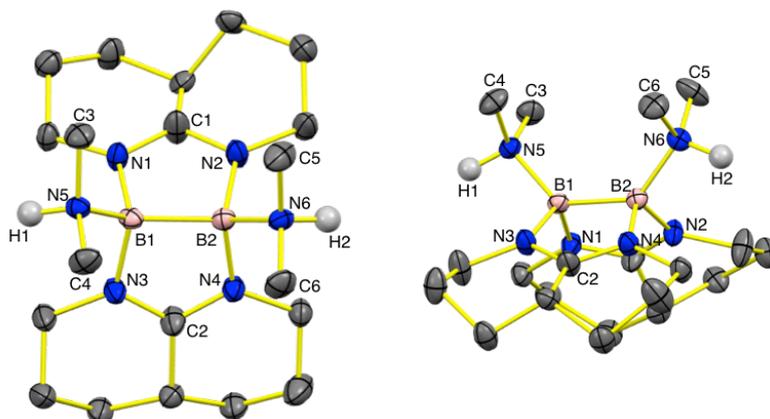
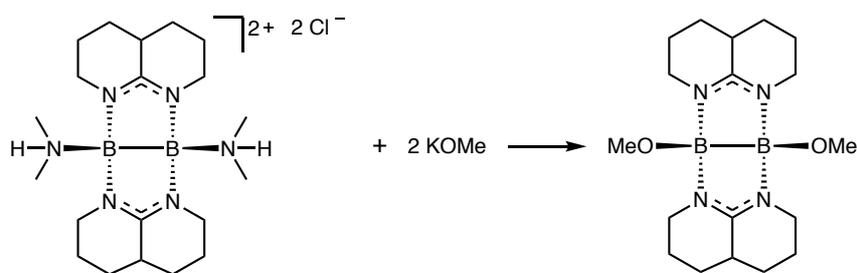


Abbildung 2.37 Molekülstruktur von $\{[B(\mu-L)(NHMe_2)]_2Cl_2\}$ in zwei unterschiedlichen Ansichten, die Chloridanionen, sowie kohlenstoffgebundenen Wasserstoffe sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen in Å: B1–B2 1,752(4), B1–N1 1,553(4), B1–N3 1,551(4), B1–N5 1,606(3), B2–N2 1,546(4), B2–N4 1,563(4), B2–N6 1,598(4), N1–C1 1,320(4), N2–C1 1,335(4), N5–C3 1,488(3), N5–C4 1,493(3), N5–H1 0,980, N6–C5 1,484(4), N6–C6 1,489(3), N6–H2 0,980. Die stickstoffgebundenen Wasserstoffatome wurden der Struktur zugerechnet.

Das guanidinatsubstituierte Dikation $\{[B(\mu-hpp)(NHMe_2)]_2\}^{2+}$ lässt sich durch die Umsetzung mit zwei Äquivalenten Methyllithium deprotonieren und in das neutrale Diboran $[B(\mu-hpp)(NMe_2)]_2$ überführen. Die Deprotonierung gelingt alternativ auch durch die Reaktion mit zwei Äquivalenten des Diboran(4) $[HB(\mu-hpp)]_2$.^[155] Motiviert von diesen Ergebnissen wurde die analoge Deprotonierung von $\{[B(\mu-L)(NHMe_2)]_2Cl_2\}$ untersucht, mit dem Ziel das neutrale

Diboran(4) $[B(\mu-L)(NMe_2)]_2$ darzustellen. Hierfür wurde die Umsetzung des Dikations mit verschiedenen Deprotonierungsreagenzien wie Methyllithium, n-Butyllithium, Tertiäbutyllithium und $[HB(\mu-hpp)]_2$ untersucht. $\{[B(\mu-L)(NHMe_2)]_2Cl_2\}$ wurde in verschiedenen Lösungsmitteln jeweils bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, $0\text{ }^\circ\text{C}$ und Raumtemperatur mit den jeweiligen Deprotonierungsreagenzien umgesetzt. Für einige dieser Versuche zeigt der Vergleich der ^1H NMR-Spektren nach den Reaktionen mit dem ^1H NMR-Spektrum des Edukts die erfolgreiche Deprotonierung der Amingruppen. Die ^{11}B NMR-Spektren zeigen jedoch für alle durchgeführten Experimente die Bildung von Produktgemischen an, die im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig aufgetrennt oder näher charakterisiert werden konnten.

Des Weiteren wurde ausgehend von $\{[B(\mu-L)(NHMe_2)]_2Cl_2\}$ eine potentielle Substitution der Amingruppen untersucht. Die Synthese des methanolatsubstituierten Diboran(4) $[MeOB(\mu-hpp)]_2$ gelingt beispielsweise durch die Umsetzung des entsprechenden triflatsubstituierten Diboran(4) $[TfOB(\mu-hpp)]_2$ mit Kaliummethanolat in Methanol. Das Produkt dieser Reaktion zeigt im ^{11}B NMR-Spektrum, sowie im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum in deuteriertem Dichlormethan ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 3,35 ppm.^[155] In Anlehnung an diese Synthese wurde die Einführung von Methanolatresten in $\{[B(\mu-L)(NHMe_2)]_2Cl_2\}$ untersucht. Das Salz $\{[B(\mu-L)(NHMe_2)]_2Cl_2\}$ wurde in Methanol gelöst und mit zwei Äquivalenten Kaliummethanolat versetzt (Schema 2.24). Die Reaktion wurde mehrfach unter verschiedenen Bedingungen getestet, wobei die Temperatur, Reaktionszeit und Reaktionsführung variiert wurden.



Schema 2.24 Untersuchte Synthese von $[MeOB(\mu-L)]_2$ durch Umsetzung von $\{[B(\mu-L)(NHMe_2)]_2Cl_2\}$ mit zwei Äquivalenten Kaliummethanolat in Methanol.

Das ^{11}B NMR-Spektrum der Umsetzung zeigt, unabhängig von den Reaktionsbedingungen, die Bildung eines Produktgemisches an. Es weist ein breites Singulett bei 2,03 ppm und ein Duplett bei 0,50 ppm auf, das Duplett besitzt eine Kopplungskonstante von 34,5 Hz (Abbildung 2.38). Das aufgenommene Spektrum zeigt durch die Entkopplung der Wasserstoffatome im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum keine Änderung. Das bedeutet, das beobachtete Duplett wird nicht durch eine Bor-Wasserstoff Kopplung erzeugt. Eine eindeutige Zuordnung dieses Signals war jedoch nicht erfolgreich, da jeder Versuch das Produktgemisch zu trennen zur vollständigen Zersetzung der

Verbindungen führte. Das Singulett bei 2,03 ppm kann, in Anlehnung an die Daten von $[\text{MeOB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (^{11}B NMR in CD_2Cl_2 $\delta = 3,35$ ppm)^[196], dem angestrebten Produkt $[\text{MeOB}(\mu\text{-L})]_2$ entsprechen. Diese Annahme konnte jedoch nicht durch weitere analytische Daten bestärkt werden.

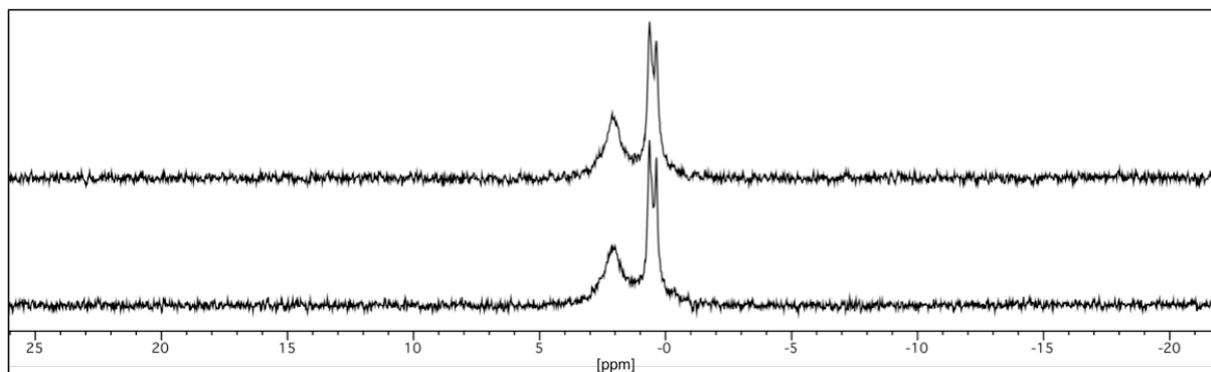
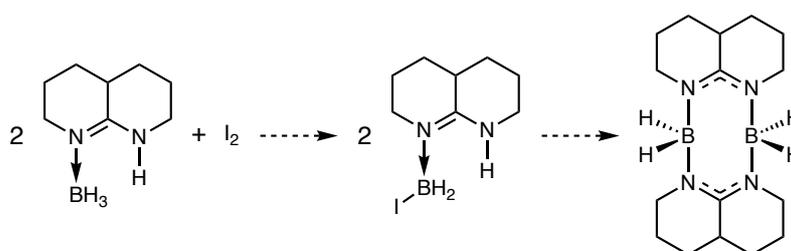


Abbildung 2.38 ^{11}B NMR-Spektrum (oben) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten) (128 MHz in CDCl_3) der Reaktion des Bordikations $[\text{B}(\mu\text{-L})(\text{NHMe}_2)]_2\text{Cl}_2$ mit zwei Äquivalenten Kaliummethanolat in Methanol.

Neben dem Austausch der Amingruppen gegen Methanolatreste, wurde auch eine entsprechende Substitution mit Triflat- und Phenylacetylidresten durch die Umsetzung mit Kaliumtriflat und Lithiumphenylacetylid untersucht. Die durchgeführten Experimente führten jedoch nicht zum angestrebten Austausch und zur damit einhergehenden Bildung der Verbindungen $[\text{TfOB}(\mu\text{-L})]_2$, bzw. $[\text{PhCCB}(\mu\text{-L})]_2$.

2.2.3 Iodierung von Amidinboran

Eine direkte katalytische Dehydrokupplung von $(\text{L}+\text{H})\text{-BH}_3$ in Analogie zur Synthese des Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ war, wie bereits zuvor beschrieben, nicht ohne Weiteres erfolgreich. Motiviert durch die in Kapitel 2.1.4 vorgestellten Ergebnisse der Iodierung von Phosphinoboranen, wurde eine vergleichbare Iodierung des Boranaddukts $(\text{L}+\text{H})\text{-BH}_3$ untersucht. Ziel dieser Experimente war der Austausch eines der borgebundenen Hydride gegen ein Iodid, um so den Zugang zu einer potentiellen Halogenborankupplung zu eröffnen (Schema 2.25).



Schema 2.25 Angestrebte Halogenborankupplung von $(\text{L}+\text{H})\text{-BH}_3$ zu $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-L})]_2$ via $(\text{L}+\text{H})\text{-BH}_2\text{I}$.

Zwei Äquivalente des Boranaddukts (L+H)-BH₃ wurde unter Argonatmosphäre in Toluol gelöst und bei Raumtemperatur vorsichtig mit elementarem Iod versetzt. Die Reaktionslösung zeigte eine starke Gasentwicklung und sofortige Entfärbung des zugesetzten Iods an, das für eine umgehende Reduktion des Iods zum Iodid spricht. Das im Anschluss aufgenommene ¹¹B NMR-Spektrum der Reaktion zeigt ein vollständiges Verschwinden des Signals des Edukts bei -21,38 ppm. Das Spektrum weist stattdessen zwei neue Signale auf, ein breites Duplett bei -2,17 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 110,0 Hz und ein Singulett bei -4,80 ppm (Abbildung 2.39).

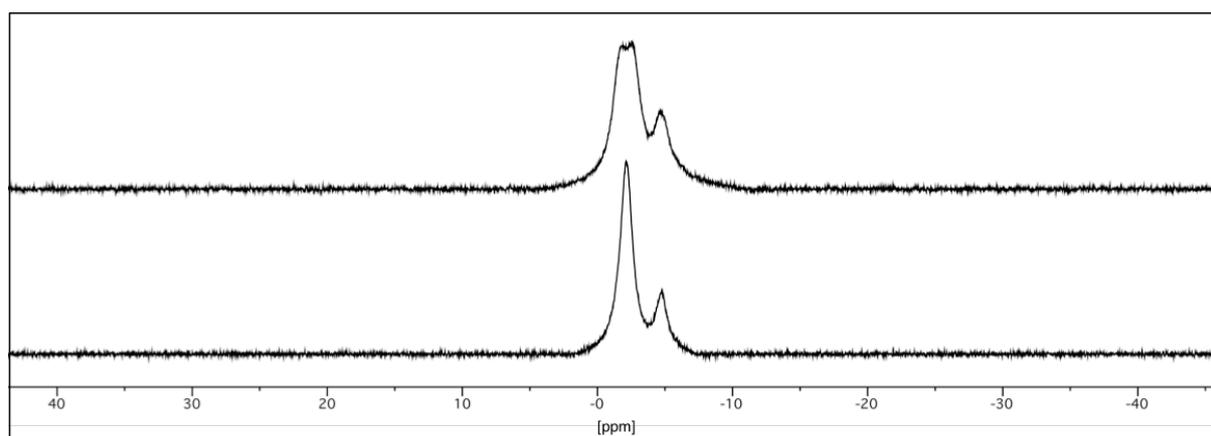


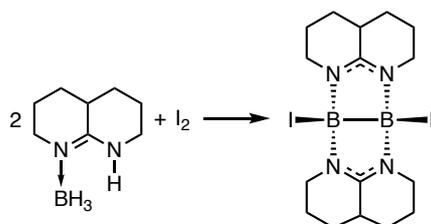
Abbildung 2.39 ¹¹B NMR-Spektrum (oben) und ¹¹B{¹H} NMR-Spektrum (unten) (128 MHz in d₈-Toluol) der Reaktion des Boranaddukts (L+H)-BH₃ mit elementarem Iod in Toluol.

Das ¹¹B{¹H} NMR-Spektrum zeigt anstelle des Dupletts bei -2,17 ppm ein Singulett, die beobachtete Kopplung lässt sich somit einer Bor-Wasserstoff Kopplung zuordnen. Das Signal bei -4,80 ppm zeigt durch Entkopplung der Wasserstoffatome keine Änderung und stammt somit von einer Borspezies ohne direkte B-H-Bindung.

Die elektronenpräzise B-B-Bindung in Diboran(4) [HB(μ-hpp)]₂ wird sehr leicht protoniert, dabei inseriert ein Proton in die B-B-Bindung und führt zur Bildung einer verbrückenden B-H-B-Bindung. Das Signal dieses Kations erscheint im ¹¹B NMR-Spektrum in deuteriertem Toluol als breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von -2,10 ppm.^[96] Vor diesem Hintergrund kann das Duplett bei -2,17 ppm der gezeigten Reaktion des Boranaddukts (L+H)-BH₃ mit Iod in Toluol einer vergleichbaren B-H-B-Bindung mit verbrückendem Proton zugeordnet werden.

Um eine mögliche Protonierung einer B-B-Bindung zu unterbinden und Aufschluss über die neugebildete Borspezies bei -4,80 ppm zu erhalten, wurde die Reaktion in einem basischen Lösungsmittel wiederholt. Hierfür wurden zwei Äquivalente (L+H)-BH₃ mit einem Äquivalent elementarem Iod in 2,6-Lutidin zur Reaktion gebracht (Schema 2.26). Wie zuvor war eine starke Gasentwicklung, sowie die sofortige Entfärbung des zugesetzten Iods, zu beobachten. Die

Reaktionslösung wurde für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bis keine weitere Gasentwicklung mehr beobachtet wurde. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen. Das gebildete Produkt wurde als blass-gelber Feststoff in 78% Ausbeute isoliert. Die in Analogie durchgeführte Reaktion in Pyridin führte zur Darstellung des selben Produkts, jedoch in geringeren Ausbeuten als in 2,6-Lutidin.



Schema 2.26 Darstellung des Diboran(4) $[\text{IB}(\mu\text{-L})_2]$ durch Reaktion des Boranaddukts $(\text{L}+\text{H})\text{-BH}_3$ mit elementarem Iod in 2,6-Lutidin.

Das ^{11}B NMR-Spektrum dieser Verbindung in deuteriertem Chloroform zeigt ein breites Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $-5,39$ ppm, die Entkopplung der Wasserstoffatome im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum führt zu keiner erkennbaren Änderung dieses Signals (Abbildung 2.40). Das ^1H NMR-Spektrum und ^{13}C NMR-Spektrum von $[\text{IB}(\mu\text{-L})_2]$ zeigen die typischen Signale des Amidinrückgrats L.

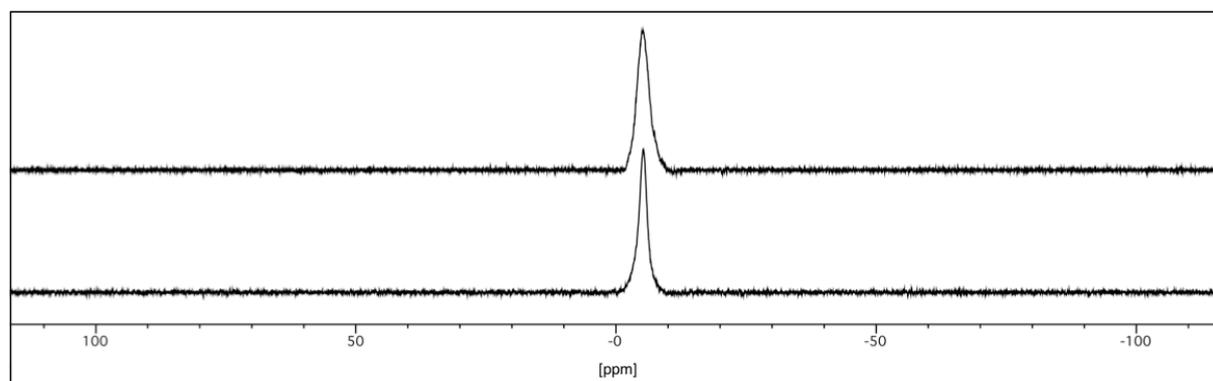


Abbildung 2.40 ^{11}B NMR-Spektrum (oben) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten) (128 MHz in CDCl_3) des neuen Diboran(4) $[\text{IB}(\mu\text{-L})_2]$.

Es wurden massenspektrometrische Untersuchungen der Verbindung mit verschiedenen Ionisationsmethoden durchgeführt, ohne jedoch aussagekräftige Spektren zu erhalten. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass es durch die Iodidsubstituenten am Bor bereits während der Ionisation zu einer sehr starken Fragmentierung des Moleküls kommt.

Die vollständige Charakterisierung des Diboran(4) $[\text{IB}(\mu\text{-L})]_2$ erfolgte mittels Elementaranalyse und Röntgenstrukturaufklärung (Abbildung 2.41).

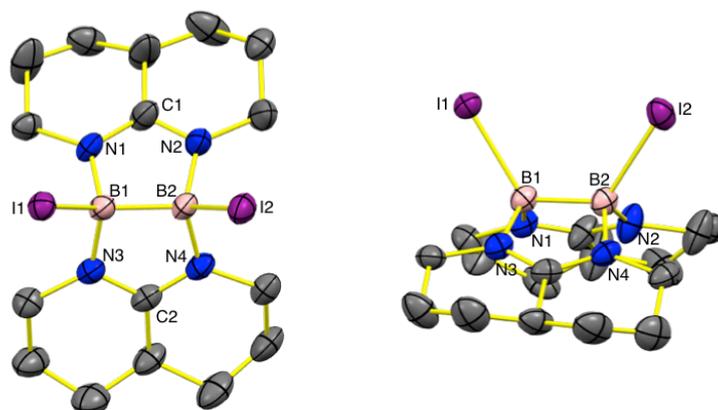


Abbildung 2.41 Molekülstruktur von $[\text{IB}(\mu\text{-L})]_2$ in zwei unterschiedlichen Ansichten. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffe sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen in Å: B1–B2 1,71(2), B1–I1 2,30(1), B1–N1 1,52(1), B1–N3 1,54(1), B2–I2 2,31(1), B2–N2 1,55(1), B2–N4 1,54(1), N1–C1 1,34(1), N2–C1 1,31(1), N3–C2 1,33(1), N4–C2 1,34(1).

Diboran(4) $[\text{IB}(\mu\text{-L})]_2$ besitzt, wie auch das Dikation $\{[\text{B}(\mu\text{-L})(\text{NHMe}_2)]_2\text{Cl}_2\}$, eine dachförmige Struktur bei der die beiden Amidinatsubstituenten auf einer Seite der B–B-Bindungsachse liegen, während die borgebundenen Iodatome in die entgegengesetzte Richtung zeigen. Die B–B-Bindung ist mit 1,71(2) Å etwas kürzer als die B–B-Bindung im Dikation $\{[\text{B}(\mu\text{-L})(\text{NHMe}_2)]_2\text{Cl}_2\}$ (1,751(4) Å), gleiches gilt auch für die Gegenüberstellung mit der B–B-Bindungslänge von Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (1,772(3) Å).^[155] Die B–I-Bindungen sind mit 2,30(1) bzw. 2,31(1) Å etwas länger als die gefundenen B–I-Bindungslängen der in Kapitel 2.1.4 vorgestellten iodierten Phosphinoborane.

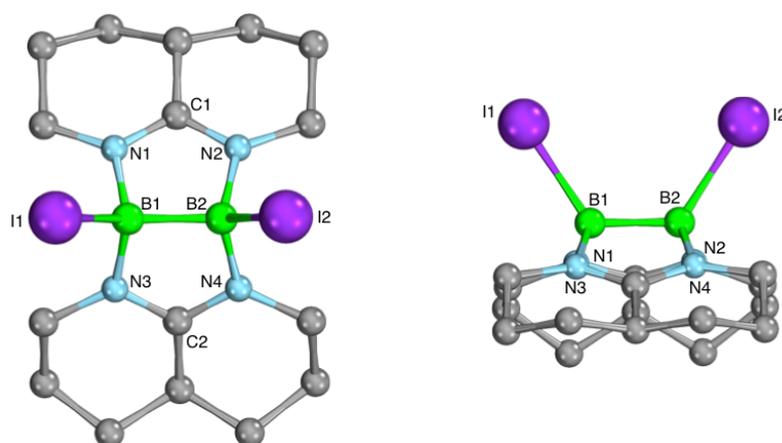


Abbildung 2.42 Berechnete Energieminimum-Struktur (B3LYP-D3/def2-TZVPP) von $[\text{IB}(\mu\text{-L})]_2$ in zwei unterschiedlichen Ansichten. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffe sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in Å: B1–B2 1,715, B1–I1 2,230, B1–N1 1,554, B1–N3 1,552, B2–I2 2,230, B2–N2 1,554, B2–N4 1,552, N1–C1 1,331, N2–C1 1,331, N3–C2 1,329, N4–C2 1,329.

Der Vergleich der Bindungslängen von $[\text{IB}(\mu\text{-L})_2]$ im Festkörper und in der berechneten Energieminimum-Struktur (B3LYP-D3/def2-TZVPP) zeigt sehr gute Übereinstimmungen der Werte der einzelnen Bindungen (Abbildung 2.42). Die berechnete B–B-Bindungslänge beispielsweise entspricht mit 1,715 Å sehr genau der mittels Röntgenstrukturanalyse gefundenen B–B-Bindungslänge von 1,71(2) Å, die berechneten B–I-Bindungen stimmen mit 2,230 Å ebenfalls sehr gut mit den gefundenen B–I-Bindungen (2,30(1), bzw. 2,31(1) Å) überein, gleiches gilt auch für die übrigen Bindungslängen.

Die im Rahmen dieser Arbeit gefundene Syntheseroute zur Knüpfung einer elektronenpräzisen B–B-Bindung durch Umsetzung mit elementarem Iod ist sehr außergewöhnlich und erscheint zunächst kontraintuitiv, da es durch Zugabe eines Oxidationsmittels zur Reduktion der Boratomen von B^{III} zu B^{II} kommt. Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit wurde daher der potentielle Reaktionspfad dieser Synthese sowohl experimentell als auch mittels DFT-Rechnungen näher untersucht.

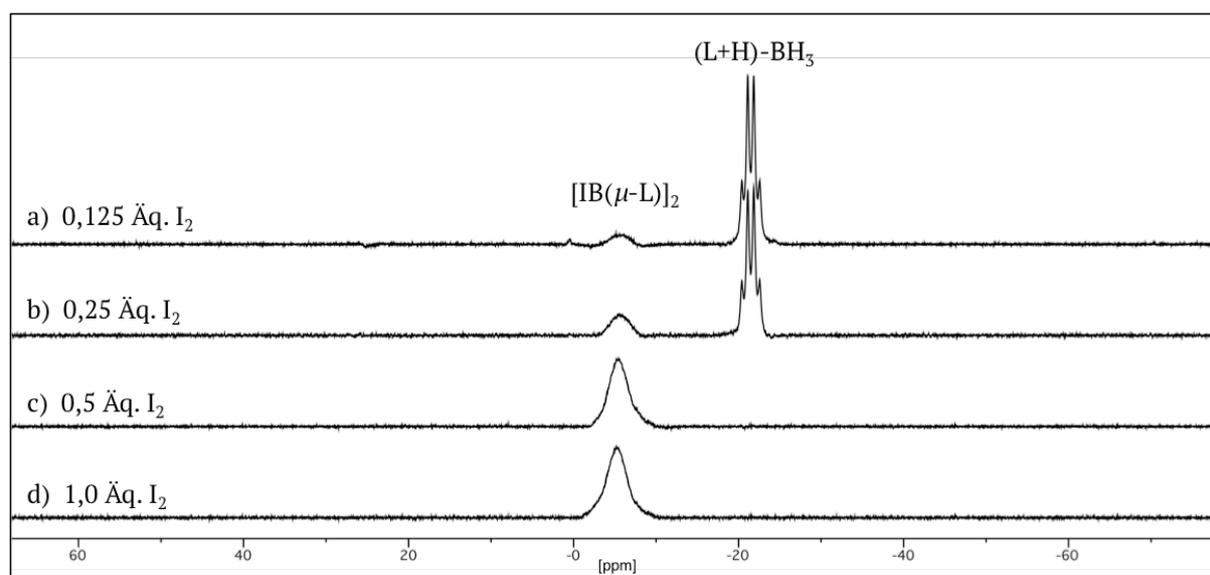


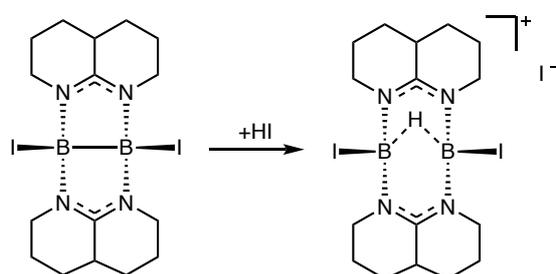
Abbildung 2.43 ^{11}B NMR-Spektren (128 MHz in $\text{CDCl}_3/2,6\text{-Lutidin}$ (1 : 1)) der Reaktion des Boranaddukts $(\text{L}+\text{H})\text{-BH}_3$ mit I_2 . Das Quartett bei -21,5 ppm entspricht $(\text{L}+\text{H})\text{-BH}_3$, während das Produkt Diboran(4) $[\text{IB}(\mu\text{-L})_2]$ das Singulett bei -5,6 ppm erzeugt. a) 0,125 Äquivalente I_2 (Integralverhältnis $[\text{IB}(\mu\text{-L})_2] : (\text{L}+\text{H})\text{-BH}_3$ 1 : 4), b) 0,25 Äquivalente I_2 (Integralverhältnis $[\text{IB}(\mu\text{-L})_2] : (\text{L}+\text{H})\text{-BH}_3$ 1 : 2), c) 0,5 Äquivalente I_2 , d) 1,0 Äquivalente I_2 . Alle NMR-Spektren a) – d) wurden in unter Vakuum verschlossenen abgeschmolzenen NMR-Rohren aufgenommen. Die Spektren wurden aufgenommen, nachdem die Proben 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt wurden. Eine erneute Messung der Proben nach 24 Stunden bei Raumtemperatur zeigte keine Änderung der Spektren.

Mit Hilfe von Titrationsexperimenten im NMR-Maßstab wurde die exakte Menge Iod bestimmt, die zur vollständigen Umsetzung des Boranaddukts $(\text{L}+\text{H})\text{-BH}_3$ zum Produkt $[\text{IB}(\mu\text{-L})_2]$ benötigt wird. Das Boranaddukt wurde hierfür in 2,6-Lutidin gelöst und langsam mit einer Iod-Lutidin Lösung bekannter Konzentration titriert. Der Umschlagspunkt der Titration war nach Zugabe

von 0,5 Äquivalenten Iod im Bezug auf (L+H)-BH₃ erreicht, als keine Entfärbung der Iod Lösung mehr beobachtet wurde. Die nach Zugabe von 0,125, 0,25, 0,5 und 1,0 Äquivalenten Iod aufgenommenen ¹¹B NMR-Spektren bestätigen diese Beobachtung (Abbildung 2.43).

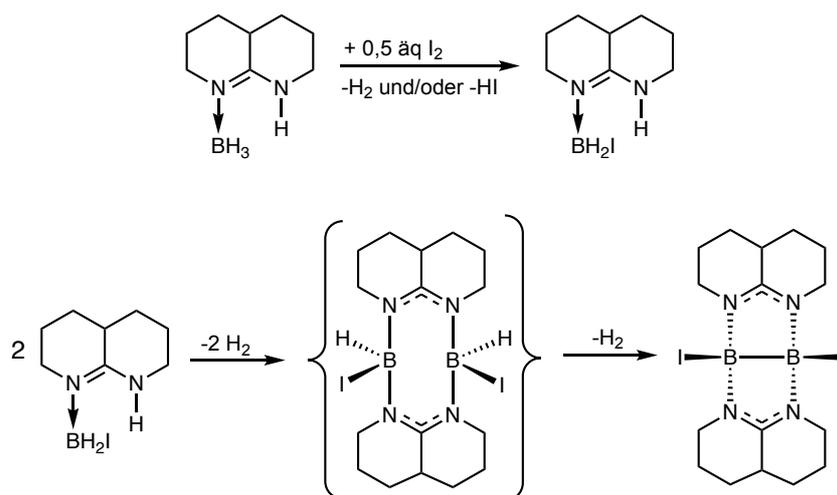
Diese Spektren zeigen für die Zugabe von 0,125 Äquivalenten Iod ein Integralverhältnis von 1 : 4 zwischen dem Produkt [IB(μ-L)]₂ und dem Edukt (L+H)-BH₃, für die Zugaben von 0,25 Äquivalenten beträgt das Verhältnis 1 : 2. Nach der Zugabe von 0,5 Äquivalenten Iod weist das ¹¹B NMR-Spektrum ausschließlich das Signal des Produkts [IB(μ-L)]₂ auf, während die Reaktionslösung klar und farblos ist. Die weitere Zugabe von Iod führt zu keiner Änderung der ¹¹B NMR-Spektrums mehr, während sich die Reaktionslösung gelblich braun verfärbt, was das Vorliegen von elementarem Iod anzeigt.

Die Darstellung von [IB(μ-L)]₂ erfolgt nur in basischen Lösungsmitteln vollständig und ohne Bildung von Nebenprodukten. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass es im Verlauf der Iodierung intermediär zur Bildung von HI kommt, das bei Durchführung der Reaktion in Toluol zur in Abbildung 2.39 beobachteten Protonierung der B-B-Bindung und zur Bildung des Nebenprodukts H[IB(μ-L)]₂ führt (Schema 2.27).



Schema 2.27 Protonierung des Diboran(4) [IB(μ-L)]₂: die Reaktion mit HI führt zur Insertion eines Protons in die B-B-Bindung und so zum Bruch dieser Bindung.

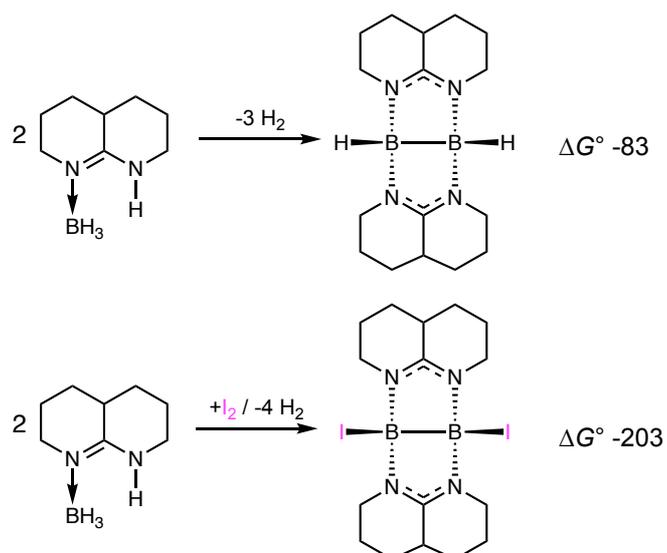
Ausgehend von diesen Beobachtungen wird daher für den ersten Schritt der Reaktion die einfache Iodierung des Boranaddukts (L+H)-BH₃ zu (L+H)-BH₂I postuliert (Schema 2.28, oben). Hierbei sollte es hauptsächlich zur Abspaltung von H₂ kommen. Bedingt durch die beobachtete Protonierung in Toluol, wird jedoch auch die Bildung von HI in geringen Mengen vermutet. Der Versuch das Boranaddukt (L+H)-BH₂I zu isolieren und die Reaktion auf dieser Stufe abzufangen war, vermutlich aufgrund der hohen Reaktivität von (L+H)-BH₂I, nicht erfolgreich. Auch die gezielte Darstellung des Boranaddukts (L+H)-BH₂I, beispielsweise durch Umsetzung des freien Amidins L mit NMe₃-BH₂I oder durch Umsetzung von (L+H)-BH₃ mit *N*-Iodsuccinimid, war im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgreich.



Schema 2.28 Möglicher Reaktionspfad der B–B-Dehydrokupplung von (L+H)-BH₃ durch Reaktion mit Iod in 2,6-Lutidin oder einem vergleichbaren basischen Lösungsmittel.

Im zweiten Schritt der Reaktion von (L+H)-BH₃ zu [IB(μ-L)]₂ wird die Dimerisierung zum Diboran(6) [HIB(μ-L)]₂ angenommen, bei der es zur Abspaltung von zwei Molekülen H₂ kommt. Im letzten Schritt wird dann die elektronenpräzise B–B-Bindung ausgebildet, wobei ein weiteres H₂ Molekül freigesetzt wird (Schema 2.28, unten). Die energetische Barriere für diesen Schritt muss außergewöhnlich günstig sein, da die Bildung von [IB(μ-L)]₂ sehr rasch und bei Raumtemperatur erfolgt. Die bekannten Beispiele einer vergleichbaren B–B-Bindungsknüpfung erfordern im Allgemeinen hohe Temperaturen und/ oder die Anwesenheit eines Katalysators.^[94, 98, 197, 198]

Der postulierte Reaktionspfad für die Iodierung und Dehydrokupplung von (L+H)-BH₃ wurde mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP) genauer untersucht. Die Berechnungen konzentrierten sich dabei auf die Bestimmung thermodynamischer Parameter der Reaktionsprodukte, sowie der in Schema 2.28 postulierten Intermediate. Der Vergleich der Dehydrokupplung ohne und mit Zugabe von elementarem Iod (Schema 2.29) liefert zunächst für beide Reaktionen negative Werte für die bestimmte freie Enthalpie ΔG^0 (273,15 K und 1 bar). Der Wert für die Reaktion in Gegenwart von Iod ist mit 203 kJ·mol⁻¹ jedoch mehr als doppelt so groß, wie der Wert für die analoge Reaktion ohne Iod.



