

Synthese und Reaktivität eines kinetisch stabilisierten Benzoborirens

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Marvin Sindlinger
aus Nagold

Tübingen
2024

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

22.03.2024

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter/-in:

Prof. Dr. Holger F. Bettinger

2. Berichterstatter/-in:

Prof. Dr. Lars Wesemann

“If you hide your ignorance, no one will hit you and you'll never learn.”

— Ray Bradbury, *Fahrenheit 451*

Danksagung

Allen voran möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger F. Bettinger für die Bereitstellung der herausfordernden Themen und für die Möglichkeit bedanken, die Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Besonders die intensiven fachlichen Diskussionen und sein offenes Ohr bei jeder Art von Problem weiß ich sehr zu schätzen.

Darüber hinaus gilt mein Dank Prof. Dr. Lars Wesemann für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich möchte mich außerdem bei allen früheren und derzeitigen Mitarbeitern des Arbeitskreises Bettinger und insbesondere Ralf Einholz, Divanshu Gupta, Virinder Bhagat, Constanze Keck, Sonja Biebl und Florian Reicherter für die angenehme Atmosphäre, den produktiven Austausch von Ideen und für so manche Diskussion vollkommen Abseits der Chemie bedanken.

Darüber hinaus gilt mein Dank meinen Bachelorandinnen und Praktikant(en)/innen, die durch ihre Synthesen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Markus Ströbele und Florian Pachel bedanke ich mich für ihre unschätzbare Hilfe beim Vermessen meiner Einkristalle und die witzigen Gespräche.

Den Mitgliedern der NMR-Abteilungen Dr. Markus Kramer, Dr. Klaus Eichele, Priska Kolb, Dominik Brzecki und Thomas Kienzle danke ich für das Messen von NMR-Spektren, Unterstützung bei Messproblemen und die angenehme Atmosphäre.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Dr. Dorothee Wistuba, Dr. Norbert Grzegorzek, Dr. Peter Haiss, Claudia Krause und Veronika Mair für die Messung der Massenspektren, die hilfreichen Diskussionen und ihre Motivation bedanken, auch in schwierigen Fällen doch noch eine Lösung zu finden.

Außerdem möchte ich Thomas Nieß, Karin Rein, Michaela Friedrichs und Magdalena Mureşan für ihre Arbeit und moralische Unterstützung danken. Ohne euch wäre vieles deutlich schwerer gewesen.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden für ihre Liebe und Unterstützung bedanken. Ohne euch wäre ich nie so weit gekommen.

INHALTSVERZEICHNIS

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	III
ZUSAMMENFASSUNG	V
ABSTRACT	VII
PUBLIKATIONSLISTE UND EIGENANTEILE	IX
1 EINLEITUNG	11
1.1 Ein Überblick über Benzoborirene.....	11
1.2 Cyclopropabenzole.....	20
1.3 Borirene.....	42
2 ZIELSETZUNG	47
3 DISKUSSION DER ERGEBNISSE	49
3.1 Synthese kinetisch stabilisierter Benzoborirene....	49
3.2 Untersuchungen zur Reaktivität des Benzoborirens	1
.....	57
LITERATURVERZEICHNIS	77
LEBENS LAUF	89
ANHANG	91

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

9-BBN	9-Borabicyclo-[3.3.1]nonan
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck, <i>atmospheric pressure chemical ionization</i>
Äq.	Äquivalente
Bu	Butyl-
Cp	Cyclopentadien/yl-
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	Diisopropylphenyl
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTA	Differenz-Thermoanalyse
Et	Ethyl-
FIA	Flouridionenaffinität, <i>flouride ion affinity</i>
fod	7,7-Dimethyl-1,1,1,2,2,3,3-heptafluorooctan-4,6-dionato-
FVP	Blitzvakuumpyrolyse, <i>flash vacuum pyrolysis</i>
HIA	Hydridionenaffinität, <i>hydride ion affinity</i>
<i>i</i>	iso
Me	Methyl-
Mes	Mesityl
Mes*	Triisopropylphenyl
NacNac	1,3-Diketiminat
NBO	natürliches Bindungsorbital, <i>natural bond orbital</i>
NBS	N-Bromsuccinimid
nBu	n-Butyl

Abkürzungsverzeichnis

NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Kernspinresonanz, <i>nuclear magnetic resonance</i>
Ph	Phenyl-
ppm	Teile pro Million, <i>parts per million</i>
Pr	Propyl-
PTAD	4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion
QTAIM	Quantentheorie von Atomen in Molekülen, " <i>quantum theory of atoms in molecules</i> "
rt	Zimmertemperatur, <i>room temperature</i>
SIBL	spannungsinduzierte Bindungslokalisation, <i>strain induced bond localization</i>
TEBAC	Benzyltriethylammoniumchlorid
<i>tert</i>	<i>tertiär</i>
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl-
TOF	Flugzeit, <i>time of flight</i>
Tol	Toluol
Trip	2,4,6-Triisopropylphenyl

ZUSAMMENFASSUNG

Benzoborirene sind eine sehr seltene Klasse gespannter, borhaltiger Heterobicyclen, die bereits bei niedrigen Temperaturen zu 9,10-Diboraanthracenen dimerisieren. Im Rahmen dieser Dissertation wurde ein kinetisch stabilisiertes Benzoboriren synthetisiert. Der sterische Anspruch der Terphenylgruppe des synthetisierten Benzoborirens verhindert die zur Dimerisierung notwendige Interaktion zwischen Boratom und einem Kohlenstoffbrückenkopf eines weiteren Moleküls, was die erste Röntgenstrukturanalyse eines Benzoborirens ermöglichte. Die Bindungslängen des sechsgliedrigen Rings der Benzoborireneinheit entsprechen einer Anti-Mills-Nixon-Verzerrung.

Stabil bis zu einer Temperatur von 250 °C reagiert das Benzoboriren bereitwillig mit kleinen reaktiven Molekülen wie Methanol oder Pyridin unter Ringöffnung oder Bildung von Lewis-Säure-Base Komplexen, nicht jedoch mit sterisch anspruchsvolleren Reagenzien wie 2-Picolin und 2,6-Lutidin oder schwächeren Lewis-Basen wie Acetonitril. Die dipolaren Moleküle Trimethylphosphinoxid und Acetaldehyd reagieren mit der B-C-Bindung des dreigliedrigen Ringes in formalen (2+2)-Cycloadditionen, während *tert*-Butylisonitril, das teilweise Carbencharakter besitzt, in Form einer formalen doppelten (2+1)-Cycloaddition reagiert. Alle drei Cycloadditionsprodukte wurden mittels Röntgenstrukturanalyse und quantenchemischer Rechnungen untersucht. Das starke Dienophil PTAD und das Dien 3,5-Di-(4-pyridinyl)-1,2,4,5-tetrazin reagieren ebenfalls in formalen (2+2)-Cycloadditionen, deren Produkte mittels Röntgenstrukturanalyse und hochaufgelöster Massenspektrometrie untersucht, aber bisher nicht isoliert werden konnten.

ABSTRACT

Benzoborirenes are a very rare class of strained boron heterobicyclic systems, which dimerize to 9,10-diboraanthracenes even at low temperatures. A kinetically stabilized benzoborirene was synthesized in this work. The interaction between a boron atom and a carbon bridgehead of another molecule that is necessary for dimerization is inhibited by the large steric demand of the terphenyl moiety of the synthesized benzoborirene, thus enabling the first analysis of a benzoborirene by single crystal X-ray crystallography. The bond length pattern of the six-membered ring of the parent benzoborirene follows an anti-Mills-Nixon distortion.

The Benzoborirene withstands temperatures up to 250 °C and readily reacts with small reactive molecules like methanol or pyridine, by opening of the three-membered ring or formation of Lewis-acid-base complexes. Sterically more demanding reagents like 2-picoline and 2,6-lutidine or weaker Lewis-bases like acetonitrile do not undergo a reaction. The dipolar compounds trimethylphosphine oxide and acetaldehyde react with the C-B bond of the three-membered ring in formal (2+2) cycloadditions, *tert*-butyl isonitrile which has some degree of carbene character on the other hand reacts in a double (2+1) cycloaddition. All three cycloaddition products were investigated by means of single-crystal X-ray crystallography and quantum chemical calculations. The strong dienophile PTAD and the diene 3,5-di-(4-pyridinyl)-1,2,4,5-tetrazine also react in in formal (2+2) cycloadditions. The products of these reactions were investigated by single-crystal X-ray crystallography and high-resolution mass spectrometry, but could not be isolated so far.

PUBLIKATIONSLISTE UND EIGENANTEILE

Die Nummerierung der Verbindungen entspricht derjenigen in der jeweiligen Publikation.

[1] M. Sindlinger, M. Ströbele, C. Maichle-Mössmer and H. F. Bettinger, *Chem. Commun.*, 2022, 2818-2821.

Synthese des Benzoborirens **4** und der Verbindungen **5**, **6** und **7** sowie deren vollständige NMR-spektroskopische Untersuchung und Charakterisierung, Durchführung der Experimente zur thermischen Stabilität und der Reaktivität von **4** gegenüber Benzophenon, Acetonitril, 2-Picolin und 2,6-Lutidin sowie Züchtung von zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristallen der Verbindungen **4** und **5**. Außerdem Berechnung der Grenzorbitale und Erstellung der ESP-Karte sowie des Coverbildes.

Die Projektidee stammt von Prof. Dr. Holger F. Bettinger, der auch die quantenchemischen Rechnungen zu den NBOs und den thermischen Zerfallswegen des Benzoboriren-Stammsystems durchführte. Das Manuskript wurde gemeinsam mit Prof. Dr. Holger F. Bettinger verfasst. Die Röntgenstrukturanalysen und deren Strukturlösungen wurden von Dr. Cäcilia Maichle-Mössmer (Verbindung **5**) und Dr. Markus Ströbele (Verbindung **4**) durchgeführt.

[2] M. Sindlinger, M. Ströbele, J. Grunenberg and H. F. Bettinger, *Chem. Sci.*, 2023, **14**, 10478-10487.

Synthese der Verbindungen **2**, **3** und **4** sowie deren vollständige NMR-spektroskopische Untersuchung und Charakterisierung, Durchführung der Experimente zur Elektrophilie von **1** und den anderen Borhaltigen Lewis-Säuren gegenüber Me_3PO . Züchtung von zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristallen der Verbindungen **2**, **3** und **4** sowie Durchführung der quantenchemischen Rechnungen zur Polarität der Substrate, der NBO-Analyse von Verbindung **2** und zu den mechanistischen Untersuchungen der Reaktionsverläufe. Außerdem Verfassen des Manuskripts, mit Beiträgen der Koautoren.

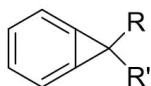
Die Projektidee stammt von Prof. Dr. Holger F. Bettinger, Prof. Dr. Jörg Grunenberg analysierte die P-O-Bindung und führte alle dazu notwendigen quantenmechanischen Rechnungen durch. Alle Röntgenstrukturanalysen und die Strukturösungen wurden von Dr. Markus Ströbele durchgeführt.

Die Zustimmung der jeweiligen Verlage zur Reproduktion bzw. Vervielfältigung wurde eingeholt. Aus Publikationen entnommene Abbildungen wurden ins Deutsche übersetzt und Verbindungsnummern angepasst.

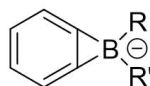
1 EINLEITUNG

1.1 Ein Überblick über Benzoborirene

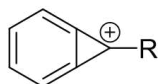
Benzoborirene, auch bekannt als Boracyclopropabenzole, sind Boranaloga der Cyclopropabenzole. Sie bestehen aus einem an ein Benzolmolekül anellierten Boriren und sind isoelektronisch zu den Benzocyclopropeniumionen (siehe Abb. 1).



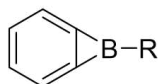
Cyclopropabenzol



Boratacyclopropabenzol



Benzocyclopropeniumion



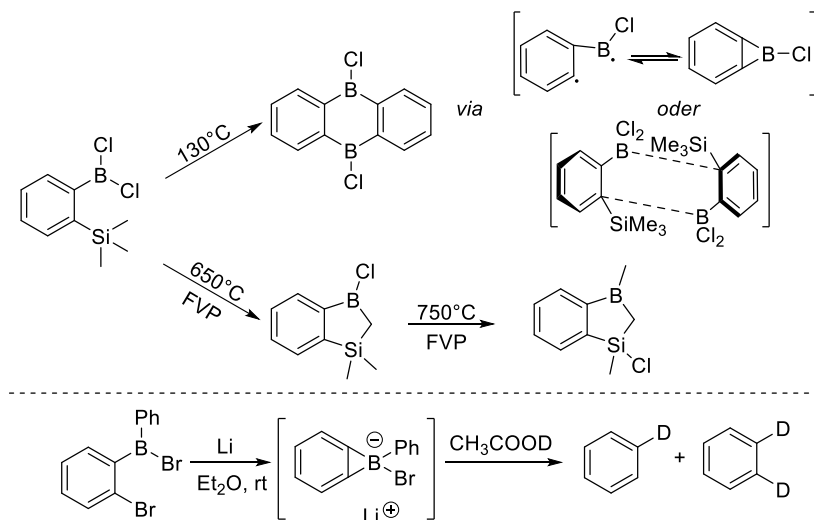
Boracyclopropabenzol /
Benzoboriren

Abbildung 1. Boranaloga von Cyclopropabenzol.

Benzocyclopropeniumionen besitzen nur begrenzte Stabilität und sind dadurch schwer zu charakterisieren,¹⁻⁵ daher stellt auch die Synthese von Benzoborirenen eine erhebliche Herausforderung dar. Aufgrund des Dreiringes sind Benzoborirene stark gespannte Verbindungen. Im Vergleich mit Cyclopropabenzolen und Benzocyclopropeniumionen ist

die Ringspannung zwar deutlich reduziert, aber mit 48,4 kcal mol⁻¹ immer noch beachtlich.^{6, 7} In Kombination mit dem unbesetzten p-Orbital des Boratoms und der damit verbundenen Lewis-Azidität ergeben sich dadurch äußerst reaktive Moleküle.

Erste Versuche von D. Kaufmann und W. Schacht 1987 zur Darstellung von Benzoborirenen ausgehend von 2-silylierten Phenylboranen unter thermischen Bedingungen führten zu 9,10-Dichlor-9,10-diboraanthracen und mittels Blitzvakuumpyrolyse unter HCl-Eliminierung zu einem Borasilaindan (siehe Schema 1a).⁸

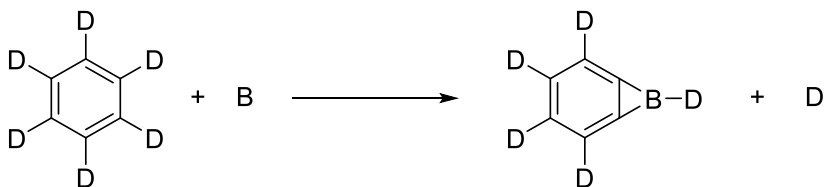


Schema 1. Auszüge aus den Versuchen zur Darstellung von Benzoborirenen durch D. Kaufmann und W. Schacht a) 1987⁸ und b) 1991.⁹

Die Bildung des 9,10-Dichloro-9,10-diboraanthracens kann über zwei Mechanismen erklärt werden. Einerseits könnte eine intramolekulare Eliminierung von TMSCl zur Bildung eines Benzoborirens oder einer diradikalischen Spezies führen, die beide dimerisieren würden. Es war jedoch nicht möglich, diese Zwischenstufe mit 2-Butin oder Z-

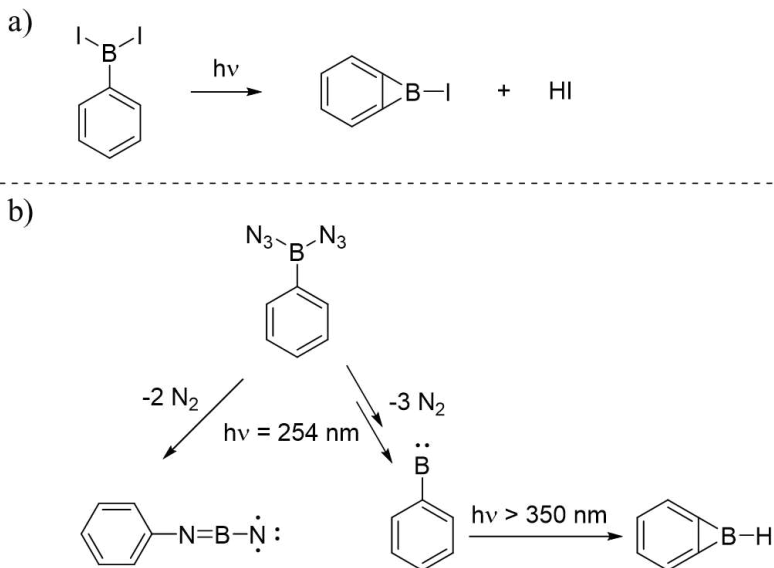
Dichlorethen (unter Bildung eines Boraindanderivates) abzufangen. Andererseits könnte ein gleichzeitiger wechselseitiger Angriff der Borylgruppen auf die TMS Gruppe des jeweils anderen Aromaten stattfinden. Weitere Darstellungsversuche 1991 durch 1,3-Kupplung von Brom-(2-bromphenyl)(phenyl)boran mit einer Lithiumsuspension lieferten vermutlich nur den Boratkomplex, der nicht charakterisiert und nicht weiter zum Benzoboriren überführt werden konnte (siehe Schema 1b).⁹