Schema 2.29 Quantenchemische Untersuchung (B3LYP/def2-TZVP) der Dehydrokupplung von (L+H)-BH₃ ohne Zusatz von Iod (oben) und inklusive der Reaktion mit Iod (unten). ΔG⁰-Werte sind in kJ·mol⁻¹ angegeben.

Die Betrachtung der einzelnen in Abbildung 2.44 dargestellten Teilschritte der Reaktion zeigt, dass die Gibbs-Energien für alle Zwischenprodukte des Reaktionspfads mit Iod deutlich niedriger liegen, als entsprechenden Energien der direkten Dehydrokupplung ohne Iodzugabe. Besonders der letzte Schritt der postulierten Reaktion, die Ausbildung der elektronenpräzisen B–B-Bindung, ist in der Regel äußerst kritisch und wird durch die Anwesenheit von Iod massiv begünstigt. Diese quantenchemischen Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit den experimentellen Beobachtungen.

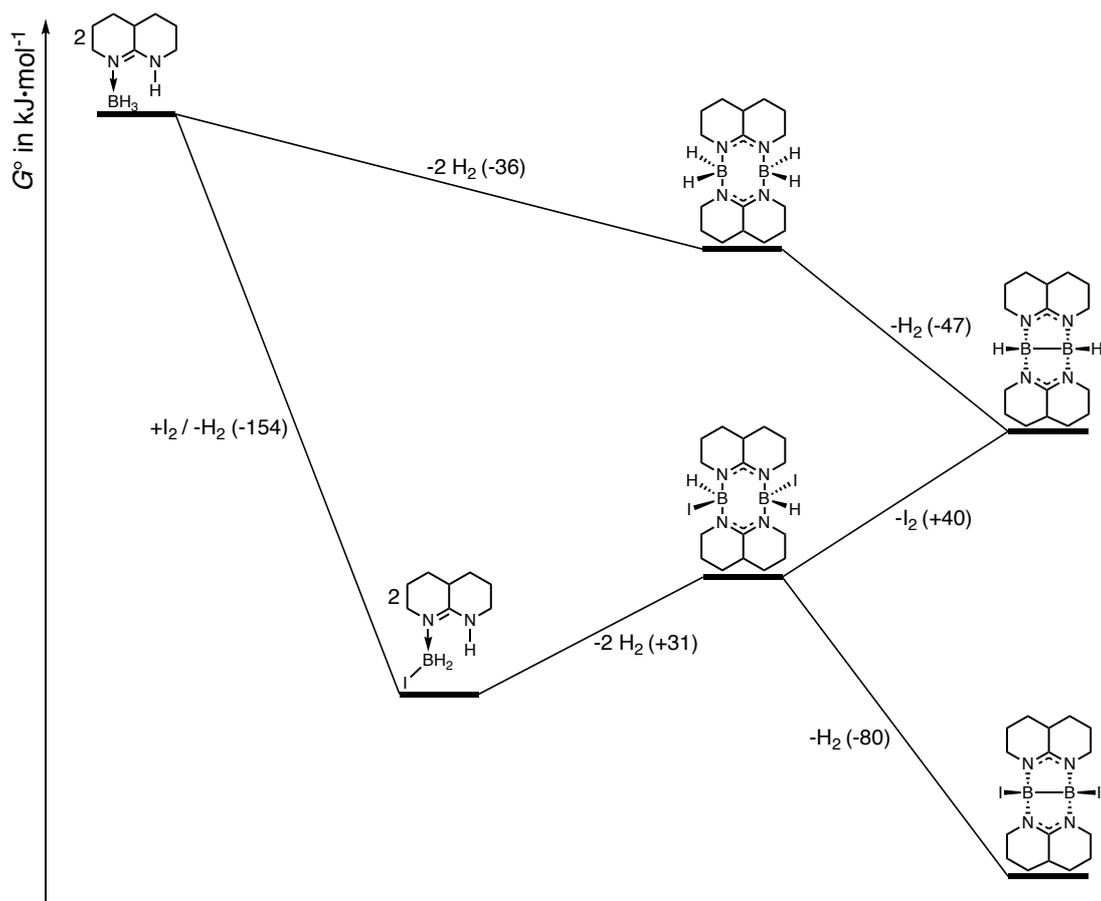
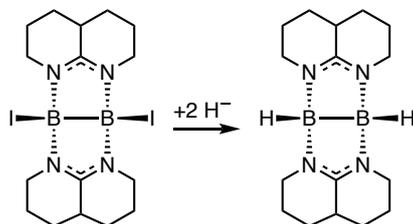


Abbildung 2.44 Gemäß quantenchemischer Untersuchungen (B3LYP/def2-TZVP) gefundener Reaktionspfad für die Dehydrokupplung des Boranaddukts (L+H)-BH₃ mit und ohne I₂. ΔG⁰-Werte (273,15 K und 1 bar) für die einzelnen Teilschritte der Reaktion sind in Klammern in kJ·mol⁻¹ angegeben.

Ausgehend von dem neuen Diboran(4) [IB(μ-L)]₂ wurde ein potentieller Austausch der borgebundenen Iodide gegen Hydride untersucht. Ziel dieser Experimente war die Darstellung des Diboran(4) [HB(μ-L)]₂ (Schema 2.30).



Schema 2.30 Angestrebter Iodid-Hydrid-Austausch von [IB(μ-L)]₂ zur Darstellung des Diboran(4) [HB(μ-L)]₂.

Vor diesem Hintergrund wurde [IB(μ-L)]₂ mit Kaliumhydrid, Natriumborhydrid und Super-Hydride® Lösung (1.0 M Lithiumtriethylborhydrid in THF) zur Reaktion gebracht. Die beiden Salze Kaliumhydrid und Natriumborhydrid zeigten keine Reaktivität gegenüber [IB(μ-L)]₂, dies

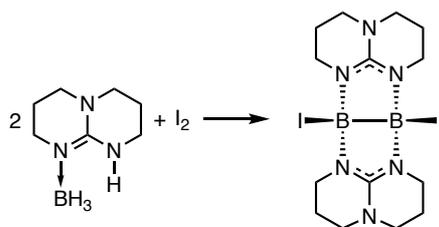
lässt sich mit großer Wahrscheinlichkeit durch die sehr unterschiedlichen Löslichkeiten der Verbindungen erklären. Es wurde kein Lösungsmittel gefunden, in dem sowohl das Hydridsalz, als auch das Diboran(4) hinreichend gut löslich waren. Die Umsetzung von $[\text{IB}(\mu\text{-L})_2]$ in THF mit Super-Hydride® Lösung führte dagegen zur Zersetzung des Diboran(4). Die Reaktion wurde bei verschiedenen Temperaturen und mit unterschiedlichen Konzentrationen des Super-Hydrids® im Bezug auf $[\text{IB}(\mu\text{-L})_2]$ wiederholt. Im ^{11}B NMR-Spektrum nach der Reaktion ist das Signal von $[\text{IB}(\mu\text{-L})_2]$ jedes Mal vollständig verschwunden, dafür ist die Bildung eines Produktgemisches mit mehreren Borspezies zu beobachten. $(\text{L+H})\text{-BH}_3$ ist das einzige Produkt dieser Reaktion, das einwandfrei identifiziert werden konnte. Die Darstellung von $[\text{HB}(\mu\text{-L})_2]$ wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weitergehend untersucht.

Die in diesem Kapitel vorgestellte Dehydrokupplung von zwei Äquivalenten $(\text{L+H})\text{-BH}_3$ in Gegenwart von elementarem Iod zum Diboran(4) $[\text{IB}(\mu\text{-L})_2]$ ist die erste bekannte Reaktion, bei der die Knüpfung einer elektronenpräzisen B–B-Bindung ohne den Zusatz eines Katalysators und bei Raumtemperatur erfolgt. Darüber hinaus ist die kontraintuitive Reaktivität dieser Dehydrokupplung außergewöhnlich, da es zur Reduktion der Boratome durch Zugabe eines Oxidationsmittels kommt.

2.3 Guanidinatstabilisierte Borane

Motiviert durch die außergewöhnliche Begünstigung der Dehydrokupplung von (L+H)-BH₃ durch Zugabe von Iod wurde untersucht, ob sich diese Reaktivität auch auf guanidinatstabilisierte Borane übertragen lässt.

Das bereits bekannte Boranaddukt hppH-BH₃ wurde gemäß Literatur^[199] synthetisiert und in Analogie zu der im vorangegangenen Kapitel erörterten Dehydrokupplung mit Iod zur Reaktion gebracht. Hierfür wurden zwei Äquivalente hppH-BH₃ in 2,6-Lutidin gelöst und langsam mit einem Äquivalent Iod versetzt. Wie zuvor wurde eine starke Gasentwicklung, sowie die sofortige Entfärbung des zugesetzten Iods beobachtet. Die Reaktionslösung wurde 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der blassgelbe Rückstand wurde mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen und das Produkt als schwach gelber Feststoff in 69% Ausbeute isoliert (Schema 2.31).



Schema 2.31 Darstellung des Diboran(4) [IB(μ -hpp)]₂ durch Reaktion des Boranaddukts hppH-BH₃ mit elementarem Iod in 2,6-Lutidin.

Das ¹¹B NMR-Spektrum dieser Verbindung in deuteriertem Chloroform zeigt große Ähnlichkeit mit dem ¹¹B NMR-Spektrum von [IB(μ -L)]₂; es weist ein breites Singulett mit einer chemischen Verschiebung von -5,90 ppm auf. Die Entkopplung der Wasserstoffatome im ¹¹B{¹H} NMR-Spektrum führt zu keiner erkennbaren Änderung dieses Signals (Abbildung 2.45). Das ¹H NMR-Spektrum und ¹³C NMR-Spektrum von [IB(μ -hpp)]₂ zeigen die erwarteten Signale des Guanidinatrückgrats hpp⁻. Die eindeutige Charakterisierung des Reaktionsproduktes als iodiertes Diboran(4) [IB(μ -hpp)]₂ erfolgte mittels Elementaranalyse.

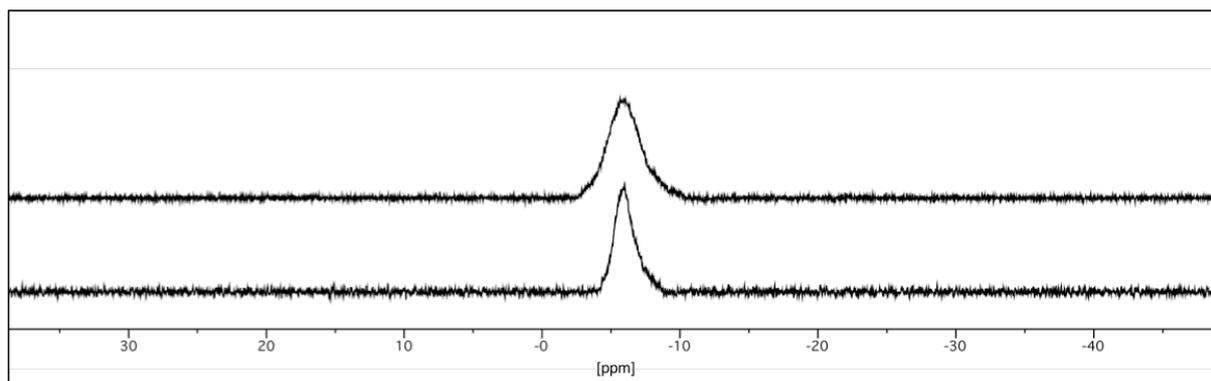


Abbildung 2.45 ^{11}B NMR-Spektrum (oben) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten) (128 MHz in CDCl_3) des Diboran(4) $[\text{IB}(\mu\text{-hpp})]_2$.

Die berechnete Energieminimum-Struktur (B3LYP-D3/def2-TZVPP) von $[\text{IB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (Abbildung 2.46) ergibt für die B–B-Bindung eine Bindungslänge von 1,710 Å. Dieser Wert ist vergleichbar mit der B–B-Bindungs-länge von $[\text{IB}(\mu\text{-L})]_2$ (1,17(2) Å) und leicht verkürzt im Vergleich zu B–B-Bindung in $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (1,772(3) Å). Die berechneten B–I-Bindungen liegen mit 2,321 Å sehr gut im Bereich der in der Festkörperstruktur von $[\text{IB}(\mu\text{-L})]_2$ gefundenen B–I-Bindungen (2,30(1) Å, bzw. 2,31(1) Å). Gleiches gilt auch die übrigen berechneten Bindungslängen.

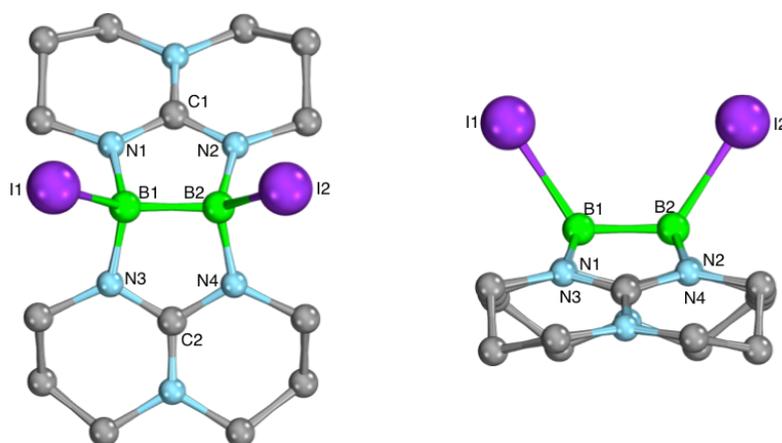
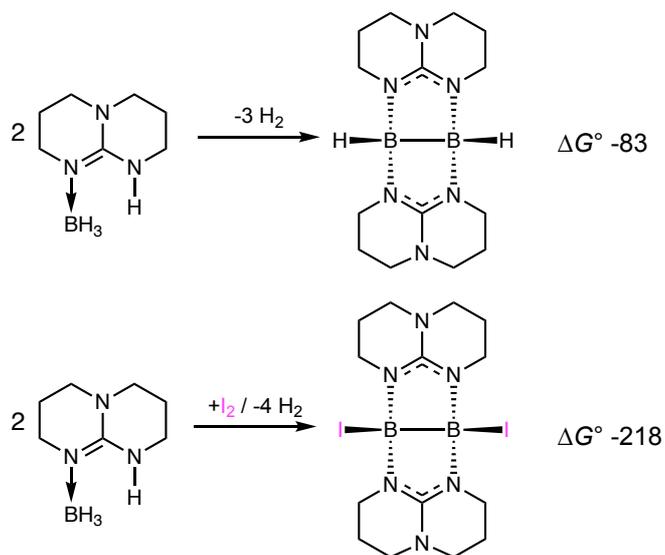


Abbildung 2.46 Berechnete Energieminimum-Struktur (B3LYP-D3/def2-TZVPP) von $[\text{IB}(\mu\text{-hpp})]_2$ in zwei unterschiedlichen Ansichten. Die kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffe sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in Å: B1–B2 1,710, B1–I1 2,321, B1–N1 1,543, B1–N3 1,542, B2–I2 2,321, B2–N2 1,543, B2–N4 1,542, N1–C1 1,341, N2–C1 1,341, N3–C2 1,342, N4–C2 1,342.

Des Weiteren wurde auch für diese Reaktion wurde der Einfluss von Iod auf die Dehydrokupplung mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP) untersucht. Es wurde der gleiche Reaktionspfad und die analogen hpp-substituierten Intermediate wie für die Iodierung des Boranaddukts $(\text{L}+\text{H})\text{-BH}_3$ angenommen. Zunächst wurde die Gesamtreaktion der Dehydrokupplung des Boranaddukts hppH-BH_3 zum Diboran(4), ohne die Berücksichtigung einzelner Teilschritte, betrachtet (Schema 2.32). Es finden sich ähnliche Werte der Gibbs Energie

wie für die Dehydrokupplung ausgehend von (L+H)-BH₃. Die Zugabe von Iod führt im Vergleich sogar zu einer noch stärkeren Absenkung der freien Enthalpie.



Schema 2.32 Quantenchemische Untersuchung (B3LYP/def2-TZVP) der Dehydrokupplung von hppH-BH₃ ohne Zusatz von Iod (oben) und inklusive der Reaktion mit Iod (unten). ΔG° -Werte (273,15 K und 1 bar) sind in kJ·mol⁻¹ angegeben.

Die quantenchemische Betrachtung der einzelnen Teilschritte der Reaktion bestätigt dieses Erkenntnis. Wie zuvor auch wird jeder Zwischenschritt der Reaktion durch die Zugabe von Iod massiv begünstigt (Abbildung 2.47). Der Schritt der B–B-Bindungsknüpfung in Anwesenheit von Iod, ausgehend von Diboran(6) [HIB(μ-hpp)]₂ ist deutlich stärker exergonisch, als ausgehend von [H₂B(μ-hpp)]₂. Auch wenn die durchgeführten DFT-Rechnungen keinen genauen Aufschluss über die tatsächlichen Reaktionsbarrieren oder mögliche Übergangszustände liefern, zeigen sie doch eindeutig den reaktionsfördernden Einfluss von Iod und entsprechen den experimentellen Beobachtungen.

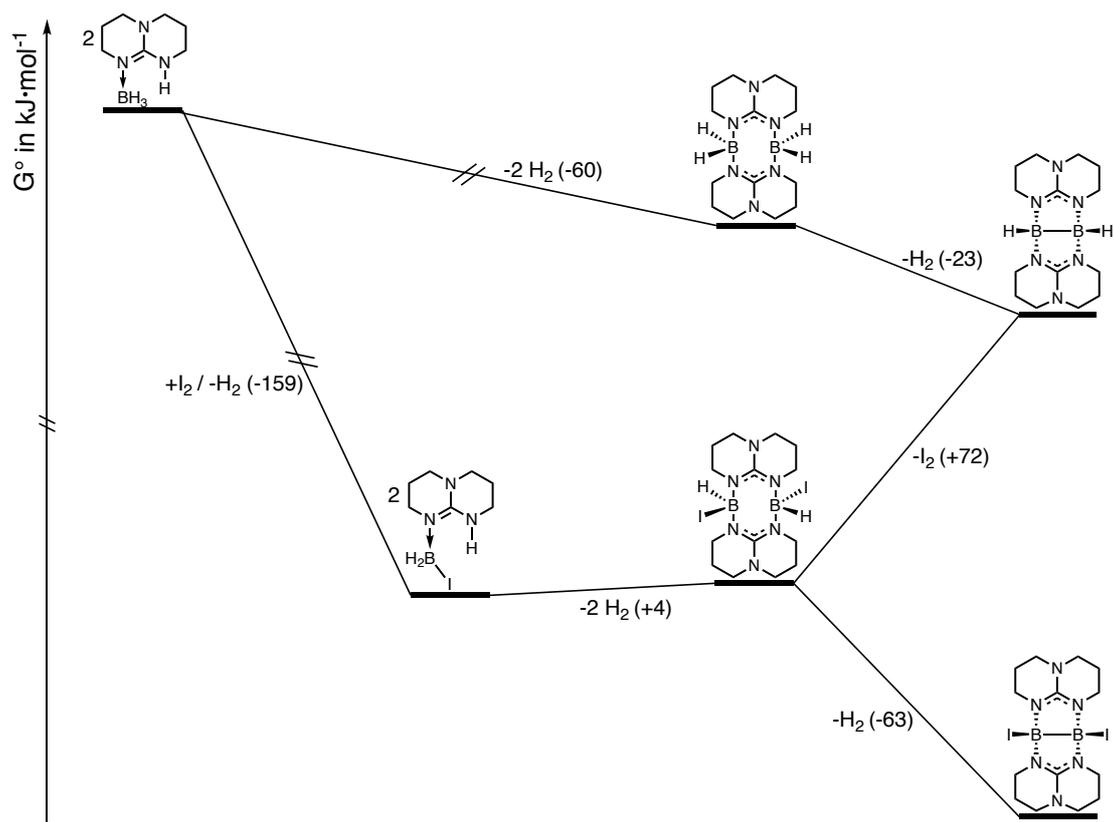
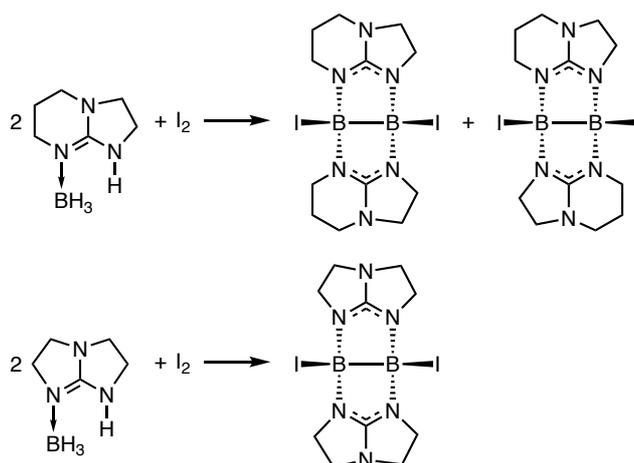


Abbildung 2.47 Gemäß quantenchemischer Untersuchungen (B3LYP/def2-TZVP) gefundener Reaktionspfad für die Dehydrokupplung des Boranaddukts hppH-BH₃ mit und ohne I₂. ΔG° -Werte (273,15 k und 1 bar) für die einzelnen Teilschritte der Reaktion sind in kJ·mol⁻¹ angegeben.

Wie bereits zuvor für [IB(μ -L)]₂ wurde auch für [IB(μ -hpp)]₂ ein potentieller Austausch der Iodide durch Hydride untersucht. Hierfür wurde [IB(μ -hpp)]₂ in THF gelöst und die Reaktionslösung auf 0 °C gekühlt. Das Super-Hydride® wurde vorsichtig im Überschuss zugegeben und die Reaktion für 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen. Das ¹¹B NMR-Spektrum der Reaktion zeigt, wie für die Reaktion von [IB(μ -L)]₂ auch, die vollständige Zersetzung des Diboran(4). Es bildete sich ein Produktgemisch mehrerer Borspezies, von denen nur das Boranaddukt hppH-BH₃ eindeutig identifiziert werden konnte.

Zur Weiterführung der Untersuchungen der Dehydrokupplung in Gegenwart von Iod und deren Anwendung wurde auch die Umsetzung der guanidinatstabilisierten Boranaddukte Htbn-BH₃ und Htbo-BH₃ getestet. Beide Boranaddukte zeigen, wie bereits in Kapitel 1.3.3 erörtert, eine thermische Dimerisierung zum jeweiligen Diboran(6) [H₂B(μ -tbn)]₂, bzw. [H₂B(μ -tbo)]₂. Eine weitere Wasserstoffabspaltung unter Ausbildung einer elektronenpräzisen B-B-Bindung war in bisherigen Arbeiten jedoch, weder katalytisch, noch via Hydridabstraktion und Deprotonierung möglich.

Für die Reaktion mit Iod wurden je zwei Äquivalente des entsprechenden Boranaddukts mit einem Äquivalent elementarem Iod in 2,6-Lutidin zur Reaktion gebracht (Schema 2.33). Wie für die bereits beschriebenen Iodierungen, wurde eine starke Gasentwicklung und die sofortige Entfärbung des zugesetzten Iods beobachtet. Die Reaktionslösungen wurden jeweils 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen wurde.



Schema 2.33 Reaktion der Boranaddukte Htbn-BH₃ (oben) und Htbo-BH₃ (unten) mit elementarem Iod in 2,6-Lutidin oder einem vergleichbaren basischen Lösungsmittel.

Das ¹¹B NMR-Spektrum der Reaktion des Boranaddukts Htbn-BH₃ zeigt zwei breite Signale mit einer chemischen Verschiebung von -3,90 und -6,16 ppm (Abbildung 2.48, links). Das postulierte Diboran(4) [B(μ-tbn)]₂ besitzt zwei Isomere (Schema 2.33, oben), die insgesamt drei ¹¹B NMR-Signale mit einem Integralverhältnis von 1 : 1 : 2 erwarten lassen. Die beiden gefundenen Signale weisen ein Integralverhältnis von etwa 1 : 3 auf, dies kann auf eine mögliche Überlagerung der Signale hinweisen, sodass in der Folge nur zwei Signale im Spektrum erkennbar sind. Die Entkopplung der Wasserstoffatome im ¹¹B{¹H} NMR-Spektrum führt zu keiner Änderung des Spektrums oder Form der Signale, auch das ¹H NMR-Spektrum und das ¹H{¹¹B} NMR-Spektrum zeigen die selben Signale ohne Änderungen, was das Vorhandensein borgebundener Wasserstoffatome eindeutig ausschließt.

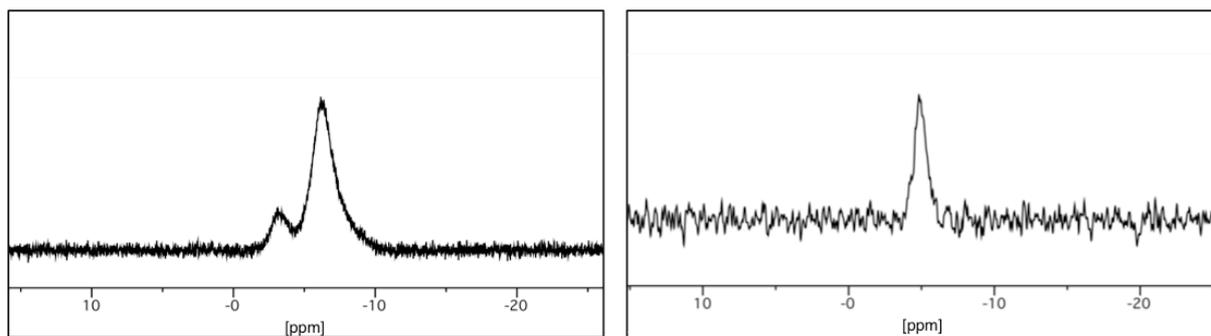


Abbildung 2.48 links: ^{11}B NMR-Spektrum (128 MHz in CDCl_3) des postulierten Diboran(4) $[\text{IB}(\mu\text{-tbn})]_2$; rechts: ^{11}B NMR-Spektrum (128 MHz in CDCl_3) des postulierten Diboran(4) $[\text{IB}(\mu\text{-tbo})]_2$.

Das ^{11}B NMR-Spektrum der Reaktion des Boranaddukts Htbo-BH_3 zeigt im Vergleich dazu nur ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $-4,83$ ppm (Abbildung 2.48, rechts). Auch hier führt die Entkopplung der Wasserstoffatome im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zu keiner erkennbaren Änderung des Spektrums, Gleiches gilt auch für das ^1H NMR-Spektrum und das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR-Spektrum.

Der beobachtbare Verlauf der Reaktion von Htbn-BH_3 und Htbo-BH_3 mit elementarem Iod ist identisch mit den, in Analogie durchgeführten, erfolgreichen Dehydrokupplungen von $(\text{L+H})\text{-BH}_3$ und hppH-BH_3 . Auch die im ^{11}B NMR-Spektrum gefunden Signale zeigen eine ähnliche chemische Verschiebung und Gestalt, wie die entsprechenden Signale von $[\text{IB}(\mu\text{-L})]_2$ und $[\text{IB}(\mu\text{-hpp})]_2$. Aufgrund dieser Ergebnisse wird in Rahmen dieser Arbeit vorsichtig die erfolgreiche Darstellung der beiden Diborane(4) $[\text{IB}(\mu\text{-tbn})]_2$ und $[\text{IB}(\mu\text{-tbo})]_2$ postuliert. Eine vollständige Charakterisierung der beiden Verbindungen war jedoch bisher nicht möglich.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die in dieser Arbeit vorgestellte Dehydrokupplung in Gegenwart von elementarem Iod, neben den außergewöhnlichen Reaktionsbedingungen, die Besonderheit besitzt, dass sie nicht ausschließlich auf ein Boranaddukt beschränkt ist. Die Synthese lässt sich ohne Modifikation der Reaktionsbedingungen von $(\text{L+H})\text{-BH}_3$ auf hppH-BH_3 übertragen. Darüber hinaus weisen auch die Versuche der Iodierung von Htbn-BH_3 und Htbo-BH_3 auf ein vergleichbares positives Ergebnis hin.

Der Austausch der Hydridsubstituenten gegen Iodid in $[\text{IB}(\mu\text{-hpp})]_2$ und $[\text{IB}(\mu\text{-L})]_2$ führt dagegen zu einer deutlichen Absenkung der Protonenaffinität und damit einhergehend zu einer deutlich schwächeren Basizität. Alle berechneten Werte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1 Vergleich der quantenchemisch berechneten Parameter der relativen Protonenaffinität ΔPA , der HOMO-Energie und der ersten adiabatischen Ionisierungsenergie I_1 der in diesem Kapitel diskutierten Diboran(4) Verbindungen (B3LYP-D3/def2-TZVPP, 273.15 K und 1 bar).

	PA abs. in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔPA in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E(\text{HOMO})$ in eV	I_1 in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$	1149,7	0	-4,78	536,1
$[\text{HB}(\mu\text{-L})]_2$	1111,3	-38,4	-5,03	567,5
$[\text{IB}(\mu\text{-hpp})]_2$	1031,4	-118,3	-5,25	608,9
$[\text{IB}(\mu\text{-L})]_2$	1010,1	-139,6	-5,45	785,8

Als weiterer Parameter zur Untersuchung der Nucleophilie wurde die jeweilige HOMO-Energie der einzelnen Diborane(4) genauer betrachtet. Die energetische Lage, sowie Verteilung der Elektronendichte des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) eines Moleküls kann mit der Nucleophilie dieser Verbindung in Korrelation gesetzt werden und spielt eine entscheidende Rolle bei der Reaktivität eines Moleküls.^[202, 203] Sowohl das HOMO von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$, als auch das HOMO von $[\text{HB}(\mu\text{-L})]_2$ ist fast ausschließlich an der B-B-Bindung lokalisiert und entspricht maßgeblich dem $\sigma(\text{B-B})$ -Bindungsorbital. Für $[\text{IB}(\mu\text{-hpp})]_2$ und $[\text{IB}(\mu\text{-L})]_2$ liefern die Valenzorbitale der borgebundenen Iodatome einen deutlichen Beitrag zum HOMO, dieser ist jedoch für beide Verbindungen vergleichbar. Die Visualisierung der Grenzorbital-Isoflächen für die guanidinsubstituierten Diborane(4) ist in Abbildung 2.49 dargestellt, die Visualisierung für die amidinsubstituierten Diborane(4) ist in Abbildung 2.50 gezeigt.

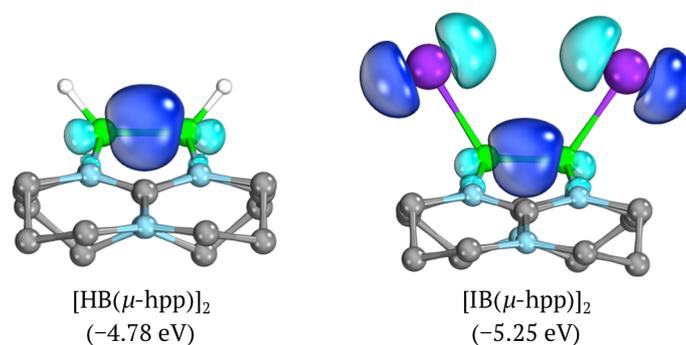


Abbildung 2.49 Darstellung der Isoflächen (mit 50%iger Orbitalelektronendichte) der HOMOs der Diboran(4) Verbindungen $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ und $[\text{IB}(\mu\text{-hpp})]_2$. Die entsprechenden Orbitalenergien sind in Klammern in eV angegeben. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffe sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

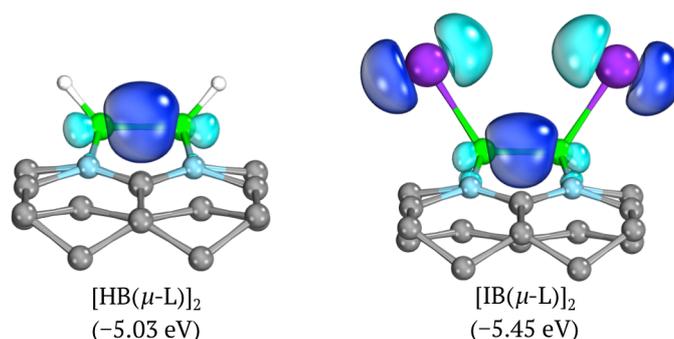
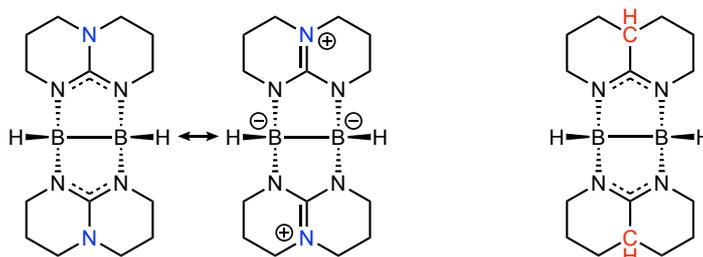


Abbildung 2.50 Darstellung der Isoflächen (mit 50%iger Orbitalelektronendichte) der HOMOs der Diboran(4) Verbindungen $[\text{HB}(\mu\text{-L})_2]$ und $[\text{IB}(\mu\text{-L})_2]$. Die entsprechenden Orbitalenergien sind in Klammern in eV angegeben. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffe sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Das Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ weist mit $-4,78$ eV das energetisch höchstgelegene HOMO aller untersuchten Verbindungen auf. Der Austausch des hpp-Substituenten gegen das Amidin L führt, wie erwartet, in allen untersuchten Diboran(4) Verbindungen zu einer Abnahme der HOMO-Energien. Diese Abnahme der Energien lässt sich unter anderem durch die geringere Elektronendichte und fehlende Mesomeriestabilisierung im Amidinrückgrat im Vergleich zu hpp erklären (Schema 2.35).



Schema 2.35 Mesomeriestabilisierung im guanidinsubstituierten Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ im Vergleich zu $[\text{HB}(\mu\text{-L})_2]$.

Die HOMO-Energie von $[\text{HB}(\mu\text{-L})_2]$ ist mit $-5,03$ eV dennoch verhältnismäßig hoch. Im Vergleich liefern beispielsweise die berechneten HOMO-Energien von B_2Cl_4 oder $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{NMe}_2)_2$ deutlich niedrigere Werte von $-8,21$ eV bzw. $-6,44$ eV.^[155] Um einen weitreichenderen Vergleich zu ermöglichen wurden auch die HOMO-Energien der in Schema 2.12 auf Seite 52 gezeigten phosphinostabilisierten Diboran(4) Verbindungen $[\text{dmpm}(\text{BH}_2)_2]$ und $[\text{dmpm}(\text{BHI})_2]$ mit Hilfe quantenchemischer Untersuchungen bestimmt. Beide Grenzorbitale liegen mit $-5,64$ eV für $[\text{dmpm}(\text{BH}_2)_2]$ und $-5,48$ eV für $[\text{dmpm}(\text{BHI})_2]$ energetisch deutlich niedriger als $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ und $[\text{HB}(\mu\text{-L})_2]$. Anders als für die Liganden hpp und L, führt die Substitution der Hydride durch Iodatome jedoch nicht zu einer weiteren Absenkung der HOMO-Energie, sondern sogar zu einer leichten Erhöhung des Wertes. Die Visualisierung der Grenzorbital-Isoflächen ist in Abbildung 2.51 dargestellt.

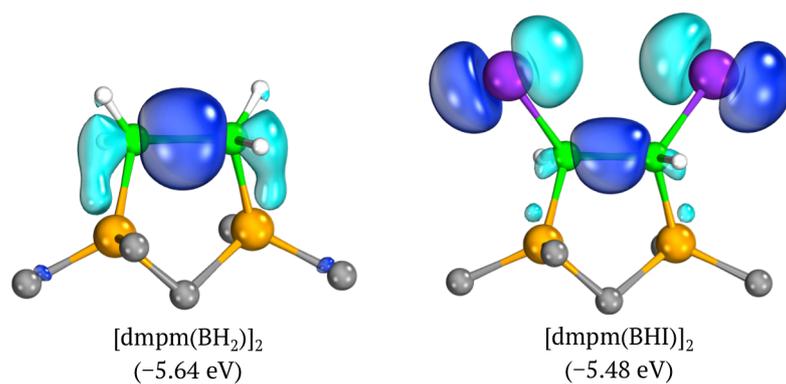


Abbildung 2.51 Darstellung der Isoflächen (mit 50%iger Orbitalelektronendichte) der HOMOs der Diboran(4) Verbindungen [dmpm(BH₂)₂] und [dmpm(BHI)₂]. Die entsprechenden Orbitalenergien sind in Klammern in eV angegeben. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffe sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die HOMO-Energie einer Verbindung kann als Maß für die Reaktivität dieser Verbindung als Lewis Base dienen und mit der Protonenaffinität in Korrelation gesetzt werden. Je höher die HOMO-Energie einer Verbindung ist, desto höher ist auch ihre Protonenaffinität.^[204, 205] Die untersuchten Diboran(4) Verbindungen entsprechen dieser Erwartung genau, [HB(μ -hpp)]₂ besitzt mit -4,78 eV die höchste HOMO Energie und zeigt gleichzeitig die größte Protonenaffinität, während [IB(μ -L)]₂ mit -5,45 eV das energetisch niedrigste HOMO der untersuchten Verbindungen besitzt und gleichzeitig die schwächste Protonenaffinität zeigt. [HB(μ -L)]₂ und [IB(μ -hpp)]₂ ordnen sich entsprechend ihrer HOMO-Energien zwischen diesen beiden Diboran(4) Verbindungen ein (Tabelle 1). Je höher also die HOMO-Energie einer Verbindung ist, desto höher ist auch ihre Protonenaffinität bzw. Lewis Basizität, damit einher geht auch eine Steigerung des nukleophilen Charakters der Verbindung. In der untersuchten Reihe von [HB(μ -hpp)]₂, [IB(μ -hpp)]₂, [HB(μ -L)]₂ und [IB(μ -L)]₂ ist Diboran(4) [HB(μ -hpp)]₂ das stärkste Nukleophil gefolgt von [HB(μ -L)]₂, der Hydrid-Iodid Austausch führt zu einer erheblichen Absenkung des HOMOs, sodass [IB(μ -L)]₂ das schwächste Nukleophil dieser Reihe bildet.

Abschließend wurde die erste adiabatische Gasphasen-Ionisierungsenergie I_1 untersucht, was dem Entfernen eines Elektrons aus dem HOMO entspricht. I_1 dient somit ebenfalls als Parameter zur Untersuchung der Nukleophilie der einzelnen Verbindungen. Eine direkte Beziehung zwischen der Ionisierungsenergie und der negativen HOMO-Energie wurde bereits in den 1930er Jahren mit Koopmans Theorem beschrieben.^[206] Spätere Arbeiten zeigen dann auch eine Korrelation der Ionisierungsenergie mit der Protonenaffinität und auch der Nukleophilie einer Verbindung.^[207, 208] Die in Tabelle 1 gezeigten Ionisierungsenergien I_1 wurden, in Anlehnung an bereits bekannte Arbeiten, als Differenz der elektronischen Energien zwischen den geometrie-

optimierten Strukturen vor und nach Entfernen eines Elektrons berechnet.^[196] $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ besitzt mit $536,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ die geringste Ionisierungsenergie, gefolgt von $[\text{HB}(\mu\text{-L})]_2$ mit $567,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Das iodierter Diboran(4) $[\text{IB}(\mu\text{-L})]_2$ weist mit $785,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ den mit Abstand höchsten Wert für die Ionisierungsenergie auf. Für den Zusammenhang zwischen Ionisierungsenergie und der HOMO-Energie, bzw. Nucleophilie einer Verbindung gilt, je höher die Ionisierungsenergie I_1 , desto niedriger das energetische Niveau des HOMO und desto schwächer ist die Nucleophilie dieser Verbindung. Die bestimmten Werte für I_1 der untersuchten Verbindungen entsprechen der bereits zuvor gefunden Ordnung, wobei $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ das stärkste Nucleophil ist, gefolgt von $[\text{HB}(\mu\text{-L})]_2$ und $[\text{IB}(\mu\text{-hpp})]_2$, während $[\text{IB}(\mu\text{-L})]_2$ die schwächste Nucleophilie aller vier Diboran(4) Verbindungen aufweist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle vorgestellten DFT-Rechnungen dieses Kapitels in gutem Einklang miteinander stehen. Sie zeigen, dass der Austausch des Guanidinrückgrats durch den Amidinsubstituenten L insgesamt zu einer Absenkung der Nucleophilie führt. Der nucleophile Charakter von $[\text{HB}(\mu\text{-L})]_2$ ist jedoch immer noch vergleichsweise hoch, während das iodierter Diboran(4) $[\text{IB}(\mu\text{-L})]_2$ bereits ein deutlich schwächeres Nucleophil ist. Diese Beobachtung zeigt auch, dass nicht nur das Ligandenrückgrat die Nucleophilie beeinflusst, sondern auch die borgebundenen Substituenten einen entscheidenden Einfluss ausüben. Insgesamt bieten die untersuchten Parameter gute Anhaltspunkte zur Vorhersage der Reaktivität und möglicher Folgechemie der vorgestellten Verbindungen.

Mit Blick auf weiterführende Arbeiten wurden auch die HOMO-Energien der in Abbildung 2.52 gezeigten dimethylsubstituierten Diborane(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp}(\text{Me}_2)_2)]_2$ und $[\text{HB}(\mu\text{-L}(\text{Me}_2)_2)]_2$ quantenchemisch untersucht (B3LYP-D3/def2-TZVPP).

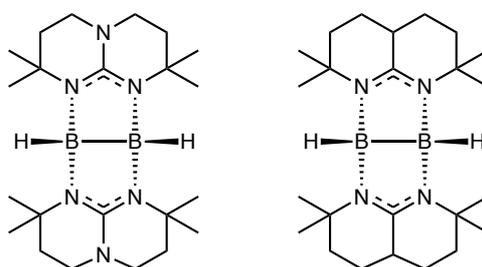


Abbildung 2.52 Schematische Darstellung der quantenchemisch (B3LYP-D3/def2-TZVPP) untersuchten Diborane(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp}(\text{Me}_2)_2)]_2$ (links) und $[\text{HB}(\mu\text{-L}(\text{Me}_2)_2)]_2$ (rechts).

Die Einführung der Methylgruppen im Ligandenrückgrat führt zu einer Erhöhung der Elektronendichte in den beiden gezeigten Verbindungen, was eine Anhebung des jeweiligen HOMO-Energieniveaus zur Folge hat. Die HOMO-Energie für das guanidinatsubstituierte Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp}(\text{Me}_2)_2)]_2$ beträgt $-4,69 \text{ eV}$ und liegt damit sogar höher als in dem bereits

diskutierten, starken Nukleophil $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ ($-4,78$ eV). Auch die HOMO-Energie des amidinat-substituierten Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-L}(\text{Me}_2)_2)]_2$ ist mit $-5,01$ eV leicht erhöht gegenüber des Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-L})]_2$ ohne Methylsubstituenten. Die Visualisierung der Grenzorbital-Isflächen ist in Abbildung 2.53 dargestellt.

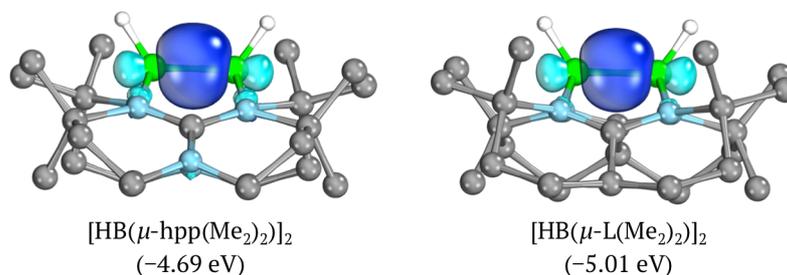


Abbildung 2.53 Darstellung der Isoflächen (mit 50%iger Orbitalelektronendichte) der HOMOs der Diboran(4) Verbindungen $[\text{HB}(\mu\text{-hpp}(\text{Me}_2)_2)]_2$ und $[\text{HB}(\mu\text{-L}(\text{Me}_2)_2)]_2$. Die entsprechenden Orbitalenergien sind in Klammern in eV angegeben. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffe sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die beiden Diborane(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp}(\text{Me}_2)_2)]_2$ und $[\text{HB}(\mu\text{-L}(\text{Me}_2)_2)]_2$ sind somit außerordentlich gute Nukleophile und lassen eine mit $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ vergleichbare Reaktivität erwarten. Die Darstellung dieser Diborane(4) ist mit Blick auf ihre mögliche Folgechemie und ihren Einsatz als nukleophile Reagenzien von großem Interesse.

3

ZUSAMMENFASSUNG

Der Aufbau elektronenpräziser B–B-Einfachbindungen ist schwer steuerbar und auf wenige Methoden beschränkt. Die im einleitenden Kapitel 1.3 vorgestellten Beispiele für eine B–B-Bindungsknüpfung, die nicht der klassischen Route der Reduktion von Halogenboranen folgen, erfordern sehr spezifische Reaktionsbedingungen, die Gegenwart eines Katalysators und/ oder hohe Reaktionstemperaturen. Dehydrokupplungen bilden unter diesen Reaktionen jedoch eine sehr elegante und atomeffiziente Variante zum Aufbau von B–B-Bindungen. Die entwickelten Syntheserouten sind jedoch nur auf eine sehr eingeschränkte Auswahl von Substraten anwendbar. Die Erweiterung der bekannten Synthesen, sowie die Erforschung neuer Wege zur Darstellung elektronenpräziser B–B-Bindungen, sind daher für die Chemie des Bors von großem Interesse. Ein weiterer, im Rahmen dieser Arbeit wichtiger Aspekt ist die Reaktivität von Diboranverbindungen. Sie ist in den meisten Fällen vom elektrophilen Charakter der B–B-Bindung geprägt. Erst in neueren Arbeiten gelang auch die Darstellung nukleophiler Diborane. Nukleophile Borverbindungen rücken aufgrund ihrer einzigartigen Reaktivität immer stärker in den Fokus moderner Forschung.

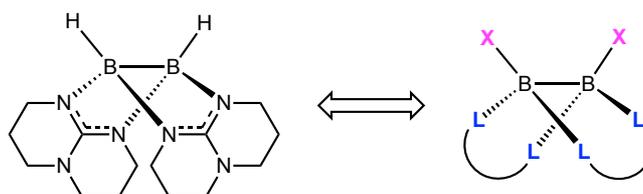
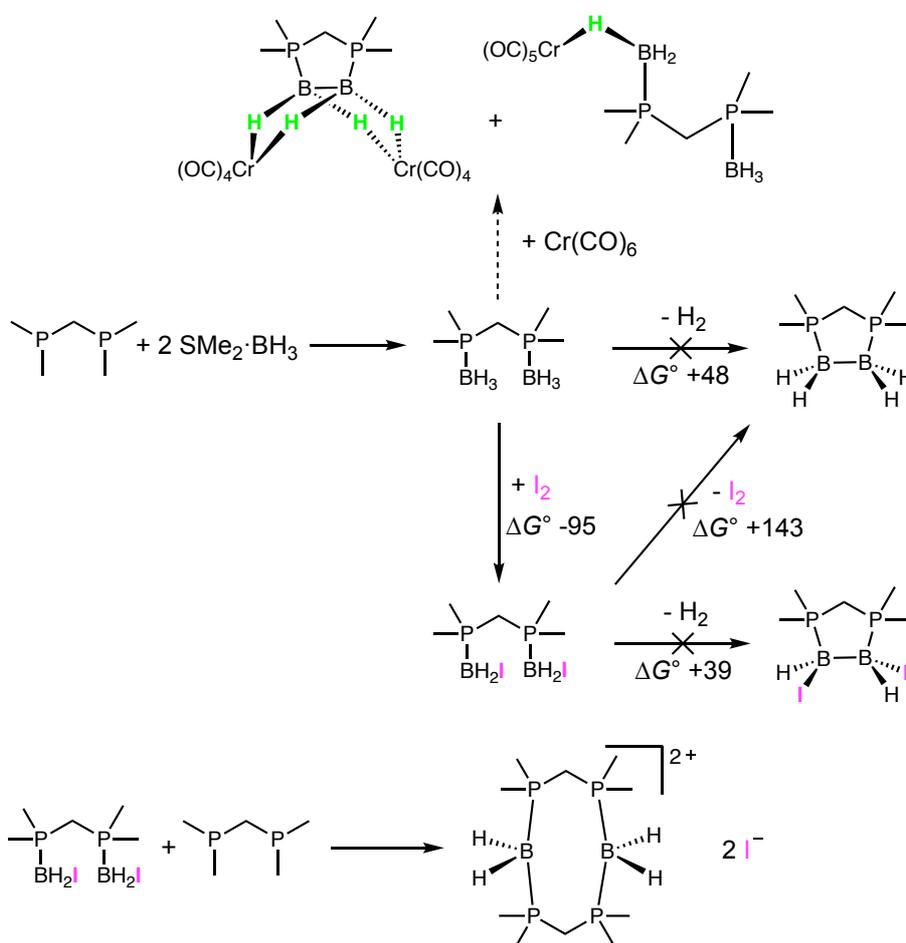


Abbildung 3.1 Angestrebter formaler Austausch der Substituenten im Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$, inklusive eines möglichen Austauschs der borgebundenen hydridischen Wasserstoffe.

Das Ziel dieser Arbeit bildete der formale Austausch der Guanidinat-substituenten im $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$, um so die Darstellung von Diboran(4) Verbindungen mit ebenfalls verbrückendem Ligandenrückgrat, aber neuartigen nukleophilen Reaktivitäten zu realisieren (Abbildung 3.1). $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ kann in einer katalytischen Dehydrokupplung aus Diboran(6) $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ dargestellt werden und verfügt, bedingt durch seine hohe Nukleophilie, über eine außergewöhnliche Reaktivität.

Vor diesem Hintergrund wurden verschiedene, verbrückende Substituenten mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Stabilisierung elektronenpräziser B–B-Einfachbindungen untersucht. Der Fokus lag dabei vor allem auf der Entwicklung einer neuen Dehydrokupplungsreaktion zur B–B-Bindungsknüpfung. Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die Synthese und Reaktivität von Diboranen mit neutralen Phosphinosubstituenten anhand von fünf unterschiedlichen Bisphosphinen untersucht. Dabei wurden die Diborane $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$, $\text{dtbpm}(\text{BH}_3)_2$, $\text{dppa}(\text{BH}_3)_2$, $\text{dppdmp}(\text{BH}_3)_2$ und $\text{dppb}(\text{BH}_3)_2$ synthetisiert und vollständig charakterisiert. Ausgehend von diesen Phosphinoboranen wurden weitreichende Untersuchungen mit Blick auf eine potentielle Dehydrokupplung durchgeführt; neben Katalyseexperimenten wurde auch die Reaktivität gegenüber Carbonylkomplexen und elementarem Iod experimentell und theoretisch untersucht (Schema 3.1).

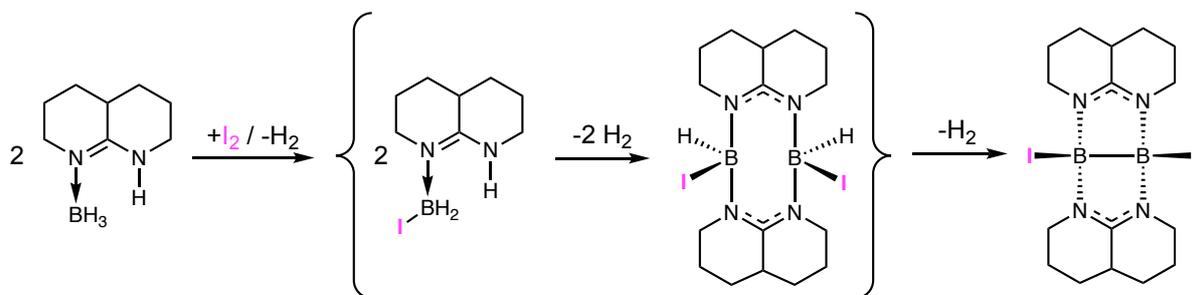


Schema 3.1 Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen an Phosphinoboranen am Beispiel des Substituenten dmpm ; DFT-Rechnungen: B3LYP/def2-TZVP (ΔG° -Werte in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 273,15 K und 1 bar).

Die Umsetzung mit Carbonylkomplexen, wie beispielsweise CrCO_6 , zeigt in NMR-Untersuchungen die Bildung von Boran-Metall-Komplexen mit unterschiedlichen B–H–M-Koordinationsmodi an. Die Umsetzung mit Iod führt zum präzisen Austausch eines Hydrids jeder

BH₃-Einheit gegen ein Iodid. Die anschließende Reaktion mit einem Äquivalent des freien Phosphinliganden lieferte im Fall von dmpm das Dikation [(dmpm)₂(BH₂)₂]²⁺, das sich in Folgeexperimenten als erstaunlich stabil erwies. Quantenchemische Berechnungen zeigen, dass die angestrebte Dehydrokupplung durch Iodid Substituenten an den BH₃-Gruppen thermodynamisch stark begünstigt wird (Schema 3.1), der Schritt der B–B-Bindungsknüpfung ist jedoch endergon und konnte experimentell nicht realisiert werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit behandelt Boran- und Diboranverbindungen, in denen die Boratome von bicyclischen, anionischen Substituenten stabilisiert werden. Es gelang die Darstellung und vollständige Charakterisierung des amidinstabilisierten Boranaddukts (L+H)-BH₃ und des Dikations {[B(μ-L)(NHMe₂)₂]₂}²⁺. Ausgehend von diesen beiden Verbindungen wurden zahlreiche Experimente und quantenchemische Berechnungen durchgeführt, mit Fokus auf Dehydrokupplungs- und Substitutionsreaktionen, sowie der Nukleophilie der Verbindungen. Herausragend war die Umsetzung des Boranaddukts (L+H)-BH₃ mit elementarem Iod; bei Reaktion in 2,6-Lutidin oder einem vergleichbaren, basischen Lösungsmittel kommt es zu einer außergewöhnlichen Dehydrokupplung. Unter Abspaltung von vier Äquivalenten H₂ wird das, in dieser Arbeit isolierte und vollständig charakterisierte, Diboran(4) [IB(μ-L)]₂ mit elektronenpräziser B–B-Bindung gebildet. Diese Reaktion verläuft bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten ohne jeglichen Zusatz eines Katalysators oder Metallsalzes.



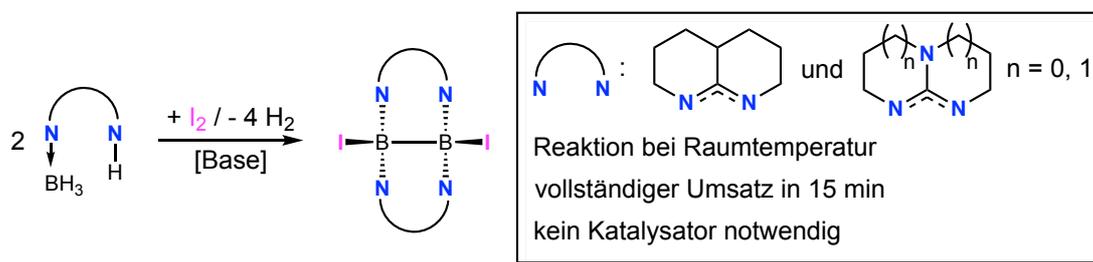
Schema 3.2 Darstellung des Diboran(4) [IB(μ-L)]₂ über die postulierten Intermediate (L+H)-BH₂I und [HIB(μ-L)]₂.

Der Verlauf dieser Reaktion wurde experimentell und mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen genau untersucht. Ein Hydrid-Iodid-Austausch, gefolgt von der Dimerisierung zum Diboran(6) [HIB(μ-L)]₂ und anschließender Dehydrokupplung zum Diboran(4) [IB(μ-L)]₂ ist thermodynamisch besonders günstig (Schema 3.2). Darüber hinaus wurde gezeigt, dass diese Dehydrokupplung ohne Modifikationen auf weitere Boranaddukte übertragbar ist. Die Reaktion des Boranaddukts hppH-BH₃ mit Iod führte zur Isolierung und vollständigen Charakterisierung des analogen guanidinatsubstituierten Diboran(4) [IB(μ-hpp)]₂. Auch diese Reaktion wurde

sowohl experimentell, als auch mittels quantenchemischer Berechnungen genauer untersucht. Die durchgeführten Experimente mit den Boranaddukten Htbn-BH_3 und Htbo-BH_3 weisen ebenfalls, aufgrund vergleichbarer NMR-Signale, auf die Bildung der jeweiligen Diborane(4) $[\text{IB}(\mu\text{-tbn})]_2$ und $[\text{IB}(\mu\text{-tbo})]_2$ hin.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit wurden die neuen, iodierten Diborane(4) $[\text{IB}(\mu\text{-L})]_2$ und $[\text{IB}(\mu\text{-hpp})]_2$ sowie ihre Wasserstoffanaloga $[\text{HB}(\mu\text{-L})]_2$ und $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ quantenchemisch untersucht. Die Berechnung der Protonenaffinitäten ΔPA , der HOMO-Energien und der ersten adiabatischen Ionisierungsenergie I_1 erlaubten eine Einordnung der Verbindungen in eine Reihe von bereits bekannten Nucleophilen, sowie den direkten Vergleich untereinander. Das amidinatsubstituierte Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-L})]_2$ besitzt gegenüber $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ eine leicht abgeschwächte Nucleophilie, während der Austausch der Hydride gegen Iodid Substituenten in $[\text{IB}(\mu\text{-L})]_2$ und $[\text{IB}(\mu\text{-hpp})]_2$ zu einer deutlichen Absenkung der HOMO-Energie und damit einhergehend auch der Nucleophilie führt. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass $[\text{IB}(\mu\text{-L})]_2$ und $[\text{IB}(\mu\text{-hpp})]_2$ immer noch einen deutlich stärkeren nucleophilen Charakter besitzen als beispielsweise B_2Cl_4 oder $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{NMe}_2)_2$.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen eine außergewöhnliche Dehydrokupplung zum Aufbau elektronenpräziser B–B-Bindung zu entwickeln (Schema 3.3). Die gefundene Synthese verläuft unter sehr milden Bedingungen, bei Raumtemperatur, innerhalb weniger Minuten, in guten Ausbeuten und ohne Zusatz eines Katalysators. Das Besondere ist darüber hinaus die ungewöhnliche, zunächst kontraintuitive Reaktivität dieser Reaktion; durch Zugabe des Oxidationsmittels Iod kommt es insgesamt zur Reduktion der Boratome von B^{III} zu B^{II} , während sämtliche Wasserstoffatome des eingesetzten Boranaddukts zu H_2 reagieren. Der Austausch der Hydride führt zu einer starken thermodynamischen Begünstigung der Dehydrokupplung.



Schema 3.3 Zusammenfassende schematische Übersicht der in dieser Arbeit gefundenen Dehydrokupplung von Amidin- und Guanidinboranen durch Reaktion mit Iod in einem basischen Lösungsmittel.

Die entwickelte Syntheseroute und die neuartigen Diborane(4) $[\text{IB}(\mu\text{-L})]_2$ und $[\text{IB}(\mu\text{-hpp})]_2$ bilden, zusammen mit den theoretischen Untersuchungen, eine fundierte und gute Grundlage für eine weitreichende Folgechemie und vor allem die Ausweitung der gefundenen Dehydrokupplungsreaktion auf weitere Reagenzien.

4

EXPERIMENTAL SECTION

This chapter summarizes all experimental procedures and analytical data for the compounds presented in chapter 2. Furthermore experimental techniques, the used analytical methods and quantum chemical computations are explained. In line with international publication standards this chapter is written in english.

Table of contents

4.1 General information	98
4.2 Analytical methods	99
4.3 Quantum chemical methods and programs	101
4.4 Synthesis	102
4.4.1 Phosphinoboranes	102
4.4.2 Amidine- and Guanidineboranes.....	117
4.4.3 Others.....	124

4.1 General information

General methods

All reactions were carried out both under a dry Ar atmosphere by using standard Schlenk technique and in a glove box under dry N₂ atmosphere. The transfer of solvents was processed by using septum-needle technique. Argon was dried by channeling via Phosphorous pentoxide. All glass tubes were preheated under reduced pressure and flooded with dry argon. Air sensitive chemicals were stored in a *MBRAUN LABmaster DP (MB-20-G)* or a *MBRAUN LABstar (MB-10-G)* Glovebox under dry N₂ atmosphere and carried into the reaction tubes in Glovebox. Reactions on an NMR scale were carried out in *J. Young* NMR tubes or fusible NMR tubes. All given yields refer to the isolated and purified products.

Solvents and chemicals

All solvents were dried with appropriate drying agents and distilled by standard methods or taken from a *MBRAUN MB-SPS-800* solvent-drying plant. Solvents were degassed three times via Freeze-Pump-Thaw-method and stored under argon atmosphere over 4 Å molecular sieve (for *n*-pentane and methanol 3 Å) from Sigma-Aldrich. Deuterated solvents were purchased from Deutero GmbH or Euriso-Top GmbH and degassed and stored over molecular sieve before usage.

If not noted otherwise all chemicals and solvents were purchased from Chemikalienausgabe of the University of Heidelberg or directly from the manufacturing chemical companies (*Sigma-Aldrich Co. LLC.*, *Strem Chemicals Inc.*, *Acros Organics*, *Apollo Scientific Ltd.* and *abcr GmbH*). Trimethylaminborane (NMe₃-BH₃), 1,3,4,6,7,8-hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2- α]pyrimidine (hppH) and tris(pentafluorophenyl)borane (B(C₆F₅)₃) were sublimated and stored under argon before usage.

Structural formulas and nomenclature

All shown structural formulas were processed with *ChemDraw Ultra 14.0.117* from *CambridgeSoft*.^[209] The shown formulas describe only the 3D structure of the molecules, but no absolute configuration. Displayed bond lines only show the connectivity between atoms, they are not necessarily electron precise bonds. Substances were named according to valid IUPAC-standards.^[210, 211]

4.2 Analytical methods

NMR spectroscopy

NMR spectra were measured at room temperature with the following instruments: *Bruker DPX200* (field intensity: 4.7 Tesla, ^1H : 199.92 MHz), *Bruker Avance II 400* (field intensity: 9.4 Tesla, ^1H : 399.89 MHz), *Bruker Avance III 600* (field intensity: 14.1 Tesla, ^1H : 600.13 MHz). ^1H - and ^{13}C -NMR spectra were referenced to the residual signal of the deuterated solvent.^[212] The chemical shift δ is given with factor 10^6 (ppm) referred to TMS (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (^{11}B), CFCl_3 (^{19}F) or 85 % H_3PO_4 (^{31}P) as external standard. All ^{13}C -NMR spectra were recorded with broad band decoupling. Coupling constants ($^nJ_{\text{AB}}$) are given in Hertz (Hz), the referring nucleuses are marked with *A* and *B*, *n* describes the number of bonds between those nucleuses. The multiplicity of NMR signals is abbreviated with s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), quin (quintet), sxt (sextet), sept (septet), m (multiplet), bs (broad singlet) and combinations of those. Analysis of the spectra was performed with *iNMR* 5.2.1, copyright 2012 *Mestrelab Research*.^[213]

Mass spectrometry

All mass spectra were recorded by the MS-Laboratory at the Chemical Institute of the University of Heidelberg under supervision of Dr. Jürgen Gross with the following instruments: *Bruker Apex-Qe FT-ICR 9.4T* (HR-ESI), *JEOL AccuTOF GCx* (HR-EI), *Finnigan LCQ quadrupole ion trap* (ESI) and *JEOL JMS-700* (EI).

IR spectroscopy

Infrared spectra were recorded with a *BIORAD Merlin Excalibur FTS 3000*. Samples were prepared as KBr- or CsI-pellets under Ar atmosphere in Glovebox. Wave numbers $\tilde{\nu}$ are given in cm^{-1} . Valence frequencies are marked with the abbreviation val. Bond intensities are described with vs (very strong), s (strong), m (medium) and w (weak).

Elemental analysis

Elemental analyses to determine the amount of C, H and N were carried out at Microanalytical Laboratory at the Chemical Institute of the University of Heidelberg with a *vario EL* and *vario MICRO cube* by Elementar Analysensysteme GmbH.

X-Ray crystallographic study

Suitable crystals for single-crystal structure determination were taken directly from the mother liquor, taken up in perfluorinated polyether oil and fixed on a cryo loop. Full shells of intensity data were collected at low temperature with a Nonius Kappa CCD diffractometer (Mo- $\text{K}\alpha$

radiation, sealed X-ray tube, graphite monochromator). Data were processed with the standard Nonius software.^[214, 215] Multiscan absorption correction was applied using the SADABS program.^[216] The structures were solved by intrinsic phasing^[217, 218] and refined using the SHELXTL software package (Version 2014/6 and 2018/3).^[218, 219] Graphical handling of the structural data during solution and refinement were performed with XPMA^[214] and OLEX2.^[220] All non-hydrogen atoms were given anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms were generally input at calculated positions and refined with a riding model. The positions of hydrogens in the bridging CH-group and the boron bound hydrogens H1, H2 and H3 in compound $\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$, the hydrogens at the BH_2 group in compound $[(\text{dmpm})_2(\text{BH}_2)_2]^{2+}$ and at the BH_3 group in compound $(\text{L}+\text{H})\text{-BH}_3$ were taken from difference Fourier syntheses and freely refined.

Due to severe disorder electron density attributed to solvent of crystallization (dichloromethane) was removed from the structure of $[(\text{dmpm})_2(\text{BH}_2)_2]^{2+}$ with the BYPASS procedure,^[221, 222] as implemented in PLATON (squeeze/hybrid).^[223, 224] CCDC Nr. 1893583 ($\text{dmpm}(\text{BH}_3)_2$), 1893584 ($\text{dmpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$), 1893585 ($[(\text{dmpm})_2(\text{BH}_2)_2]\text{I}_2$), 1893586 ($(\text{L}+\text{H})\text{-BH}_3$), 1893587 ($\{[\text{B}(\mu\text{-L})(\text{NHMe}_2)]_2\text{Cl}_2\}$), and 1893588 ($[\text{IB}(\mu\text{-L})]_2$) contain the supplementary crystallographic data for the published solid structures of this work. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via https://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

The structures have been produced and visualized using *Mercury* programs.^[225] Displacement ellipsoids are displayed with 50 % probability.

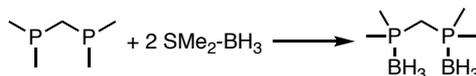
4.3 Quantum chemical methods and programs

All quantum chemical computations in this thesis were carried out using *Turbomole* V7.1 software.^[226] Energy minimization structures were processed on RI-DFT niveau^[227] using BP86^[228, 229] and B3LYP^[230] in combination with dispersion correction DFT-D3^[231] as functionals and def2-SV(P), def2-TZVP and def2-TZVPP as basis sets.^[232-234] All calculated values for ΔH and ΔG refer to $T = 273.15$ K and $p = 0.101326$ MPa. As starting point to generate energy minimization structures existing crystal structure coordinates were used or structures generated with *GaussView*.^[235] Energy minimum structures and molecular orbitals were visualized with *IBOView*.^[236-238]

4.4 Synthesis

4.4.1 Phosphinoboranes

4.4.1.1 dmpm(BH₃)₂



Phosphine compound dmpm (500 mg, 3.68 mmol) was dissolved in 5.00 ml absolute toluene in a dry argon flushed Schlenk flask. SMe₂-BH₃ (600 mg, 7.91 mmol) was added and stirred at room temperature for 1 hour. A colorless precipitate formed and the solvent was removed in vacuo. The solid residue was washed with absolute *n*-pentane (3x 2.00 ml) and dried in vacuo. The product was obtained as a colorless powder in 95% yield (572 mg, 3.49 mmol). Crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a saturated toluene solution at -18 °C.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 0.21 – 0.97 (dq, ¹J_{B,H} = 96.2 Hz, ²J_{P,H} = 14.4 Hz, 6 H, BH₃), 1.48 (d, ²J_{P,H} = 10.3 Hz, 12 H, CH₃), 1.98 (t, ²J_{P,H} = 11.6 Hz, 2 H, CH₂).

¹¹B-NMR (128.30 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = -38.04 – -35.34 (dq, ¹J_{B,P} = 57.0 Hz, ¹J_{B,H} = 49.5 Hz).

¹¹B{¹H}-NMR (128.30 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = -36.50 (d, ¹J_{B,P} = 57.0 Hz).

³¹P-NMR (161.89 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 6.30 (m).

³¹P{¹H}-NMR (161.89 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 6.30 (d, ¹J_{P,B} = 59.2 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 13.84 (dd, ¹J_{C,P} = 37.8 Hz, ³J_{C,P} = 2.7 Hz, 4 C, CH₃), 25.57 (t, ¹J_{C,P} = 24.7 Hz, CH₂).

Mass spectra (EI⁺):

m/z (%) = 150.1 ([C₅H₁₇BP₂]⁺, 40%).

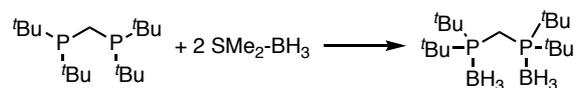
IR spectra (CsI):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2999 (m, C-H val.), 2979 (s, C-H val.), 2925 (s, C-H val.), 2908 (m, C-H, val.), 2876 (m, C-H, val.), 2382 (m, B-H val.), 2360 (m, B-H val.), 2338 (s, B-H val.), 2278 (w), 2256 (w), 1418 (s), 1297 (m), 1193 (m), 1149 (m), 1133 (m), 1067 (w), 942 (w), 871 (w), 822 (s), 795 (m), 768 (m), 708 (s), 675 (w), 576 (w).