Der erste erfolgreiche Nachweis zur Synthese eines Benzoborirens konnte erst 2002 durch R. I. Kaiser und H. F. Bettinger in Gasphasenexperimenten mit Benzol-d₆ und elementarem Bor erbracht werden (siehe Schema 2).¹⁰



Schema 2. Erste Synthese eines Benzoborirens in der Gasphase.¹⁰

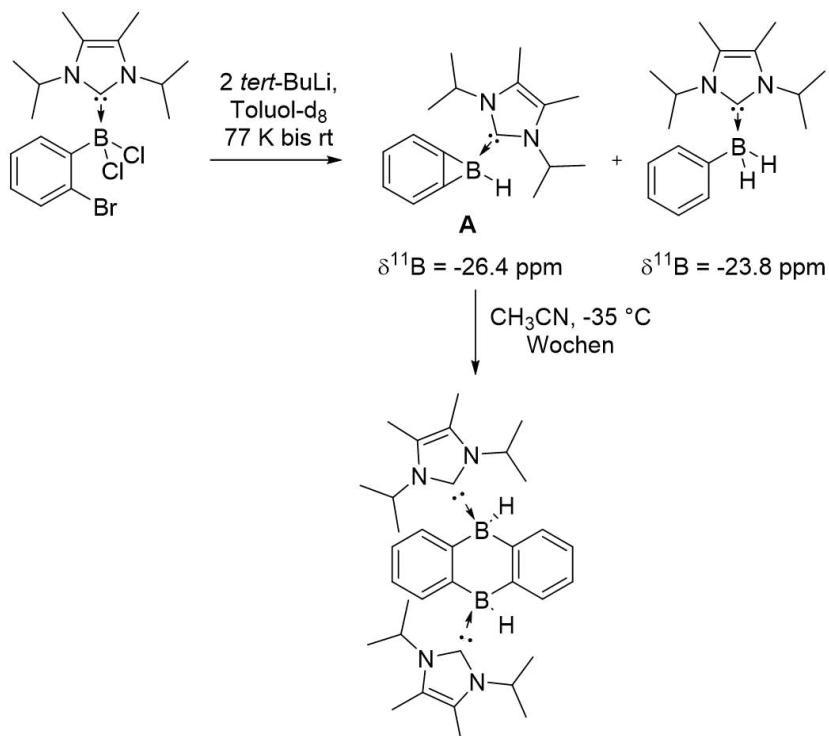
In den folgenden Jahren gelang H. F. Bettinger die Synthese von Benzoborirenen durch Belichtung von Diiodo(phenyl)boran beziehungsweise Diazido(phenyl)boran unter kryogenen Matrixbedingungen (siehe Schema 3).^{7, 11} Das Hauptprodukt der Belichtung von Diazido(phenyl)boran ist jedoch Nitreno-*N*-phenyliminoboran (siehe Schema 3b).¹¹



Schema 3. Darstellungen von Benzoborirenen durch H. F. Bettinger
a) 2005⁷ und b) 2006.¹¹

Die erste erfolgreiche nasschemische Synthese eines Benzoborirens gelang Bettinger und Mitarbeitern erst 2018, über zehn Jahre später.⁶ Hierzu wurde ein *N*-heterocyclisches Carben (NHC) an das reaktive Boratom von (2-Bromophenyl)dichloroboran koordiniert, um die Lewis Azidität zu senken und für sterische Abschirmung zu sorgen.⁶ Diese Koordinationsverbindung konnte mit zwei äquivalenten *tert*-Butyllithium bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ zum NHC-kordinierten Benzoboriren **A** umgesetzt werden, wobei NHC-kordiniertes Phenylboran als Nebenprodukt entsteht. Benzoboriren **A** wurde über NMR-Spektroskopie nachgewiesen, das Produktgemisch konnte aber nicht weiter aufgereinigt werden. Versuche Benzoboriren **A** zu kristallisieren blieben ebenfalls erfolglos. Stattdessen bildeten sich selbst bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Acetonitril im Lauf weniger Wochen Kristalle des formalen Dimers

von **A**, ein NHC koordiniertes 9,10-Dihydro-9,10-diboraanthracen (siehe Schema 4).



Schema 4. Erste nasschemische Synthese eines Benzborirens durch Bettinger und Mitarbeiter.⁶

Durch den Abbau der Ringspannung ist die Bildung des Dimers ein stark exergonischer Prozess, der in ungeschützten Borirenen und Benzborirenen sehr niedrige Barrieren aufweist.^{6, 12, 13} Der sterische Anspruch der NHC-Gruppen sollte die Interaktion des Boratoms mit den Brückenkopfkohlenstoffatomen blockieren, das NHC stabilisiert aber das Borzentrum so stark, dass eine Dimerisierung über eine zwitterionische Spezies (siehe Abb. 2) erfolgen kann.

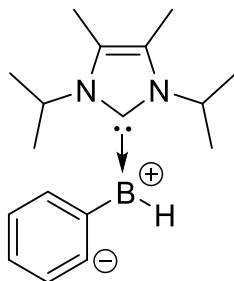
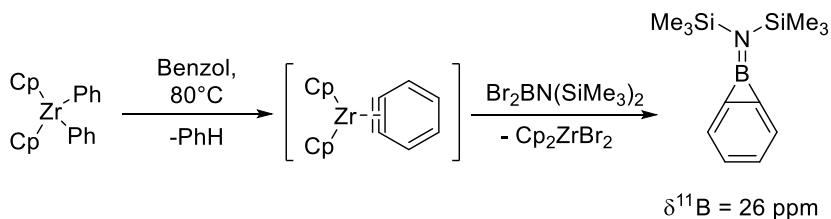


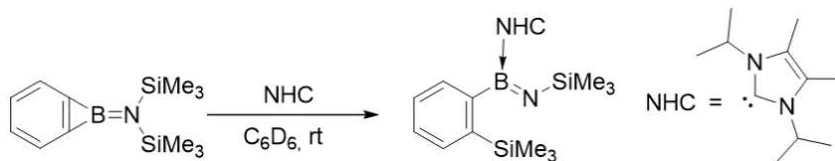
Abbildung 2. Durch das NHC stabilisierte Zwitterionische Spezies.⁶

Darüber hinaus gelang der Gruppe um Qing Ye 2020 die Synthese eines aminosubstituierten Benzoborirens ausgehend von Diphenylzirkonocen (siehe Schema 5).¹⁴



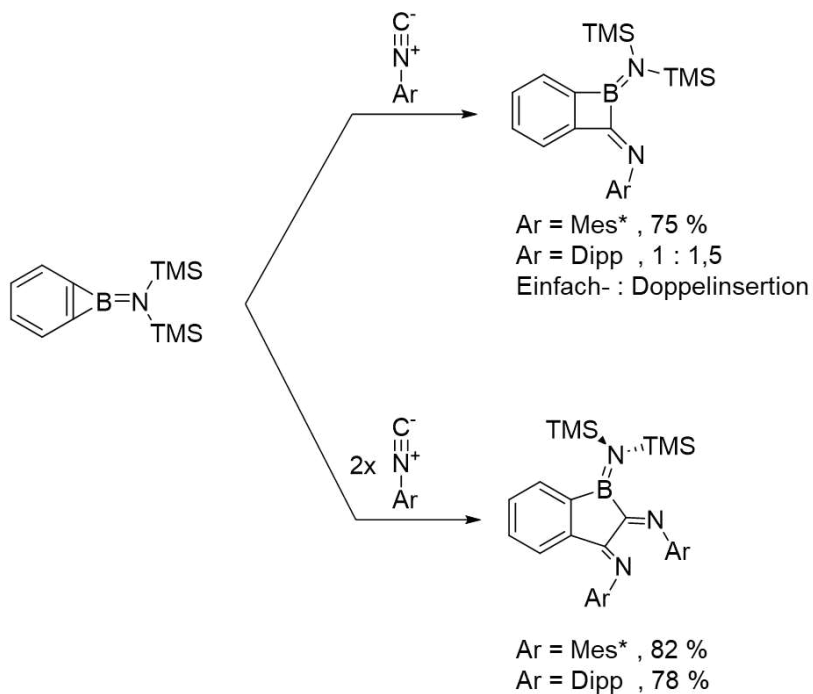
Schema 5. Synthese des Aminosubstituierten Benzoborirens durch Ye und Mitarbeiter.¹⁴

Das aminosubstituierte Benzoboriren liegt bei Zimmertemperatur als ölige Flüssigkeit vor und besitzt eine gute Löslichkeit in allen konventionellen Lösemitteln, daher war die Züchtung für zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle nicht möglich. Ein Kristallisationsversuch durch Überführung in ein NHC-Addukt führte stattdessen unter Ringöffnung und Wanderung einer Silylgruppe zur Ausbildung eines NHC-Aminoboran-Addukts (siehe Schema 6).¹⁴



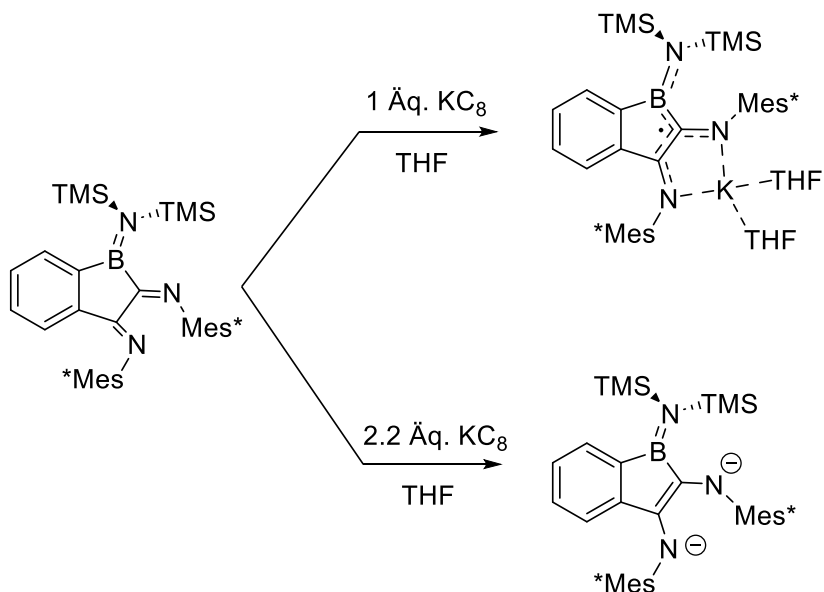
Schema 6. Reaktion des Aminosubstituierten Benzoborirens mit N-heterocyclischem Carben.¹⁴

Außerdem berichteten Ye und Mitarbeiter 2023 über Insertionsreaktionen des aminosubstituierten Benzoborirens mit Triisopropylphenylisonitril (Mes^*NC) und Diispropylphenylisonitril (DippNC). Die Umsetzung mit einem Äquivalent Triisopropylphenylisonitril führte zur Ausbildung eines Benzoborets, während die Umsetzung mit einem Äquivalent Diispropylphenylisonitril zu einem 1 : 1,5 Gemisch aus Benzoboret und 2,3-Dihydro-2,3-diiminobenzoborol führte. Die Umsetzung mit zwei Äquivalenten führte in beiden Fällen zur Bildung des jeweiligen 2,3-Dihydro-2,3-diiminobenzoborols (siehe Schema 7).¹⁵



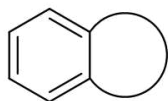
Schema 7. Synthese von Benzoboraten und 2,3-Dihydro-2,3-diiminobenzoborolen aus Benzoborirren und Isonitrilen.¹⁵

Eine weitere Umsetzung des (Mes*) 2,3-Dihydro-2,3-diiminobenzoborols mit KC_8 führte in stufenweiser Reduktion erst zum Radikalanion und dann zum Dianion (siehe Schema 8).¹⁵

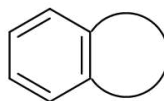


Schema 8. Umsetzung des 2,3-Dihydro-2,3-diiminobenzoborols mit KC₈ zum Radikal- und zum Dianion.¹⁵

Neben diesen experimentellen Arbeiten diente Benzoboriren auch als Modellsystem in theoretischen Arbeiten zum „anti-Mills-Nixon-Effekt“.¹⁶⁻¹⁹ Abgeleitet von dem von Mills und Nixon 1930²⁰ erbrachten Vorschlag zur Überprüfung von Kekulé's Oszillatormodell der Struktur des Benzols²¹ durch Anellierung kleiner Ringe werden die durch spannungsinduzierte Bindungslokalisation (*strain induced bond localization*, SIBL) hervorgerufenen alternierenden Bindungslängen in aromatischen Systemen manchmal auch als „Mills-Nixon-System“ (wenn die kürzere „Doppelbindung“ exozyklisch zum annelierten Ring liegt) oder „anti-Mills-Nixon-System“ (wenn die kürzere „Doppelbindung“ endozyklisch zum annelierten Ring liegt) bezeichnet (siehe Abb. 3).



Mills-Nixon System



anti-Mills-Nixon System

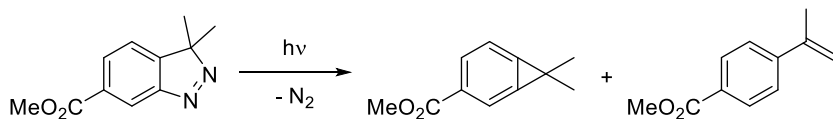
Abbildung 3. Mills-Nixon-Effekt in aromatischen Systemen

Diese Ergebnisse wurden auch in einem kürzlich veröffentlichten Review-Artikel zusammengefasst,²² weitere Forschungsergebnisse zu Benzoborirenen liegen jedoch nicht vor. Daher werden im Folgenden die Synthese und Reaktivitäten der beiden dem Benzoboriren nahestehenden Verbindungsklassen - Cyclopropabenzole und Borirene - näher beleuchtet.