Elemental analysis:

calcd.: C 36.67 %, H 12.31 %

exp.: C 37.85 %, H 12.05 %.

4.4.1.2 dtbpm(BH₃)₂

Phosphine compound dtbpm (500 mg, 1.51 mmol) was dissolved in 5.00 ml absolute toluene in a dry argon flushed Schlenk flask. SMe₂-BH₃ (245 mg, 3.25 mmol) was added and stirred at room temperature for 1 hour. A colorless precipitate formed and the solvent was removed in vacuo. The solid residue was washed with absolute *n*-pentane (3x 2.00 ml) and dried in vacuo. The product was obtained as a colorless powder in 92% yield (461 mg, 1.39 mmol). Crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a saturated dichloromethane solution at -18 °C.

¹H-NMR (399.89 MHz, d₈-THF):

δ [ppm] = 0.29 – 1.00 (q, ¹J_{H, B} = 90.5 Hz, 6 H, BH₃), 1.36 (d, ¹J_{H, P} = 12.5 Hz, 36 H, CH₃), 2.12 (t, ¹J_{H, P} = 12.3 Hz, 2 H, CH₂).

¹¹B-NMR (128.30 MHz, d₈-THF):

δ [ppm] = -40.46 (m).

¹¹B{¹H}-NMR (128.30 MHz, d₈-THF):

δ [ppm] = -40.29 (d, ¹J_{B, P} = 48.32 Hz).

³¹P-NMR (161.89 MHz, d₈-THF):

δ [ppm] = 51.79 (m).

³¹P{¹H}-NMR (161.89 MHz, d₈-THF):

δ [ppm] = 51.75 (bs).

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, d₈-THF):

δ [ppm] = 8.61 (s, 4 C, C_q), 28.91 (s, 12 C, CH₃), 34.91 (d, ¹J_{C, P} = 26.4 Hz, CH₂).

Mass spectra (EI⁺):

m/z (%) = 317.3 ([C₁₇H₄₀BP₂]⁺, 5%), 261.2 ([C₁₃H₃₂BP₂]⁺, 18%), 171.2 ([C₉H₂₁BP]⁺, 38%), 57.1 ([C₄H₉]⁺, 100%).

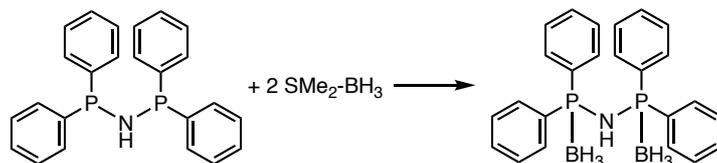
IR spectra (CsI):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2931 (m, C-H val.), 2419 (m, B-H val.), 2365 (m, B-H val.), 2300 (s, B-H val.), 2272 (s, B-H val.), 2127(w), 1476 (w), 1395 (s), 1371 (s), 1182 (m), 1071 (w), 1022 (s), 939 (s), 811 (w), 780 (s), 759 (w), 688 (m), 616 (s), 591 (2), 525 (s), 452 (s), 427 (s).

Elemental analysis:

calcd.: C 61.48 %, H 13.35 %

exp.: C 60.31 %, H 13.59 %.

4.4.1.3 $\text{dppa}(\text{BH}_3)_2$ 

Phosphine compound dppa (100 mg, 0.26 mmol) was dissolved in 5.00 ml absolute toluene in a dry argon flushed Schlenk flask. $\text{SMe}_2\text{-BH}_3$ (60.0 mg, 0.78 mmol) was added and stirred at room temperature for 24 hours. A colorless precipitate formed and the solvent was removed in vacuo. The solid residue was washed with absolute *n*-pentane (3x 2.00 ml) and dried in vacuo. The product was obtained as a colorless powder in 87% yield (88.0 mg, 0.23 mmol). Crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a saturated dichloromethane solution at $-18\text{ }^\circ\text{C}$.

 $^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_2Cl_2):

δ [ppm] = 0.54 – 1.23 (m, 6 H, BH_3), 3.65 (s, 1 H, NH), 7.39 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom, ortho}}$), 7.50 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom, para}}$), 7.64 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom, meta}}$).

 $^{11}\text{B-NMR}$ (128.30 MHz, CD_2Cl_2):

δ [ppm] = -35.95 (m).

 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.30 MHz, CD_2Cl_2):

δ [ppm] = -36.21 (d, $^1J_{\text{B, P}} = 51.3\text{ Hz}$).

 $^{31}\text{P-NMR}$ (161.89 MHz, CD_2Cl_2):

δ [ppm] = 60.14 (bs).

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.89 MHz, CD_2Cl_2):

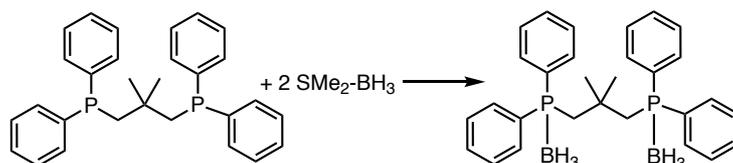
δ [ppm] = 60.05 (d, $^1J_{\text{P, B}} = 73.7\text{ Hz}$).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.55 MHz, CD_2Cl_2):

δ [ppm] = 128.87 (8 C, $\text{CH}_{\text{arom, ortho}}$), 130.37 (4 C, $\text{C}_{\text{q arom}}$), 132.28 (4 C, $\text{CH}_{\text{arom, para}}$), 132.67 (8 C, $\text{CH}_{\text{arom, meta}}$).

Mass spectra (LIFDI):

m/z (%) = 399.3 ($[\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{BP}_2]^+$, 100%).

4.4.1.4 dppdmp(BH₃)₂

Phosphine compound dppdmp (250 mg, 0.58 mmol) was dissolved in 5.00 ml absolute toluene in a dry argon flushed Schlenk flask. SMe₂-BH₃ (100 mg, 1.25 mmol) was added and stirred at room temperature for 12 hours. A colorless precipitate formed and the solvent was removed in vacuo. The solid residue was washed with absolute *n*-pentane (3x 2.00 ml) and dried in vacuo. The product was obtained as a colorless powder in 89% yield (242 mg, 0.52 mmol). Crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a saturated toluene solution at -18 °C.

¹H-NMR (399.89 MHz, d₈-Tol):

δ [ppm] = 1.01 (s, 6 H, CH₃), 2.61 (d, ¹J_{H,P} = 11.9 Hz, 4 H, CH₂), 7.03 (m, 16 H, CH_{arom.}), 7.75 (m, 4 H, CH_{arom.}).

¹¹B-NMR (128.30 MHz, d₈-Tol):

δ [ppm] = -36.42 (bs).

¹¹B{¹H}-NMR (128.30 MHz, d₈-Tol):

δ [ppm] = -36.58 (bs).

³¹P-NMR (161.89 MHz, d₈-Tol):

δ [ppm] = 10.30 (bs).

³¹P{¹H}-NMR (161.89 MHz, d₈-Tol):

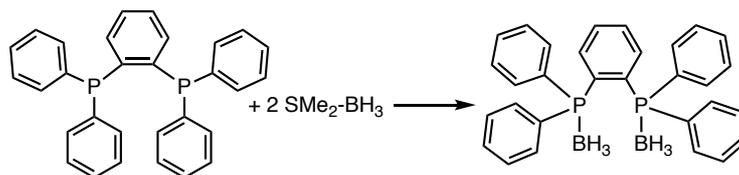
δ [ppm] = 10.31 (bs).

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 31.01 (C_q), 36.81 (2 C, CH₃), 39.65 (2 C, CH₂), 129.09 (4 C, CH_{arom, para}), 131.36 (8 C, CH_{arom, meta}), 132.48 (8 C, CH_{arom, ortho}).

Mass spectra (EI⁺):

m/z (%) = 453.0 ([C₂₉H₃₃BP₂]⁺, 100%).

4.4.1.5 dppb(BH₃)₂

Phosphine compound dppb (200 mg, 0.45 mmol) was dissolved in 5.00 ml absolute toluene in a dry argon flushed Schlenk flask. SMe₂-BH₃ (127 mg, 0.96 mmol) was added and stirred at room temperature for 12 hours. A colorless precipitate formed and the solvent was removed in vacuo. The solid residue was washed with absolute *n*-pentane (3x 2.00 ml) and dried in vacuo. The product was obtained as a colorless powder in 74% yield (160 mg, 0.34 mmol). Crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a saturated toluene solution at -18 °C.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 0.94 – 1.58 (m, 6 H, BH₃), 6.98 (m, 4 H, CH_{arom}), 7.34 (m, 16 H, CH_{arom}), 7.65 (m, 4 H, CH_{arom}).

¹¹B-NMR (128.30 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = -34.65 (bs).

¹¹B{¹H}-NMR (128.30 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = -34.70 (bs).

³¹P-NMR (161.89 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 23.35 (bs).

³¹P{¹H}-NMR (161.89 MHz, CD₂Cl₂):

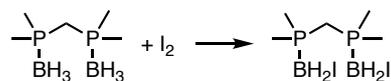
δ [ppm] = 23.35 (bs).

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 128.54 (1 C, CH_{arom}, Brücke), 128.89 (1 C, CH_{arom}, Brücke), 129.82 (4 C, CH_{arom}, para), 131.23 (8 C, CH_{arom}, meta), 131.68 (4 C, CH_{arom}, ortho), 131.88 (4 C, CH_{arom}, ortho), 133.44 (1 C, CH_{arom}, Brücke), 133.71 (1 C, CH_{arom}, Brücke), 135.32 (4 C, C_q), 137.51 (1 C, C_q, Brücke), 138.78 (1 C, C_q, Brücke).

Mass spectra (EI⁺):

m/z (%) = 459.2 ([C₃₀H₂₆BP₂]⁺, 5%), 446.1 ([C₃₀H₂₄P₂]⁺, 85%), 369.1 ([C₂₆H₂₁P₂]⁺, 100%).

4.4.1.6 dmpm(BH₂I)₂

Phosphine compound [dmpm(BH₃)₂] (500 mg, 3.05 mmol) was dissolved in 10.00 ml absolute toluene in a dry argon flushed Schlenk flask and stirred at room temperature. Iodine (775 mg, 3.05 mmol) was added and the reaction mixture was stirred at 60 °C for 20 hour. A brownish yellow precipitate formed. The reaction mixture was filtrated via syringe and solvent was removed in vacuo. The solid residue was washed with absolute *n*-pentane (3x 2.00 ml) and dried in vacuo. The product was obtained as a colorless powder in 65% yield (824 mg, 1.98 mmol). Crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a saturated toluene solution at -18 °C.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 1.72 (d, ²*J*_{H,P} = 10.8 Hz, 12 H, CH₃), 2.52 (t, ²*J*_{H,P} = 12.5 Hz, 2 H, CH₂).

¹¹B-NMR (128.30 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = -33.45 (dq, ¹*J*_{B,H} = 105.7 Hz, ¹*J*_{B,P} = 76.2 Hz).

¹¹B{¹H}-NMR (128.30 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = -33.51 (d, ¹*J*_{B,P} = 76.2 Hz).

³¹P-NMR (161.89 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = -5.69 (d, ¹*J*_{P,B} = 103.0 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (161.89 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = -5.71 (d, ¹*J*_{P,B} = 103.0 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 53.38 (CH₃), 10.72 (CH₂).

Mass spectra (EI⁺):

m/z (%) = 414.9 ([C₅H₁₇B₂I₂P₂]⁺, 20 %), 289.0 ([C₅H₁₇B₂IP₂]⁺, 100%).

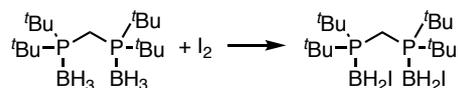
IR spectra (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2995 (m, C-H val.), 2906 (s, C-H val.), 2887 (m, C-H val.), 2851 (m, C-H, val.), 2363 (w, B-H val.), 2260 (m, B-H val.), 1511 (w), 1282 (m), 1192 (s), 1121 (w), 978 (s), 954 (s), 919 (s), 897 (s), 814 (s), 787 (m), 716 (m, B-I val.), 642 (m, B-I val.), 547 (m), 458 (m).

Elemental analysis:

calcd.: C 14.45 %, H 4.37 %

exp.: C 14.68 %, H 4.43 %.

4.4.1.7 dtbpm(BH₂I)₂

Phosphine compound [dtbpm(BH₃)₂] (500 mg, 1.51 mmol) was dissolved in 10.00 ml absolute toluene in a dry argon flushed Schlenk flask and stirred at room temperature. Iodine (385 mg, 1.51 mmol) was added and the reaction mixture was stirred at 60 °C for 20 hour. A brownish yellow precipitate formed. The reaction mixture was filtrated via syringe and solvent was removed in vacuo. The solid residue was washed with absolute *n*-pentane (3x 2.00 ml) and dried in vacuo. The product was obtained as a colorless powder in 61% yield (538 mg, 0.92 mmol). Crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a saturated toluene solution at -18 °C.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 1.55 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 13.8$ Hz, 36 H, CH₃), 1.65 (d, $^1J_{\text{H,B}} = 14.5$ Hz, 2 H, BH₂I), 1.78 (d, $^1J_{\text{H,B}} = 17.8$ Hz, 2 H, BH₂I), 2.32 (t, $^2J_{\text{H,P}} = 13.3$ Hz, 2 H, CH₂).

¹¹B-NMR (128.30 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = -36.73 (bs).

¹¹B{¹H}-NMR (128.30 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = -36.67 (bs).

³¹P-NMR (161.89 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 28.14 (bs).

³¹P{¹H}-NMR (161.89 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 28.22 (bs).

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 7.99 (C_q), 29.58 (CH₃), 37.55 (CH₂).

Mass spectra (EI⁺):

m/z (%) = 455.2 ([C₁₇H₄₁B₂IP₂]⁺, 70 %).

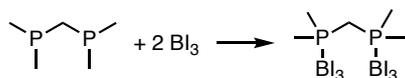
IR spectra (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2995 (m, C-H val.), 2956 (s, C-H val.), 2904 (m, C-H val.), 2870 (m, C-H, val.), 2506 (m, B-H val.), 2443 (m, B-H val.), 2245 (w), 1472 (s), 1391 (m), 1369 (m), 1187 (m), 1130 (m), 1028 (w), 965 (s), 886 (w), 801 (s), 721 (m, B-I val.), 698 (m, B-I val.), 505 (w), 431 (w), 413 (w).

Elemental analysis:

calcd.: C 34.97 %, H 7.25 %

exp.: C 34.36 %, H 7.08 %.

4.4.1.8 $\text{dmpm}(\text{BI}_3)_2$ 

Phosphine compound dmpm (86 mg, 0.63 mmol) was dissolved in 2.00 ml absolute toluene in a dry argon flushed Schlenk flask. In a second dry argon flushed Schlenk flask BI_3 (495 mg, 1.27 mmol) was dissolved in 5.00 ml absolute toluene and slowly added to the phosphine solution via syringe. The reaction mixture was stirred at room temperature for 20 hours. A colorless precipitate formed and the solvent was removed in vacuo. The solid residue was washed with absolute *n*-pentane (3x 2.00 ml) and dried in vacuo. The product was obtained as a colorless powder in 94% yield (544 mg, 0.59 mmol). Crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a saturated toluene solution at $-18\text{ }^\circ\text{C}$.

 $^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$):

δ [ppm] = 2.05 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 12.4$ Hz, 12 H, CH_3), 3.29 (t, $^2J_{\text{H,P}} = 12.1$ Hz, 2 H, CH_2).

 $^{11}\text{B-NMR}$ (128.30 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$):

δ [ppm] = -65.23 (d, $^1J_{\text{B,P}} = 130.1$ Hz).

 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.30 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$):

δ [ppm] = -65.19 (d, $^1J_{\text{B,P}} = 130.1$ Hz).

 $^{31}\text{P-NMR}$ (161.89 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$):

δ [ppm] = -10.70 (d, $^1J_{\text{P,B}} = 161.4$ Hz).

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.89 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$):

δ [ppm] = -10.80 (d, $^1J_{\text{P,B}} = 161.4$ Hz).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.55 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$):

δ [ppm] = 5.69 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 46.5$ Hz, CH_3), 11.82 (m, CH_2).

Mass spectra (EI^+):

m/z (%) = 792.6 ($[\text{C}_5\text{H}_{14}\text{B}_2\text{I}_5\text{P}_2]^+$, 40%), 400.9 ($[\text{C}_5\text{H}_{14}\text{BI}_2\text{P}_2]^+$, 100%).

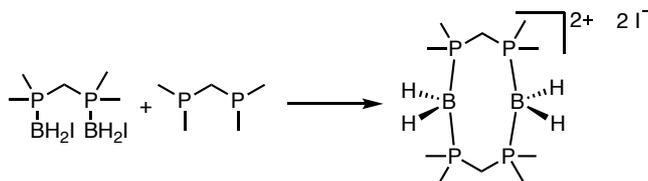
IR spectra (CsI):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2983 (m, C-H val.), 2908 (s, C-H val.), 22864 (s, C-H val.), 1419 (m), 1307 (s), 1293 (s), 1196 (w), 953 (w), 905 (w), 826 (s), 771 (s), 731 (w), 686 (m), 650 (s), 612 (s), 562 (m).

Elemental analysis:

calcd.: C 6.53 %, H 1.54 %

exp.: C 6.92 %, H 1.73 %.

4.4.1.9 [(dmpm)₂(BH₂)₂]I₂

Phosphine compound [dmpm(BH₂I)₂] (200 mg, 0.48 mmol) was dissolved in 20.00 ml absolute dichloromethane in a dry argon flushed Schlenk flask and stirred at room temperature. Phosphine compound dmpm (65 mg, 0.48 mmol) was added dropwise and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 hour. A colorless precipitate formed and the solvent was removed in vacuo. The solid residue was washed with absolute *n*-pentane (3x 2.00 ml) and dried in vacuo. The product was obtained as a colorless powder in 94% yield (249 mg, 0.45 mmol). Crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a saturated toluene/dichloromethane (2:1) solution at -18 °C.

¹H-NMR (399.89 MHz, d₇-DMF):

δ [ppm] = 1.96 (d, ²*J*_{H,P} = 8.6 Hz, 24 H, CH₃), 3.48 (bs, 4 H, CH₂).

¹¹B-NMR (128.30 MHz, d₇-DMF):

δ [ppm] = -32.16 (m).

¹¹B{¹H}-NMR (128.30 MHz, d₇-DMF):

δ [ppm] = -32.14 (m).

³¹P-NMR (161.89 MHz, d₇-DMF):

δ [ppm] = -1.55 (m).

³¹P{¹H}-NMR (161.89 MHz, d₇-DMF):

δ [ppm] = -1.55 (m).

Mass spectra (ESI⁺):

m/z (%) = 297.16 ([C₁₀H₃₁B₂P₄]⁺, 100%).

IR spectra (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2956 (s, C-H val.), 2895 (s, C-H val.), 2855 (s, C-H val.), 2812 (w, C-H, val.), 2719 (m, C-H, val.) 2436 (m, B-H val.), 2389 (m, B-H val.), 1415 (w), 1300 (s), 1261 (m), 1102 (m), 1018 (m), 942 (s), 928 (m), 876 (w), 826 (s), 767 (m), 736 (m).

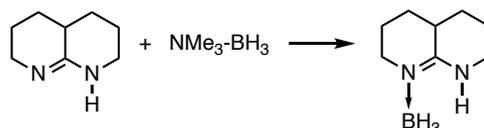
Elemental analysis:

calcd.: C 21.77 %, H 5.85 %

exp.: C 22.10 %, H 5.78 %.

4.4.2 Amidine- and Guanidineboranes

4.4.2.1 (L+H)-BH₃



Amidine compound L+H (500 mg, 3.62 mmol) was dissolved in 5.00 ml absolute toluene in a dry argon flushed Schlenk flask. NMe₃-BH₃ (290 mg, 4.00 mmol) was added and stirred at 60 °C for 12 h. A colorless precipitate formed and the solvent was removed in vacuo. The solid residue was washed with absolute *n*-pentane (3x 2.00 ml) and dried in vacuo. The product was obtained as a colorless powder in 90% yield (495 mg, 3.23 mmol). Crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a saturated dichloromethane solution at -18 °C.

¹H-NMR (399.89 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 1.42 (m, 2 H, CH₂), 1.85 (m, 8 H, CH₂), 2.24 (m, 1 H, CH), 3.41 (m, 2 H, CH₂), 6.58 (bs, 1 H, NH).

¹¹B-NMR (128.30 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = -21.38 (q, ¹J_{B,H} = 93.0 Hz).

¹¹B{¹H}-NMR (128.30 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = -21.39 (s).

¹³C (DEPT)-NMR (100.55 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 22.30 (CH₂), 22.52 (CH₂), 26.38 (CH₂), 26.79 (CH₂), 34.90 (CH), 41.70 (CH₂), 50.77 (CH₂), 106.72 (C_q).

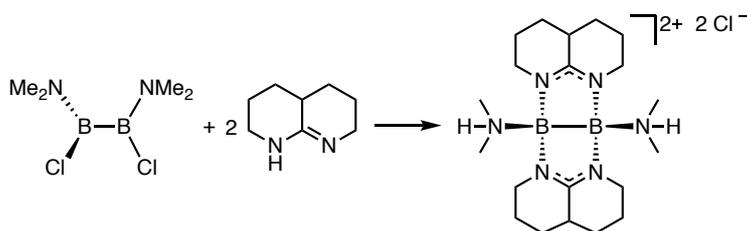
Mass spectra (EI⁺):

m/z (%) = 151.14 ([C₈H₁₆BN₂]⁺, 100%), 137.11 ([C₈H₁₃N₂]⁺, 20%).

Elemental analysis:

calcd.: C 63.20 %, H 11.27 %, N 18.42 %

exp.: C 63.40 %, H 11.47 %, N 18.61 %.

4.4.2.2 $\{[B(\mu-L)(NHMe_2)]_2Cl_2\}$ 

Amidine compound ohnp (500 mg, 3.62 mmol) was dissolved in 5.00 ml absolute toluene in a dry argon flushed Schlenk flask. $[BCl(NMe_2)]_2$ (330 mg, 1.81 mmol) was added dropwise and stirred at room temperature for 14 hours. A yellow precipitate formed and the solvent was removed in vacuo. The solid residue was washed with absolute *n*-pentane (3x 2.00 ml) and dried in vacuo. The product was obtained as a light yellow powder in 75% yield (623 mg, 1.36 mmol). Crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a saturated chloroform solution at $-18\text{ }^\circ\text{C}$.

 $^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 1.34 (m, 8 H, CH_2), 1.80 (m, 8 H, CH_2), 2.35 (m, 2 H, CH), 2.54 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$ Hz, 6 H, CH_3), 2.56 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.3$ Hz, 6 H, CH_3), 3.38 (m, 8 H, CH_2), 9.55 (m, 2 H, NH).

 $^{11}\text{B-NMR}$ (128.30 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$):

δ [ppm] = 1.42 (s).

 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.30 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$):

δ [ppm] = 1.42 (s).

 ^{13}C (DEPT)-NMR (100.55 MHz, CDCl_3):

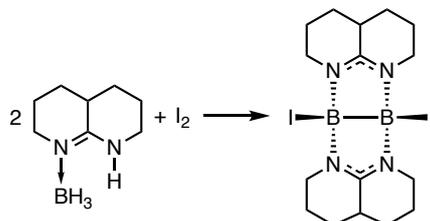
δ [ppm] = 21.32 (CH_2), 21.48 (CH_2), 22.79 (CH_2), 22.92 (CH_2), 39.88 (2 C, CH), 40.16 (4 C, CH_3), 43.91 (CH_2), 44.00 (CH_2), 129.16 (C_q).

Mass spectra (ESI⁺):

m/z (%) = 401.33 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}]^+$, 100%), 385.34 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_6]^+$, 45%).

Elemental analysis:

calcd.: C 52.55 %, H 8.82 %, N 18.39 % exp.: C 52.83 %, H 8.88 %, N 17.96 %.

4.4.2.3 [IB(μ -L)]₂

Amidine compound (L+H)-BH₃ (100 mg, 0.66 mmol) was dissolved in 5.00 ml 2,6-lutidine in a dry argon flushed Schlenk flask. Iodine (84.0 mg, 0.33 mmol) was added carefully while the reaction mixture was stirred at room temperature. An immediate gas formation was observed and the reaction mixture was stirred 15 minutes at room temperature until a colorless solution remained. The solvent was removed in vacuo and a light yellow precipitate was left. The solid residue was washed with absolute *n*-pentane (3x 2.00 ml) and dried in vacuo. The product was obtained as a light yellow powder in 78% yield (283 mg, 0.51 mmol). Crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a saturated 2,6-lutidine solution at -18 °C.

¹H{¹¹B}-NMR (399.89 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 1.52 (m, 4 H, CH₂), 1.86 (m, 4 H, CH₂), 2.02 (m, 8 H, CH₂), 2.41 (m, 2 H, CH), 3.45 (m, 8 H, CH₂).

¹¹B-NMR (128.30 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = -5.39 (bs).

¹¹B{¹H}-NMR (128.30 MHz, CDCl₃):

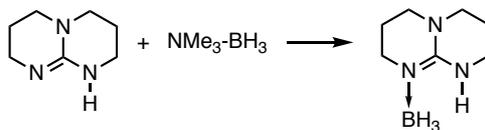
δ [ppm] = -5.35 (bs).

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 21.18 (CH₂), 24.93 (CH₂), 34.99 (CH), 41.45 (CH₂), 120.64 (C_q).

Elemental analysis:

calcd.: C 34.95 %, H 4.77 %, N 10.19 % exp.: C 34.51 %, H 5.77 %, N 9.86 %.

4.4.2.4 hppH-BH₃

A solution of NMe₃-BH₃ (309 mg, 4.24 mmol) in 20.00 ml toluene was added to a solution of hppH (590 mg, 4.24 mmol) in 20.00 ml toluene by syringe under dry argon atmosphere, and the reaction was stirred for 18 hours at 60 °C. The solvent was removed in vacuo and a white precipitate was left. The solid residue was washed with absolute *n*-pentane (3x 5.00 ml) and dried in vacuo. The product was obtained as a white powder in 79% yield (649 mg, 4.24 mmol).

¹H{¹¹B}-NMR (399.89 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 0.90 (quin, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2 H, CH₂), 1.17 (quin, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2 H, CH₂), 2.03 (t, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2 H, CH₂), 2.13 (t, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2 H, CH₂), 2.27 (t, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2 H, CH₂), 3.34 (t, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2 H, N-CH₂), 6.29 (s, 1 H, NH).

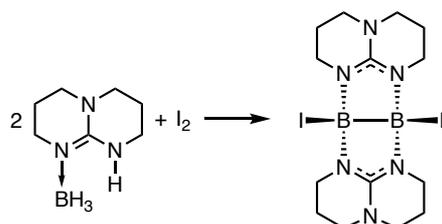
¹¹B-NMR (128.30 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = -19.1 (q, ¹J_{B,H} = 93.0 Hz, BH₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 21.57 (CH₂), 21.80 (CH₂), 38.38 (N-CH₂), 46.82 (N-CH₂), 47.27 (N-CH₂), 47.47 (N-CH₂), 150.69 (C_q).

All analytical data are according to known literature.^[199]

4.4.2.5 [IB(μ -hpp)]₂

Guanidine compound hppH-BH₃ (100 mg, 0.65 mmol) was dissolved in 3.00 ml 2,6-lutidine in a dry argon flushed Schlenk flask. Iodine (84 mg, 0.33 mmol) was dissolved in 2.00 ml 2,6-lutidine and added carefully via syringe while the reaction mixture was stirred in darkness at room temperature. An immediate gas formation was observed and the reaction mixture was stirred 15 minutes at room temperature until a colorless solution remained. The solvent was removed in vacuo and a light yellow precipitate was left. The solid residue was washed with absolute *n*-pentane (3x 2.00 ml) and dried in vacuo. The product was obtained as a light yellow powder in 69% yield (247 mg, 0.45 mmol).

¹H{¹¹B}-NMR (399.89 MHz, d₆-DMSO):

δ [ppm] = 1.39 (quin, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 8 H, CH₂), 3.19 (m, 8 H, N-CH₂), 3.29 (t, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 8 H, N-CH₂).

¹¹B-NMR (128.30 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = -5.90 (bs).

¹¹B{¹H}-NMR (128.30 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = -5.87 (bs).

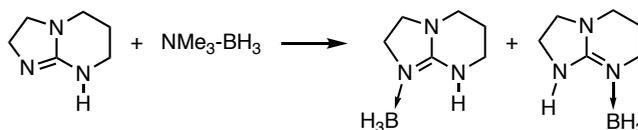
¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 20.27 (CH₂), 37.61 (CH₂), 46.27 (CH₂), 120.00 (C_q).

Elemental analysis:

calcd.: C 30.47 %, H 4.38 %, N 15.23 %

exp.: C 30.74 %, H 5.07 %, N 14.92 %.

4.4.2.6 Htbn-BH₃

A solution of NMe₃-BH₃ (309 g, 4.24 mmol) in 20.00 ml toluene was added to a solution of Htbn (516 mg, 4.12 mmol) in 20.00 ml toluene by syringe under dry argon atmosphere, and the reaction was stirred for 18 hours at 60 °C. The solvent was removed in vacuo and a white precipitate was left. The solid residue was washed with absolute *n*-pentane (3x 5.00 ml) and dried in vacuo. The product was obtained as a mixture of both isomers (1:1) as white powder in 85% yield (490 mg, 3.50 mmol).

¹H{¹¹B}-NMR (399.89 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 0.91 (quin, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2 H, CH₂), 1.02 (quin, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2 H, CH₂), 1.95 (t, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2 H, CH₂), 2.10 (t, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2 H, CH₂), 2.21 (t, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2 H, CH₂), 2.26 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2 H, CH₂), 2.29 (t, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 2 H, CH₂), 2.41 (t, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 2 H, CH₂), 3.22 (t, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2 H, CH₂), 3.31 (t, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 2 H, CH₂), 5.15 (s, 1 H, NH), 5.40 (s, 1 H, NH).

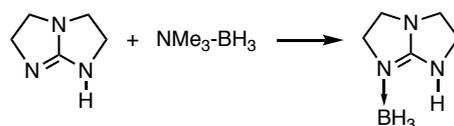
¹¹B-NMR (128.30 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = -22.55 (q, ¹J_{B,H} = 92.3 Hz), -18.45 (q, ¹J_{B,H} = 92.9 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 20.8 (CH₂), 21.1 (CH₂), 38.2 (CH₂), 39.4 (CH₂), 42.2 (CH₂), 42.7 (CH₂), 46.4 (CH₂), 47.9 (CH₂), 48.6 (CH₂), 49.9 (CH₂), 155.9 (C_q), 155.2 (C_q).

All analytical data are according to known literature.^[97]

4.4.2.7 Htbo-BH₃

A solution of NMe₃-BH₃ (309 g, 4.24 mmol) in 20.00 ml toluene was added to a solution of Htbo (456 mg, 4.10 mmol) in 20.00 ml toluene by syringe under dry argon atmosphere, and the reaction was stirred for 18 hours at 60 °C. The solvent was removed in vacuo and a white precipitate was left. The solid residue was washed with absolute *n*-pentane (3x 5.00 ml) and dried in vacuo. The product was obtained as white powder in 60% yield (308 mg, 2.46 mmol).

¹H{¹¹B}-NMR (399.89 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 3.21 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 2 H, CH₂), 3.31 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2 H, CH₂), 3.87 (t, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 2 H, CH₂), 3.90 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 2 H, CH₂).

¹¹B-NMR (128.30 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = -22.93 (q, ¹J_{B,H} = 91,3 Hz).

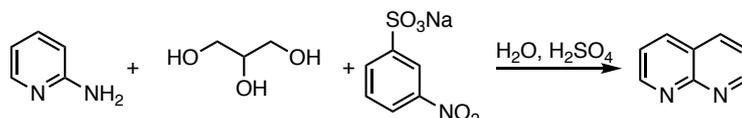
¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 47.3 (CH₂), 47.4 (CH₂), 47.9 (CH₂), 57.4 (CH₂), 166.6 (C_q).

All analytical data are according to known literature.^[97]

4.4.3 Others

4.4.3.1 1,8-Naphthyridine



A mixture of H₂SO₄ (82.0 g, 0.83 mol) and sodium *m*-nitrobenzenesulfonate (35.0 g, 0.16 mol) was chilled to 0 °C, anhyd. glycerol (31.3 g, 0.34 mol) was added, followed by 2-aminopyridine (7.50 g, 0.08 mol) and 45.00 ml dest. H₂O. The mixture was stirred at 135 °C for 4 hours. The reaction mixture was basified with NaOH and extracted with chloroform. The extract was dried over MgSO₄, the solvent was evaporated and the residue was recrystallized from cyclohexane. The product was obtained as white powder in 42% yield (4.50 g, 0.03 mol).

¹H-NMR (399.89 MHz, D₂O):

δ [ppm] = 6.65 (m, 2 H, CH), 7.44 (m, 2 H, CH), 7.84 (m, 2 H, CH).

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, D₂O):

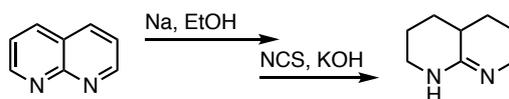
δ [ppm] = 110.1 (C_q), 114.6 (CH), 139.0 (CH), 146.6 (CH), 158.3 (C_q).

Elemental analysis:

calcd.: C 73.83 %, H 4.65 %, N 21.52 % exp.: C 73.05 %, H 4.58 %, N 21.87 %.

All analytical data are according to known literature.^[193]

4.4.3.2 Amidine L+H



Sodium (12.0 g, 0.52 mol) is added in pieces to a refluxing solution of 1,8-naphthyridine (4.00 g, 0.03 mol) in 95.00 ml ethanol under argon atmosphere. After complete addition the stirred reaction mixture is refluxed for 5 hours. The solution is cooled and cautiously diluted with water and acidified with HCl. The ethanol is evaporated and the residue is basified with NaOH and extracted with chloroform. The extract is dried over Na_2CO_3 , the solvent is evaporated and the product is purified by sublimation.

A solution of the resulting *trans*-decahydro-1,8-naphthyridine (1.00 g, 7.00 mmol) in 100.00 ml dry benzene is treated with N-chlorosuccinimide (1.00 g, 7.00 mmol) under argon atmosphere. The reaction mixture is stirred at room temperature for 15 hours, and the resultant precipitate is removed. The benzene phase is stirred with powdered KOH (4.00 g, 70.0 mmol) for 5 hours. The benzene is then distilled off and the residual solid is sublimated. The product is obtained as a white powder in 40% yield (0.39 g, 2.80 mol).

 $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.89 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 1.31 (m, 4 H, CH_2), 1.73 (m, 8 H, CH_2), 2.17 (m, 1 H, CH), 3.26 (m, 4 H, CH_2).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz, CDCl_3):

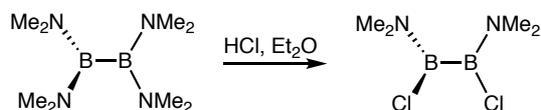
δ [ppm] = 23.98 (CH_2), 28.71 (CH_2), 35.57 (CH), 45.52 (CH_2), 161.95 (C_q).