1.2 Cyclopropabenzole

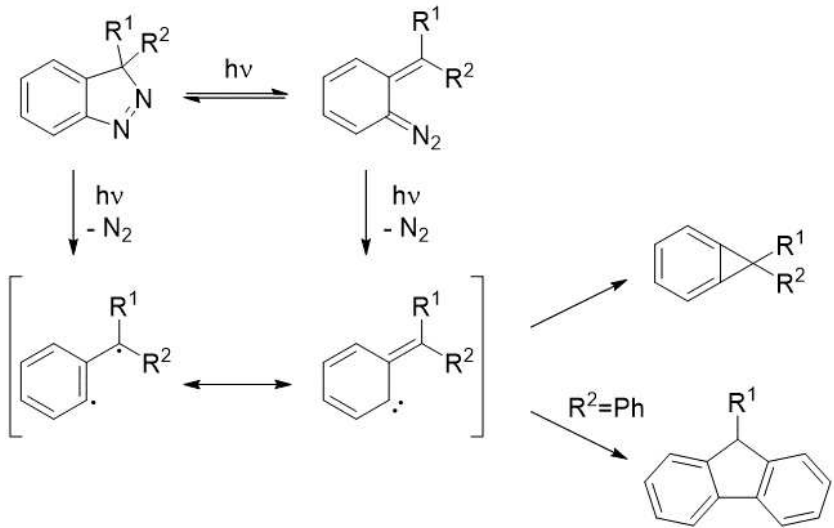
Synthese

Die erste erfolgreiche Synthese eines Cyclopropabenzols stammt von Anet und Anet im Jahr 1964.²³ Belichtung eines 3*H*-Indazolderivats führte zur Abspaltung molekularen Stickstoffs und unter Ringkontraktion zur Ausbildung von 1,1-Dimethyl-3-carbomethoxybenzocyclopropen und Methyl-*p*-isopropenylbenzoat (siehe Schema 9).²³



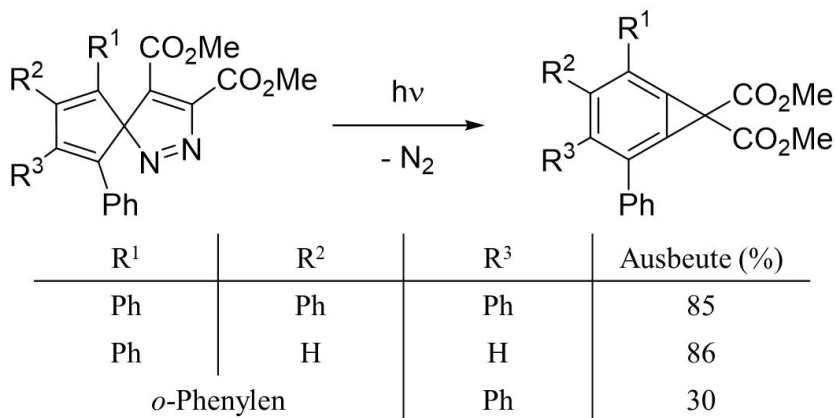
Schema 9. Erste Synthese eines Cyclopropabenzols durch Anet und Anet.²³

Weitere Untersuchungen durch Fehr und andere 1995 zeigten, dass mechanistisch zuerst der fünfgliedrige Ring geöffnet und im Anschluss daran molekularer Stickstoff abgespalten wird. Das hierbei entstehende Carben reagiert zum Cyclopropabenzol. Ist mindestens einer der Substituenten („R“) aromatisch bilden sich Fluorene statt Cyclopropabenzolen (siehe Schema 10).²⁴



Schema 10. Mechanismus der Bildung von Cyclopropabenzolen und Fluorenen aus 3*H*-Indazolen.²⁴

Dürr und Mitarbeiter entwickelten 1969 eine Route zur Synthese von Cyclopropabenzolen über spiro-3*H*-Pyrazole²⁵⁻²⁸ (siehe Schema 11), Braun und Mitarbeiter konnten jedoch 1988 zeigen, dass die Vorstufen bei diesen Reaktionen in Wahrheit 3*H*-Indazole sind (siehe Abbildung 4) und nach oben gezeigtem Mechanismus Cyclopropabenzole bilden.²⁹

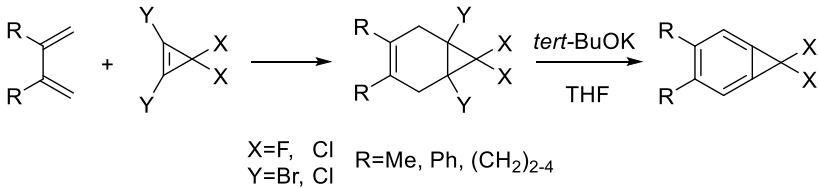


Schema 11. Synthese von Cyclopropabenzolen aus spiro-3*H*-Pyrazolen nach Dürr und Schrader.²⁵



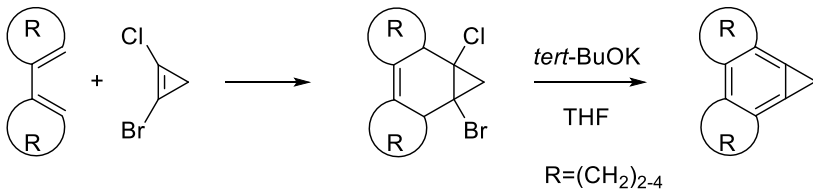
Abbildung 4. Die Vorstufen der Cyclopropabenzole über die spiro-3*H*-Pyrazolroute haben in Wahrheit 3*H*-Indazolstruktur.²⁹

Eine weitere Synthesestrategie für Cyclopropabenzole ist die Eliminierung von Halogenwasserstoff aus Bicyclo[4.1.0]heptenen. Die 1,6-Dihaloderivate sind über Diels-Alder-Reaktionen von Dienen mit 1,2-Dihalocycloprop-1-enen zugänglich und können unter basischen Bedingungen durch Eliminierung zweier Äquivalente Halogenwasserstoff in Cyclopropabenzole überführt werden (siehe Schema 12).^{4, 5, 30-34}



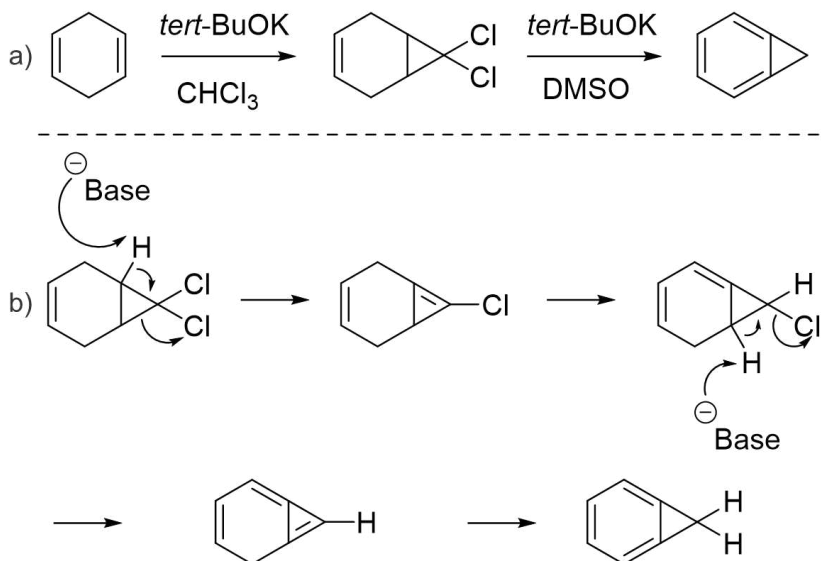
Schema 12. Allgemeine Synthese von Cyclopropabenzolen aus 1,6-Dihalogenbicyclo[4.1.0]heptenen.

Die Substituenten am apikalen Kohlenstoffatom bleiben hierbei erhalten und so blieben auf diesem Wege lange Zeit nur 7,7-Dihalocyclopropabenzole zugänglich. 1984 gelang Billups und Mitarbeitern die Synthese von 1-Brom-2-chlorcycloprop-1-en, was den Zugang zu nicht halogenierten Cyclopropabenzolen über die Diels-Alder Route ermöglichte (siehe Schema 13).^{35, 36}



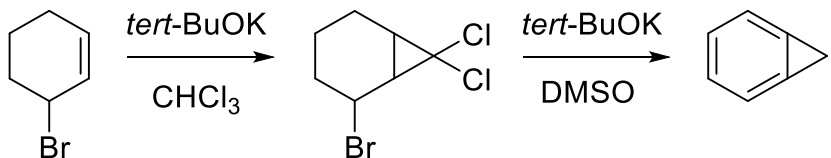
Schema 13. Synthese nicht halogener Cyclopropabenzole über Diels-Alder-Reaktionen durch Billups und Mitarbeiter.³⁵

Ein anderer Weg, nicht halogenierte Cyclopropabenzole zu erhalten erfordert 7,7-Dihaloderivate von Bicyclo[4.1.0]heptenen.³⁷⁻⁴⁸ Diese sind nach Skell und Garner durch Carbenaddition an Cyclohexadiene zugänglich.⁴⁹ Billups und Mitarbeitern gelang 1971 erstmals die Synthese von Cyclopropabenzol durch Eliminierung von Chlorwasserstoff aus 7,7-Dichlorbicyclo[4.1.0]hept-3-en (siehe Schema 14a),^{37, 38} der Mechanismus der Eliminierung konnte 1974 durch Prestien und Günther aufgeklärt werden (siehe Schema 14b).³⁹



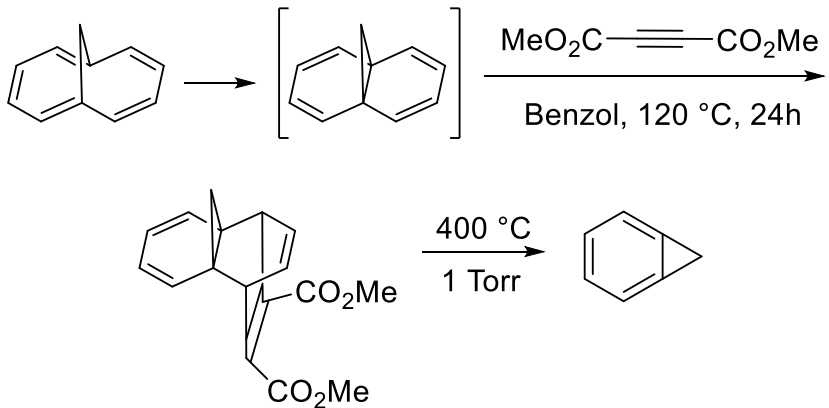
Schema 14. Synthese eines Cyclopropabenzols durch Eliminierung von Chlorwasserstoff aus 7,7-Dichlorobicyclo[4.1.0]hept-3-en.^{37, 38}

1988 zeigten Neidlein und Poignée, dass sich das einfach zugängliche 3-Bromocyclohexen auch direkt als Vorstufe eignet, sodass im letzten Schritt drei Äquivalente Halogenwasserstoff eliminiert werden (siehe Schema 15).⁴⁶



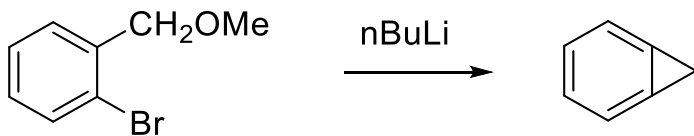
Schema 15. Cyclopropabenzol nach Neidlein und Poignée.⁴⁶

Neben der Photolyse von 3*H*-Indazolen und der Eliminierung von Halogenwasserstoff aus Bicyclo[4.1.0]heptenen konnten Cyclopropabenzole vereinzelt auch über andere Routen generiert werden. Vogel und Mitarbeiter publizierten 1965 die Synthese eines Cyclopropabenzols über eine Retro-Diels-Alder-Reaktion (siehe Schema 16)⁵⁰ und Radlick und Crawford gelang die Synthese durch Lithium-Halogen-Austausch an 1-Brom-2-(methoxymethyl)benzol und anschließendem intramolekularem Ringschluss unter Abspaltung von Lithiummethanolat (siehe Schema 17).⁵¹



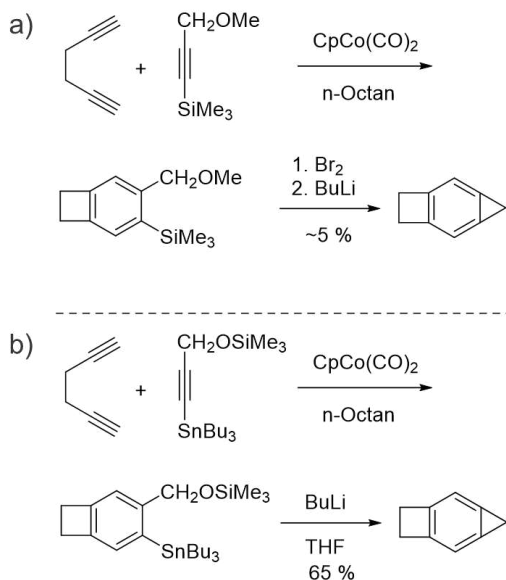
Schema 16. Cyclopropabenzolsynthese durch Retro-Diels-Alder Reaktion.⁵⁰

Der Versuch, die Methoxygruppe durch ein Chlorid zu ersetzen führte zur Bildung von 9,10-Dihydroanthracen statt zum erhofften Cyclopropabenzol.⁵²



Schema 17. Cyclopropabenzolsynthese durch Lithium-Halogen-Austausch und intramolekularen Ringschluss.⁵¹

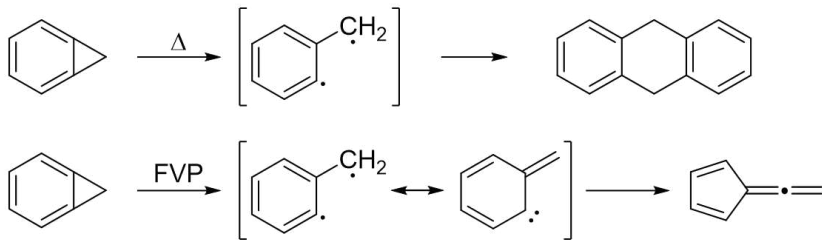
Die Methode des intramolekularen Ringschlusses wurde auch von Saward und Vollhardt 1975 im Rahmen der „Roketen“ (= Cyclopropa[4,5]benzocyclobutene)-Synthese erfolgreich angewandt (siehe Schema 18a).⁵³ McNichols und Stang gelang es 1992 die Ausbeute des letzten Schrittes durch Austausch der Methoxygruppe mit einem Silylether und Austausch der Trimethylsilylgruppe mit einer Tributylstannylgruppe von 8 % auf 65 % zu erhöhen (siehe Schema 18b).⁵⁴



Schema 18. „rocketene“-Synthese nach a) Saward und Vollhardt,⁵³
b) McNichols und Stang.⁵⁴

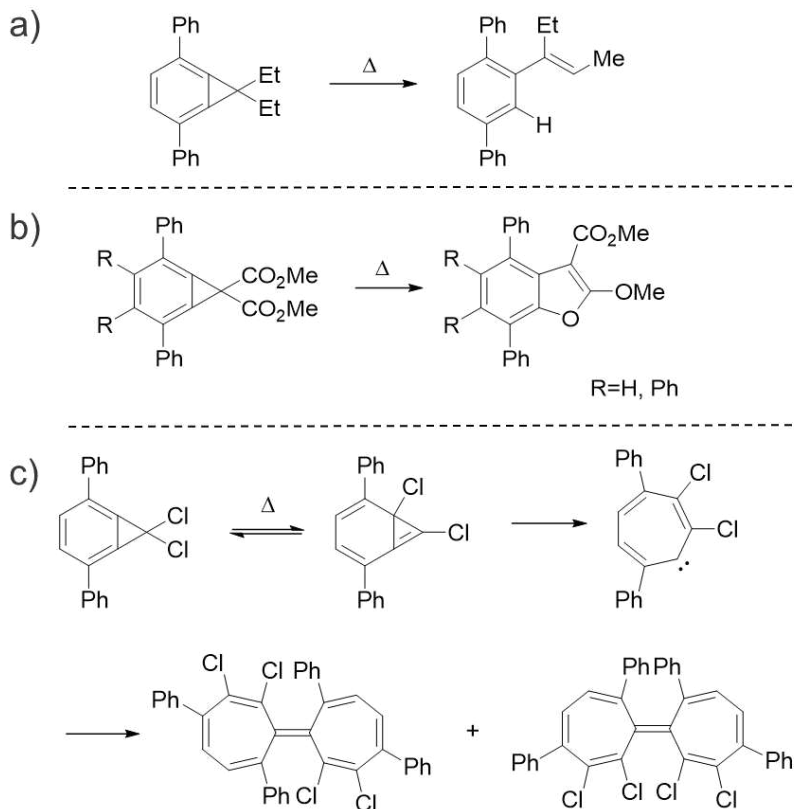
Reaktivität

Beim Erwärmen auf über 80 °C dimerisiert Cyclopropabenzol zu 9,10-Dihydroanthracen,⁵⁵ während sich unter Blitzvakuumpyrolyse Fulvenallen bildet (siehe Schema 19).^{56, 57}



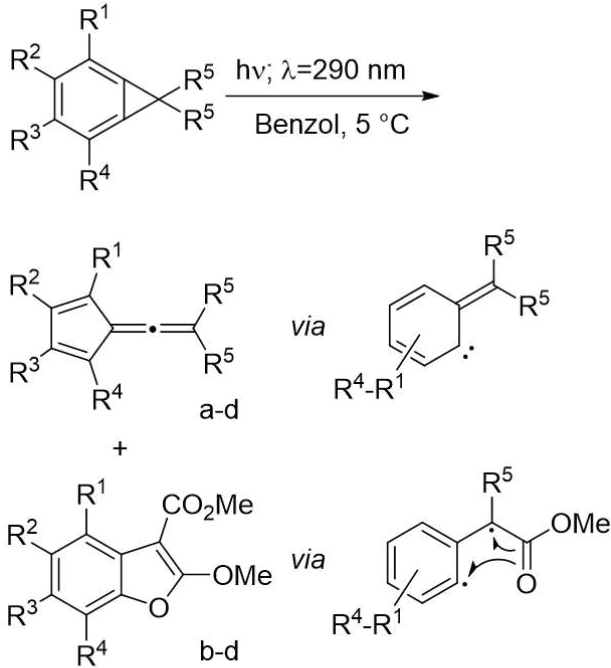
Schema 19. Reaktivität von Cyclopropabenzol unter thermolytischen Bedingungen.⁵⁵⁻⁵⁷

Abhängig von den Substituenten am apikalen Kohlenstoffatom können auch andere Produkte entstehen. Alkylsubstituenten führen zu Styrolderivaten (siehe Schema 20a),^{58, 59} Carboxy- und Estergruppen führen unter Umlagerung zu Benzofuranen (siehe Schema 20b)^{25, 26} und Halogensubstituenten führen unter Bruch der Brückenkopfbindung zu Cycloheptatriencarbenen, die zu Bicycloheptatrienylidenen abreagieren (siehe Schema 20c).^{60, 61}



Schema 20. Reaktivität unterschiedlich substituierter Cyclopropabenzole unter thermolytischen Bedingungen.