Elemental analysis:

calcd.: C 69.52 %, H 10.21 %, N 20.27 %

exp.: C 69.10 %, H 10.44 %, N 19.81 %.

All analytical data are according to known literature.^[239]

4.4.3.3 B₂Cl₂NMe₂

To a solution of B₂(NMe₂)₄ (4.32 g, 21.80 mmol) in 25.00 ml Et₂O, a solution of HCl in Et₂O (2 M, 43.7 ml, 87.30 mmol) was added over a period of 10 minutes, during which time a large amount of a white precipitate was formed. The reaction mixture was stirred for 1 hour at room temperature and filtrated. The solid filtercake was washed with Et₂O (2x 10.00 ml) and all solvent was then carefully removed from the colorless filtrate by vacuum pumping at room temperature affording a yellowish oil. Vacuum distillation of the raw product (28-35 °C, 0.40-0.35 mbar) afforded pure 1,2-B₂Cl₂(NMe₂)₂ as a colourless liquid in 60% (2.36 g, 13.10 mmol) yield.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 2.94 (s, 6 H, CH₃), 2.91 (s, 6 H, CH₃).

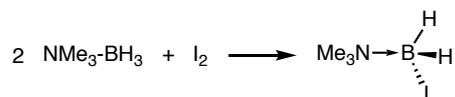
¹¹B-NMR (128.30 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 37.46 (s).

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 42.37 (CH₃), 38.08 (CH₃).

All analytical data are according to known literature.^[194]

4.4.3.4 NMe₃-BH₂I

A solution of NMe₃-BH₃ (1.00 g, 13.71 mmol) in 10.00 ml Et₂O was stirred at room temperature and iodine (1.72 g, 6.78 mmol) was added carefully. The reaction mixture was stirred over night at room temperature, filtrated and the solvent was evaporated. The solid residue was washed with absolute *n*-pentane (3x 5.00 ml) and dried in vacuo. The product was obtained as white powder in 82% yield (2.23 g, 11.22 mmol).

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 2.81 (s, 9 H, CH₃), 2.86 (s, 2 H, BH₂).

¹¹B-NMR (128.30 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = -9.41 (t, ¹J_{B,H} = 129.9 Hz).

¹¹B{¹H}-NMR (128.30 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = -9.46 (s).

All analytical data are according to known literature.^[240]

5

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Stock, E. Pohland, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1926**, *59*, 2215-2223.
- [2] H. Brown, B. C. Rao, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1136-1137.
- [3] A. Suzuki, R. S. Dhillon, *Selective hydroboration and synthetic utility of organoboranes thus obtained*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **1986**.
- [4] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (13), 3574-3583.
- [5] H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem* **2018**, 2139-2154.
- [6] K. I. Bulgakova, D. A. Gilmanova, R. S. Karapetyan, *Zh. Prikl. Khim.* **1964**, *52*, 103-111.
- [7] J. L. Hoard, S. Geller, R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1892-1893.
- [8] S. Z. Dzhamagidze, *Kristallografiya* **1968**, *13* (3), 561-562.
- [9] R. E. Dickerson, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27* (1), 212-217.
- [10] W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, W. A. Benjamin Inc., New York **1963**.
- [11] W. N. Lipscomb, *Boron Hydride Chemistry*, Elsevier Science, Amsterdam **1975**.
- [12] M. L. McKee, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1982**, *21* (7), 2846-2850.
- [13] E. Riedel, *Anorganische Chemie*. Vol. 7. Auflage, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin **2007**.
- [14] K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, *15*, 792-793.
- [15] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17* (9), 311-319.
- [16] D. M. P. Mingos, *Nat. Phys. Sci.* **1972**, *236* (68), 99-102.
- [17] S. H. Bauer, *Chem. Rev.* **1942**, *31* (1), 43-75.
- [18] W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **1947**, *15* (8), 614.
- [19] W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16* (9), 894-902.
- [20] G. Süß-Fink, *Chem. unserer Zeit* **1986**, *20* (3) 90-100.
- [21] H. W. Smith, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43* (3), 1060-1064.
- [22] H. Brown, B. C. Rao, *J. Org. Chem.* **1957**, *22* (9), 1136-1137.

- [23] B. M. Mikhailov, A. N. Blokhina, *Izv. Akad. Nauk Gruz. SSR, Ser. Khim.* **1962**, 1373-1378.
- [24] G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 183-189.
- [25] R. R. Mohr, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1986**, *25* (7), 1053-1057.
- [26] B. Rušćic, M. Schwarz, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91* (8), 4576-4581.
- [27] J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97* (2), 1211-1216.
- [28] M. A. Vincent, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (19), 5677-5680.
- [29] Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8258-8260.
- [30] Y. Shoji, S. Kaneda, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, D. Hashizume, T. Matsuo, *J. Am. Chem. Soc. Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1587-1589.
- [31] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. Vol. 4 ed., Prentice Hall, Upper Saddle River **1997**.
- [32] G. Dyker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (12), 1698-1712.
- [33] A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653* (1), 5-10.
- [34] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (13), 3574-3583.
- [35] W. R. Deever, D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (19), 5073-5073.
- [36] W. R. Deever, E. R. Lory, D. M. Ritter, *Inorg. Chem.* **1969**, *8* (6), 1263-1267.
- [37] W. VanDoorne, A. W. Cordes, G. W. Hunt, *Inorg. Chem.* **1973**, *12* (7), 686-1689.
- [38] R. T. Paine, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1975**, *14* (3), 689-691.
- [39] R. T. Paine, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (11), 3884-3885.
- [40] R. K. Hertz, M. L. Denniston, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1978**, *17* (9), 2673-2674.
- [41] R. E. DePoy, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1988**, *27* (6), 1116-1118.
- [42] E. Osorio, J. K. Olson, W. Tiznado, A. I. Boldyrev, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9677-9681.
- [43] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 643-657.
- [44] G. Urry, T. Wartik, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5809-5809.
- [45] G. Urry, T. Wartik., R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5293-5298.
- [46] T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3265-3266.
- [47] G. Urry, H. I. Schlesinger, A. G. Garrett, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 396-400.
- [48] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242-6245.
- [49] H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 481-482.

- [50] K. H. Hermannsdörfer, E. Matejckova, H. Nöth, *Chem. Ber. Recl.* **1970**, *103*, 516-527.
- [51] C. J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1772-1774.
- [52] H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, C17-C19.
- [53] M. Baudler, K. Rockstein, W. Oehlert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1149-1152.
- [54] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 199-200.
- [55] D. P. Curran, A. Boussonniere, S. J. Geib, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1634-1637.
- [56] H. Braunschweig, C.-W. Chui, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085-2088.
- [57] H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3031-3034.
- [58] J. C. Walton, M. M. Brahmi, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, D. P. Curran, E. Lacote, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10312-10321.
- [59] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113-115.
- [60] H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393-403.
- [61] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10282-10292.
- [62] K. K. Pandey, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2045-2056,
- [63] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 563-567.
- [64] L. C. Xu, Q. S. Li, R. B. King, H. F. Schaefer, *Organometallics* **2011**, *30*, 5084-5087.
- [65] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2187-2189.
- [66] S. Bertsch, H. Braunschweig, B. Christ, M. Forster, K. Schwab, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9707-9710.
- [67] C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, *27*, 6381-6389.
- [68] H. Braunschweig, M. Forster, T. Kupfer, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6070-6072.
- [69] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2701-2701.
- [70] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924-3957.
- [71] Y. Z. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326-12337.
- [72] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412-12413.
- [73] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981-7988.

- [74] J. R. Su, X. W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471-5472.
- [75] R. J. Wright, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6099-6102.
- [76] M. F. Zhou, N. Tsumori, Z. H. Li, K. N. Fan, L. Andrews, Q. A. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12936-12937.
- [77] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420-1422.
- [78] C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9776-9785.
- [79] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424-9434.
- [80] T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8262-8264.
- [81] H. C. Johnson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (37), 9776-9780.
- [82] M. Shimoi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (50), 11704-11712.
- [83] Y. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (41), 14946-14957.
- [84] G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (40), 7170-7179.
- [85] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1953**, 2939-2947.
- [86] J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1955**, 4456-4460.
- [87] J. F. Hartwig, C. N. Muhoro, N. Clare, X. He, O. Eisenstein, R. Bosque, F. Maseras, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (44), 10936-10937.
- [88] R. Rousseau, G. K. Schenter, J. L. Fulton, J. C. Linehan, M. H. Engelhard, T. Autrey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (30), 10516-10524.
- [89] A. P. M. Robertson, R. Suter, L. Chabanne, G. R. Whittell, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (24), 12680-12691.
- [90] Y. Luo, K. Ohno, *Organometallics* **2007**, *26* (14), 3597-3600.
- [91] O. Ciobanu, F. Allouti, P. Roquette, S. Leingang, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5482-5493.
- [92] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *28*, 4530-4534.
- [93] N. Schulenberg, M. Jäckel, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4809-4819.
- [94] A. Wagner, S. Litters, J. Elias, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *20* (39), 12514-12527.

- [95] N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5201-5210.
- [96] O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5646-5649.
- [97] N. Schulenberg, M. Jäckel, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *32*, 4809-4819.
- [98] É. Rochette, N. Bouchard, J. Légaré Lavergne, C. F. Matta, F. G. Fontaine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (41), 12722-12726.
- [99] H. Li, N. Ma, W. Meng, J. Gallucci, Y. Qui, S. Li, Q. Zhao, J. Zhang, J. C. Zhao, X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12406-12414.
- [100] H. Braunschweig, R. Bertermann, P. Brenner, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11828-11837.
- [101] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12821-12824.
- [102] H. Braunschweig, C. Claes, F. Guethlein, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706*, 144-145.
- [103] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Guethlein, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zöllner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8605-8609.
- [104] H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8605-8609.
- [105] D. G. Hall, *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials*, Wiley-VHC Verlag GmbH, Weinheim **2011**.
- [106] R. Bin, K. Rei, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 1279-1292.
- [107] I. A. I. Mkhaliid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890-931.
- [108] K. Ishihara, *Lewis Acids in Organic Synthesis*, Wiley-VHC Verlag GmbH, Weinheim, **2000**, 89-190.
- [109] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880-1881.
- [110] J. B. Sivaev, V. L. Bergadze, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270-271*, 75-88.
- [111] F. K. Scharnagl, S. K. Bose, T. B. Marder, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 1738-1752.
- [112] H. Gulyás, A. Bonet, C. Pubill-Ulldemolins, C. Solé, J. Cid, E. Fernández, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 2219-2231.
- [113] J. Cid, H. Gulyás, J. J. Carbó, E. Fernández, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3558-3570.
- [114] K. Kubota, H. Iwamoto, H. Ito, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 285-300.
- [115] M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354-396.
- [116] H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1990-1992.
- [117] M. Yamashita, K. Nozaki, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 1187.

- [118] A. V. Protchenko, K. H. Birjkumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6500-6503.
- [119] M. Dettenrieder, H. M. Dietrich, C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, K. W. Törnroos, R. Anwänder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4461-4465.
- [120] M. Yamashita, Y. Segawa, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9570-9571.
- [121] S. R. Wang, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, M. Dömling, J. D. Mattock, C. Pranckevicius, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10661-10664.
- [122] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [123] D. P. Curran, A. Soloveyv, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, M. Malaccria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10294-10317.
- [124] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreuzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041-2045.
- [125] D. Enders, K. Breuer, J. Runsink, J. H. Teles, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 2019-2028.
- [126] A. J. Arduengo, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, R. Schmutzler, *Monatsh. Chem.* **2000**, *131*, 251-265.
- [127] M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2474-2475.
- [128] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159-12163.
- [129] H. Nöth, W. Meister, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 509-514.
- [130] S. C. Malhotra, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 862-865.
- [131] H. Asakawa, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4245.
- [132] H. Asakawa, K.-H. Lee, K. Furukawa, Z. Lin, M. Yamashita, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4267-4271.
- [133] N. Tsukahara, H. Asakawa, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2593-2596.
- [134] D. S. Laitar, P. Müller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17196-17197.
- [135] B. Thiele, P. Paetzold, U. Englert, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2681-2686.
- [136] X. Xie, M. F. Haddow, S. M. Mansell, N. C. Norman, C. A. Russell, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3748-3750.
- [137] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, T. Kupfer, K. Radacki, E. Siedler, A. Trumpp, K. Wagner, C. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8702-8707.
- [138] N. Arnold, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, K. Radacki, A. Trumpp, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13927-13934.

- [139] W. Clegg, C. Dai, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, N. L. Pickett, W. P. Power, A. J. Scott, , *Dalton Trans.* **1997**, 839-846.
- [140] R. D. Dewhurst, E. C. Nevee, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 9594-9607.
- [141] A. H. Hoveyda, H. Wu, S. Radomkit, J. M. Garcia, F. Haeffner, K.-S. Lee, *Activation of B-B and B-Si Bonds and Synthesis of Organoboron and Organosilicon Compounds through Lewis Base - Catalyzed Transformations ($n \rightarrow n^*$)* in "Lewis Base Catalysis in Organic Chemistry, Vol. 3., Wiley-VHC, Weinheim **2016**.
- [142] S. Radomkit, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3387-3392.
- [143] R. A. Bowie, O. C. Musgrave, H. R. Goldschmid, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 2228-2229.
- [144] J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Hailmann, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignat, E. Bernhardt, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 11259-11264.
- [145] L. Kong, W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8623-8629.
- [146] A. Weiss, H. Pritzkow, P. J. Brothers, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4182-4184.
- [147] A. Weiss, M. C. Hodgson, P. D. W. Boyd, W. Siebert, P. J. Brothers, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 5982-5993.
- [148] A. M. Albrett, J. Conradie, P. D. W. Boyd, G. R. Clark, A. Gosh, P. J. Brothers, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2888-2889.
- [149] H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53 (12), 3241-3244.
- [150] L. L. Cao, D. W. Stephan, *Organometallics* **2017**, 36, 3163-3170.
- [151] J. M. Farrell, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 5303-5306.
- [152] M. Flinker, H. Yin, R. W. Juhl, E. Z. Eikeland, J. Overgaard, D. U. Nielsen, T. Skrydstrup, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 15910-15915.
- [153] O. Ciobanu, D. Emeljanenko, E. Kaifer, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (11), 4774-4778.
- [154] R. Dinda, O. Ciobanu, H. Wadepohl, O. Hübner, R. Acharyya, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 9110-9113.
- [155] J. Horn, A. Widera, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 2009-2017.
- [156] N. Schulenberg, S. Litter, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 17, 2657-2661.
- [157] A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Commun.* **2012**, 48 (43), 5277-5279.

- [158] A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (23), 7395-7409.
- [159] M. Frick, J. Horn, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16983-16986.
- [160] M. Frick, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11645-11648.
- [161] S. Litters, M. Ganschow, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5188-5195.
- [162] S. Litters, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1029-1034.
- [163] A. Widera, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1209-1216.
- [164] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5797-5801.
- [165] E. L. Muetterties, *Chemistry of Boron and Its Compounds*, John Wiley & Sons, New York **1967**.
- [166] D. B. Sowerby, *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Academic Press, New York **1987**.
- [167] R. T. Paine, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 343-379.
- [168] R. K. Hertz, M. L. Denniston, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2673-2674.
- [169] M. Kameda, G. Komada, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2288-2291.
- [170] S. A. Snow, M. Shimoi, C. D. Ostler, B. K. Thompsom, G. Kodama, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 511-512.
- [171] M. Shimoi, K. Katoh, H. Tobita, H. Ogino, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 814-817.
- [172] M. Shimoi, K. Katoh, H. Ogino, *Chem. Commun.* **1990**, 811-812.
- [173] K. Katoh, M. Shimoi, H. Ogino, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 670-675.
- [174] M. Hata, Y. Kawano, M. Shimoi, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4482-4483.
- [175] P. Bissinger, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, R. D. Dewhurst, S. Endres, H. Kelch, T. Kramer, I. Krummenacher, C. Schneider, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15917-15920.
- [176] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 403.
- [177] J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219.
- [178] Z. Lu, N. J. Hill, M. Findlater, A. H. Cowley, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1316-1322.
- [179] N. J. Hill, M. Findlater, A. H. Cowley, *Dalton Trans.* **2005**, 3229-3234.
- [180] M. L. Cole, C. Jones, P. C. Junk, M. Kloth, A. Stasch, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4482.
- [181] V. Amo, R. Andres, E. de Jesus, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gomez, M. P. Gomez-Sal, J. F. C. Turner, *Organometallics* **2005**, *29*, 2331.

- [182] D. Abeyssekara, K. N. Robertson, T. S. Cameron, J. A. C. Clyburne, *Organometallics* **2001**, *20*, 5532.
- [183] J. Barker, N. C. Blacker, P. R. Phillips, N. W. Alcock, W. W. Errington, M. G. H. Wallbridge, *Dalton Trans.* **1996**, 431.
- [184] Y. Zhou, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1423.
- [185] M. A. Dureen, D. W. Sthephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13559-13568.
- [186] Y. Kawano, K. Yamaguchi, S. Miyake, T. Kakizawa, M. Shimoi, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (24), 6920-6931.
- [187] H. D. Kaesz, W. Fellmann, G. R. Wilkes, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87* (12), 2753-2755.
- [188] D. Sharmila, B. Mondal, R. Ramalakshmi, S. Kundu, B. Varghese, S. Gosh, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (13), 5074-5083.
- [189] M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12048-12049.
- [190] E. R. Clark, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2013**, *32* (22), 6712-6717.
- [191] B. J. Bailey, R. A. Coxall, C. M. Dick, S. Fabre, L. C. Henderson, S. Parsons, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4820-4828.
- [192] K. Janne, P. Ahrlberg, *Synthesis* **1972**, 452-453.
- [193] Y. Hamada, I. Takeuchi, M. Hirota, *Chem. Pharam. Bull.* **1971**, *19* (9), 1751-1755.
- [194] J. R. Shapley, *Inorg. Synthesis* **2004**, *34*.
- [195] N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *33*, 5201-5210.
- [196] J. Horn, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg **2018**.
- [197] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (52), 12613-12616.
- [198] H. Braunschweig, F. Guethlein, L. Mailänder, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (44), 14831-14835.
- [199] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *28*, 4530-4534.
- [200] P. Jaramillo, P. Perez, P. Fuentealba, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 1050-1057.
- [201] E. Uggerud, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1127-1136.
- [202] L. R. Domingo, P. Perez, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 7168-7175.
- [203] S. Prathiar, S. Roy, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4975-4963.

- [204] K. L. Mittal, H. R. Anderson, *Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology*, Taylor & Francis **1991**.
- [205] H. J. Soscun Machado, A. Hinhliffe, *J. Mol. Struct.* **1995**, *339*, 255-258.
- [206] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104-113.
- [207] R. L. DeKock, M. R. Barbachyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6516-6519.
- [208] P. Jaramillo, L. R. Domingo, E. Chamorro, P. Perez, *J. Mol. Struct.* **2008**, *865*, 68-72.
- [209] PerkinElmer, *ChemBioDraw V16.0.1.4(61)* **1985-2017**.
- [210] N. G. Connelly, T. Damhus, *Nomenclature of Inorganic Chemistry*. **2005**: Royal Society of Chemistry.
- [211] H. A. Favre, W. H. Powell, *Nomenclature of Organic Chemistry*. **2013**: Royal Society of Chemistry.
- [212] 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* (9), 2176-2179.
- [213] G. Balacco, *iNMR* **2012**, Mestrelab Research.
- [214] L. Zsolnai, G. Huttner, XPMA **1994**, University of Heidelberg, <https://www.iucr.org/sincris-top/logiciel/xpma/xpzor.html>.
- [215] DENZO-SMN: Z. Otwinowski, W. Minor, *Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode*, Academic Press **1997**.
- [216] G. M. Sheldrick, *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction*. University of Göttingen, Germany.
- [217] G. M. Sheldrick, *SHELXT, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **2014-2018**.
- [218] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3-8.
- [219] G. M. Sheldrick, *SHELXL-20xx, Program for Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **2014-2018**.
- [220] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339-341.
- [221] P. v. d. Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 194.
- [222] A. L. Spek, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 9.
- [223] A. L. Spek, *PLATON*, Utrecht University, The Netherlands.
- [224] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7.
- [225] CCDC, *Mercury 3.3.1 (Build DEV7)*, **2001-2013**.

- [226] *TURBOMOLE V7.1 2017*, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007.
- [227] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *42*, 652–660.
- [228] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [229] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [230] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785-789.
- [231] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [232] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97* (4), 2571-2577.
- [233] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs *J. Chem. Phys.* **1998**, *294* (1), 143-152.
- [234] F. Weigend *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*.
- [235] R. D. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView. 2008*, Gaussian Inc. p. Gaussian Inc. (2000-2008).
- [236] G. Knizia, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4834-4843.
- [237] G. Knizia, *IBOView V20150427*, **2015**.
- [238] G. Knizia, J. E. M. N. Klein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (18), 5518-5522.
- [239] J. Kjell, P. Ahlberg, *Synthetic Routes to a new bicyclic amidine, 1,2,3,4,4a,5,6,7-Octahydro-1,8-naphthyridine*, *SYNTHESIS*, **1976**.
- [240] H. Nöth, H. Beyer, *Beiträge zur Chemie des Bors, IV. Darstellung von N-Alkyl-B-monohalogen-borazanen*, *Chem. Ber.* **1960**, *93* (10), 2251-2263.

A

ANHÄNGE

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen und Symbole erläutert, sowie die ausführlichen Messdaten der röntgenkristallographisch untersuchten Strukturen zusammengefasst. Des Weiteren werden die spektroskopischen und strukturellen Parameter der synthetisierten Verbindungen tabellarisch zusammengefasst, sowie die Ergebnisse und Koordinaten der durchgeführten DFT-Untersuchungen.

Inhalt des Kapitels

A.1 Abkürzungsverzeichnis	140
A.2 Symbolverzeichnis	141
A.3 Verbindungsverzeichnis	142
A.4 Kristallstrukturdaten	144
A.5 Spektroskopische Daten	152
A.6 Strukturelle Parameter	153
A.7 DFT-Rechnungen	157

A.1 Abkürzungsverzeichnis

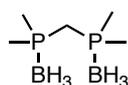
Abkürzung	Bedeutung	Abkürzung	Bedeutung
abs.	Absolut	hppH	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2- α]pyrimidin
Äq.	Äquivalent(e)	HR	<i>High Resolution</i> (hochaufgelöst)
Ar	Aryl-Rest	Htbn	1,5,7-triazabicyclo[4.3.0]non-6-en
asym.	asymmetrisch	Htbo	1,4,6-triazabicyclo[3.3.0]oct-4-en
ax.	axial	IR	Infrarot (~780 nm bis 1 mm)
B3LYP	Becke, drei Parameter, Lee-Yang-Parr	L+H	1,2,3,4,4a,5,6,7-Octahydro-1,8-naphthyridin
ber.	berechnet	LIFDI	<i>Liquid Injection Field Desorption Ionization</i>
BP86	Becke88-Perdew86	<i>m-</i>	<i>meta-</i>
bsp.	beispielsweise	Me	Methyl-Gruppe
Bu	Butyl-Gruppe	Mes	1,3,5-Trimethylbenzyl-Gruppe
bzw.	beziehungsweise	MPind	1,1,7,7-Tetramethyl-3,3,5,5-tetrapropyl- <i>s</i> -hydrindacen-4-yl
CAAC	Cycloalkylaminocarbenen	<i>n-</i>	<i>n-</i> (lineare Alkylkette)
cat	Catechol	NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>	NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
cod	Cyclooctadienyl-Gruppe	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
Cp	Cyclopentadienyl-Gruppe	<i>o-</i>	<i>ortho-</i>
Cy	Cyclohexyl-Gruppe	<i>p-</i>	<i>para-</i>
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	pin	Pinakolat (OCMe ₂ Cme ₂ O)
DCM	Dichlormethan	Ph	Phenyl-Gruppe
DFT	Dichtefunktionaltheorie	ppm	<i>parts per million</i> (10 ⁻⁶ , Anteile pro Million)
Dip	2,6-Diisopropylphenyl-Gruppe	Pr	Propyl-Gruppe
DMF	<i>N</i> -Dimethylformamid	rel.	relativ
dmpm	Bis(dimethylphosphin)methan	SV(P)	<i>Split Valence Polarization</i>
dppa	Bis(diphenylphosphino)amin	sym.	symmetrisch
dppb	1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol	TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
dppdmp	Bis(diphenyl-phosphino)-2,2-dimethylpropan	SV(P)	<i>Split Valence Polarization</i>
dtbpm	Bis(ditertbutylphosphino)methan	<i>t-</i>	<i>tertiär-</i>
Dur	2,3,4,6-Tetramethylbenzol-Gruppe	THF	Tetrahydrofuran
EI	<i>Electron Ionisation</i>	Tf	Trifluormethansulfonat-Gruppe
Eind	1,1,3,3,5,5,7,7-Octaethyl- <i>s</i> -hydrindacen-4-yl-Gruppe	TMS	Tetramethylsilan
ESI	<i>Electrospray Ionisation</i>	tol	Tolyl-Gruppe
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (und andere)	Trt	Triphenylmethyl-Gruppe
Et	Ethyl-Gruppe	TZVP	<i>triple-zeta Valence polarization</i>
exp.	<i>Experimental</i> (experimentell)	TZVPP	<i>Triple-Zeta Valence double-polarization</i>
FLP	<i>frustrated Lewis pair</i>	Verb.	Verbindung
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Höchstes besetztes Molekülorbital)	z.B.	zum Beispiel
HPCP	2,6-C ₆ H ₃ (OP ^t Bu ₂) ₂		

A.2 Symbolverzeichnis

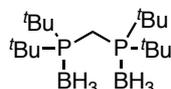
Symbol	Bezeichnung	Einheit	Bezeichnung
α	Winkel	°	Grad
d	Bindungsabstand	Å	Ångström
D^0	Standardbindungsdissoziationsenthalpie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Kilojoule pro Mol
δ	Chemische Verschiebung im NMR	ppm	parts per million
E_{HOMO}	HOMO-Orbitalenergie	eV	Elektronenvolt
G^0	Standard Gibbs-Energie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Kilojoule pro Mol
I	Kernspin	-	-
I_X	Xte adiabatische Gasphasen-Ionisationsenergie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Kilojoule pro Mol
${}^nJ_{\text{AB}}$	Kopplungskonstante	Hz	Hertz
M	Masse	mg	Milligramm
		g	Gramm
		kg	Kilogramm
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis	kg/C	Kilogramm pro Coulomb
PA	Protonenaffinität	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Kilojoule pro Mol
t	Zeit	min	Minute(n)
		h	Stunde(n)
		d	Tag(e)
T	Temperatur	K	Kelvin
		°C	Grad Celsius
V	Volumen	ml	Milliliter
		μl	Mikroliter
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl im IR	cm^{-1}	Schwingungen pro Zentimeter

A.3 Verbindungsverzeichnis

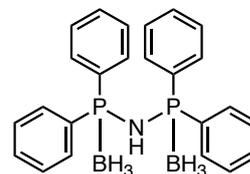
Phosphinosubstituierte Diboran Verbindungen



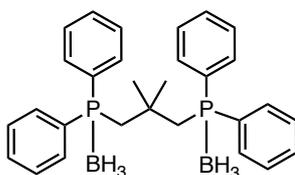
[dmpm(BH₃)₂]
163.78 g/mol



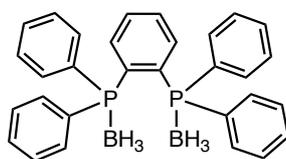
[dtbpm(BH₃)₂]
332.11 g/mol



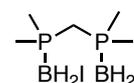
[dppa(BH₃)₂]
413.05 g/mol



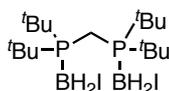
[dppdmp(BH₃)₂]
468.17 g/mol



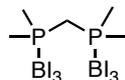
[dppb(BH₃)₂]
474.14 g/mol



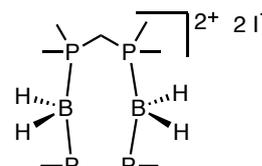
[dmpm(BH₂I)₂]
415.58 g/mol



[dtbpm(BH₂I)₂]
583.90 g/mol

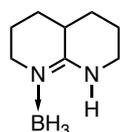


[dmpm(BI₃)₂]
919.16 g/mol

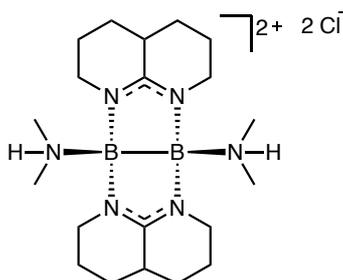


[(dmpm)₂(BH₂)₂]I₂
468.17 g/mol

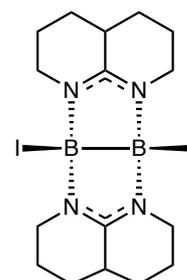
Amidinsubstituierte Boran und Diboran Verbindungen



(L+H)-BH₃
152.05 g/mol

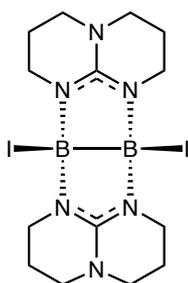


{[B(μ-L)(NHMe₂)]₂Cl₂]
457.12 g/mol



[IB(μ-L)]₂
549.86 g/mol

Guanidinsubstituierte Diboran Verbindungen



[IB(μ -hpp)]₂
551.83 g/mol

A.4 Kristallstrukturdaten

compound	dmpm(BH ₃) ₂	dtbpm(BH ₃) ₂
experiment No.	je72	je65
CCDC-No.	1893583	-
SHELXT-Version	SHELXL-97	SHELXL-2018/3
chemical formula	C ₅ H ₂₀ B ₂ P ₂	C ₁₇ H ₄₄ B ₂ P ₂
mol weight / g·mol ⁻¹	163.77	332.11
measurment temperature / K	100	120
λ / Å	0.71073	0.71073
crystal system	hexagonal	monoclinic
space group	<i>P</i> 6 ₁ 22	<i>P</i> 2 ₁ /c
<i>a</i> / Å	6.2880(9)	10.779(2)
<i>b</i> / Å	6.2880(9)	13.637(3)
<i>c</i> / Å	47.523(9)	15.587(3)
α / °	90.00	90.00
β / °	90.00	109.55(3)
γ / °	120.00	90.00
cell volume <i>V</i> / Å ³	1627.3(5)	2159.1(8)
cell formula units <i>Z</i>	6	8
crystal density $\rho_{\text{calc.}}$ / g·cm ⁻³	1.003	1.022
absorption coefficient μ / mm ⁻¹	0.333	0.196
<i>F</i> ₀₀₀	540.0	744
Crystal size / mm ³	0.40 x 0.35 x 0.35	0.30 x 0.30 x 0.10
crystal description	box shaped	box shaped
crystal colour	colourless	colourless
theta range θ / °	2.57- 30.05	2.00 - 30.10
index range	-8 < <i>h</i> < 8 -7 < <i>k</i> < 7 -66 < <i>l</i> < 66	-15 < <i>h</i> < 15 -19 < <i>k</i> < 19 -20 < <i>l</i> < 21
reflections collected	6416	6330
independent reflections	1593 [<i>R</i> _{int} = 0.0472]	4238 [<i>R</i> _{int} = 0.0634]
data restraints parameters	1593 0 60	4238 0 234
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.102	1.031
final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0338 <i>wR</i> ₂ = 0.0779	<i>R</i> ₁ = 0.0601 <i>wR</i> ₂ = 0.1394
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0462 <i>wR</i> ₂ = 0.0779	<i>R</i> ₁ = 0.0989 <i>wR</i> ₂ = 0.1606
largest diff. peak and hole / e·Å ⁻³	0.190 and -0.243	0.713 and -0.493

compound	dppa(BH ₃) ₂	dppdmp(BH ₃) ₂
experiment No.	jeas05	je113
CCDC-No.	-	-
SHELXT-Version	SHELXL-2014/7	SHELXL-97
chemical formula	C ₂₄ H ₂₇ B ₂ NP ₂	C ₂₉ H ₃₆ B ₂ P ₂
mol weight / g·mol ⁻¹	413.05	468.17
measurment temperature / K	120	100
λ / Å	0.71073	0.71073
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	9.826(2)	12.977(3)
<i>b</i> / Å	15.879(3)	13.920(3)
<i>c</i> / Å	14.673(3)	15.754(3)
α / °	90.00	90.00
β / °	90.83(3)	108.90(3)
γ / °	90.00	90.00
cell volume <i>V</i> / Å ³	2289.1(0)	2692.4(9)
cell formula units <i>Z</i>	4	4
crystal density $\rho_{\text{calc.}}$ / g·cm ⁻³	1.198	1.155
absorption coefficient μ / mm ⁻¹	0.200	0.177
<i>F</i> ₀₀₀	872	1000
Crystal size / mm ³	0.30 x 0.20 x 0.20	0.30 x 0.10 x 0.10
crystal description	box shaped	needle
crystal colour	colourless	colourless
theta range θ / °	1.89 - 30.11	2.21 - 30.02
index range	-13 < <i>h</i> < 13 -22 < <i>k</i> < 22 -20 < <i>l</i> < 20	-18 < <i>h</i> < 18 -19 < <i>k</i> < 19 -22 < <i>l</i> < 22
reflections collected	39322	15285
independent reflections	6717 [<i>R</i> _{int} = 0.0817]	7862 [<i>R</i> _{int} = 0.0555]
data restraints parameters	6717 0 286	7862 0 324
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.064	1.007
final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0615 <i>wR</i> ₂ = 0.1506	<i>R</i> ₁ = 0.0494 <i>wR</i> ₂ = 0.1051
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0938 <i>wR</i> ₂ = 0.1688	<i>R</i> ₁ = 0.0949 <i>wR</i> ₂ = 0.1217
largest diff. peak and hole / e·Å ⁻³	0.468 and -0.491	0.350 and -0.353

compound	dppb(BH ₃) ₂	dmpm(BH ₂ I) ₂
experiment No.	je140	je119
CCDC-No.	-	1893584
SHELXT-Version	SHELXL-2014/7	SHELXL-97
chemical formula	C ₃₀ H ₃₀ B ₂ P ₂	C ₅ H ₁₈ B ₂ I ₂ P ₂
mol weight / g·mol ⁻¹	474.10	415.58
measurment temperature / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	9.0920(18)	9.2590(19)
<i>b</i> / Å	14.560(3)	13.175(3)
<i>c</i> / Å	22.269(5)	12.025(2)
α / °	90.00	90.00
β / °	90.89(3)	111.16(3)
γ / °	90.00	90.00
cell volume <i>V</i> / Å ³	2947.6(1)	1368.0(5)
cell formula units <i>Z</i>	4	4
crystal density $\rho_{\text{calc.}}$ / g·cm ⁻³	1.068	2.018
absorption coefficient μ / mm ⁻¹	0.162	4.784
<i>F</i> ₀₀₀	1000	776
Crystal size / mm ³	0.20 x 0.10 x 0.10	0.20 x 0.20 x 0.10
crystal description	box shaped	plate
crystal colour	colourless	colourless
theta range θ / °	2.30 - 29.60	2.36 - 30.18
index range	-12 < <i>h</i> < 12 -20 < <i>k</i> < 20 -30 < <i>l</i> < 30	-13 < <i>h</i> < 13 -18 < <i>k</i> < 18 -16 < <i>l</i> < 16
reflections collected	15637	23189
independent reflections	8274 [<i>R</i> _{int} = 0.0685]	4018 [<i>R</i> _{int} = 0.0517]
data restraints parameters	8274 0 331	4018 0 122
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.934	1.032
final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0599 <i>wR</i> ₂ = 0.1303	<i>R</i> ₁ = 0.0370 <i>wR</i> ₂ = 0.0937
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1371 <i>wR</i> ₂ = 0.1514	<i>R</i> ₁ = 0.0576 <i>wR</i> ₂ = 0.1040
largest diff. peak and hole / e·Å ⁻³	0.273 and -0.393	1.086 and -1.139