Darüber hinaus wurde 1977 von Dürr und Mitarbeitern gezeigt, dass sich auch unter photolytischen Bedingungen Fulvenallene und Benzofurane bilden (siehe Schema 21).^{62, 63} Im Gegensatz zur Thermolyse sind aber hier Fulvenallene die Hauptprodukte der Reaktion.

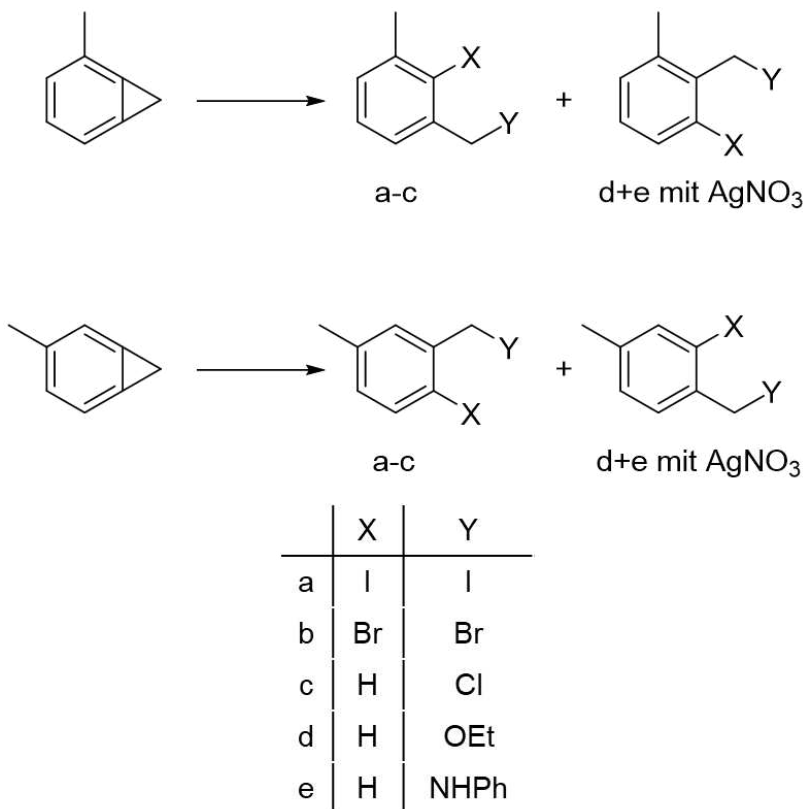


	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
a	H	H	H	H	H
b	Ph	Ph	Ph	Ph	CO ₂ CH ₃
c	Ph	H	H	Ph	CO ₂ CH ₃
d	Ph	Ph	(CH ₂) ₄		CO ₂ CH ₃

Schema 21. Reaktivität verschieden Substituierter Cyclopropabenzolen unter photolytischen Bedingungen.

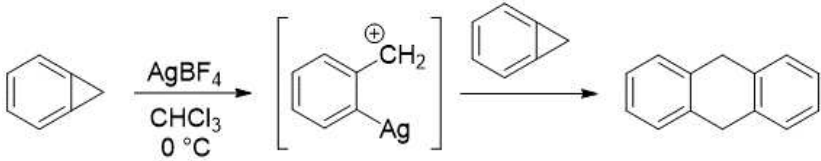
Die Reaktion mit Elektrophilen wie Säuren oder Halogenen führt unter Öffnung des dreigliedrigen Rings zu Benzylderivaten.^{64, 65} Theoretische Untersuchungen durch Apeloig und Arad 1986 legen als Mechanismus den Abfang des Elektrophils durch die π -Elektronen am Brückenkopf

des Cyclopropabenzols nahe, auf den die disrotatorische elektrozyklische Öffnung des so entstandenen Kations folgt.⁶⁶ Die Interaktion des Kations mit einem Nukleophil führt dann zu den entsprechenden Produkten. Silberionen in Lösung begünstigen die Benzylierungsreaktion^{67, 68} und erlauben die Kontrolle der Regioselektivität (siehe Schema 22).^{36, 43, 55, 59}



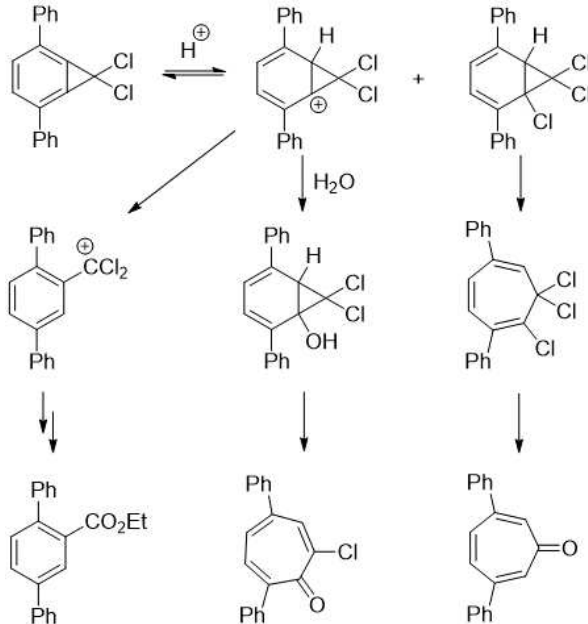
Schema 22. Reaktivität von Methylcyclopropabenzolen mit verschiedenen Elektrophilen unter/ohne Präsenz von Silberionen.⁴³

Auch die Dimerisierung von beispielsweise Cyclopropabenzol zu 9,10-Dihydroanthracen läuft so bereits in wenigen Minuten bei 0 °C ab (siehe Schema 23).⁶⁹



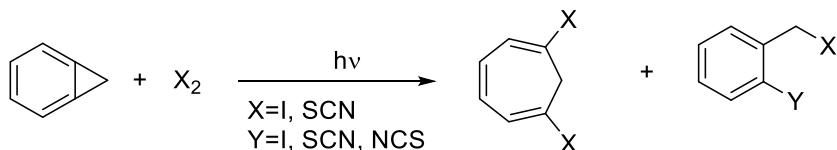
Schema 23. Dimerisierung von Cyclopropabenzol zu 9,10-Dihydroanthracen unter Silberionenkatalyse.⁶⁹

Wird das Kation bereits vor der Ringöffnung abgefangen, bricht stattdessen die Bindung zwischen den beiden Brückenkopfatom und es bilden sich 1,6-disubstituierte Cycloheptatriene als Reaktionsprodukte (siehe Schema 24).^{64, 70, 71}



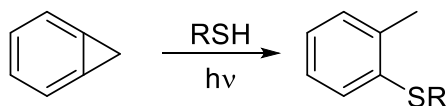
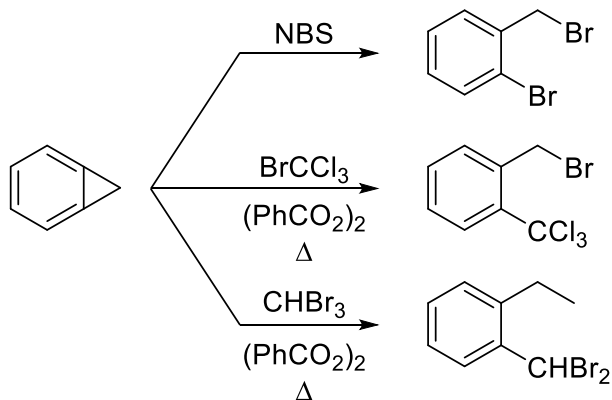
Schema 24. Mechanismus der Bildung der unterschiedlichen Reaktionsprodukte.⁶⁴

Unter photochemischen Bedingungen treten 1,6-disubstituierte Cyclohexatriene hingegen als Hauptprodukt auf (siehe Schema 25).⁷⁰⁻⁷²



Schema 25. Photochemische Bedingungen führen zu 1,6-diisubstituierten Cycloheptatrienen.^{70, 71}

Werden Cyclopropabenzole mit Radikalen umgesetzt wird auch die Öffnung des dreigliedrigen Ringes beobachtet, jedoch befindet sich im Gegensatz zur klassischen Thermochemie der sterisch weniger anspruchsvolle Rest in Benzylposition (siehe Schema 26).⁷³

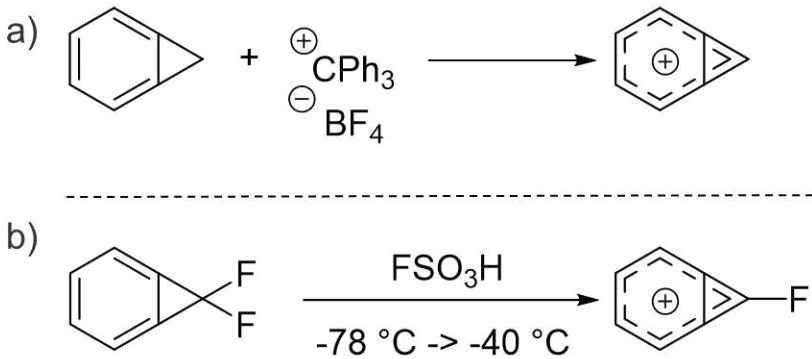


R= Et, Pr, CH₂CO₂Et, Ph

Schema 26. Reaktion von Cyclopropabenzol mit Radikalen.⁷³

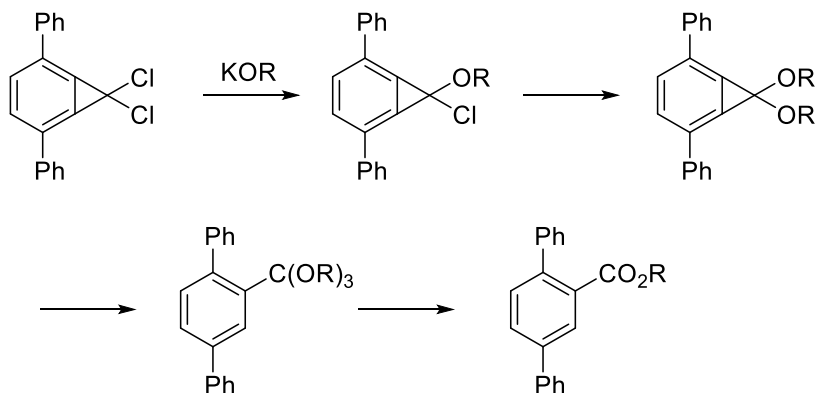
Mit Initiatoren wie Benzoylperoxid, Titan(IV)chlorid oder Bortrifluoriddiethyletherat lässt sich Cyclopropabenzol zu Poly(methylen-1,2-phenylen) polymerisieren.⁷⁴

Darüber hinaus können durch geeignete Elektrophile Anionen vom apikalen Kohlenstoffatom abgespalten werden, was zur Bildung von Benzocyclopropeniumkationen führt (Siehe Schema 27).^{3, 75} Das in situ erzeugte 7-Fluoro-cyclopropabenzylkation lässt sich sogar bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ NMR-spektroskopisch vermessen.³



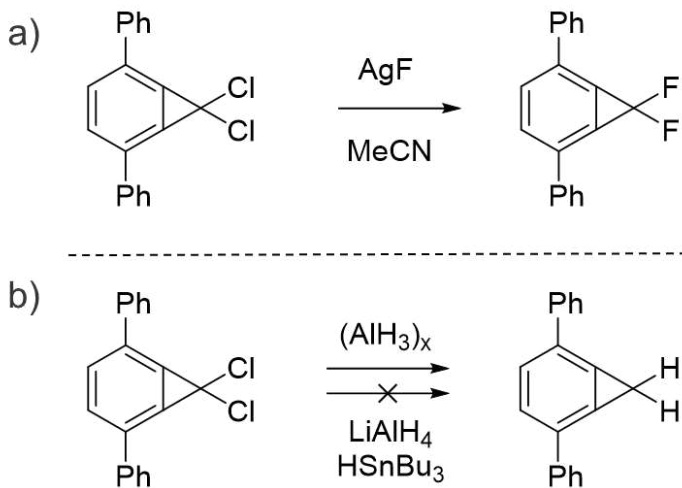
Schema 27. Erzeugung von Cyclopropabenzylkationen durch a) Hydrid-⁷⁵ bzw. b) Fluoridabspaltung.³

Über den gleichen Mechanismus reagieren die *gem*-Dihalogenocyclopropabenzole mit Wasser zu Benzoesäuren³⁴ bzw. mit *tert*-Butanolat in THF zu Benzoesäureestern ab (siehe Schema 28).⁷⁶



Schema 28. Reaktivität von 7,7-Dichloro-2,5-diphenylcyclopropabenzol unter basischen Bedingungen.⁷⁶

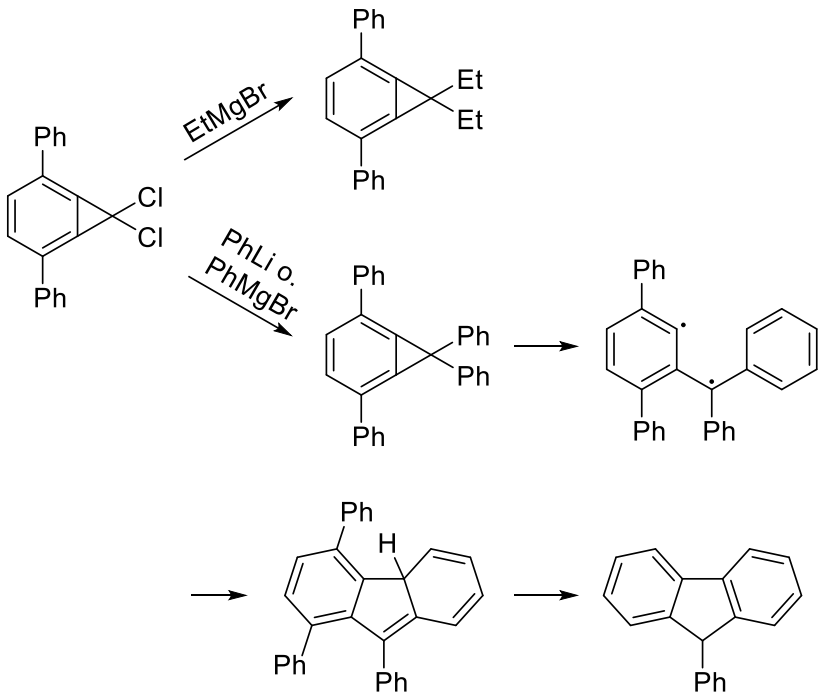
Diese Reaktivität kann jedoch auch verwendet werden, um die Chlorsubstituenten durch beispielsweise Fluor- (mittels Silberfluorid, siehe Schema 29a)⁷⁷ oder Wasserstoffatome (mittels Alan, siehe Schema 29b)⁷⁸ zu ersetzen.



Schema 29. Austausch der Chlorsubstituenten durch a) Fluoratome⁷⁷ und b) Wasserstoffatome.⁷⁸

Andere Hydrierungsmittel wie Lithium-Aluminiumhydrid oder Tributylzinn lieferten jedoch nur das Edukt oder nicht identifizierte Produkte.⁷⁸

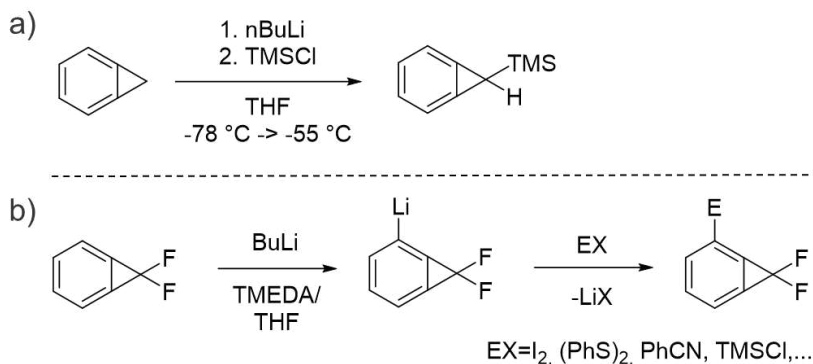
Darüber hinaus lassen sich mittels Grignard-Reagenzien und Organolithiumverbindungen Alkylgruppen einführen (siehe Schema 30). Die Einführung von Arylgruppen führt zu homolytischer Bindungsspaltung im dreigliedrigen Ring und es bilden sich stattdessen Fluorene.



Schema 30. Reaktivität von 7,7-Dichloro-2,5-diphenylcyclopropabenzol gegenüber Grignardreagenzien und Organolithiumverbindungen.

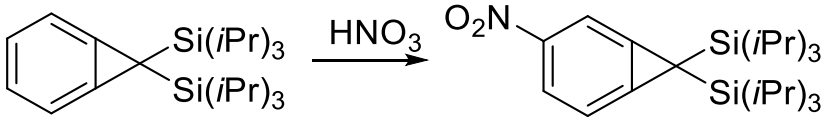
Im Gegensatz zum Benzocyclopropeniumkation konnte ein Cyclopropabenzolanion bisher nur in der Gasphase vermessen werden, wobei Cyclopropabenzol eine um nur etwa 3-4 kcal/mol geringere Azidität als Toluol aufweist.⁷⁹

Wird Cyclopropabenzol mit nBuLi umgesetzt findet Deprotonierung am apikalen Kohlenstoffatom statt, das resultierende Lithiumorganyl kann anschließend mit TMSCl zu 7-Trimethylsilylcyclopropabenzol umgesetzt werden (siehe Schema 31a)-⁸⁰ Können jedoch wie im Fall von 7,7-Difluorocyclopropabenzol keine Protonen vom apikalen Kohlenstoffatom abgespalten werden wird stattdessen der Aromat am C2 lithiiert, was die Einführung weiterer Substituenten am Aromaten ermöglicht (siehe Schema 31b).^{81, 82}



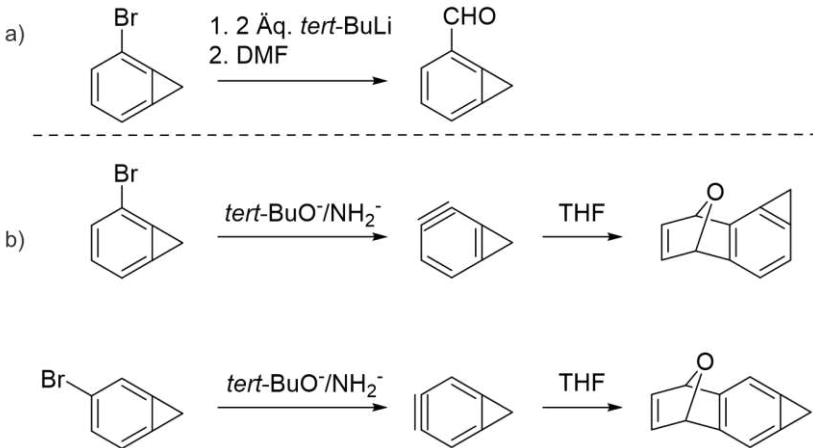
Schema 31. Lithium-Wasserstoffaustausch an Cyclopropabenzolen a) mit⁸⁰ und b) ohne^{81, 82} apikale Wasserstoffatome.

Deprotonierung am Aromaten kann auch beobachtet werden, wenn der reaktive Dreiring durch sterisch anspruchsvolle Reste kinetisch stabilisiert ist. 1986 gelang beispielsweise Neidlein und Christen die Nitrierung eines bissilylierten Cyclopropabenzols in C3-Position (siehe Schema 32).⁸³



Schema 32. Nitrierung eines kinetisch stabilisierten Cyclopropabenzols.⁸³

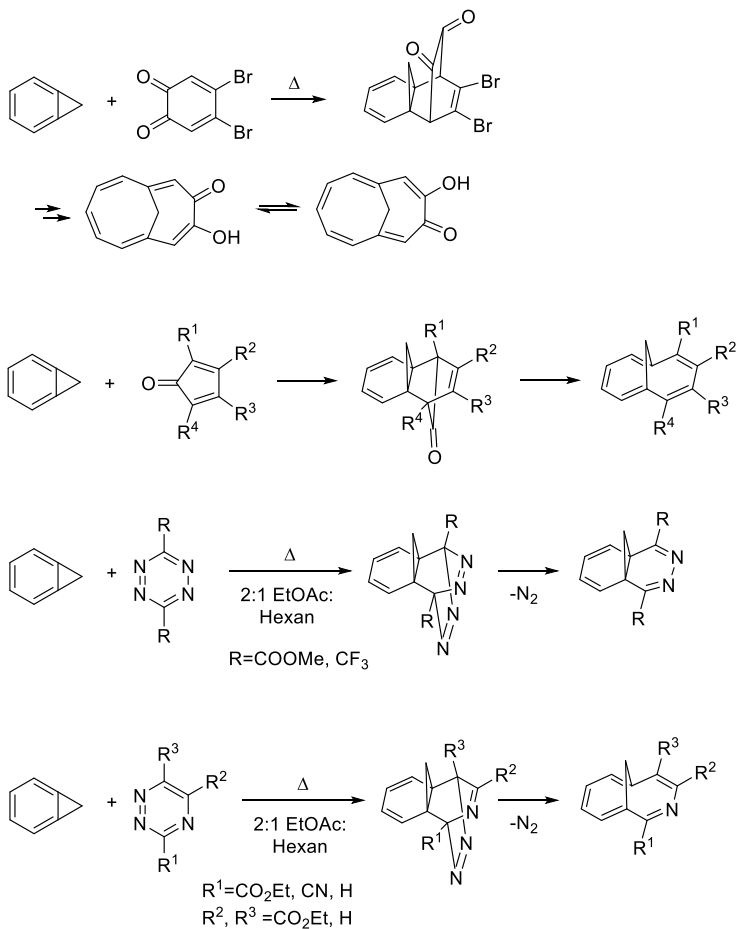
Cyclopropabenzole mit Bromsubstituenten am Benzolring reagieren mit *tert*-BuLi unter Lithium-Halogen-Austausch und erlauben so die Einführung neuer Substituenten (siehe Schema 33a).⁸⁴ Apeloig und Mitarbeiter konnten durch den Einsatz der komplexen Base *tert*-BuO⁻/NH₂⁻ Cyclopropabenzine erzeugen, die von THF abgefangen wurden (siehe Schema 33b).⁸⁵



Schema 33. Reaktivität 2- und 3-Bromosubstituierter Cyclopropabenzole gegenüber a) *tert*-BuLi⁸⁴ und b) *tert*-BuO⁻/NH₂⁻.⁸⁵

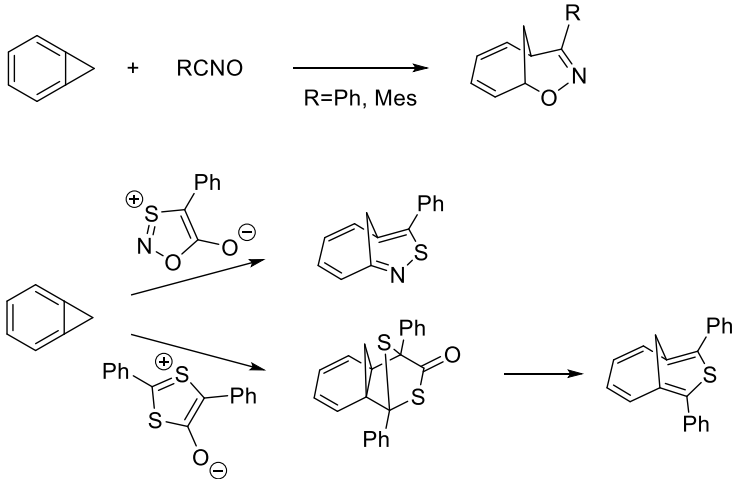
Da das HOMO der Cyclopropabenzole zwischen den beiden Brückenkopfatomn liegt,^{85, 86} werden Diels-Alder Reaktionen von Cyclopropabenzolen mit elektronenarmen Dienen beobachtet. Mit 4,5-Dibromo-1,2-benzochinon bildet sich das in Schema 34 gezeigte Naphthalinderivat, das sich weiter zum 2-Hydro-4,10-

methano[11]annulenon umsetzen lässt.⁸⁷ Mit Cyclopentadienonen bilden sich instabile Produkte, die nach Kohlenstoffmonoxideliminierung Methano[10]annulene bilden⁸⁸ und Tetra-^{89, 90} und Triazine^{91, 92} addieren unter Stickstoffeliminierung, wobei in Reaktionen mit Tetrazinen die Bindung zwischen den Brückenköpfen nicht gespalten wird (siehe Schema 34).



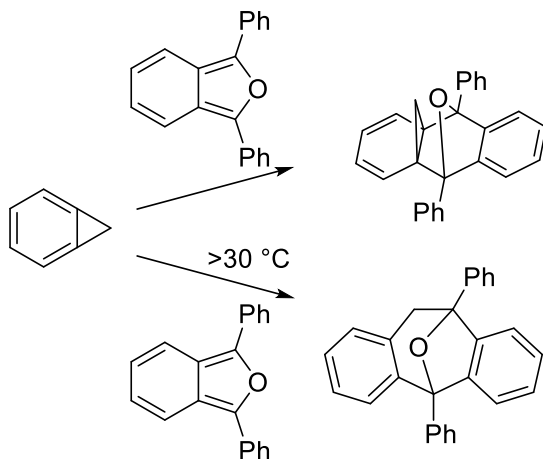
Schema 34. Diels-Alder Reaktionen mit Cyclopropabenzolen.

Die Synthese von neungliedrigen Heterocyclen mit 10 π -Elektronen kann durch Cycloadditionen von Cyclopropabenzolen mit Nitriloxiden⁹³ oder mesoionischen Verbindungen⁹⁴⁻⁹⁶ erreicht werden (siehe Schema 35).

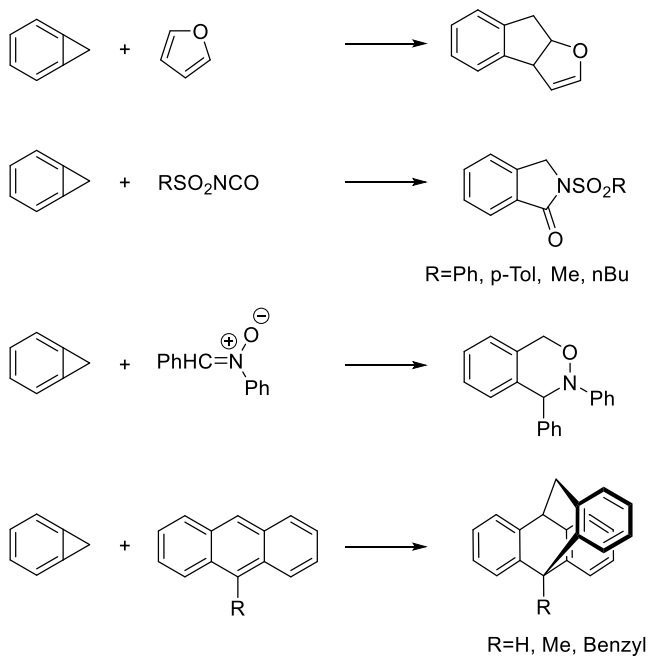


Schema 35. Synthese neungliedriger Heterocyclen mit 10 π -Elektronen.

Diphenylisobenzofuran addiert abhängig von den Reaktionsbedingungen entweder an die π - oder an die σ -Bindung des dreigliedrigen Ringes (siehe Schema 36).⁹⁷⁻⁹⁹

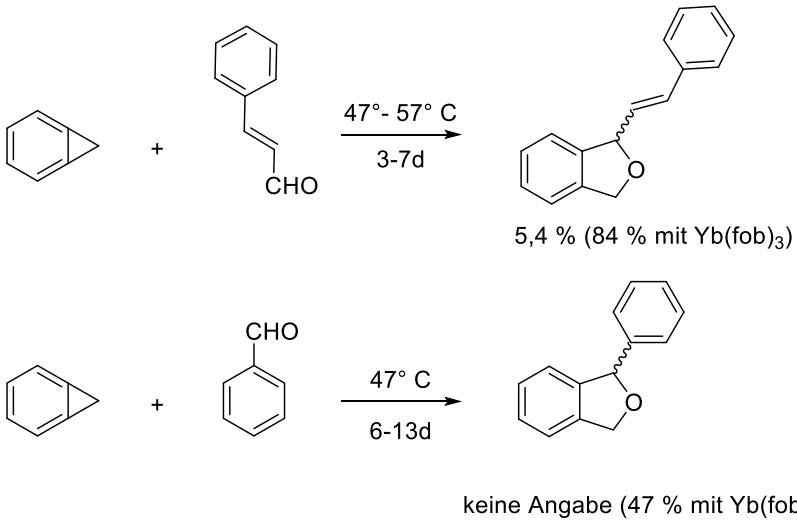


Schema 36. Reaktionen von Cyclopropabenzol mit Diphenylisobenzofuran.



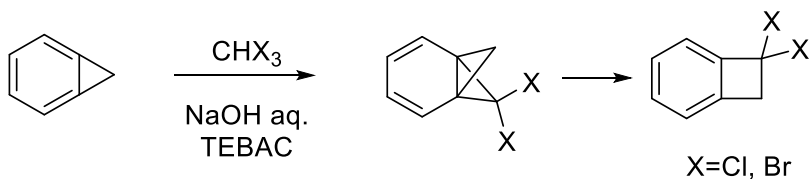
Schema 37. Cycloadditionen an Cyclopropabenzol unter Ringerweiterung.

Furan⁹⁷ und Elektrophile wie z. B. Arylsulfonylisocyanate¹⁰⁰ und Diphenylnitron¹⁰¹ reagieren jedoch ausschließlich unter Öffnung des gespannten Dreirings und die Reaktion mit Anthracen bietet einen guten Zugang zu Homotriptycenen (siehe Schema 37). (2+2)-Additionen von Aldehyden unter Ringerweiterung laufen nur sehr langsam und mit geringen Ausbeuten ab, welche sich aber durch Zusatz von $\text{Yb}(\text{fod})_3$ deutlich erhöhen lassen (siehe Schema 38).¹⁰²



Schema 38. Cycloadditionen von Aldehyden an Cyclopropabenzol.¹⁰²

Darüber hinaus reagieren Cyclopropabenzole auch mit Halocarbenen unter Ringerweiterung (vermutlich über eine cheletrope (2+2)-Addition an der Brückenbindung) und bilden so Cyclobutabenzole (siehe Schema 39).¹⁰³

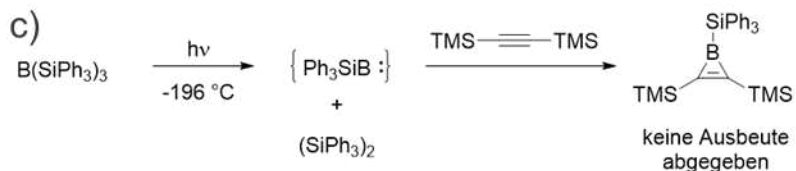
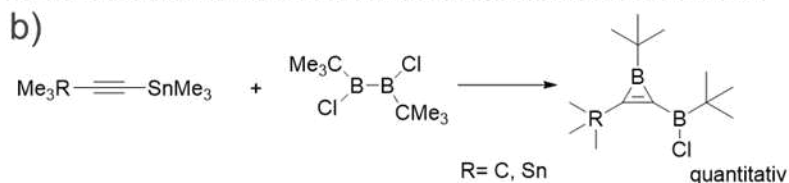
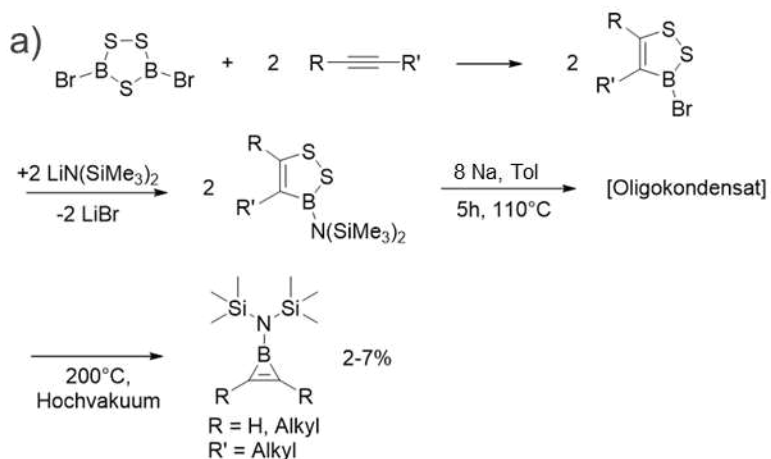


Schema 39. Reaktivität von Cyclopropabenzol gegenüber Halocarbene.¹⁰³

Für eine Übersicht der Reaktivität der Cyclopropabenzole gegenüber organometallischen Verbindungen sowie Synthese und Reaktivität anderer Cycloproparene sei an dieser Stelle auf die Übersichtsartikel von Halton^{59, 104, 105} und Billups^{67, 68} verwiesen.