compound	dtbpm(BH ₂ I) ₂	dmpm(BI ₃) ₂
experiment No.	jemt16	je153
CCDC-No.	-	-
SHELXT-Version	SHELXL-97	SHELXL-2014/7
chemical formula	C ₁₇ H ₄₂ B ₂ I ₂ P ₂	C ₅ H ₁₄ B ₂ I ₆ P ₂
mol weight / g·mol ⁻¹	583.90	919.16
measurment temperature / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pn</i>
<i>a</i> / Å	11.113(2)	9.6450(19)
<i>b</i> / Å	15.041(3)	10.277(2)
<i>c</i> / Å	15.288(3)	10.216(2)
α / °	90.00	90.00
β / °	107.14(3)	91.69(3)
γ / °	90.00	90.00
cell volume <i>V</i> / Å ³	2441.9(8)	1012.2(3)
cell formula units <i>Z</i>	4	2
crystal density $\rho_{\text{calc.}}$ / g·cm ⁻³	1.588	3.016
absorption coefficient μ / mm ⁻¹	2.705	9.342
<i>F</i> ₀₀₀	1160	804
Crystal size / mm ³	0.30 x 0.30 x 0.20	0.30 x 0.20 x 0.20
crystal description	needle	needle
crystal colour	colourless	colourless
theta range θ / °	2.35 - 30.08	1.98 - 30.10
index range	-15 < <i>h</i> < 15 -21 < <i>k</i> < 21 -21 < <i>l</i> < 21	-13 < <i>h</i> < 13 -14 < <i>k</i> < 14 -14 < <i>l</i> < 14
reflections collected	42258	17762
independent reflections	7162 [<i>R</i> _{int} = 0.0670]	5569 [<i>R</i> _{int} = 0.0416]
data restraints parameters	7162 0 232	5569 2 141
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.031	1.254
final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0379 <i>wR</i> ₂ = 0.0768	<i>R</i> ₁ = 0.0605 <i>wR</i> ₂ = 0.1575
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0755 <i>wR</i> ₂ = 0.0892	<i>R</i> ₁ = 0.0621 <i>wR</i> ₂ = 0.1590
largest diff. peak and hole / e·Å ⁻³	1.231 and -1.027	3.806 and -3.969

compound	[(dmpm) ₂ (BH ₂) ₂]I ₂	(L+H)-BH ₃
experiment No.	je142	je189
CCDC-No.	1893585	1893586
SHELXT-Version	SHELXL-2014/7	SHELXL-2016/6
chemical formula	C _{10.70} H _{33.40} B ₂ Cl _{1.4} I ₂ P ₄	C ₈ H ₁₇ BN ₂
mol weight / g·mol ⁻¹	611.10	152.05
measurment temperature / K	100	120
λ / Å	0.71073	0.71073
crystal system	monoclinic	orthorombic
space group	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> / Å	12.800(3)	8.5440(17)
<i>b</i> / Å	22.606(5)	13.945(3)
<i>c</i> / Å	11.165(2)	15.120(3)
α / °	90.00	90.00
β / °	114.86(3)	90.00
γ / °	90.00	90.00
cell volume <i>V</i> / Å ³	2931.3(1)	1801.5(6)
cell formula units <i>Z</i>	4	8
crystal density $\rho_{\text{calc.}}$ / g·cm ⁻³	1.385	1.121
absorption coefficient μ / mm ⁻¹	2.484	0.066
<i>F</i> ₀₀₀	1190	672
Crystal size / mm ³	0.20 x 0.10 x 0.10	0.20 x 0.20 x 0.20
crystal description	box shaped	cubic
crystal colour	colourless	colourless
theta range θ / °	1.97 - 30.25	2.92 - 29.97
index range	-18 < <i>h</i> < 17 -31 < <i>k</i> < 31 -15 < <i>l</i> < 15	-11 < <i>h</i> < 11 -19 < <i>k</i> < 19 -21 < <i>l</i> < 21
reflections collected	57014	5234
independent reflections	8634 [<i>R</i> _{int} = 0.1119]	2603 [<i>R</i> _{int} = 0.0432]
data restraints parameters	8634 4 224	2603 0 130
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.998	1.044
final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0663 <i>wR</i> ₂ = 0.1840	<i>R</i> ₁ = 0.0664 <i>wR</i> ₂ = 0.1801
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1259 <i>wR</i> ₂ = 0.2047	<i>R</i> ₁ = 0.1198 <i>wR</i> ₂ = 0.2108
largest diff. peak and hole / e·Å ⁻³	1.640 and -1.261	0.365 and -0.235

compound	{[B(μ -L)(NHMe ₂)] ₂ Cl ₂ }	[IB(μ -L)] ₂
experiment No.	je231	je274
CCDC-No.	1893587	1893588
SHELXT-Version	SHELXL-2016/6	SHELXL-2017/1
chemical formula	C ₂₀ H ₄₄ B ₄ Cl ₂ N ₆ O ₄	C ₁₆ H ₂₆ B ₂ I ₂ N ₄
mol weight / g·mol ⁻¹	546.75	549.84
measurment temperature / K	120	120
λ / Å	0.71073	0.71073
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	Cc	P2 ₁ /c
<i>a</i> / Å	13.064(3)	10.872(2)
<i>b</i> / Å	15.472(3)	8.9340(18)
<i>c</i> / Å	13.864(3)	20.193(4)
α / °	90.00	90.00
β / °	94.52(3)	98.57(3)
γ / °	90.00	90.00
cell volume <i>V</i> / Å ³	2793.6(10)	1939.5(7)
cell formula units <i>Z</i>	4	4
crystal density $\rho_{\text{calc.}}$ / g·cm ⁻³	1.300	1.883
absorption coefficient μ / mm ⁻¹	0.270	3.249
<i>F</i> ₀₀₀	1168	1064
Crystal size / mm ³	0.20 x 0.20 x 0.20	0.20 x 0.20 x 0.20
crystal description	cubic	box shaped
crystal colour	colourless	colourless
theta range θ / °	2.04 - 28.99	1.89 - 30.09
index range	-17 < <i>h</i> < 17 -21 < <i>k</i> < 21 -18 < <i>l</i> < 18	-15 < <i>h</i> < 15 -12 < <i>k</i> < 12 -28 < <i>l</i> < 28
reflections collected	23791	38892
independent reflections	7223 [<i>R</i> _{int} = 0.0464]	5685 [<i>R</i> _{int} = 0.0492]
data restraints parameters	7223 2 371	5685 0 217
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.021	0.928
final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0405 <i>wR</i> ₂ = 0.0933	<i>R</i> ₁ = 0.0854 <i>wR</i> ₂ = 0.2109
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0605 <i>wR</i> ₂ = 0.0849	<i>R</i> ₁ = 0.0721 <i>wR</i> ₂ = 0.2026
largest diff. peak and hole / e·Å ⁻³	0.327 and -0.216	2.035 and -2.395

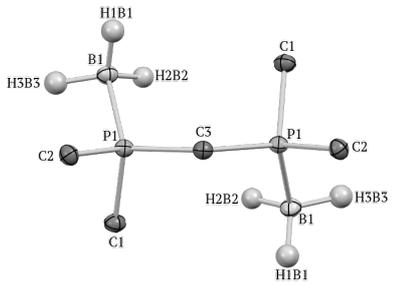
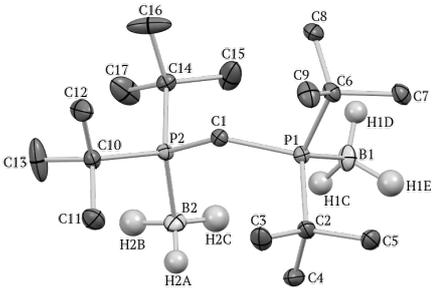
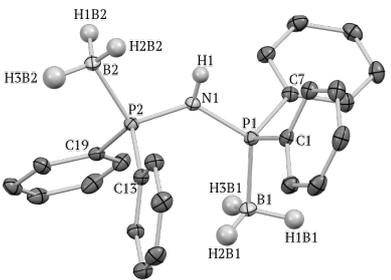
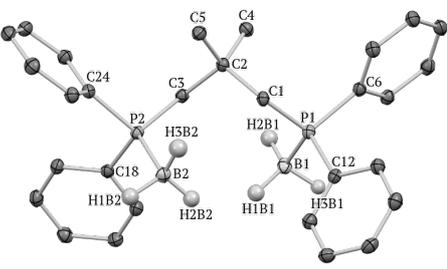
compound	dtbpmH(BH ₃)AlCl ₄	dmpm(Mn(CO) ₅ Cl) ₂
experiment No.	je140	je110
CCDC-No.	-	-
SHELXT-Version	SHELXL-97	SHELXL-97
chemical formula	C ₁₇ H ₄₂ BP ₂ AlCl ₄	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₂ Mn ₂ O ₆ P ₂
mol weight / g·mol ⁻¹	488.04	484.94
measurment temperature / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	11.587(2)	16.162(3)
<i>b</i> / Å	21.555(4)	12.458(3)
<i>c</i> / Å	10.914(2)	19.973(4)
α / °	90.00	90.00
β / °	103.52(3)	113.71(3)
γ / °	90.00	90.00
cell volume <i>V</i> / Å ³	22650.3(9)	3682.1(13)
cell formula units <i>Z</i>	4	8
crystal density $\rho_{\text{calc.}}$ / g·cm ⁻³	1.223	1.750
absorption coefficient μ / mm ⁻¹	0.602	1.857
<i>F</i> ₀₀₀	1040	1936
Crystal size / mm ³	0.50 x 0.40 x 0.40	0.25 x 0.20 x 0.20
crystal description	box shaped	cubic
crystal colour	colourless	yellow
theta range θ / °	1.81 - 30.06	2.09 - 29.50
index range	-16 < <i>h</i> < 16 -29 < <i>k</i> < 30 -15 < <i>l</i> < 15	-22 < <i>h</i> < 22 -16 < <i>k</i> < 12 -27 < <i>l</i> < 27
reflections collected	15453	19631
independent reflections	7780 [<i>R</i> _{int} = 0.0312]	10051 [<i>R</i> _{int} = 0.0648]
data restraints parameters	7780 0 254	10051 0 423
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.081	1.137
final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0467 <i>wR</i> ₂ = 0.1014	<i>R</i> ₁ = 0.0646 <i>wR</i> ₂ = 0.1150
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0713 <i>wR</i> ₂ = 0.1100	<i>R</i> ₁ = 0.1049 <i>wR</i> ₂ = 0.1325
largest diff. peak and hole / e·Å ⁻³	0.536 and -0.401	0.572 and -0.664

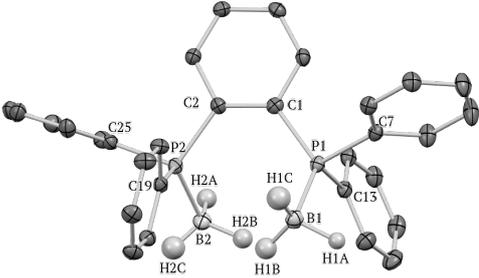
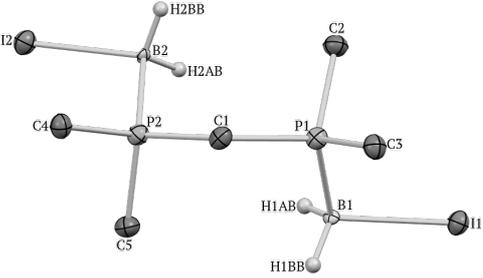
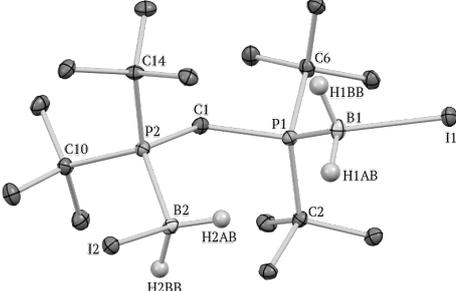
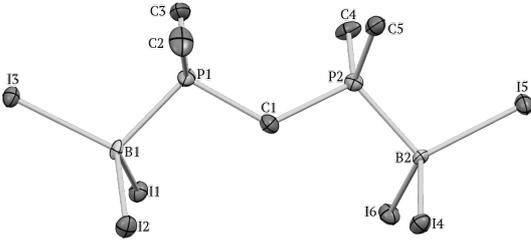
compound	dmpmH(BI ₃)I	dtbpmH(BH ₂ I)B(C ₆ F ₅) ₃
experiment No.	je156	jemt23
CCDC-No.	-	-
SHELXT-Version	SHELXL-2014/7	SHELXL-97
chemical formula	C ₅ H ₁₅ BP ₂ I ₄	C ₄₁ H ₄₁ B ₂ P ₂ IF ₂₀
mol weight / g·mol ⁻¹	655.52	1124.20
measurment temperature / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
crystal system	orthorhombic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	11.096(2)	17.966(4)
<i>b</i> / Å	11.770(2)	8.4830(17)
<i>c</i> / Å	12.108(2)	29.631(6)
α / °	90.00	90.00
β / °	90.00	92.74(3)
γ / °	90.00	90.00
cell volume <i>V</i> / Å ³	1581.3(5)	4510.8(16)
cell formula units <i>Z</i>	4	4
crystal density $\rho_{\text{calc.}}$ / g·cm ⁻³	2.753	1.655
absorption coefficient μ / mm ⁻¹	8.047	0.895
<i>F</i> ₀₀₀	1168	2240
Crystal size / mm ³	0.20 x 0.10 x 0.10	0.30 x 0.20 x 0.20
crystal description	needle	box shaped
crystal colour	colourless	colourless
theta range θ / °	2.41 - 30.06	2.27 - 30.05
index range	-15 < <i>h</i> < 15 -16 < <i>k</i> < 16 -17 < <i>l</i> < 17	-25 < <i>h</i> < 25 -11 < <i>k</i> < 11 -41 < <i>l</i> < 41
reflections collected	27156	26035
independent reflections	4629 [<i>R</i> _{int} = 0.0452]	13144 [<i>R</i> _{int} = 0.0505]
data restraints parameters	4629 0 117	13144 0 619
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.087	1.016
final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0241 <i>wR</i> ₂ = 0.0504	<i>R</i> ₁ = 0.0501 <i>wR</i> ₂ = 0.1141
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0282 <i>wR</i> ₂ = 0.0521	<i>R</i> ₁ = 0.0996 <i>wR</i> ₂ = 0.1335
largest diff. peak and hole / e·Å ⁻³	1.014 and -1.362	0.569 and -1.142

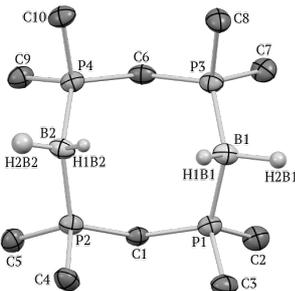
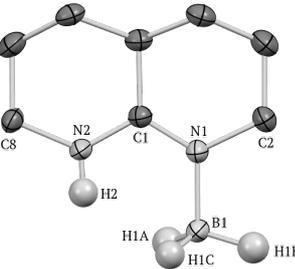
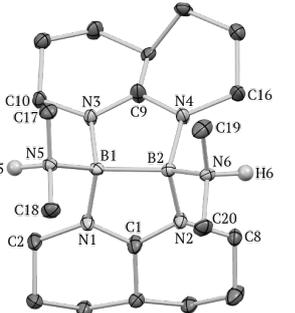
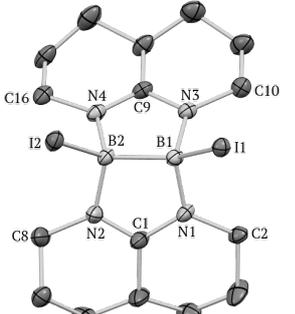
A.5 Spektroskopische Daten

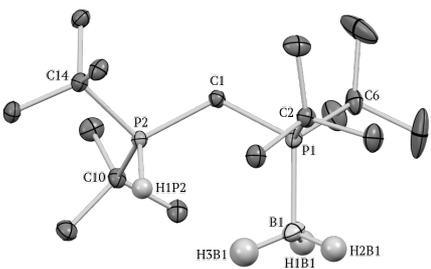
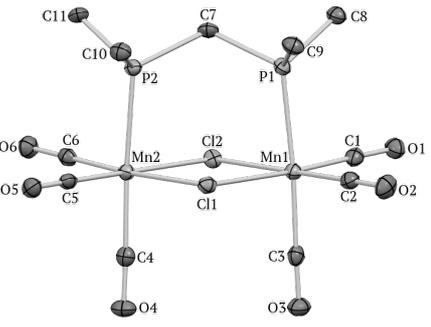
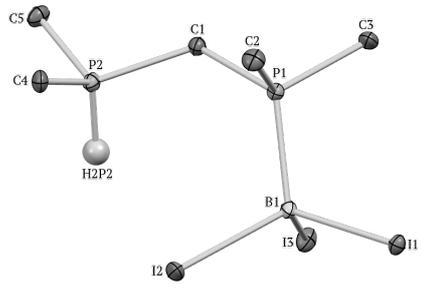
Verbindung	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^1\text{H}\{^{11}\text{B}\})$	$\delta(^{31}\text{P})$
dmpm(BH ₃) ₂	-36.69 CD ₂ Cl ₂	-37.46 CD ₂ Cl ₂	6.30 CD ₂ Cl ₂
dtbpm(BH ₃) ₂	-40.46 d ₈ -THF	-40.29 d ₈ -THF	51.79 d ₈ -THF
dppa(BH ₃) ₂	-35.95 CD ₂ Cl ₂	-36.21 CD ₂ Cl ₂	60.14 CD ₂ Cl ₂
dppdmp(BH ₃) ₂	-36.42 d ₈ -Tol	-36.58 d ₈ -Tol	10.30 d ₈ -Tol
dppb(BH ₃) ₂	-34.65 CD ₂ Cl ₂	-34.70 CD ₂ Cl ₂	23.35 CD ₂ Cl ₂
dmpm(BH ₂ I) ₂	-33.45 CD ₂ Cl ₂	-33.51 CD ₂ Cl ₂	-5.69 CD ₂ Cl ₂
dtbpm(BH ₂ I) ₂	-36.73 CD ₂ Cl ₂	36.67 CD ₂ Cl ₂	28.14 CD ₂ Cl ₂
dmpm(BI ₃) ₂	-65.23 d ₆ -DMSO	-65.19 d ₆ -DMSO	-10.70 d ₆ -DMSO
[(dmpm) ₂ (BH ₂) ₂]I ₂	-32.16 d ₇ -DMF	-32.14 d ₇ -DMF	-1.55 d ₇ -DMF
(L+H)-BH ₃	-21.38 CDCl ₃	-21.39 CDCl ₃	-
{[B(μ -L)(NHMe ₂) ₂]Cl ₂ }	1.42 d ₆ -DMSO	1.42 d ₆ -DMSO	-
[IB(μ -L)] ₂	-5.39 CDCl ₃	-5.35 CDCl ₃	-
[IB(μ -hpp)] ₂	-5.90 CDCl ₃	-5.87 CDCl ₃	-

A.6 Strukturelle Parameter

Molekülstruktur	Strukturparameter														
 <p style="text-align: center;">dmpm(BH₃)₂</p>	<table border="1"> <tr> <td>d_{B-P} [Å]</td> <td>B1–P1 1.909(3)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-H} [Å]</td> <td>B1–H1B1 1.10(2), B2–H2B2 1.12(2), B3–H3B3 1.13(2)</td> </tr> <tr> <td>d_{P-C} [Å]</td> <td>P1–C1 1.801(2), P1–C2 1.809(2), P1–C3 1.823(1)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{P-B-H} [°]</td> <td>P1–B1–H1B1 108.1(10), P1–B1–H2B2 106.5(10), P1–B1–H3B3 103.0(10)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{C-P-B} [°]</td> <td>C3–P1–B1 116.43(7)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{P-C-P} [°]</td> <td>P1–C3–P1 120.77(13)</td> </tr> </table>	d_{B-P} [Å]	B1–P1 1.909(3)	d_{B-H} [Å]	B1–H1B1 1.10(2), B2–H2B2 1.12(2), B3–H3B3 1.13(2)	d_{P-C} [Å]	P1–C1 1.801(2), P1–C2 1.809(2), P1–C3 1.823(1)	\angle_{P-B-H} [°]	P1–B1–H1B1 108.1(10), P1–B1–H2B2 106.5(10), P1–B1–H3B3 103.0(10)	\angle_{C-P-B} [°]	C3–P1–B1 116.43(7)	\angle_{P-C-P} [°]	P1–C3–P1 120.77(13)		
d_{B-P} [Å]	B1–P1 1.909(3)														
d_{B-H} [Å]	B1–H1B1 1.10(2), B2–H2B2 1.12(2), B3–H3B3 1.13(2)														
d_{P-C} [Å]	P1–C1 1.801(2), P1–C2 1.809(2), P1–C3 1.823(1)														
\angle_{P-B-H} [°]	P1–B1–H1B1 108.1(10), P1–B1–H2B2 106.5(10), P1–B1–H3B3 103.0(10)														
\angle_{C-P-B} [°]	C3–P1–B1 116.43(7)														
\angle_{P-C-P} [°]	P1–C3–P1 120.77(13)														
 <p style="text-align: center;">dtbpm(BH₃)₂</p>	<table border="1"> <tr> <td>d_{B-P} [Å]</td> <td>B1–P1 1.936(3), B2–P2 1.940(3)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-H} [Å]</td> <td>B1–H1C 1.07(3), B1–H1D 1.06(3), B1–H1E 1.16(3)</td> </tr> <tr> <td>d_{P-C} [Å]</td> <td>P1–C1 1.858(2), P1–C2 1.884(2), P1–C6 1.888(2)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{P-B-H} [°]</td> <td>P1–B1–H1C 106.0(15), P1–B1–H1D 104.7(14), P1–B1–H1E 101.4(15)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{C-P-B} [°]</td> <td>C1–P1–B1 119.15(11)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{P-C-P} [°]</td> <td>P1–C1–P2 128.57(11)</td> </tr> </table>	d_{B-P} [Å]	B1–P1 1.936(3), B2–P2 1.940(3)	d_{B-H} [Å]	B1–H1C 1.07(3), B1–H1D 1.06(3), B1–H1E 1.16(3)	d_{P-C} [Å]	P1–C1 1.858(2), P1–C2 1.884(2), P1–C6 1.888(2)	\angle_{P-B-H} [°]	P1–B1–H1C 106.0(15), P1–B1–H1D 104.7(14), P1–B1–H1E 101.4(15)	\angle_{C-P-B} [°]	C1–P1–B1 119.15(11)	\angle_{P-C-P} [°]	P1–C1–P2 128.57(11)		
d_{B-P} [Å]	B1–P1 1.936(3), B2–P2 1.940(3)														
d_{B-H} [Å]	B1–H1C 1.07(3), B1–H1D 1.06(3), B1–H1E 1.16(3)														
d_{P-C} [Å]	P1–C1 1.858(2), P1–C2 1.884(2), P1–C6 1.888(2)														
\angle_{P-B-H} [°]	P1–B1–H1C 106.0(15), P1–B1–H1D 104.7(14), P1–B1–H1E 101.4(15)														
\angle_{C-P-B} [°]	C1–P1–B1 119.15(11)														
\angle_{P-C-P} [°]	P1–C1–P2 128.57(11)														
 <p style="text-align: center;">dppa(BH₃)₂</p>	<table border="1"> <tr> <td>d_{B-P} [Å]</td> <td>B1–P1 1.917(2), B2–P2 1.920(2)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-H} [Å]</td> <td>B1–H1B1 1.16(3), B1–H2B1 1.09(3), B1–H3B1 1.08(3)</td> </tr> <tr> <td>d_{P-C} [Å]</td> <td>P1–C1 1.811(2), P1–C7 1.810(2)</td> </tr> <tr> <td>d_{P-N} [Å]</td> <td>P1–N1 1.6955(18), P2–N1 1.6851(18)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{P-B-H} [°]</td> <td>P1–B1–H1B1 98.8(13), P1–B1–H2B1 107.9(15), P1–B1–H3B1 108.5(15)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{N-P-B} [°]</td> <td>N1–P1–B1 118.64(10), N1–P2–B2 109.03(10)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{P-N-P} [°]</td> <td>P1–N1–P2 128.57(11)</td> </tr> </table>	d_{B-P} [Å]	B1–P1 1.917(2), B2–P2 1.920(2)	d_{B-H} [Å]	B1–H1B1 1.16(3), B1–H2B1 1.09(3), B1–H3B1 1.08(3)	d_{P-C} [Å]	P1–C1 1.811(2), P1–C7 1.810(2)	d_{P-N} [Å]	P1–N1 1.6955(18), P2–N1 1.6851(18)	\angle_{P-B-H} [°]	P1–B1–H1B1 98.8(13), P1–B1–H2B1 107.9(15), P1–B1–H3B1 108.5(15)	\angle_{N-P-B} [°]	N1–P1–B1 118.64(10), N1–P2–B2 109.03(10)	\angle_{P-N-P} [°]	P1–N1–P2 128.57(11)
d_{B-P} [Å]	B1–P1 1.917(2), B2–P2 1.920(2)														
d_{B-H} [Å]	B1–H1B1 1.16(3), B1–H2B1 1.09(3), B1–H3B1 1.08(3)														
d_{P-C} [Å]	P1–C1 1.811(2), P1–C7 1.810(2)														
d_{P-N} [Å]	P1–N1 1.6955(18), P2–N1 1.6851(18)														
\angle_{P-B-H} [°]	P1–B1–H1B1 98.8(13), P1–B1–H2B1 107.9(15), P1–B1–H3B1 108.5(15)														
\angle_{N-P-B} [°]	N1–P1–B1 118.64(10), N1–P2–B2 109.03(10)														
\angle_{P-N-P} [°]	P1–N1–P2 128.57(11)														
 <p style="text-align: center;">dppdmp(BH₃)₂</p>	<table border="1"> <tr> <td>d_{B-P} [Å]</td> <td>B1–P1 1.931(2), B2–P2 1.933(2)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-H} [Å]</td> <td>B1–H1B1 1.12(2), B1–H2B1 1.114(19), B1–H3B1 1.132(18)</td> </tr> <tr> <td>d_{P-C} [Å]</td> <td>P1–C1 1.8310(17), P1–C6 1.8165(18), P1– C12 1.8183(18), P2–C3 1.8420(17), P2– C18 1.8253(17), P2–C24 1.8124(18)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{P-B-H} [°]</td> <td>P1–B1–H1B1 105.9(10), P1–B1–H2B1 109.5(10), P1–B1–H3B1 105.5(9)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{C-P-B} [°]</td> <td>C1–P1–B1 118.08(9), C3–P2–B2 118.10(9)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{C-P-C} [°]</td> <td>C1–P1–C6 108.28(8), C1–P1–C12 101.76(8)</td> </tr> </table>	d_{B-P} [Å]	B1–P1 1.931(2), B2–P2 1.933(2)	d_{B-H} [Å]	B1–H1B1 1.12(2), B1–H2B1 1.114(19), B1–H3B1 1.132(18)	d_{P-C} [Å]	P1–C1 1.8310(17), P1–C6 1.8165(18), P1– C12 1.8183(18), P2–C3 1.8420(17), P2– C18 1.8253(17), P2–C24 1.8124(18)	\angle_{P-B-H} [°]	P1–B1–H1B1 105.9(10), P1–B1–H2B1 109.5(10), P1–B1–H3B1 105.5(9)	\angle_{C-P-B} [°]	C1–P1–B1 118.08(9), C3–P2–B2 118.10(9)	\angle_{C-P-C} [°]	C1–P1–C6 108.28(8), C1–P1–C12 101.76(8)		
d_{B-P} [Å]	B1–P1 1.931(2), B2–P2 1.933(2)														
d_{B-H} [Å]	B1–H1B1 1.12(2), B1–H2B1 1.114(19), B1–H3B1 1.132(18)														
d_{P-C} [Å]	P1–C1 1.8310(17), P1–C6 1.8165(18), P1– C12 1.8183(18), P2–C3 1.8420(17), P2– C18 1.8253(17), P2–C24 1.8124(18)														
\angle_{P-B-H} [°]	P1–B1–H1B1 105.9(10), P1–B1–H2B1 109.5(10), P1–B1–H3B1 105.5(9)														
\angle_{C-P-B} [°]	C1–P1–B1 118.08(9), C3–P2–B2 118.10(9)														
\angle_{C-P-C} [°]	C1–P1–C6 108.28(8), C1–P1–C12 101.76(8)														

Molekülstruktur	Strukturparameter														
 <p style="text-align: center;">dppd(BH₃)₂</p>	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>d_{B-P} [Å]</td> <td>B1–P1 1.941(3), B2–P2 1.925(3)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-H} [Å]</td> <td>B1–H1A 1.18(2), B1–H1B 1.16(3), B1–H1C 1.13(3)</td> </tr> <tr> <td>d_{P-C} [Å]</td> <td>P1–C1 1.855(2), P1–C7 1.818(2), P1–C13 1.812(2), P2–C2 1.834(2), P2–C19 1.925(3), P2–C25 1.828(2)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{P-B-H} [°]</td> <td>P1–B1–H1A 97.3(10), P1–B1–H1B 107.5(11), P1–B1–H1C 107.7(14)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{C-P-B} [°]</td> <td>C1–P1–B1 123.53(12), C2–P2–B2 114.65(12)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{C-P-C} [°]</td> <td>C1–P1–C7 102.55(11), C1–P1–C13 105.20(10)</td> </tr> </tbody> </table>	d_{B-P} [Å]	B1–P1 1.941(3), B2–P2 1.925(3)	d_{B-H} [Å]	B1–H1A 1.18(2), B1–H1B 1.16(3), B1–H1C 1.13(3)	d_{P-C} [Å]	P1–C1 1.855(2), P1–C7 1.818(2), P1–C13 1.812(2), P2–C2 1.834(2), P2–C19 1.925(3), P2–C25 1.828(2)	\angle_{P-B-H} [°]	P1–B1–H1A 97.3(10), P1–B1–H1B 107.5(11), P1–B1–H1C 107.7(14)	\angle_{C-P-B} [°]	C1–P1–B1 123.53(12), C2–P2–B2 114.65(12)	\angle_{C-P-C} [°]	C1–P1–C7 102.55(11), C1–P1–C13 105.20(10)		
d_{B-P} [Å]	B1–P1 1.941(3), B2–P2 1.925(3)														
d_{B-H} [Å]	B1–H1A 1.18(2), B1–H1B 1.16(3), B1–H1C 1.13(3)														
d_{P-C} [Å]	P1–C1 1.855(2), P1–C7 1.818(2), P1–C13 1.812(2), P2–C2 1.834(2), P2–C19 1.925(3), P2–C25 1.828(2)														
\angle_{P-B-H} [°]	P1–B1–H1A 97.3(10), P1–B1–H1B 107.5(11), P1–B1–H1C 107.7(14)														
\angle_{C-P-B} [°]	C1–P1–B1 123.53(12), C2–P2–B2 114.65(12)														
\angle_{C-P-C} [°]	C1–P1–C7 102.55(11), C1–P1–C13 105.20(10)														
 <p style="text-align: center;">dmpm(BH₂I)₂</p>	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>d_{B-P} [Å]</td> <td>B1–P1 1.923(5), B2–P2 1.930(5)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-H} [Å]</td> <td>B1–H1AB 0.9700, B1–H1BB 0.9700</td> </tr> <tr> <td>d_{B-I} [Å]</td> <td>B1–I1 2.266(5), B2–I2 2.266(5)</td> </tr> <tr> <td>d_{P-C} [Å]</td> <td>P1–C1 1.828(4), P1–C2 1.810(4), P1–C3 1.811(4)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{P-B-H} [°]</td> <td>P1–B1–H1AB 110.5, P1–B1–H1BB 110.5</td> </tr> <tr> <td>\angle_{P-B-I} [°]</td> <td>P1–B1–I1 105.9(2)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{C-P-C} [°]</td> <td>C1–P1–C2 108.07(18), C1–P1–C3 102.36(18)</td> </tr> </tbody> </table>	d_{B-P} [Å]	B1–P1 1.923(5), B2–P2 1.930(5)	d_{B-H} [Å]	B1–H1AB 0.9700, B1–H1BB 0.9700	d_{B-I} [Å]	B1–I1 2.266(5), B2–I2 2.266(5)	d_{P-C} [Å]	P1–C1 1.828(4), P1–C2 1.810(4), P1–C3 1.811(4)	\angle_{P-B-H} [°]	P1–B1–H1AB 110.5, P1–B1–H1BB 110.5	\angle_{P-B-I} [°]	P1–B1–I1 105.9(2)	\angle_{C-P-C} [°]	C1–P1–C2 108.07(18), C1–P1–C3 102.36(18)
d_{B-P} [Å]	B1–P1 1.923(5), B2–P2 1.930(5)														
d_{B-H} [Å]	B1–H1AB 0.9700, B1–H1BB 0.9700														
d_{B-I} [Å]	B1–I1 2.266(5), B2–I2 2.266(5)														
d_{P-C} [Å]	P1–C1 1.828(4), P1–C2 1.810(4), P1–C3 1.811(4)														
\angle_{P-B-H} [°]	P1–B1–H1AB 110.5, P1–B1–H1BB 110.5														
\angle_{P-B-I} [°]	P1–B1–I1 105.9(2)														
\angle_{C-P-C} [°]	C1–P1–C2 108.07(18), C1–P1–C3 102.36(18)														
 <p style="text-align: center;">dtbpm(BH₂I)₂</p>	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>d_{B-P} [Å]</td> <td>B1–P1 1.954(4), B2–P2 1.955(4)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-H} [Å]</td> <td>B1–H1AB 1.05(4), B1–H1BB 1.10(4)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-I} [Å]</td> <td>B1–I1 2.274(4), B2–I2 2.277(4)</td> </tr> <tr> <td>d_{P-C} [Å]</td> <td>P1–C1 1.850(4), P1–C2 1.866(4), P1–C6 1.890(3)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{P-B-H} [°]</td> <td>P1–B1–H1AB 110(2), P1–B1–H1BB 106.3(19)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{P-B-I} [°]</td> <td>P1–B1–I1 116.1(2)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{C-P-C} [°]</td> <td>C1–P1–C2 107.16(16), C1–P1–C6 100.23(15)</td> </tr> </tbody> </table>	d_{B-P} [Å]	B1–P1 1.954(4), B2–P2 1.955(4)	d_{B-H} [Å]	B1–H1AB 1.05(4), B1–H1BB 1.10(4)	d_{B-I} [Å]	B1–I1 2.274(4), B2–I2 2.277(4)	d_{P-C} [Å]	P1–C1 1.850(4), P1–C2 1.866(4), P1–C6 1.890(3)	\angle_{P-B-H} [°]	P1–B1–H1AB 110(2), P1–B1–H1BB 106.3(19)	\angle_{P-B-I} [°]	P1–B1–I1 116.1(2)	\angle_{C-P-C} [°]	C1–P1–C2 107.16(16), C1–P1–C6 100.23(15)
d_{B-P} [Å]	B1–P1 1.954(4), B2–P2 1.955(4)														
d_{B-H} [Å]	B1–H1AB 1.05(4), B1–H1BB 1.10(4)														
d_{B-I} [Å]	B1–I1 2.274(4), B2–I2 2.277(4)														
d_{P-C} [Å]	P1–C1 1.850(4), P1–C2 1.866(4), P1–C6 1.890(3)														
\angle_{P-B-H} [°]	P1–B1–H1AB 110(2), P1–B1–H1BB 106.3(19)														
\angle_{P-B-I} [°]	P1–B1–I1 116.1(2)														
\angle_{C-P-C} [°]	C1–P1–C2 107.16(16), C1–P1–C6 100.23(15)														
 <p style="text-align: center;">dmpm(BI₃)₂</p>	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>d_{B-P} [Å]</td> <td>B1–P1 1.955(19), B2–P2 1.944(17)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-I} [Å]</td> <td>B1–I1 2.232(17), B1–I2 2.197(18), B1–I3 2.258(16)</td> </tr> <tr> <td>d_{P-C} [Å]</td> <td>P1–C1 1.824(18), P1–C2 1.804(19), P1–C3 1.77(2)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{P-B-I} [°]</td> <td>P1–B1–I1 105.3(7), P1–B1–I2 108.4(8), P1–B1–I3 107.0(8)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{C-P-C} [°]</td> <td>C1–P1–C2 106.6(10), C1–P1–C3 112.2(9)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{P-C-P} [°]</td> <td>P1–C1–P2 124.2(10)</td> </tr> </tbody> </table>	d_{B-P} [Å]	B1–P1 1.955(19), B2–P2 1.944(17)	d_{B-I} [Å]	B1–I1 2.232(17), B1–I2 2.197(18), B1–I3 2.258(16)	d_{P-C} [Å]	P1–C1 1.824(18), P1–C2 1.804(19), P1–C3 1.77(2)	\angle_{P-B-I} [°]	P1–B1–I1 105.3(7), P1–B1–I2 108.4(8), P1–B1–I3 107.0(8)	\angle_{C-P-C} [°]	C1–P1–C2 106.6(10), C1–P1–C3 112.2(9)	\angle_{P-C-P} [°]	P1–C1–P2 124.2(10)		
d_{B-P} [Å]	B1–P1 1.955(19), B2–P2 1.944(17)														
d_{B-I} [Å]	B1–I1 2.232(17), B1–I2 2.197(18), B1–I3 2.258(16)														
d_{P-C} [Å]	P1–C1 1.824(18), P1–C2 1.804(19), P1–C3 1.77(2)														
\angle_{P-B-I} [°]	P1–B1–I1 105.3(7), P1–B1–I2 108.4(8), P1–B1–I3 107.0(8)														
\angle_{C-P-C} [°]	C1–P1–C2 106.6(10), C1–P1–C3 112.2(9)														
\angle_{P-C-P} [°]	P1–C1–P2 124.2(10)														

Molekülstruktur	Strukturparameter
 <p>[(dmpm)₂(BH₂)₂]²⁺</p>	<p>d_{B-P} [Å] B1–P1 1.925(8), B1–P3 1.933(8), B2–P2 1.924(8), B2–P4 1.928(8)</p> <p>d_{B-H} [Å] B1–H1B1 1.13(4), B1–H2B1 1.22(6), B2–H1B2 1.08(4), B2–H2B2 0.97(7)</p> <p>d_{P-C} [Å] P1–C1 1.802(6), P1–C2 1.780(7), P1–C3 1.789(7)</p> <p>\angle_{H-B-H} [°] H1B1–B1–H2B1 105(4), H1B2–B1–H2B2 97(5)</p> <p>\angle_{P-B-P} [°] P1–B1–P3 116.7(4), P2–B2–P4 116.8(4)</p> <p>\angle_{P-C-P} [°] P1–C1–P2 122.1(3), P3–C6–P4 119.7(3)</p>
 <p>(L+H)-BH₃</p>	<p>d_{B-H} [Å] B1–H1A 1.08(2), B1–H1B 1.13(2), B1–H1C 1.13(2)</p> <p>d_{B-N} [Å] B1–N1 1.576(3)</p> <p>d_{N-H} [Å] N2–H2 0.860(0)</p> <p>d_{N-C} [Å] N1–C1 1.311(2), N1–C2 1.470(2), N2–C1 1.334(2), N2–C8 1.455(2)</p> <p>\angle_{N-B-H} [°] N1–B1–H1A 108.0(12), N1–B1–H1B 107.4(12), N1–B1–H1C 108.2(12)</p> <p>\angle_{N-C-N} [°] N1–C1–N2 118.88(16)</p>
 <p>{[B(μ-L)(NHMe₂)₂]₂]²⁺</p>	<p>d_{B-B} [Å] B1–B2 1.751(4)</p> <p>d_{B-N} [Å] B1–N1 1.552(4), B1–N3 1.553(4), B1–N5 1.606(4), B2–N2 1.562(4), B2–N4 1.546(4), B2–N6 1.598(4)</p> <p>d_{N-C} [Å] N1–C1 1.330(4), N1–C2 1.472(4), N2–C1 1.323(4), N2–C8 1.471(4)</p> <p>d_{N-H} [Å] N5–H5 0.980(0), N6–H6 0.980(0)</p> <p>\angle_{N-B-N} [°] N1–B1–N3 112.3(2), N2–B2–N4 111.8(2)</p> <p>\angle_{N-B-B} [°] N5–B1–B2 130.3(2), N6–B2–B1 131.0(2)</p>
 <p>[B(μ-L)₂]</p>	<p>d_{B-B} [Å] B1–B2 1.710(14)</p> <p>d_{B-I} [Å] B1–I1 2.300(10), B2–I2 2.308(11)</p> <p>d_{B-N} [Å] B1–N1 1.525(13), B1–N3 1.542(13), B2–N2 1.555(14), B2–N4 1.539(12)</p> <p>d_{N-C} [Å] N1–C1 1.345(13), N2–C1 1.311(13), N3–C9 1.333(11), N4–C9 1.338(13)</p> <p>d_{P-C} [Å] P1–C15 1.859(6), P1–C21 1.852(7), P1–C27 1.839(6)</p> <p>\angle_{N-B-N} [°] N1–B1–N3 115.5(8), N2–B2–N4 114.5(8)</p> <p>\angle_{I-B-B} [°] I1–B1–B2 121.1(7), I2–B2–B1 122.8(7)</p>

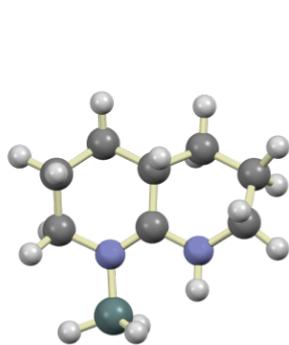
Molekülstruktur	Strukturparameter														
 <p>[dtbpmH(BH₃)⁺]</p>	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>d_{B-P} [Å]</td> <td>B1–P1 1.944(3)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-H} [Å]</td> <td>B1–H1B1 1.16(3), B1–H2B1 1.10(3), B1–H3B1 1.16(3)</td> </tr> <tr> <td>d_{P-H} [Å]</td> <td>P2–H1P1 1.36(2)</td> </tr> <tr> <td>d_{P-C} [Å]</td> <td>P1–C1 1.864(2), P2–C1 1.823(2)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{P-B-H} [°]</td> <td>P1–B1–H1B1 106.2(14), P1–B1–H2B1 105.8(15), P1–B1–H3B1 110.4(16)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{C-P-H} [°]</td> <td>C1–P2–H1P1 109.9(10)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{P-C-P} [°]</td> <td>P1–C1–P2 122.02(12)</td> </tr> </tbody> </table>	d_{B-P} [Å]	B1–P1 1.944(3)	d_{B-H} [Å]	B1–H1B1 1.16(3), B1–H2B1 1.10(3), B1–H3B1 1.16(3)	d_{P-H} [Å]	P2–H1P1 1.36(2)	d_{P-C} [Å]	P1–C1 1.864(2), P2–C1 1.823(2)	\angle_{P-B-H} [°]	P1–B1–H1B1 106.2(14), P1–B1–H2B1 105.8(15), P1–B1–H3B1 110.4(16)	\angle_{C-P-H} [°]	C1–P2–H1P1 109.9(10)	\angle_{P-C-P} [°]	P1–C1–P2 122.02(12)
d_{B-P} [Å]	B1–P1 1.944(3)														
d_{B-H} [Å]	B1–H1B1 1.16(3), B1–H2B1 1.10(3), B1–H3B1 1.16(3)														
d_{P-H} [Å]	P2–H1P1 1.36(2)														
d_{P-C} [Å]	P1–C1 1.864(2), P2–C1 1.823(2)														
\angle_{P-B-H} [°]	P1–B1–H1B1 106.2(14), P1–B1–H2B1 105.8(15), P1–B1–H3B1 110.4(16)														
\angle_{C-P-H} [°]	C1–P2–H1P1 109.9(10)														
\angle_{P-C-P} [°]	P1–C1–P2 122.02(12)														
 <p>dmpm(Mn(CO)₅Cl)₂</p>	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>d_{P-Mn} [Å]</td> <td>P1–Mn1 2.3201(1), P2–Mn2 2.3204(1)</td> </tr> <tr> <td>d_{P-C} [Å]</td> <td>P1–C7 1.859(6), P1–C8 1.852(7), P1–C9 1.839(6)</td> </tr> <tr> <td>d_{Mn-Cl} [Å]</td> <td>Mn1–Cl11 2.4023(1), Mn1–Cl2 2.4007(1), Mn2–Cl1 2.4023(1), Mn2– Cl2 2.4070(1)</td> </tr> <tr> <td>d_{Mn-C} [Å]</td> <td>Mn1–C1 1.783(4), Mn1–C2 1.794(4), Mn1–C3 1.853(4)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{Mn-Cl-Mn}$ [°]</td> <td>Mn1–Cl1–Mn2 95.85(4), Mn1–Cl2– Mn2 95.77(4)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{P-C-P} [°]</td> <td>P1–C7–P2 120.4(2)</td> </tr> </tbody> </table>	d_{P-Mn} [Å]	P1–Mn1 2.3201(1), P2–Mn2 2.3204(1)	d_{P-C} [Å]	P1–C7 1.859(6), P1–C8 1.852(7), P1–C9 1.839(6)	d_{Mn-Cl} [Å]	Mn1–Cl11 2.4023(1), Mn1–Cl2 2.4007(1), Mn2–Cl1 2.4023(1), Mn2– Cl2 2.4070(1)	d_{Mn-C} [Å]	Mn1–C1 1.783(4), Mn1–C2 1.794(4), Mn1–C3 1.853(4)	$\angle_{Mn-Cl-Mn}$ [°]	Mn1–Cl1–Mn2 95.85(4), Mn1–Cl2– Mn2 95.77(4)	\angle_{P-C-P} [°]	P1–C7–P2 120.4(2)		
d_{P-Mn} [Å]	P1–Mn1 2.3201(1), P2–Mn2 2.3204(1)														
d_{P-C} [Å]	P1–C7 1.859(6), P1–C8 1.852(7), P1–C9 1.839(6)														
d_{Mn-Cl} [Å]	Mn1–Cl11 2.4023(1), Mn1–Cl2 2.4007(1), Mn2–Cl1 2.4023(1), Mn2– Cl2 2.4070(1)														
d_{Mn-C} [Å]	Mn1–C1 1.783(4), Mn1–C2 1.794(4), Mn1–C3 1.853(4)														
$\angle_{Mn-Cl-Mn}$ [°]	Mn1–Cl1–Mn2 95.85(4), Mn1–Cl2– Mn2 95.77(4)														
\angle_{P-C-P} [°]	P1–C7–P2 120.4(2)														
 <p>dmpmH(BI₃)⁺</p>	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>d_{B-P} [Å]</td> <td>B1–P1 1.946(6)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-H} [Å]</td> <td>B1–H1B1 1.16(3), B1–H2B1 1.10(3), B1–H3B1 1.16(3)</td> </tr> <tr> <td>d_{P-H} [Å]</td> <td>P2–H1P1 1.36(2)</td> </tr> <tr> <td>d_{P-C} [Å]</td> <td>P1–C1 1.864(2), P2–C1 1.823(2)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{P-B-H} [°]</td> <td>P1–B1–H1B1 106.2(14), P1–B1–H2B1 105.8(15), P1–B1–H3B1 110.4(16)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{C-P-H} [°]</td> <td>C1–P2–H1P1 109.9(10)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{P-C-P} [°]</td> <td>P1–C1–P2 122.02(12)</td> </tr> </tbody> </table>	d_{B-P} [Å]	B1–P1 1.946(6)	d_{B-H} [Å]	B1–H1B1 1.16(3), B1–H2B1 1.10(3), B1–H3B1 1.16(3)	d_{P-H} [Å]	P2–H1P1 1.36(2)	d_{P-C} [Å]	P1–C1 1.864(2), P2–C1 1.823(2)	\angle_{P-B-H} [°]	P1–B1–H1B1 106.2(14), P1–B1–H2B1 105.8(15), P1–B1–H3B1 110.4(16)	\angle_{C-P-H} [°]	C1–P2–H1P1 109.9(10)	\angle_{P-C-P} [°]	P1–C1–P2 122.02(12)
d_{B-P} [Å]	B1–P1 1.946(6)														
d_{B-H} [Å]	B1–H1B1 1.16(3), B1–H2B1 1.10(3), B1–H3B1 1.16(3)														
d_{P-H} [Å]	P2–H1P1 1.36(2)														
d_{P-C} [Å]	P1–C1 1.864(2), P2–C1 1.823(2)														
\angle_{P-B-H} [°]	P1–B1–H1B1 106.2(14), P1–B1–H2B1 105.8(15), P1–B1–H3B1 110.4(16)														
\angle_{C-P-H} [°]	C1–P2–H1P1 109.9(10)														
\angle_{P-C-P} [°]	P1–C1–P2 122.02(12)														

A.7 DFT-Rechnungen

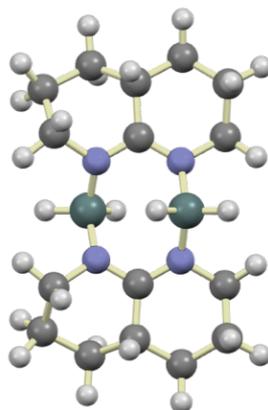
Tabelle 2 Quantum chemical calculations for the energetic reaction pathway of the dehydrocoupling reaction with and without I₂ (L = amidinate).

Reaction	BP86/def2-SV(P) [kJ·mol ⁻¹]	B3LYP/def2-TZVP [kJ·mol ⁻¹]
2 (L+H)-BH ₃ → [H ₂ B(μ-L)] ₂ + 2 H ₂	-64.8	-36.4
[H ₂ B(μ-L)] ₂ → [HB(μ-L)] ₂ + H ₂	-62.3	-47.4
2 (L+H)-BH ₃ + I ₂ → 2 (L+H)-BH ₂ I + H ₂	-156.9	-154.4
2 (L+H)-BH ₂ I → [HIB(μ-L)] ₂ + 2 H ₂	-31.1	+30.9
[HIB(μ-L)] ₂ → [IB(μ-L)] ₂ + H ₂	-90.9	-79.9
[HIB(μ-L)] ₂ → [HB(μ-L)] ₂ + I ₂	+60.9	+39.8

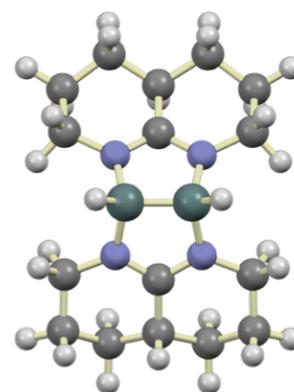
Tabelle 3 Total energy given in atomic units and energy minimum structures calculated with B3LYP/def2-TZVP for the dehydrocoupling reaction with and without I₂ (L = amidinate).



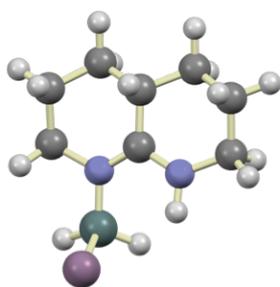
E = -449.32266561000 a. u.



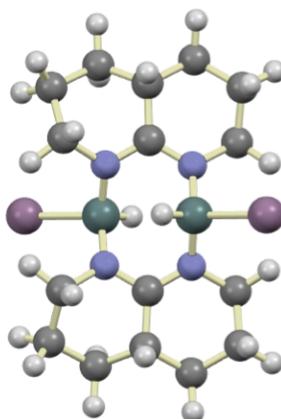
E = -896.30073030921 a. u.



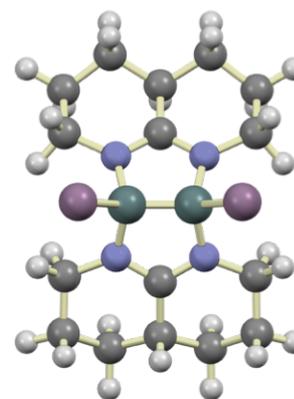
E = -895.12564457066 a. u.



E = -746.48506896481 a. u.



E = -1490.5977109353 a. u.



E = -1489.43524166471 a. u.

Tabelle 4 Comparison between selected measured and calculated bond length (B3LYP/def2-TZVP) for compound (L+H)-BH₃ (L = amidinate).

Bond	exp. [Å]	calcd. [Å]
B1-N1	1.577(3)	1.5961
B1-H1B	1.14(2)	1.2239
B1-H2B	1.13(2)	1.2187
B1-H3B	1.08(2)	1.2070
N2-H4	0.860	1.0127

Tabelle 5 Comparison of selected measured and calculated bond length (B3LYP/def2-TZVP) for compound [IB(μ -L)]₂ (L = amidinate).

Bond	exp. [Å]	calcd. [Å]
B1-B2	1.71(2)	1.7148
B1-N1	1.52(1)	1.5569
B1-N3	1.54(1)	1.5569
B1-I1	2.30(1)	2.3060
B2-N2	1.55(1)	1.5569
B2-N4	1.54(1)	1.5569
B2-I2	2.31(1)	2.3060

Tabelle 6 Atomic coordinates in a_0 ($x 5.2917721067(12) \times 10^{-11}$) for compound (L+H)-BH₃ (L = amidine).

	x	y	z
C	-1.8816088	-1.6355396	0.6053875
C	0.1759820	-0.4358746	-0.0841472
C	-0.6467429	0.8084144	-0.3444770
C	-1.9869007	0.7020616	0.4091175
C	-2.7632013	-0.5984610	0.1054869
H	-1.8967746	-1.4596478	-1.6882433
H	0.0349963	-2.4334921	-0.0355112
C	0.1204893	2.0844689	0.0004291
H	-1.7716440	0.7602969	1.4784653
H	-3.6330387	-0.3959021	-0.5226397

C	1.5676975	1.9650715	-0.4603093
C	2.2374752	0.7810156	0.2220767
H	-0.3762446	2.9442329	-0.4549555
H	1.6012177	1.8339803	-1.5470546
H	2.4406839	1.0101201	1.2743501
N	-0.5193190	-1.5887234	-0.1028916
N	1.4521352	-0.4565492	0.1679664
H	3.2009855	0.5606277	-0.2355169
H	2.1287135	2.8739693	-0.2321057
H	0.0947663	2.2413314	1.0842464
H	-0.8605359	0.8153012	-1.4221968
H	-2.5928215	1.5779320	0.1685560
H	-3.1387036	-1.0218971	1.0381711
H	-2.2635305	-2.6428003	-0.4444505
B	2.1966253	-1.8279044	0.5033280
H	1.9556911	-2.6150302	-0.4024154
H	3.3788710	-1.5966176	0.5768133
H	1.7447364	-2.2503844	1.5532955

Tabelle 7 Atomic coordinates in a_0 ($\times 5.2917721067(12) \times 10^{-11}$) for compound $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-L})_2]$ (L = amidine).

	x	y	z
B	1.3605129	0.9341811	0.0000000
H	2.1497595	1.8544911	0.0000000
N	0.5693871	1.0605091	-1.3649508
C	0.1827124	-0.0265173	-2.0208514
N	-0.1485455	-1.1301390	-1.3574322
C	-0.1036105	-2.3777798	-2.1218638
C	-1.0444790	-2.3584134	-3.3346073
C	-1.0434421	-0.9688194	-3.9966134
C	0.1227766	1.2715273	-4.2300684
C	1.0053854	2.2735038	-3.5000348
C	0.5617246	2.3620889	-2.0477502
H	1.9031011	-0.1405018	0.0000000
H	-0.3642884	-3.1894757	-1.4474637
H	0.9238592	-2.5580579	-2.4569913

H	-0.7247549	-3.1304496	-4.0395632
H	-2.0558298	-2.6168363	-3.0163761
H	-1.0292502	-1.0515957	-5.0858899
H	-1.9625271	-0.4360051	-3.7404679
H	0.4228828	1.1564744	-5.2748360
H	-0.9058732	1.6490082	-4.2420433
H	2.0545876	1.9639094	-3.5422833
H	0.9393992	3.2601602	-3.9661857
H	1.2203737	3.0190061	-1.4847424
H	-0.4458289	2.7945263	-1.9977858
C	0.1827124	-0.0265173	2.0208514
N	0.5693871	1.0605091	1.3649508
C	0.5617246	2.3620889	2.0477502
B	-0.9473003	-1.0721448	0.0000000
N	-0.1485455	-1.1301390	1.3574322
H	-1.6628051	-2.0528610	0.0000000
H	-1.5764526	-0.0416194	0.0000000
C	-0.1036105	-2.3777798	2.1218638
C	-1.0444790	-2.3584134	3.3346073
H	-0.3642884	-3.1894757	1.4474637
H	0.9238592	-2.5580579	2.4569913
C	0.1227766	1.2715273	4.2300684
C	-1.0434421	-0.9688194	3.9966134
C	1.0053854	2.2735038	3.5000348
H	1.2203737	3.0190061	1.4847424
H	-0.4458289	2.7945263	1.9977858
H	0.9393992	3.2601602	3.9661857
H	2.0545876	1.9639094	3.5422833
H	-1.9625271	-0.4360051	3.7404679
H	-1.0292502	-1.0515957	5.0858899
H	-2.0558298	-2.6168363	3.0163761
H	-0.7247549	-3.1304496	4.0395632
H	-0.9058732	1.6490082	4.2420433
H	0.4228828	1.1564744	5.2748360
C	0.1415962	-0.0977262	-3.5441636

C	0.1415962	-0.0977262	3.5441636
H	1.0732132	-0.6066548	-3.8307711
H	1.0732132	-0.6066548	3.8307711

Tabelle 8 Atomic coordinates in a_0 ($\times 5.2917721067(12) \times 10^{-11}$) for compound $[\text{HB}(\mu\text{-L})_2]$ (L = amidine).

	x	y	z
C	-1.8989227	-0.3812452	2.4400531
C	-1.8638901	-0.1485806	0.0000000
C	-3.9204194	0.5247975	1.2822317
C	-3.0046074	0.6674258	2.4919142
H	-2.2983051	-1.3568104	2.7461604
C	-3.9204194	0.5247975	-1.2822317
H	-4.7327185	1.2558006	1.3126343
H	-3.5612567	0.5569260	3.4258098
C	-3.0046074	0.6674258	-2.4919142
C	-1.8989227	-0.3812452	-2.4400531
H	-4.3849115	-0.4676151	-1.2801612
H	-3.5612567	0.5569260	-3.4258098
H	-1.1166083	-0.1369075	-3.1617045
N	-1.2810169	-0.5394536	-1.1268888
N	-1.2810169	-0.5394536	1.1268888
H	-4.3849115	-0.4676151	1.2801612
H	-2.5686516	1.6723153	2.4978463
H	-1.1166083	-0.1369075	3.1617045
H	-4.7327185	1.2558006	-1.3126343
H	-2.5686516	1.6723153	-2.4978463
H	-2.2983051	-1.3568104	-2.7461604
B	-0.0470353	-1.5048448	-0.8707686
B	-0.0470353	-1.5048448	0.8707686
C	3.3031957	0.0028271	2.4799736
C	3.6272706	0.9034275	1.2916207
C	1.9624614	-0.4600716	0.0000000
C	1.8338366	-0.4123976	2.4473002
H	3.0126149	1.8102176	-1.3243803
H	3.9430177	-0.8847411	2.4400017

H	4.6717746	1.2251364	1.3148036
C	3.6272706	0.9034275	-1.2916207
H	1.2246058	0.4122907	2.8422986
C	1.8338366	-0.4123976	-2.4473002
C	3.3031957	0.0028271	-2.4799736
H	1.6601817	-1.2666496	-3.1068259
H	3.5136206	0.5037473	-3.4280372
N	1.3315725	-0.7634384	1.1256736
N	1.3315725	-0.7634384	-1.1256736
H	1.6601817	-1.2666496	3.1068259
H	3.5136206	0.5037473	3.4280372
H	3.0126149	1.8102176	1.3243803
H	4.6717746	1.2251364	-1.3148036
H	3.9430177	-0.8847411	-2.4400017
H	1.2246058	0.4122907	-2.8422986
C	3.3577046	0.1326389	0.0000000
C	3.3577046	0.1326389	0.0000000
C	-3.1100521	0.7184706	0.0000000
H	-2.7445125	1.7549390	0.0000000
H	-0.1292884	-2.4488294	-1.6326425
H	-0.1292884	-2.4488294	1.6326425

Tabelle 9 Atomic coordinates in a_0 ($\times 5.2917721067(12) \times 10^{-11}$) for compound (L+H)-BH₂I (L = amidine).

	x	y	z
C	-1.9478428	-1.7859325	-0.0132595
C	0.1463940	-0.4195657	-0.0517951
C	-0.6558573	0.8551066	-0.2288084
C	-2.0814622	0.6904031	0.3064927
C	-2.7406489	-0.5271088	-0.3348742
H	-2.2327582	-2.6049520	-0.6753743
H	0.0748376	-2.4085365	-0.1024652
C	0.0913742	2.0667613	0.3190482
H	-2.0617884	0.5824623	1.3964811
H	-2.7884914	-0.3850188	-1.4183712
C	1.4964431	2.0738903	-0.2683456

C	2.2486288	0.8162474	0.1424879
H	-0.4532110	2.9762419	0.0559254
H	1.4309590	2.1341305	-1.3589260
H	2.6452453	0.9250904	1.1555616
N	-0.5074022	-1.5819827	-0.1512742
N	1.4475261	-0.4235807	0.1307072
H	3.1036116	0.6446228	-0.5122722
H	2.0650474	2.9448656	0.0635626
H	0.1335535	2.0225605	1.4125390
H	-0.7357572	0.9865278	-1.3168294
H	-2.6494929	1.5972170	0.0880815
H	-3.7657731	-0.6546974	0.0178796
H	-2.1627907	-2.1080432	1.0127199
B	2.2665169	-1.7221326	0.3477287
H	3.3486164	-1.4607824	0.7743673
H	1.6580761	-2.5440353	0.9750894
I	2.6264462	-2.6897589	-1.7660766

Tabelle 10 Atomic coordinates in a_0 ($\times 5.2917721067(12) \times 10^{-11}$) for compound $[\text{IHB}(\mu\text{-L})_2]$ (L = amidine).

	x	y	z
B	1.3090452	0.7790535	0.0000000
N	0.5827858	1.0470208	-1.3455585
C	0.1439240	-0.0193866	-2.0146786
N	-0.2850152	-1.0906561	-1.3464907
C	-0.1559659	-2.3816892	-2.0399209
C	-0.8796258	-2.4126180	-3.3984256
C	-0.9647661	-1.0112992	-4.0183578
C	0.0960972	1.2957605	-4.1921810
C	0.9463766	2.3188777	-3.4490122
C	0.5236519	2.3721457	-1.9897623
H	1.7021557	-0.3386022	0.0000000
H	-0.5497474	-3.1530190	-1.3840991
H	0.9103521	-2.5826697	-2.1791161
H	-0.3372370	-3.0941079	-4.0584163
H	-1.8833402	-2.8183115	-3.2696870

H	-0.9425281	-1.0665731	-5.1087452
H	-1.9180022	-0.5490803	-3.7493913
H	0.4033894	1.2067896	-5.2367657
H	-0.9460794	1.6332935	-4.2015620
H	2.0066446	2.0564033	-3.5051350
H	0.8337495	3.3096814	-3.8958202
H	1.1739720	3.0381117	-1.4291189
H	-0.4998489	2.7554921	-1.9064636
C	0.1439240	-0.0193866	2.0146786
N	0.5827858	1.0470208	1.3455585
C	0.5236519	2.3721457	1.9897623
B	-1.0227852	-0.8686463	0.0000000
N	-0.2850152	-1.0906561	1.3464907
H	-1.4732646	0.2301113	0.0000000
C	-0.1559659	-2.3816892	2.0399209
C	-0.8796258	-2.4126180	3.3984256
H	-0.5497474	-3.1530190	1.3840991
H	0.9103521	-2.5826697	2.1791161
C	0.0960972	1.2957605	4.1921810
C	-0.9647661	-1.0112992	4.0183578
C	0.9463766	2.3188777	3.4490122
H	1.1739720	3.0381117	1.4291189
H	-0.4998489	2.7554921	1.9064636
H	0.8337495	3.3096814	3.8958202
H	2.0066446	2.0564033	3.5051350
H	-1.9180022	-0.5490803	3.7493913
H	-0.9425281	-1.0665731	5.1087452
H	-1.8833402	-2.8183115	3.2696870
H	-0.3372370	-3.0941079	4.0584163
H	-0.9460794	1.6332935	4.2015620
H	0.4033894	1.2067896	5.2367657
C	0.1594105	-0.0871287	-3.5316108
C	0.1594105	-0.0871287	3.5316108
I	3.3556470	1.9583802	0.0000000
I	-2.9569925	-2.2042430	0.0000000

H	1.1277763	-0.5420478	-3.7886608
H	1.1277763	-0.5420478	3.7886608

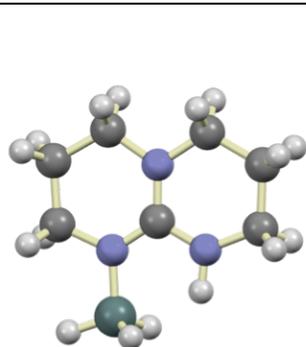
Tabelle 11 Atomic coordinates in a_0 ($\times 5.2917721067(12) \times 10^{-11}$) for compound $[\text{IB}(\mu\text{-L})_2]$ (L = amidine).

	x	y	z
C	-1.8956928	-0.3405595	2.4576456
C	-1.8807473	-0.1695129	0.0000000
C	-3.9280545	0.5182324	1.2858311
C	-3.0042260	0.7032759	2.4827488
H	-2.2807566	-1.3049247	2.8008047
C	-3.9280545	0.5182324	-1.2858311
H	-4.7466976	1.2416192	1.3025278
H	-3.5499966	0.6115012	3.4242934
C	-3.0042260	0.7032759	-2.4827488
C	-1.8956928	-0.3405595	-2.4576456
H	-4.3803036	-0.4787912	-1.3076499
H	-3.5499966	0.6115012	-3.4242934
H	-1.1001927	-0.0683566	-3.1528110
N	-1.2938898	-0.5490470	-1.1343481
N	-1.2938898	-0.5490470	1.1343481
H	-4.3803036	-0.4787912	1.3076499
H	-2.5792730	1.7124745	2.4583625
H	-1.1001927	-0.0683566	3.1528110
H	-4.7466976	1.2416192	-1.3025278
H	-2.5792730	1.7124745	-2.4583625
H	-2.2807566	-1.3049247	-2.8008047
B	-0.0347325	-1.4218050	-0.8573851
B	-0.0347325	-1.4218050	0.8573851
C	3.2919630	0.0420076	2.4853005
C	3.6639542	0.9105380	1.2886900
C	1.9524618	-0.4104480	0.0000000
C	1.8079295	-0.2985099	2.4518353
H	3.0993491	1.8495061	-1.3114086
H	3.8840239	-0.8781075	2.4650967
H	4.7235425	1.1764695	1.3082854

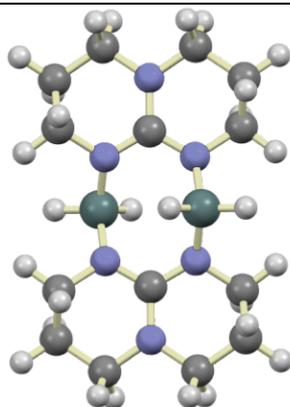
C	3.6639542	0.9105380	-1.2886900
H	1.2306267	0.5764441	2.7777212
C	1.8079295	-0.2985099	-2.4518353
C	3.2919630	0.0420076	-2.4853005
H	1.5807985	-1.1094749	-3.1448819
H	3.5181407	0.5461374	-3.4275017
N	1.3169141	-0.7019471	1.1319606
N	1.3169141	-0.7019471	-1.1319606
H	1.5807985	-1.1094749	3.1448819
H	3.5181407	0.5461374	3.4275017
H	3.0993491	1.8495061	1.3114086
H	4.7235425	1.1764695	-1.3082854
H	3.8840239	-0.8781075	-2.4650967
H	1.2306267	0.5764441	-2.7777212
C	3.3603820	0.1472116	0.0000000
H	4.0001879	-0.7466907	0.0000000
C	-3.1228444	0.6990730	0.0000000
H	-2.7461331	1.7318683	0.0000000
I	-0.1095480	-3.3586812	-2.1065571
I	-0.1095480	-3.3586812	2.1065571

Tabelle 12 Quantum chemical calculations for the energetic reaction pathway of the dehydrocoupling reaction with and without I₂ (L = hpp).

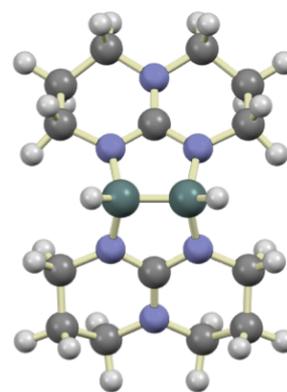
Reaction	BP86/def2-SV(P) [kJ·mol ⁻¹]	B3LYP/def2-TZVP [kJ·mol ⁻¹]
2 hppH-(BH ₃) → [H ₂ B(μ-hpp)] ₂ + 2 H ₂	-109.8	-60.3
[H ₂ B(μ-hpp)] ₂ → [HB(μ-hpp)] ₂ + H ₂	-36.1	-22.8
2 hppH-(BH ₃) + I ₂ → 2 hppH-(BH ₂ I) + H ₂	-177.5	-159.0
2 hppH-(BH ₂ I) → [HIB(μ-hpp)] ₂ + 2 H ₂	-63.3	+4.0
[HIB(μ-hpp)] ₂ → [IB(μ-hpp)] ₂ + H ₂	-72.3	-63.2
[HIB(μ-hpp)] ₂ → [HB(μ-hpp)] ₂ + I ₂	+94.9	+71.9

Tabelle 13 Total energy given in atomic units and energy minimum structures calculated with B3LYP/def2-TZVP for the dehydrocoupling reaction with and without I₂ (L = hpp).