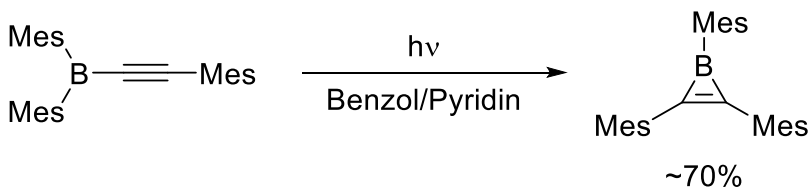
1.3 Borirene

Die ersten Borirene wurden 1984 synthetisiert. Habben und Meller synthetisierten eine Reihe von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]borirenen durch Umsetzung von 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiaborolan mit Alkinen, gefolgt von Austausch des Bromsubstituenten durch eine Bis(trimethylsilyl)aminogruppe und anschließender Schwefeleliminierung. Das resultierende Oligokondensat liefert die entsprechenden Borirene unter 200 °C im Hochvakuum als farblose Flüssigkeiten in geringen Ausbeuten (siehe Schema 40a).¹⁰⁶ Poes und Berndt synthetisierten Borirene durch Addition von 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichlordiboran an Trimethylstannylalkine¹⁰⁷ (siehe Schema 40b) und Pachaly und West synthetisierten ein Boriren durch photolytische Spaltung von Tris(triphenylsilyl)boran und Abfang des so gebildeten Borylens mit Bis(trimethylsilyl)acetylen¹⁰⁸ (siehe Schema 40c).



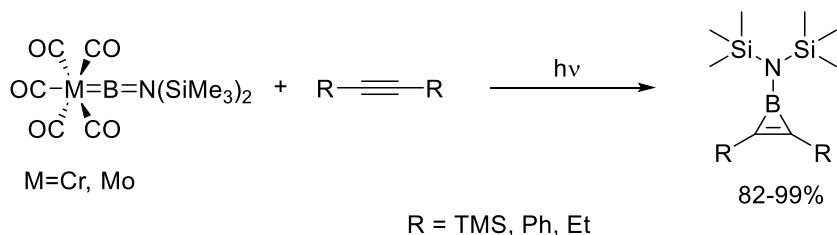
Schema 40. Verschiedene Syntheserouten von Borirenen.

1987 synthetisierten Eisch und Mitarbeiter ein Boriren durch Photoumlagerung von Dimesityl(mesitylethynyl)boran in mit Pyridin versetzter Benzollösung (siehe Schema 41).¹⁰⁹



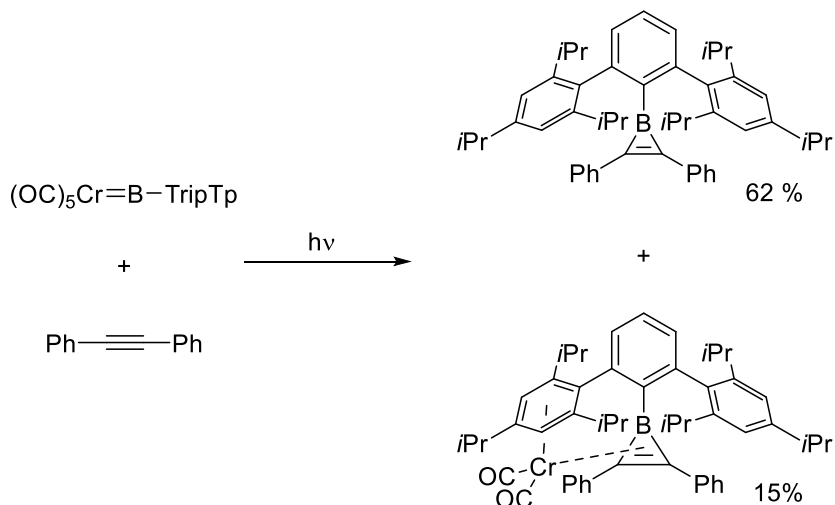
Schema 41. Borirensynthese durch Photoumlagerung.¹⁰⁹

Einen weiteren Syntheseweg erschlossen 2005 Braunschweig und Mitarbeiter durch den photochemischen Transfer von Boryleneinheiten aus Übergangsmetallkomplexen an Alkine (siehe Schema 42).¹¹⁰⁻¹¹⁵



Schema 42. Photochemischer Transfer einer Boryleneinheit an Alkine.¹¹⁰

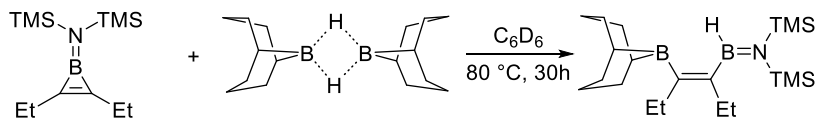
Auf gleichem Wege gelang 2014 die Darstellung eines terphenylsubstituierten Borirens (siehe Schema 43).¹¹⁶



Schema 43. Darstellung eines terphenylsubstituierten Borirens.¹¹⁶

Das Borirene und der als Nebenprodukt entstehende η^3 -Chromkomplex sind jedoch nicht ineinander überföhrbar.¹¹⁶

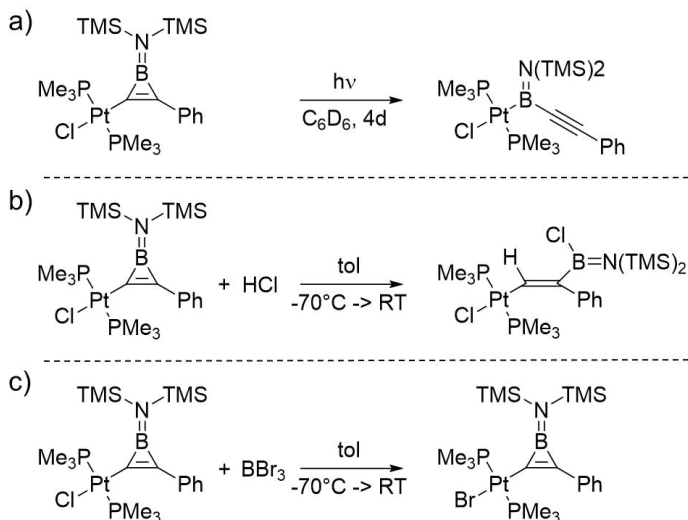
Zur Reaktivität von Borirenen gibt es jedoch nur wenige Untersuchungen. So findet die Hydroborierung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) unter Öffnung des dreigliedrigen Ringes statt (siehe Schema 44).¹¹⁷



Schema 44. Hydroborierung unter Ringöffnung.¹¹⁷

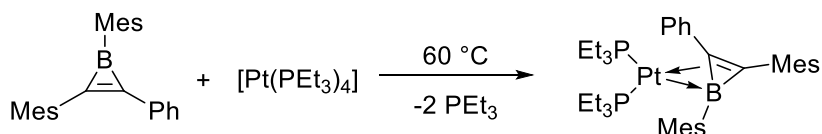
Das von Braunschweig und Mitarbeitern 2009 synthetisierte platinstubstituierte Aminoboriren¹¹⁴ lagert unter Belichtung innerhalb von 4 Tagen zu einem azyklischen Aminoboran um (siehe Schema 45a)

und die Reaktion mit Salzsäure führt zur selektiven Öffnung des dreigliedrigen Ringes (siehe Schema 45b).¹¹⁸ Die Reaktion mit Bortribromid führt jedoch nur zum Halogenaustausch am Platinatom (siehe Schema 45c).¹¹⁸



Schema 45. Reaktivität des platinsubstituierten Aminoborirens.¹¹⁸

Darüber hinaus reagiert 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren mit Tetrakis(triethylphosphin)platin zu B-C σ -Koordination an das Platinatom (siehe Schema 46)¹¹⁹ und eine Reihe von Borirenen bilden Lewis-Säure-Base-Addukte mit 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden.¹²⁰



Schema 46. Reaktion von 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren mit Tetrakis(triethylphosphin)platin.¹¹⁹

2 ZIELSETZUNG

Ziel des ersten Teils dieser Arbeit waren die Synthese und Charakterisierung kinetisch stabilisierter Benzoborirene. Außerdem sollte es möglich sein, röntgenographisch vermessbare Einkristalle der Benzoborirene zu züchten, um die gemessenen Strukturparameter, vor allem im Hinblick auf die spannungsinduzierte Bindungslokalisation (*strain induced bond localization*, SIBL) in aromatischen Verbindungen,^{16, 121-132} mit denen des Modellsystems¹⁶⁻¹⁹ zu vergleichen.

Da gespannte Systeme durch ihren hohen Energiegehalt nützliche Edukte für chemische Umsetzungen sind¹³³⁻¹⁴⁴ sollte im zweiten Teil dieser Arbeit das synthetisierte Benzoboriren auf seine physikalischen Eigenschaften (thermische Stabilität und Elektrophilie) sowie seine Reaktivität gegenüber einer Reihe nukleophiler, elektrophiler und dienophiler Verbindungen untersucht werden.

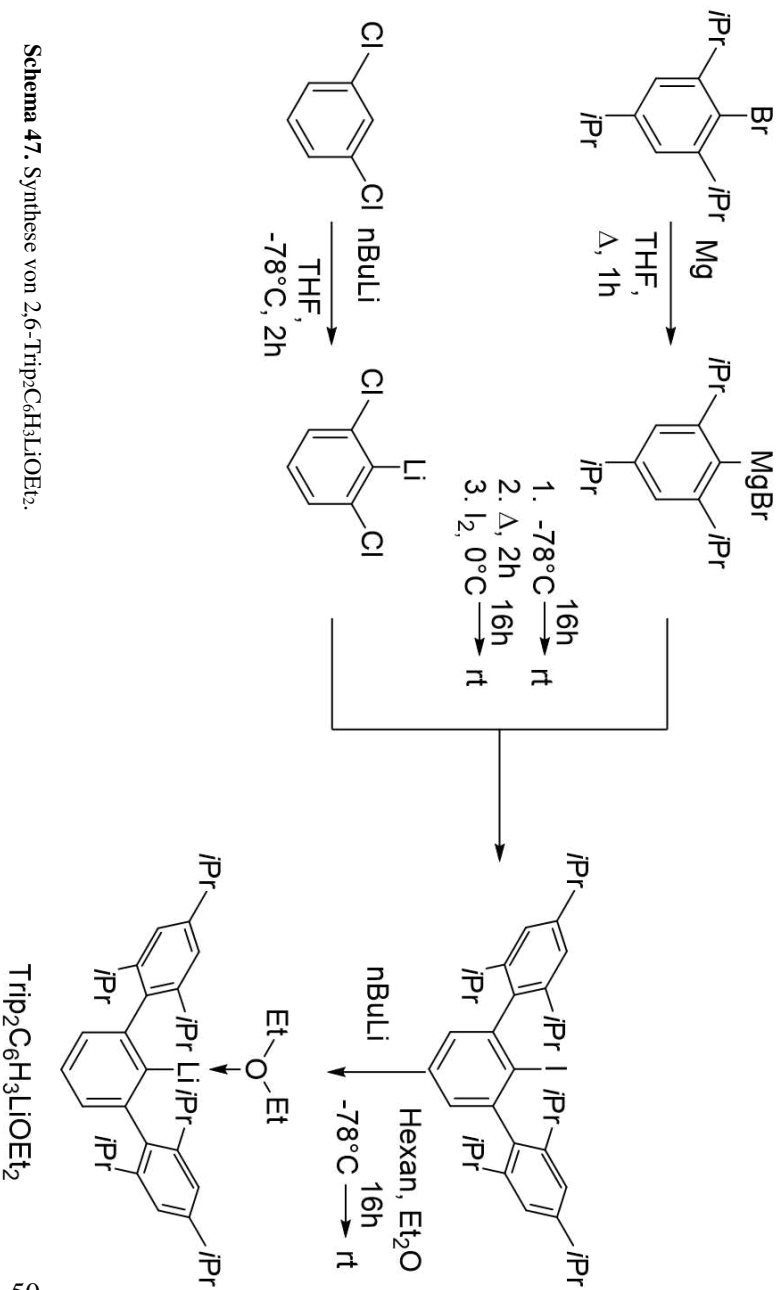
3 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

3.1 Synthese kinetisch stabilisierter Benzoborirene

Wie schon 2018⁶ sollte die Synthese kinetisch stabilisierter Benzoborirene durch Ringschluss einer geeigneten Boranvorstufe erfolgen, welche durch Synthese eines Dichlorphenylborans mit einem sterisch anspruchsvollen Rest erhalten werden soll.

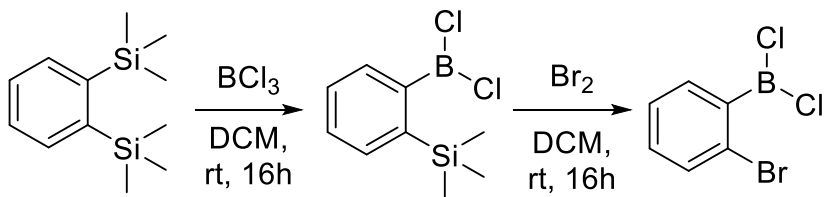
Der von Power und Mitarbeitern 1996 synthetisierte¹⁴⁵ und oft erfolgreich zur Stabilisierung reaktiver Verbindungen eingesetzte^{116, 146-155} Terphenylrest 2,6-Trip₂C₆H₃ (Trip = 2,4,6-Triisopropylphenyl) wurde aufgrund mehrerer Faktoren zu diesem Zweck ausgewählt: Das Terphenyliodid 2,6-Trip₂C₆H₃I lässt sich innerhalb weniger Tage in großem Maßstab herstellen, ist luftstabil und kann in einem Schritt zum reaktiven Lithiumorganyl 2,6-Trip₂C₆H₃LiOEt₂ überführt werden.¹⁴⁵ Darüber hinaus bilden die damit gebildeten Terphenylverbindungen oft für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle.

Die Synthese erfolgte nach der durch Wesemann und Mitarbeiter modifizierten Vorschrift, dargestellt in Schema 47.¹⁵⁶



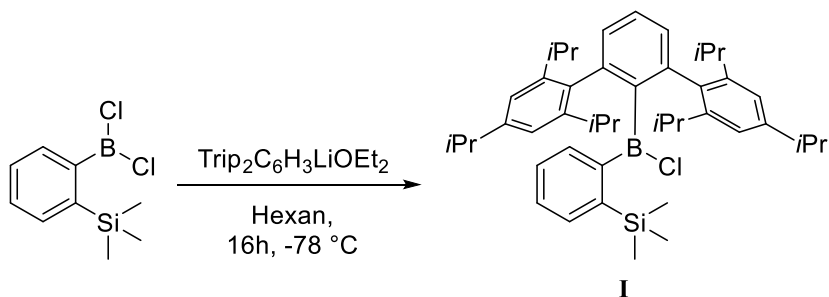
Schema 47. Synthese von $\text{Triip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{LiOEt}_2$.

Die beiden Dichlorphenylborane [2-(Dichlorboryl)phenyl]-trimethylsilan und 2-Bromphenyldichlorborane wurden nach der Vorschrift von Kaufmann synthetisiert (siehe Schema 48).¹⁵⁷



Schema 48. Synthese der Dichlorphenylborane nach Kaufmann.¹⁵⁷

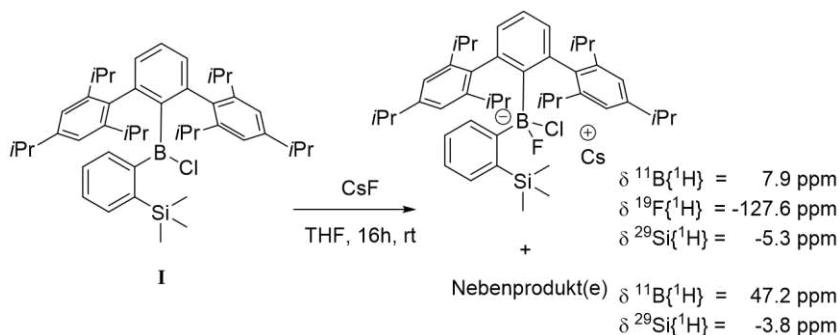
Da 2-Bromphenyldichlorboran durch Bromierung von [2-(Dichlorboryl)phenyl]trimethylsilan erhalten wird, wurde 2,6-Trip₂C₆H₃LiOEt₂ zunächst mit [2-(Dichlorboryl)phenyl]-trimethylsilan zu Vorstufe **I** umgesetzt (siehe Schema 49).



Schema 49. Synthese von Boran **I**.