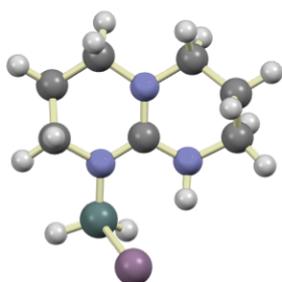
E = -465.36974034636 a. u.



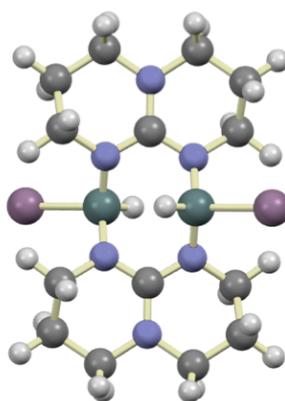
E = -928.40361118814 a. u.



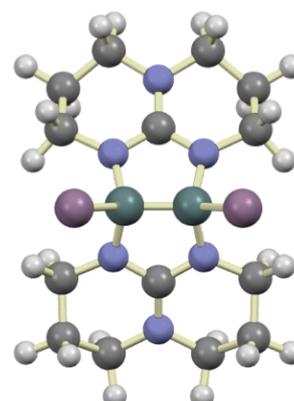
E = -927.21753245896 a. u.



E = -762.53224781786 a. u.



E = -1522.70500322449 a. u.



E = -1521.53341540309 a. u.

Tabelle 14 Atomic coordinates in a_0 ($\times 5.2917721067(12) \times 10^{-11}$) for compound hppH-BH₅.

	x	y	z
C	-1.9553341	-1.7954338	0.0000000
C	0.1333088	-0.3899893	0.0000000
C	-2.0365797	0.8269583	0.0000000
C	-2.8019050	-0.5094384	0.0000000
H	-2.2120082	-2.3979243	-0.8761838
H	0.0868616	-2.3656040	0.0000000
C	0.0309371	2.0817749	0.0000000
H	-2.3387537	1.4150261	0.8741721
H	-3.4566184	-0.5255389	-0.8702676
C	1.5669841	2.1088999	0.0000000
C	2.2825008	0.7439195	0.0000000
H	-0.3487673	2.6218864	-0.8749474
H	1.8971947	2.6752877	-0.8704791
H	2.9391217	0.6748894	0.8697831
N	-0.5820845	0.7631089	0.0000000
N	-0.5305589	-1.5640545	0.0000000
N	1.4448035	-0.4436750	0.0000000
H	-0.3487673	2.6218864	0.8749474
H	1.8971947	2.6752877	0.8704791
H	2.9391217	0.6748894	-0.8697831
H	-2.2120082	-2.3979243	0.8761838
H	-3.4566184	-0.5255389	0.8702676
H	-2.3387537	1.4150261	-0.8741721
B	2.2149552	-1.8466852	0.0000000
H	1.8939083	-2.4662270	1.0032278
H	1.8939083	-2.4662270	-1.0032278
H	3.3982148	-1.6041003	0.0000000

Tabelle 15 Atomic coordinates in a_0 ($\times 5.2917721067(12) \times 10^{-11}$) for compound [H₂B(μ -hpp)]₂.

	x	y	z
B	1.1267247	1.0675889	0.0000000
H	1.8192578	2.0672587	0.0000000
N	0.2944625	1.1202910	-1.3393511

C	0.000000	0.000000	-2.0089298
N	-0.2944625	-1.1202910	-1.3393511
C	-0.2453072	-2.3622659	-2.1017119
C	-1.1143971	-2.2232812	-3.3446385
C	-0.5482645	-1.0898076	-4.1872177
C	0.5482645	1.0898076	-4.1872177
C	1.1143971	2.2232812	-3.3446385
C	0.2453072	2.3622659	-2.1017119
H	1.7903139	0.0610982	0.0000000
H	-0.6012592	-3.1636628	-1.4599003
H	0.7873723	-2.5987673	-2.3895805
H	-1.1359303	-3.1408877	-3.9374610
H	-2.1369299	-2.0039994	-3.0303107
H	0.2593569	-1.4703821	-4.8248596
H	-1.3110057	-0.6794639	-4.8597968
H	1.3110057	0.6794639	-4.8597968
H	-0.2593569	1.4703821	-4.8248596
H	2.1369299	2.0039994	-3.0303107
H	1.1359303	3.1408877	-3.9374610
H	0.6012592	3.1636628	-1.4599003
H	-0.7873723	2.5987673	-2.3895805
C	0.0000000	0.0000000	2.0089298
N	0.2944625	1.1202910	1.3393511
C	0.2453072	2.3622659	2.1017119
B	-1.1267247	-1.0675889	0.0000000
N	-0.2944625	-1.1202910	1.3393511
H	-1.8192578	-2.0672587	0.0000000
H	-1.7903139	-0.0610982	0.0000000
C	-0.2453072	-2.3622659	2.1017119
C	-1.1143971	-2.2232812	3.3446385
H	-0.6012592	-3.1636628	1.4599003
H	0.7873723	-2.5987673	2.3895805
C	0.5482645	1.0898076	4.1872177
C	-0.5482645	-1.0898076	4.1872177
C	1.1143971	2.2232812	3.3446385

H	0.6012592	3.1636628	1.4599003
H	-0.7873723	2.5987673	2.3895805
H	1.1359303	3.1408877	3.9374610
H	2.1369299	2.0039994	3.0303107
H	-1.3110057	-0.6794639	4.8597968
H	0.2593569	-1.4703821	4.8248596
H	-2.1369299	-2.0039994	3.0303107
H	-1.1359303	-3.1408877	3.9374610
H	-0.2593569	1.4703821	4.8248596
H	1.3110057	0.6794639	4.8597968
N	-0.0000000	0.0000000	3.3798563
N	-0.0000000	0.0000000	-3.3798563

Tabelle 16 Atomic coordinates in a_0 ($\times 5.2917721067(12) \times 10^{-11}$) for compound $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$.

	x	y	z
C	-1.9352979	-0.4241743	2.4295957
C	-1.9370332	-0.2672012	0.0000000
C	-3.8988615	0.5177498	1.2379678
C	-2.9591628	0.7025354	2.4176754
H	-2.4118139	-1.3626497	2.7464123
C	-3.8988615	0.5177498	-1.2379678
H	-4.5678423	1.3762536	1.1360122
H	-3.5292716	0.7129908	3.3493059
C	-2.9591628	0.7025354	-2.4176754
C	-1.9352979	-0.4241743	-2.4295957
H	-4.5335216	-0.3676689	-1.3947263
H	-3.5292716	0.7129908	-3.3493059
H	-1.1547642	-0.2158043	-3.1637933
N	-1.3100635	-0.5998463	-1.1308342
N	-1.3100635	-0.5998463	1.1308342
H	-4.5335216	-0.3676689	1.3947263
H	-2.4515063	1.6667537	2.3260832
H	-1.1547642	-0.2158043	3.1637933
H	-4.5678423	1.3762536	-1.1360122
H	-2.4515063	1.6667537	-2.3260832

H	-2.4118139	-1.3626497	-2.7464123
B	-0.0046805	-1.4594355	-0.8700429
B	-0.0046805	-1.4594355	0.8700429
C	3.3602959	-0.0444753	2.3808288
C	3.6614150	0.9247767	1.2483007
C	1.9184485	-0.2565637	0.0000000
C	1.8603329	-0.3057270	2.4362212
H	3.2538224	1.9201395	-1.4811643
H	3.8947243	-0.9811630	2.2022620
H	4.7395735	1.0436457	1.1161833
C	3.6614150	0.9247767	-1.2483007
H	1.3548624	0.5732188	2.8629100
C	1.8603329	-0.3057270	-2.4362212
C	3.3602959	-0.0444753	-2.3808288
H	1.6410466	-1.1460731	-3.0993335
H	3.7123950	0.3662630	-3.3297442
N	1.3101536	-0.6203924	1.1313366
N	1.3101536	-0.6203924	-1.1313366
H	1.6410466	-1.1460731	3.0993335
H	3.7123950	0.3662630	3.3297442
H	3.2538224	1.9201395	1.4811643
H	4.7395735	1.0436457	-1.1161833
H	3.8947243	-0.9811630	-2.2022620
H	1.3548624	0.5732188	-2.8629100
H	-0.0133889	-2.4168129	-1.6232877
H	-0.0133889	-2.4168129	1.6232877
N	-3.1409454	0.3971329	0.0000000
N	3.1149761	0.4145698	0.0000000

Tabelle 17 Atomic coordinates in a_0 ($\times 5.2917721067(12) \times 10^{-11}$) for compound hppH-BH₂I.

	x	y	z
C	-1.9831194	-1.6326428	0.4244316
C	0.1268908	-0.3807197	0.1301556
C	-2.0356713	0.8128756	0.0663594
C	-2.6305137	-0.5135139	-0.3759159

H	-2.2780271	-2.6114601	0.0479778
H	-0.0141782	-2.3657841	0.0645886
C	0.0710648	2.0962585	0.0791875
H	-2.4028844	1.0818522	1.0648676
H	-2.4437966	-0.6720905	-1.4404523
C	1.5632656	1.9943465	0.3426018
C	2.1237384	0.8111428	-0.4295051
H	-0.1137552	2.5709562	-0.8912490
H	2.0491778	2.9239374	0.0416802
H	3.1849365	0.6806807	-0.2377348
N	-0.5726719	0.7811523	0.0785050
N	-0.5375027	-1.5348957	0.3139618
N	1.4519124	-0.4199723	-0.0102364
H	-0.4181923	2.7147872	0.8384543
H	1.7542096	1.8497216	1.4085560
H	2.0004010	0.9599891	-1.5090603
H	-2.2907198	-1.5776261	1.4748188
H	-3.7103069	-0.4991913	-0.2208207
H	-2.3405494	1.6132681	-0.6130908
B	2.2638181	-1.7134421	0.1186903
H	1.8789361	-2.4257029	0.9983170
H	3.4334657	-1.4875788	0.0872477
I	1.8700723	-3.0563482	-1.8523354

Tabelle 18 Atomic coordinates in a_0 ($\times 5.2917721067(12) \times 10^{-11}$) for compound $[\text{HIB}(\mu\text{-hpp})]_2$.

	x	y	z
B	1.1196013	0.9030520	0.0000000
N	0.3493541	1.1062865	-1.3269270
C	0.0000000	0.0000000	-2.0105239
N	-0.3493541	-1.1062865	-1.3269270
C	-0.2361823	-2.3738739	-2.0474406
C	-1.0292799	-2.2763291	-3.3429796
C	-0.4783626	-1.1268167	-4.1747656
C	0.4783626	1.1268167	-4.1747656
C	1.0292799	2.2763291	-3.3429796

C	0.2361823	2.3738739	-2.0474406
H	1.6424927	-0.1601551	0.0000000
H	-0.6283253	-3.1651441	-1.4150337
H	0.8186176	-2.5919905	-2.2513534
H	-0.9691285	-3.2010339	-3.9207151
H	-2.0770542	-2.1107379	-3.0894112
H	0.3685058	-1.4705407	-4.7795251
H	-1.2341492	-0.7533697	-4.8734852
H	1.2341492	0.7533697	-4.8734852
H	-0.3685058	1.4705407	-4.7795251
H	2.0770542	2.1107379	-3.0894112
H	0.9691285	3.2010339	-3.9207151
H	0.6283253	3.1651441	-1.4150337
H	-0.8186176	2.5919905	-2.2513534
C	0.0000000	0.0000000	2.0105239
N	0.3493541	1.1062865	1.3269270
C	0.2361823	2.3738739	2.0474406
B	-1.1196013	-0.9030520	0.0000000
N	-0.3493541	-1.1062865	1.3269270
H	-1.6424927	0.1601551	0.0000000
C	-0.2361823	-2.3738739	2.0474406
C	-1.0292799	-2.2763291	3.3429796
H	-0.6283253	-3.1651441	1.4150337
H	0.8186176	-2.5919905	2.2513534
C	0.4783626	1.1268167	4.1747656
C	-0.4783626	-1.1268167	4.1747656
C	1.0292799	2.2763291	3.3429796
H	0.6283253	3.1651441	1.4150337
H	-0.8186176	2.5919905	2.2513534
H	0.9691285	3.2010339	3.9207151
H	2.0770542	2.1107379	3.0894112
H	-1.2341492	-0.7533697	4.8734852
H	0.3685058	-1.4705407	4.7795251
H	-2.0770542	-2.1107379	3.0894112
H	-0.9691285	-3.2010339	3.9207151

H	-0.3685058	1.4705407	4.7795251
H	1.2341492	0.7533697	4.8734852
I	3.0356151	2.3234006	0.0000000
I	-3.0356151	-2.3234006	0.0000000
N	-0.0000000	0.0000000	-3.3663379
N	-0.0000000	0.0000000	3.3663379

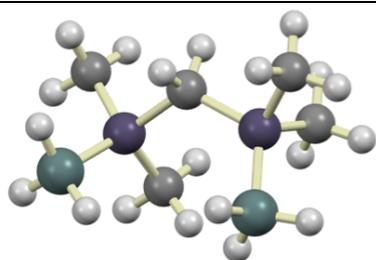
Tabelle 19 Atomic coordinates in a_0 ($\times 5.2917721067(12) \times 10^{-11}$) for compound $[\text{IB}(\mu\text{-hpp})]_2$.

	x	y	z
C	-1.9355230	-0.3709362	2.4450846
C	-1.9713893	-0.2902581	0.0000000
C	-3.9348952	0.4738700	1.2462844
C	-2.9765755	0.7356734	2.3951493
H	-2.3844926	-1.3050605	2.7986808
C	-3.9348952	0.4738700	-1.2462844
H	-4.6206629	1.3132292	1.112158
H	-3.5276152	0.7760968	3.3365581
C	-2.9765755	0.7356734	-2.3951493
C	-1.9355230	-0.3709362	-2.4450846
H	-4.5452808	-0.4154196	-1.4529001
H	-3.5276152	0.7760968	-3.3365581
H	-1.1466780	-0.1225662	-3.1558442
N	-1.3229888	-0.5870492	-1.1383578
N	-1.3229888	-0.5870492	1.1383578
H	-4.5452808	-0.4154196	1.4529001
H	-2.4931185	1.7057244	2.2497872
H	-1.1466780	-0.1225662	3.1558442
H	-4.6206629	1.3132292	-1.1121585
H	-2.4931185	1.7057244	-2.2497872
H	-2.3844926	-1.3050605	-2.7986808
B	0.0036258	-1.3300336	-0.8554530
B	0.0036258	-1.3300336	0.8554530
C	3.3423684	-0.0199524	2.3943486
C	3.7359366	0.8947622	1.2472327
C	1.9192080	-0.1861020	0.0000000

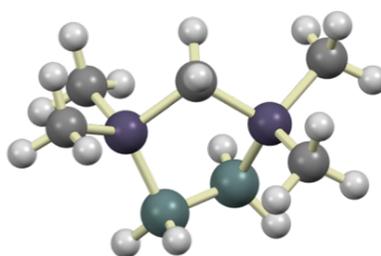
C	1.8288698	-0.1507600	2.4398679
H	3.4474223	1.9320064	-1.4668460
H	3.7901928	-1.0059373	2.2493374
H	4.8181327	0.8871701	1.1005572
C	3.7359366	0.8947622	-1.2472327
H	1.3837291	0.7968023	2.7731228
C	1.8288698	-0.1507600	-2.4398679
C	3.3423684	-0.0199524	-2.3943486
H	1.5315628	-0.9227145	-3.1502354
H	3.7187805	0.3840738	-3.3360484
N	1.2927495	-0.5263525	1.1385401
N	1.2927495	-0.5263525	-1.1385401
H	1.5315628	-0.9227145	3.1502354
H	3.7187805	0.3840738	3.3360484
H	3.4474223	1.9320064	1.4668460
H	4.8181327	0.8871701	-1.1005572
H	3.7901928	-1.0059373	-2.2493374
H	1.3837291	0.7968023	-2.7731228
I	0.0574432	-3.2831958	-2.1205294
I	0.0574432	-3.2831958	2.1205294
N	-3.1941621	0.3072718	0.0000000
N	3.1203775	0.4502264	0.0000000

Tabelle 20 Quantum chemical calculations for the energetic reaction pathway of the dehydrocoupling reaction with and without I₂ (L = dmpm).

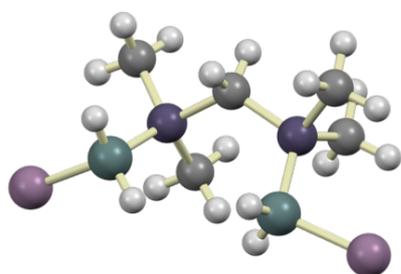
Reaction	BP86/def2-SV(P) [kJ·mol ⁻¹]	B3LYP/def2-TZVP [kJ·mol ⁻¹]
dmpm(BH ₃) ₂ → dmpm(BH ₂) ₂ + H ₂	+26.7	+48.2
dmpm(BH ₃) ₂ + I ₂ → dmpm(BH ₂ I) ₂ + H ₂	-120.6	-95.0
dmpm(BH ₂ I) ₂ → dmpm(BHI) ₂ + H ₂	+17.2	+38.9
dmpm(BH ₂ I) ₂ → dmpm(BHI) ₂ + I ₂	+147.3	+143.3

Tabelle 21 Total energy given in atomic units and energy minimum structures calculated with B3LYP/def2-TZVP for the dehydrocoupling reaction with and without I₂ (L = dmpm).

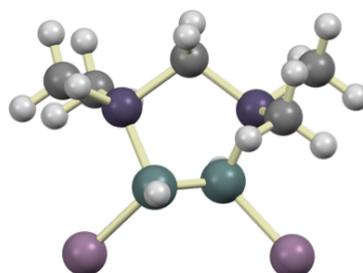
E = -934.84181243561 a. u.



E = -933.63553333611 a. u.



E = -1529.14244046522 a. u.



E = -1527.93916199523 a. u.

Tabelle 22 Atomic coordinates in a_0 ($\times 5.2917721067(12) \times 10^{-11}$) for compound dmpm(BH₃)₂.

	x	y	z
C	-0.4974937	-1.2980766	2.8046385
H	0.2177918	-2.1165990	2.7208897
H	-0.4166044	-0.8778465	3.8075694
H	-1.5077017	-1.6810638	2.6524572
C	-0.4696581	-0.8311315	-0.0056318
H	-1.5559305	-0.9450808	-0.0532976

H	-0.0402127	-1.8348906	0.0529903
C	-1.1719671	-0.6855029	-2.7756203
H	-2.1459781	-0.2809336	-2.4957495
H	-0.9112288	-0.3392934	-3.7763620
H	-1.2228615	-1.7744307	-2.7983088
C	-1.3716626	1.2526402	1.8125224
H	-1.2301932	2.0660421	1.1022608
H	-2.3700980	0.8302945	1.6884428
H	-1.2796655	1.6668432	2.8171619
C	0.0122214	1.6472344	-1.5844708
H	-1.0009251	1.9866136	-1.3649085
H	0.7092949	2.0477312	-0.8491404
H	0.3040256	2.0174949	-2.5683180
P	-0.0624766	-0.0026961	1.5945664
P	0.1482477	-0.1703921	-1.6225791
B	1.8538882	-0.8591868	-2.1515303
H	1.6844961	-2.0598975	-2.1632339
H	2.0162393	-0.3933002	-3.2584243
B	1.6996863	0.6912331	1.8836818
H	2.4566277	-0.2382316	1.7543573
H	1.8743142	1.5836154	1.0901351
H	2.6634182	-0.4887596	-1.3413789
H	1.6144061	1.0875708	3.0272807

Tabelle 23 Atomic coordinates in a_0 ($\times 5.2917721067(12) \times 10^{-11}$) for diborane(4) compound $\text{dmpm}(\text{BH}_2)_2$.

	x	y	z
C	0.7826623	-2.6188495	-0.0415152
H	1.6897803	-2.2017981	0.3941265
H	0.4874696	-3.4853628	0.5518950
H	0.9742496	-2.9353825	-1.0681083
C	0.0000000	0.0000000	-1.0789886
H	-0.8233471	0.3142488	-1.7221366
H	0.8233471	-0.3142488	-1.7221366
C	1.9550002	2.1614803	-0.8032251
H	1.6962686	2.4976876	-1.8090783

H	2.2842285	3.0192656	-0.2147609
H	2.7827036	1.4536639	-0.8586535
C	-1.9550002	-2.1614803	-0.8032251
H	-2.7827036	-1.4536639	-0.8586535
H	-1.6962686	-2.4976876	-1.8090783
H	-2.2842285	-3.0192656	-0.2147609
C	-0.7826623	2.6188495	-0.0415152
H	-0.9742496	2.9353825	-1.0681083
H	-1.6897803	2.2017981	0.3941265
H	-0.4874696	3.4853628	0.5518950
P	-0.5436143	-1.3676141	0.0553591
P	0.5436143	1.3676141	0.0553591
B	0.7281952	0.5138700	1.7627661
H	1.7905471	-0.0783263	1.6742363
H	0.7594357	1.3676076	2.6185893
B	-0.7281952	-0.5138700	1.7627661
H	-0.7594357	-1.3676076	2.6185893
H	-1.7905471	0.0783263	1.6742363

Tabelle 24 Atomic coordinates in a_0 ($\times 5.2917721067(12) \times 10^{-11}$) for compound $\text{dmpm}(\text{BH}_2\text{I})_2$.

	x	y	z
C	-0.5624693	-1.4101893	2.7668662
H	0.1178627	-2.2516977	2.6335838
H	-0.4508920	-1.0358280	3.7840764
H	-1.5892635	-1.7409736	2.6060954
C	-0.5018542	-0.8408858	-0.0294933
H	-1.5881436	-0.9521417	-0.0808475
H	-0.0754135	-1.8476951	-0.0122066
C	-1.1612769	-0.6850644	-2.8097864
H	-2.1529837	-0.3139406	-2.5481017
H	-0.8861028	-0.3314888	-3.8031961
H	-1.1709368	-1.7753683	-2.8249977
C	-1.3503014	1.2194194	1.8575518
H	-1.1735520	2.0445461	1.1693876
H	-2.3602251	0.8326882	1.7151215

H	-1.2440712	1.5983956	2.8737740
C	-0.0906516	1.6938045	-1.5577963
H	-1.1187472	1.9877786	-1.3449553
H	0.5832630	2.1058517	-0.8075795
H	0.2025192	2.0860079	-2.5322374
P	-0.1039704	-0.0838282	1.6086167
P	0.0965684	-0.1123670	-1.6245597
B	1.8649961	-0.7542893	-2.0487998
H	1.7707748	-1.9490347	-2.1110407
B	1.7228156	0.5061427	1.8074616
H	2.4250461	-0.4544819	1.6917696
H	1.9238544	1.3968234	1.0355780
H	2.6353259	-0.3311535	-1.2419933
I	1.8725724	1.3156711	3.9385249
I	2.3652566	0.0832987	-4.1108162

Tabelle 25 Atomic coordinates in a_0 ($\times 5.2917721067(12) \times 10^{-11}$) for diborane(4) compound $\text{dmpm}(\text{BHI})_2$.

	x	y	z
C	0.8050483	-2.6318011	-0.1499610
H	1.7314565	-2.2062487	0.2345047
H	0.5392347	-3.4833681	0.4762086
H	0.9447729	-2.9604475	-1.1807949
C	0.0000000	0.0000000	-1.1504758
H	-0.8274121	0.3036763	-1.7929393
H	0.8274121	-0.3036763	-1.7929393
C	1.9798424	2.1657823	-0.7910194
H	1.7664015	2.5441781	-1.7917691
H	2.2980318	2.9911012	-0.1525168
H	2.7910098	1.4390629	-0.8382842
C	-1.9798424	-2.1657823	-0.7910194
H	-2.7910098	-1.4390629	-0.8382842
H	-1.7664015	-2.5441781	-1.7917691
H	-2.2980318	-2.9911012	-0.1525168
C	-0.8050483	2.6318011	-0.1499610
H	-0.9447729	2.9604475	-1.1807949

H	-1.7314565	2.2062487	0.2345047
H	-0.5392347	3.4833681	0.4762086
P	-0.5182735	-1.3900350	-0.0286067
P	0.5182735	1.3900350	-0.0286067
B	0.7028027	0.5106460	1.6831626
H	1.7780563	-0.0321221	1.6291608
B	-0.7028027	-0.5106460	1.6831626
H	-1.7780563	0.0321221	1.6291608
I	0.8301493	2.1319481	3.2780926
I	-0.8301493	-2.1319481	3.2780926

LISTE WISSENSCHAFTLICHER BEITRÄGE

Publikationen

- I. *“Chemistry of Guanidinate-Stabilised Diboranes: Transition-Metal-Catalysed Dehydrocoupling and Hydride Abstraction“*
A. Wagner, S. Litters, J. Elias, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry - A European Journal* **2014**, *20*, 12514-12527, doi: 10.1002/chem.201402648.
- II. *“Bowl Shaped Monodentate Phosphines by Condensation of Imidazole Units with Boranes“*
H. Schall, O. Fritz, M. Schikora, J. Elias, H. Pritzkow, H. Wadepohl, M. Enders, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2018**, *644*, 630-645, doi: 10.1002/zaac.201800016.
- III. Cover Feature/ Hot Paper *“Boron-Boron Dehydrocoupling of Boranes, Initiated by Reaction with Iodine“*
J. Elias, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry - A European Journal* **2019**, doi: 10.1002/chem.201900671.



Vorträge auf Tagungen

- VI. *„Synthese und Reaktivität Amidinstabiler Diboranverbindungen“*
Deutsche Borchemikertagung, Reimlingen, **2018**.
- V. *„Untersuchung Phosphin- und Amidinstabiler Diboranverbindungen“*
Deutsche Borchemikertagung, Lichtenfels, **2017**.
- IV. *„Kationische Diboranverbindungen mit Phosphinrückgrat“*
Deutsche Borchemikertagung, Hirschberg, **2016**.
- III. *„Synthese und Reaktivität iodierter Phosphinoboranverbindungen“*
Deutsche Borchemikertagung, Blaubeuren, **2015**.
- II. *„Dehydrokupplung und Hydridabstraktion an verschiedenen Diboranverbindungen“*
Skilizium, Portes Du Soleil (Schweiz), **2015**.
- I. *„Untersuchung Phosphinstabiler Diboranverbindungen“*
Deutsche Borchemikertagung, Durbach, **2014**.

DANKSAGUNG

Ich danke meinem Doktorvater *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel* sehr herzlich für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die stete Unterstützung und die mir gewährte freie Hand bei der Anfertigung dieser Arbeit. Die vielen gemeinsamen konstruktiven Gespräche und die stete Begeisterung für Forschung und die faszinierende Chemie des Bors gestalteten die Arbeit und den Laboralltag sehr angenehm. Ich bin dankbar für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die positive Motivation, auch in Zeiten in denen ich der Chemie jeden Fortschritt abringen musste.

Privatdozent Dr. Joachim Ballmann danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Das Erstellen einer solchen Arbeit ist nie ohne viele helfende Hände möglich, ich möchte mich daher an dieser Stelle bei allen Analytikabteilungen und Werkstätten des Chemischen Institutes bedanken: *Beate Termin* danke ich für ihren unermüdlichen Einsatz und außerordentlich gute Organisation der NMR-Abteilung. *Cornelia Vetter, Ute Gärtner* und *Irene Gruber* von der Abteilung für Elementaranalysen danke ich für stets schnelle Messungen und vor allem für die immer sehr freundliche Annahme von Proben außerhalb der eigentlichen Öffnungszeiten. Ich danke den Mitarbeitern der OC-Massenabteilung *Dr. Jürgen Gross, Iris Mitsch, Norbert Nieth* und *Doris Lang*. Ein großes Dankeschön richtet sich an dieser Stelle auch an alle Werkstätten im Haus und ihre Mitarbeiter die stets als Retter in der Not zur Stelle waren, egal ob Schlüssel klemmten oder riesige Löcher in der Line zu flicken waren. Herzlichen Dank auch an den *AK Ballmann* für die Zurverfügungstellung ihrer Glovebox. Ein besonderer Dank gilt *Martin Dörner*, der guten Seele des Hauses; dein herzliches Wesen und dein fröhliches „Guten Morgen“ haben jeden Tagen noch ein Stückchen Besser gemacht.

Ich danke der *gesamten Arbeitsgruppe Himmel und Greb* und *allen ehemaligen AK-Mitgliedern* für die herzliche Aufnahme, die stete Hilfe in alle Lebenslagen und bei der Anfertigung dieser Arbeit! Die freundschaftliche Atmosphäre im Labor und die abwechslungsreichen außer-AK-lichen Aktivitäten habe meine Promotion sehr angenehm gemacht. Es war schön mit euch allen zusammenarbeiten zu dürfen.

Karin Gissmann bin ich für so viele Dinge dankbar! Neben der fantastischen Organisation des gesamten Arbeitskreises und der fortwährenden Hilfe bei der Bewältigung jeglicher bürokratischer Hürden, hatte sie stets ein offenes Ohr für Probleme aller Art und immer die richtigen Ratschläge und tröstenden Worte (und nicht zu vergessen die immer gut gefüllte Schale mit Schokolade).

Dr. Elisabeth Kaifer und *Ute Wild* danke ich für ihre ständige Hilfe am Röntgendiffraktometer und das Lösen jedes noch so widrigen technischen Problems. *Dr. Elisabeth Kaifer* danke ich darüber hinaus für das außerordentlich geduldige Lösen jeder meiner gemessenen Strukturen, auch wenn es zum hundertsten Mal nur protonierter Ligand war. *Petra Walter* und *Simone Leingang* danke ich für die Organisation von Chemikalienbestellungen und Gewährleistung eines reibungslosen Laboraltags.

Eine große Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit waren meine Bachelorstudenten und Forschungspraktikanten *Matthias Tanriver*, *Anna Sontheim* und *Phillip Sondermann*. Die Zusammenarbeit mit euch war sehr angenehm, unterhaltsam und nicht zuletzt produktiv. Ich möchte mich an dieser Stelle außerdem bei meinen fleißigen Korrekturlesern *Julian Horn*, *Markus Frick*, *Daniel Vogler*, *Nina Kramer* und *Katja Heringer* bedanken.

Mein *LaBor*.....wo soll ich anfangen? Jung die Zeit mit euch ist schwer in Worte zu fassen. Es war ein Fest (im wahrsten Sinne des Wortes)!

Markus Frick, du bist wie ein Einhorn für mich, one of a kind, ich musste dich erst kennenlernen, um zu glauben, dass es so etwas gibt. Du hast den Laboralltag ungemein bereichert und das nicht nur durch den (manchmal) fragwürdigen Musikgeschmack. Ich danke dir sehr für die vielen guten fachlichen Ratschläge und Ideen, in Zeiten in denen es so gar nicht vorwärts gehen wollte. Darüber hinaus bin ich für die vielen tiefsinnigen und/ oder unsinnigen Gespräche zu allen erdenklichen Themen dankbar und dein immer herzliches und offenes Wesen. Ich bin sehr froh, dass ich dich kennenlernen durfte. Menschen wie du machen das Leben bunter, bewahre dir deine Einzigartigkeit!

Außerordentlicher Dank gilt *Julian Horn*, für die große Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit, die ständige Hilfe bei der Bewältigung technischer Probleme und vor allem die mentale Unterstützung besonders in der Endphase meiner Promotion. Ich danke dir für die fachlichen Ratschläge und hilfreichen Tipps, die unzähligen herzlichen, offenen Gespräche, die jeden Tag sehr angenehm und unterhaltsam gestaltet habe und auch die vielen aufmunternden Nachrichten aus der Ferne, wenn gefühlt kaum Licht am Horizont zu sehen war. Nicht zu vergessen die gemeinschaftliche Front bei der Zähmung wilder Fabelwesen, wenn der Ballermann mal wieder drohte Überhand zu nehmen (oder zum 1000. Mal ein gewisses Lied eines Mannheimer Künstlers lief)! Du warst der Ruhepol und das Herz des *LaBors*!

Daniel Vogler hat unser *LaBor* Team erst gegen Ende meiner Promotion verstärkt und war doch sofort fester Bestandteil. Vielen Dank für die schöne Zeit und sehr angenehme Zusammenarbeit!

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie und Freunden. *Lena Mäurer, Fanny Gaydoul* und *Katja Heringer* danke ich für ihre unendliche Geduld und ständige Unterstützung. Ihr seid Freundinnen, wie man sie sich besser nicht wünschen könnte und ich wäre in manchen Lebenslagen sicher völlig aufgeschmissen ohne euch.

Ich danke *meine Eltern* und meiner kleinen Schwester *Lena* für ihre große Liebe und unendliche Unterstützung auf jede erdenkliche Weise. Egal welche Wendung mein Leben genommen hat oder welche (manchmal aus elterlicher Sicht sicher unverständliche) Entscheidung ich getroffen habe, ihr wart immer bedingungslos für mich da! Ihr seid mein Zuhause, mein Fels in der Brandung! *Lena*, seid ich denken kann bist du mein Vorbild in Sachen Disziplin und Mut (auch wenn du das selbst vielleicht anders siehst). Was ich ausdrücken möchte, lässt sich schwer in Worte fassen und würde die Seitenzahl dieser Arbeit sicher verdoppeln, deshalb einfach nur DANKE!

Quiero utilizar las últimas palabras de esta tesis para agradecerle a una persona muy especial, *Jorge Posada*. Entraste a mi vida inesperadamente, no hace tanto, pero siento como si hubieses estado aquí toda mi vida. Me diste las alas y me enseñaste a volar cuando pensé que no sabía ni cómo caminar. ¡Eres el mejor compañero que puede haber deseado! ¡Muchas gracias por todo!

Ich wollte diese Dissertation instinktiv mit den Worten „Es war mir ein Fest!“ schließen, aber es wäre wohl jedem klar, dass das irgendwie nicht ganz die Wahrheit ist. Es war ein ständiges Auf und Ab mit sehr viel Freude, Lachen und Feiern, aber auch geprägt von Tränen, (Angst)Schweiß und Blut. Unvergesslich wird die gesamte Zeit auf jeden Fall sein und ein Grund zum Feiern gibt es immer! VIELEN, VIELEN DANK!

*“Begin at the beginning,” the King said gravely,
“and go on till you come to the end:
then stop.”*



Lewis Carroll – Alice's Adventures in Wonderland

Eidesstattliche Versicherung

Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg.

- I. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „*Neuartige synthetische Zugänge zu elektronenpräzisen Bor–Bor-Einfachbindungen*“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
- II. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
- III. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
- IV. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
- V. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen und Gewissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

.....

Datum, Ort

.....

Unterschrift (Jana Elias)