Boran **I** konnte in 48 % Ausbeute erhalten werden und aus gesättigter Pentanlösung konnten bei -30 °C für Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gezüchtet werden.¹⁵⁸ Umsetzung mit einem Äquivalent Cäsiumfluorid in THF führte zu einem Gemisch aus Edukt und mindestens zwei verschiedener Produkte mit $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalen

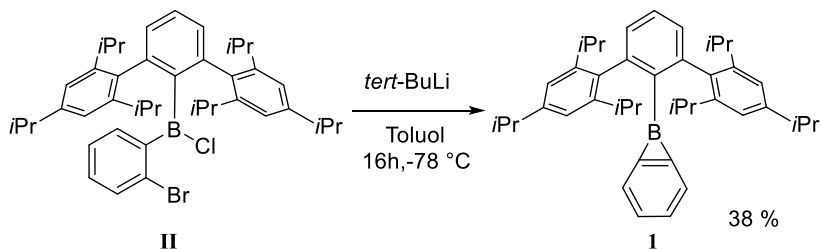
bei 8,7 ppm und 49,8 ppm. Durch Zugabe eines weiteren Äquivalents Cäsiumfluorid reagierte noch nicht reagiertes Edukt ab und auch das Produktsignal bei 49,8 ppm wird deutlich kleiner. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte beim Umsatz mit zwei Äquivalenten CsF ein kleines Signal bei -3,8 ppm und ein größeres bei -5,3 ppm (Edukt -2,8 ppm). Im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum hingegen war nur ein einziges Signal bei -127,6 ppm zu sehen. Aufgrund des $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrums wurde als Hauptprodukt ein Molekül mit vierfach koordiniertem Borzentrum vermutet (siehe Schema 50), dieses konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Erhitzen auf 80 °C brachte auch über mehrere Tage keine Veränderung, sodass dieser Weg aufgegeben wurde.



Schema 50. Vermutete Reaktionsprodukte der Reaktion von Boran **I** mit CsF.

Die Reaktion von 2-Bromphenyldichlorboran mit 2,6-Trip₂C₆H₃LiOEt₂ verlief äquivalent zur Synthese von **I**, lieferte jedoch Boran **II** in einer etwas höheren Ausbeute von 53 %. Auch hier konnten Einkristalle unter den gleichen Bedingungen erhalten werden.¹⁵⁸

Umsetzung von Boran **II** mit einem Äquivalent *tert*-Butyllithium bei -78 °C führte beim langsamen Erwärmen über Nacht zur Bildung von Benzoboriren **1**, welches in 38 % Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten wurde (siehe Schema 51).¹⁵⁸



Schema 51. Synthese von Benzoboriren **1**.

Bei der Synthese des Benzoborirens wurden, abhängig von der verwendeten Menge *tert*-BuLi, verschiedene Farbumschläge beobachtet. In einer Konzentration von 8,55 mmol/L **II** in Toluol bildeten beim Umsatz mit *tert*-BuLi über Nacht ein tiefblaues Reaktionsgemisch, das sich nach Entfernen des Lösemittels bei vermindertem Druck und Aufnahme des tiefblauen Feststoffs in Pentan innerhalb einer Minute gelb verfärbte. Wurde das Lösemittel unter Zuhilfenahme eines Warmwasserbades (~ 40 °C) entfernt konnte schon währenddessen die Gelbfärbung beobachtet werden. Beim Umsatz von **II** in höheren Konzentrationen oder bei Verwendung eines geringen Überschusses *tert*-BuLi tritt die Gelbfärbung bereits über Nacht ein. Ein größerer Überschuss *tert*-BuLi führte zur Rotfärbung der Lösung und verringerter Ausbeute. Die Nebenprodukte der Synthese konnten jedoch weder isoliert noch identifiziert werden, lösten sich aber deutlich besser in Pentan als Benzoboriren **1**, das durch Kristallisation aus der Pentanlösung bei -30 °C isoliert werden konnte.

Analog zu den Boranen **I** und **II** konnten bei -30 °C aus gesättigter Pentanlösung zum ersten Mal geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse des Benzoborirens erhalten werden, dessen Struktur in der ersten Publikation dieser Arbeit ausführlich beschrieben wurde.¹⁵⁸

Während die B-C Bindungen des dreigliedrigen Rings mit Bindungslängen von 146,2 und 146,3 pm ähnlich lang sind wie die in den von Braunschweig und Mitarbeitern publizierten Borirenen^{110, 116, 120} alternieren die Bindungslängen des Benzolrings leicht zwischen 140,8 und 136,8 pm, wobei die Bindung zwischen den beiden Brückenkopfatomem mit 138,0 pm etwas länger ist als die anderen beiden „kurzen“ Bindungen (siehe Abbildung 5)¹⁵⁸ und deutlich länger als die durch Mikrowellenspektroskopie bestimmte Länge der C-C Dreifachbindung in *ortho*-Benzin von 126,4(3) pm.¹⁵⁹ Die in **1** gemessenen Bindungslängen verhalten sich ähnlich wie die für das Benzoboriren-Stammsystem berechneten,^{10, 16} wodurch die Bindungslängen in Benzoboriren **1** in einer Anti-Mills-Nixon Anordnung vorliegen, die laut Stanger^{16, 160} vom spannungsinduzierenden σ -Effekt des elektropositiven Boratoms ausgeht.¹⁵⁸

Benzoboriren **1** zeigt ein Signal im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 34,4 ppm auf,¹⁵⁸ deutlich tieffeldverschoben im Vergleich zu den Signalen der beiden früher publizierten NHC stabilisierten ($\delta^{11}\text{B}\{^1\text{H}\} = -26,4$ ppm)⁶ bzw. aminosubstituierten Benzoborirene ($\delta^{11}\text{B}\{^1\text{H}\} = 26,0$ ppm).¹⁴ Das Signal hat jedoch eine ähnliche Verschiebung wie bekannte Borirene,^{110, 116} während die Signale typischer Triarylborane (z.B. Triphenylboran ($\delta^{11}\text{B}\{^1\text{H}\} = 60,2$ ppm) noch weiter tieffeldverschoben beobachtet werden.¹⁵⁸ Der aromatische Charakter des dreigliedrigen Rings konnte auch durch quantenmechanische Rechnungen untermauert werden.¹⁵⁸

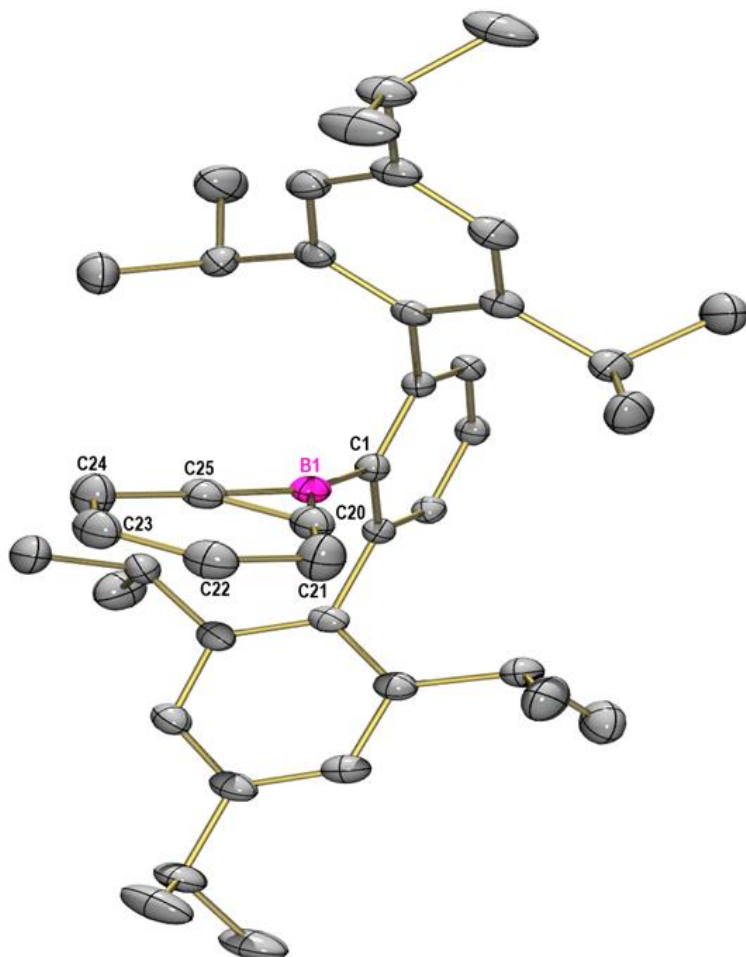
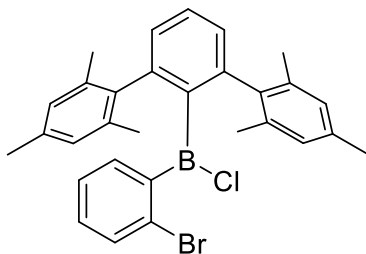


Abbildung 5. Molekülstruktur von **1** im Festkörper. Die Thermalellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **1**: B1–C20 146,3, B1–C25 146,2, C20–C25 138,0, C20–C21 140,6, C21–C22 136,8, C22–C23 140,8, C23–C24 137,0, C24–C25 140,8, B1–C1 157,2, C20–B1–C25 56,49, B1–C20–C25 61,36, C20–C25–B1 62,15.¹⁵⁸

Darüber hinaus konnte Boran **III**, welches sich von Boran **II** nur durch den etwas kleineren $\text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$ Substituenten unterscheidet (siehe Abbildung 6) analog zu Boran **II** synthetisiert und mittels Röntgenstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie und hochaufgelöste Massenspektrometrie untersucht werden. Der Ringschluss zum entsprechenden Benzoboriren mittels *tert*-BuLi war jedoch nicht erfolgreich. Katharina Drotleff untersuchte zu diesem Zweck im Rahmen ihrer Bachelorarbeit¹⁶¹ eine Reihe anderer Reagenzien, jedoch lieferte nur die Reaktion mit $[\text{Mes}^*\text{NacNacMg}]_2$ vielversprechende NMR-Spektren, die Isolation des vermutlich entstandenen Benzoborirens konnte bisher nicht erreicht werden.¹⁶¹

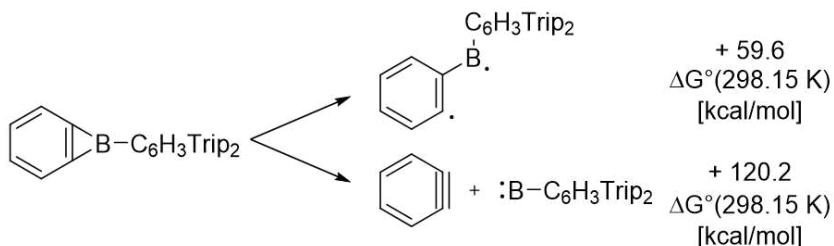


III

Abbildung 6. Boran **III**.

3.2 Untersuchungen zur Reaktivität des Benzoborirens 1

Die Dimerisierung von Benzoborirenen involviert die Interaktion des Borzentrums mit einem Brückenkopfkohlenstoffatom eines weiteren Benzoborirens. Benzoboriren **1** bleibt jedoch beim Erhitzen auf 80 °C in Benzol über zwei Stunden stabil,¹⁵⁸ was vermutlich dem großen sterischen Anspruch des Terphenylsubstituenten zuzuschreiben ist. Quantenchemische Rechnungen belegen außerdem, dass monomolekulare Zerfallswege sehr stark endergonisch sind (siehe Schema 52).¹⁵⁸



Schema 52. Monomolekulare Zerfallswege von Benzoboriren **1**, berechnet auf dem M06-2X/6-311+G**⁻-Theorieniveau.

In der Tat haben zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführte TGA/DTA Messungen ergeben, dass Benzoboriren **1** bei einer Temperatur von 219 °C schmilzt und sich erst oberhalb von 250 °C zersetzt (siehe Abbildung 7).

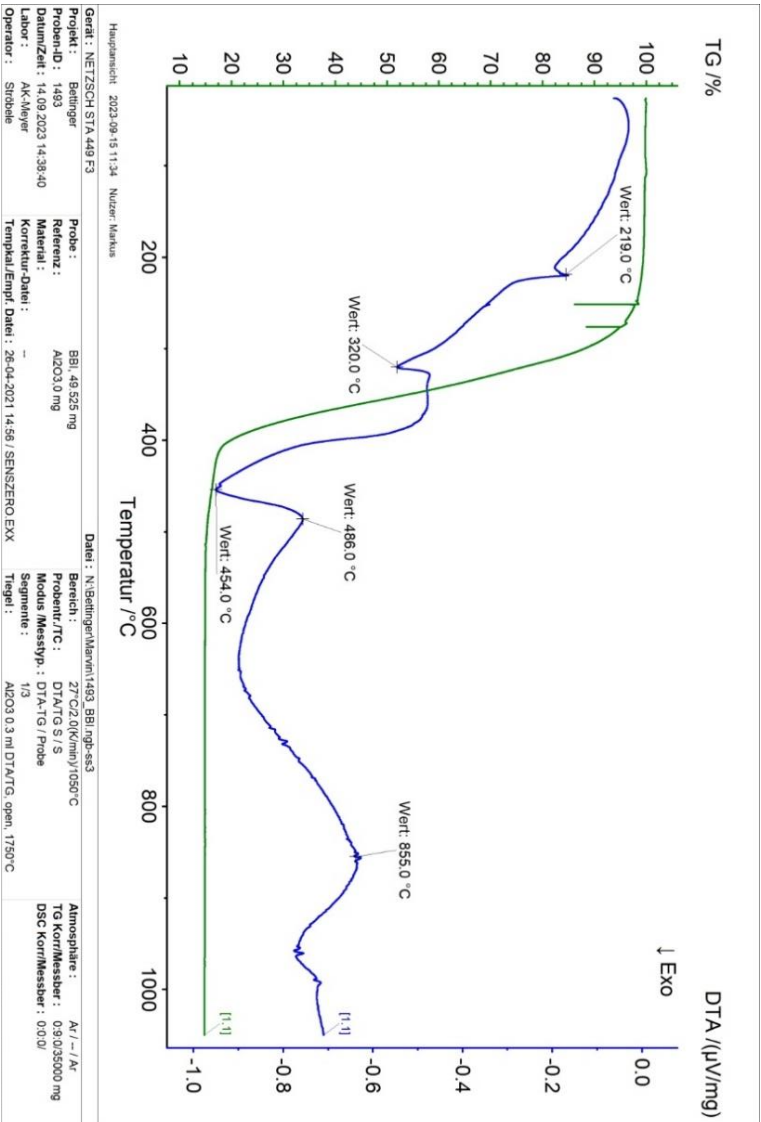


Abbildung 53. TGA/DTA von Benzoboriten 1. Die beiden "Peaks" in der TGA Kurve resultieren von einem plötzlichen Verspritzen der geschmolzenen Substanz. Die DTA Kurve zeigt den Schmelzpunkt des Benzoborirens 1

Darüber hinaus wurden die Molekülorbitale und das elektrostatische Potential (ESP) des Benzoboriren-Stammsystems berechnet. Diese Rechnungen zeigen, dass die Brückenkopfkohlenstoffatome in Benzoborirenen aufgrund der großen exozyklischen Orbitallappen des HOMO-1 Orbitals elektrophil sind, während das Molekül rund um das Boratom aufgrund dessen geringer Elektronegativität ein leicht positives elektrostatisches Potential ausweist (siehe Abbildung 8).¹⁵⁸

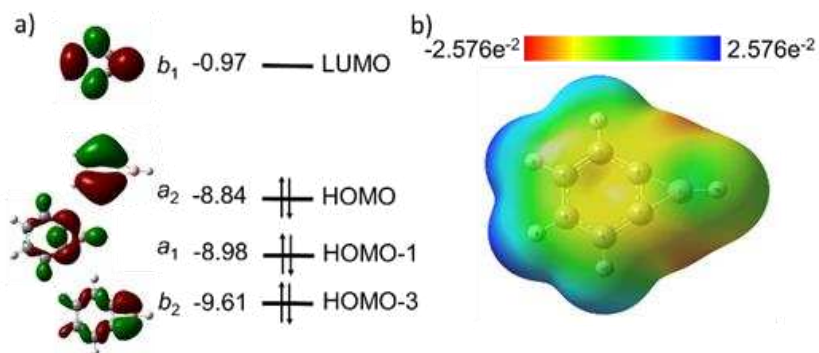
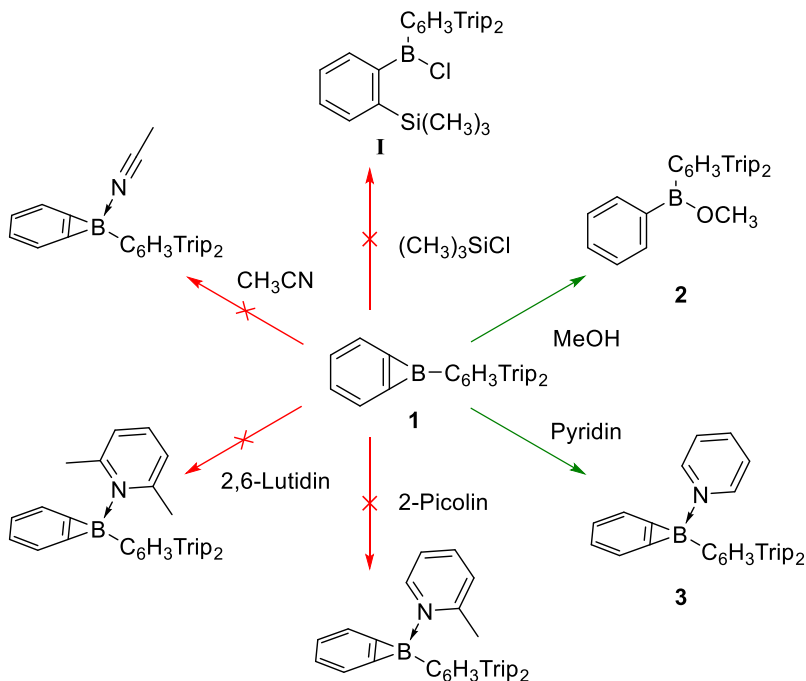


Abbildung 7. a) Grenz- und Molekülorbitale, Energien (in eV) und irreduzible Darstellungen; b) Elektrostatisches Potential berechnet für das Benzoboriren-Stammsystem auf dem M06-2X/6-311+G** Theorieniveau.¹⁵⁸

Mit polar protischen Verbindungen wie Methanol reagiert Benzoboriren **1** zu Methoxyboran **2**, eine Reaktion mit Trimethylsilylchlorid zu Boran **I** findet jedoch selbst unter Erhitzen auf 50 °C für eine Stunde nicht statt.¹⁵⁸

Mit Pyridin bildet Benzoboriren **1** einen Lewis-Säure-Base-Komplex (**3**), dessen Entstehung durch die Verschiebung des $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals (-5,1 ppm) als auch durch NOESY-NMR-Spektroskopie belegt werden konnte.¹⁵⁸ Das NOESY-NMR-Spektrum zeigt auch die räumliche Nähe des Pyridins zum Terphenylsubstituent, während die breiten Protonensignale des Pyridins auf eine eingeschränkte Rotation

hindeuten. Sowohl die sterisch anspruchsvolleren Pyridinderivate 2-Picolin und 2,6-Lutidin als auch die kleine, aber schwächere Lewisbase Acetonitril reagieren nicht mit Benzoboriren **1** (siehe Schema 53).¹⁵⁸



Schema 54. Reaktivität des Benzoborirens **1** gegenüber Elektrophilen und Nucleophilen.

Die Lewis-Azidität des Benzoborirenen-Stammsystems wurde von Wei und Mitarbeitern mittels Flouridionenaffinität (FIA = -154,5 kJ/mol relativ zu SbF₅) und Hydridionenaffinität (HIA = -130,4 kJ/mol relativ zu B(C₆F₅)₃) berechnet.¹⁶²

Experimentelle Daten über die Elektrophilie des Benzoborirens **1** sollten über die Gutmann-Beckett-Methode erhalten werden. Bei der Reaktion von **1** mit einem Äquivalent Et₃PO in deuteriertem Benzol wurde jedoch anstatt der erwarteten Tieffeldverschiebung des ³¹P{¹H}-

NMR-Signals jenseits der 46,1 ppm von Et₃PO in C₆D₆ eine Hochfeldverschiebung zu -29,4 ppm beobachtet.

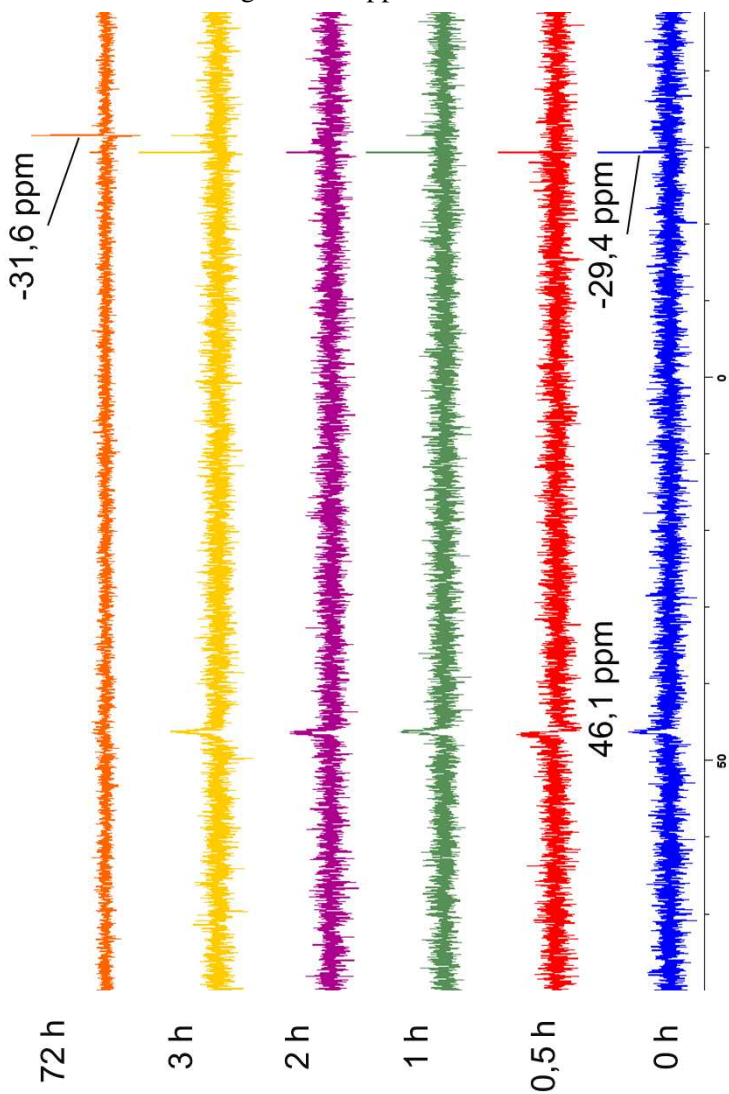
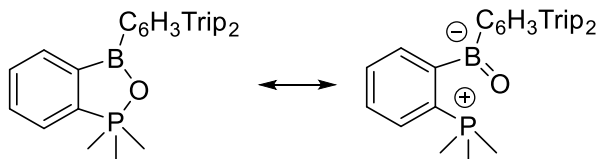


Abbildung 9. ³¹P{¹H}-NMR Spektren der Reaktion von **1** mit Et₃PO in C₆D₆.

Innerhalb von wenigen Stunden konnte das Entstehen eines neuen, weiter hochfeldverschobenen Signals bei -31,6 ppm beobachtet werden, während sich das Signal bei -29,4 ppm im Lauf von drei Tagen immer mehr abbaute (siehe Abbildung 9), danach sind keine weiteren Änderungen im Spektrum mehr zu beobachten. In einem größeren Ansatz (in Toluol) kann mit $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalen bei -29,3 und -32,1 ppm das gleiche Verhalten beobachtet werden, zusätzlich ist ein weiteres kleines Signal bei 54,1 ppm zu erkennen. Im Verlauf der drei Tage verschiebt sich das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal (konnte in C_6D_6 aufgrund des kleinen Ansatzes nicht beobachtet werden) von 34,3 auf 41,4 ppm. Alle Versuche Kristalle des entstandenen Produktes zu züchten blieben erfolglos. Um den sterischen Anspruch des Phosphinoxids zu verringern wurde **1** mit einem Äquivalent Me_3PO umgesetzt. Ähnlich zur Reaktion mit Et_3PO wird eine Hochfeldverschiebung des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals um fast 100 ppm zu -68,2 ppm beobachtet.¹⁶³ Die Röntgenstrukturanalyse der erfolgreich gezüchteten Einkristalle zeigte die Entstehung von Benzo[c][1,2,5]-oxaphosphaborol **4** in 92 % Ausbeute. Die P-O Bindungslänge des trigonal bipyramidal koordinierten Phosphoatoms ist 10 pm länger als in vergleichbaren Benzo[c][1,2]oxaphospholen,^{164, 165} mit 194,0 pm jedoch auch etwa 11 pm kürzer als die P-O-Bindung eines vergleichbaren, an ein Carboran anellierten Oxaphosphaborols.¹⁶² Die Analyse der P-O Bindung in **5** durch quantenchemische Berechnungen (NBO-Analyse, relaxierten Kraftkonstanten, Kopplungskonstanten und Baderts Quantentheorie von Atomen in Molekülen („quantum theory of atoms in molecules“, QTAIM)) führten zu dem Schluss, dass es sich bei dieser Interaktion um eine Bindung an der Grenze von kovalenter und ionischer Bindung handelt und **4** am besten als Resonanzform dargestellt wird (siehe Abbildung 10).¹⁶³


Abbildung 8. Resonanzstrukturformen für Verbindung 4.

Wie durch DFT-Rechnungen am Benzoboriren-Stammsystem vorausgesagt werden konnte ist die Barriere für die Bildung des fünfgliedrigen Ringes so hoch (siehe Abbildung 12), dass die Koordinationsverbindung **1**•OPMe₃ (siehe Schema 54) bei einer Temperatur von -60 °C vermessen und mithilfe der Verschiebung der ¹¹B{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Signale sowie durch NOESY Kreuzpeaks identifiziert werden kann.¹⁶³ Vergleichsmessungen mit üblichen borhaltigen Lewis-Säuren führten zu einer Einordnung des Benzoborirens **1** zwischen die Elektrophilie von B(OCH₂CF₃)₃ und B(C₆F₅)₃ (siehe Tabelle 1).¹⁶³

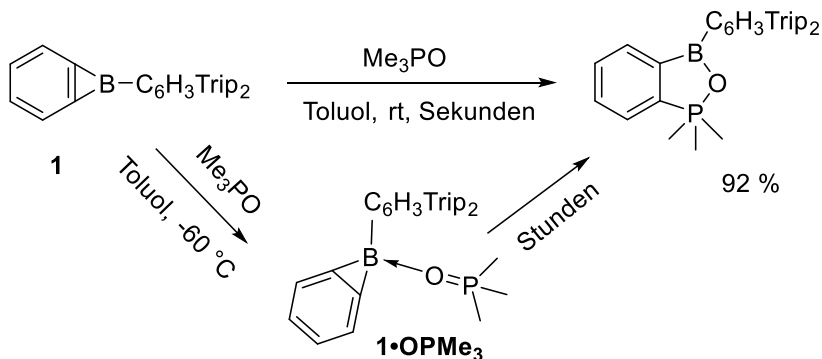

Schema 55. Reaktion von **1** mit Me₃PO bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen verschiedener Lewis-Säuren mit einem Äquivalent Me_3PO bei 213 K in tol-d_8 .¹⁶³

Lewis-Säure	chemische Verschiebung
keine	33.0 ppm
$\text{B}(\text{NMe}_2)_3$	31.8 ppm
$\text{B}(\text{OMe})_3$	34.2 ppm
$\text{B}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_3$	62.9 ppm
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	65.8 ppm
1	63.0 ppm

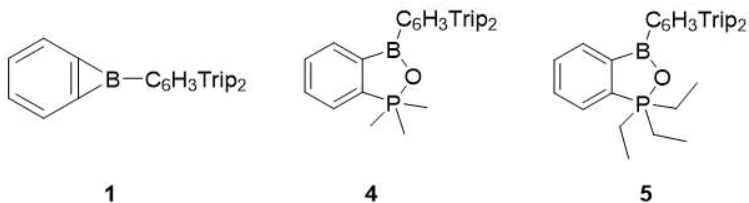
Ein Vergleich der gemessenen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Reaktionen von **1** mit den beiden Phosphinoxiden untereinander und den durch quantenchemische Berechnungen erhaltenen, erwarteten Verschiebungen legt die Vermutung der Bildung von Benzo[c][1,2,5]-oxaphosphaborol **5** als Produkt der Umsetzung von **1** mit Et_3PO nahe (siehe Tabelle 2).

Bei Durchführung der Reaktion bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ werden jedoch 6 Signale bei 79,5, 74,7, 56,6, 55,4, 46,7 und $-30,5$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet (siehe Abbildung 11b). Bei anschließender Erwärmung des Reaktionsgemischs auf Zimmertemperatur bilden sich die oben diskutierten Signale aus.

Untersuchungen zur Reaktivität des Benzoborirens 1

Tabelle 2. Gemessene und berechnete $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen für **1**, **4** und **5** mit B_2H_6 und Me_3PO als Referenz. Geometrien wurden auf dem M06-2X/6-311+G** Theorieniveau optimiert, NMR-Verschiebungen wurden mit der GIAO-Methode, dem Standardmodell für Lösungen und Toluol als Lösemittel berechnet. NMR-Spektren wurden bei 298 K in tol-d_8 an einem 400-MHz-Spektrometer vermessen.

Molekül	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm] (berechnet)	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm] (gemessen)	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] (berechnet)	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] (gemessen)
B_2H_6	16.6	16.6	-	-
Me_3PO	-	-	30	30
Et_3PO	-	-	43.8	44.9
1	35.7	34.3	-	-
4	38.1	41.2	-64.8	-68.2
5	37.6	41.4	-32.9	-31.5



Die Signale bei 55,4 und -30,5 ppm bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ entsprechen vermutlich den Signalen bei 54,1 und -29,3 ppm bei Standardbedingungen, während das Signal bei 46,7 ppm Et_3PO zuzuordnen ist. Abgesehen vom $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals des Eduktes konnte jedoch kein Signal einer Verbindung zugeordnet werden.

Eine Reaktion mit Ph_3PO findet –vermutlich aus sterischen Gründen– nicht statt.

Die im Vergleich zu den Phosphinoxiden weniger polaren, einfachen Ketone wie Benzophenon und Aceton reagieren nicht mit Benzoboriren **1**.^{158, 163}

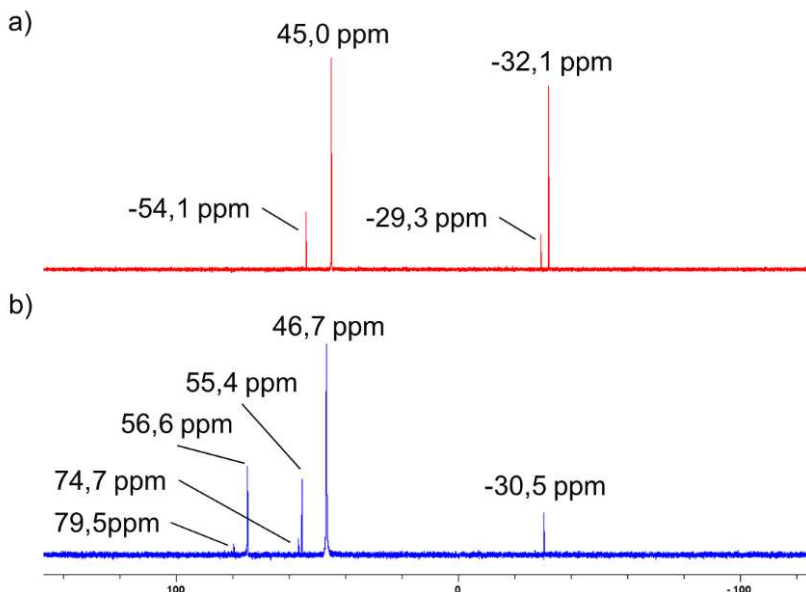
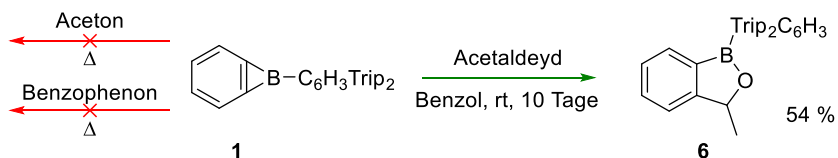


Abbildung 9. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **1** mit Et_3PO in tol-d_8 bei a) 25°C und b) -60°C .

Die Reaktion mit Acetaldehyd führt, wie bei der Reaktion mit Me_3PO in einer formalen (2+2)-Cycloaddition, zur Bildung von 1-($\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$)-3-methyl-1,3-dihydrobenzo[*c*][1,2]oxaborol **6** in 54 % Ausbeute (siehe Schema 55), das mittels Röntgenstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie und hochaufgelöste Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte. Die Umsetzung verläuft allerdings bereits für kleine Ansätze (~ 20 mg Benzoboriren **1**) über zehn Tage außerordentlich langsam.¹⁶³



Schema 56. Reaktivität von **1** gegenüber Acetaldehyd und einfachen Ketonen.

Mittels DFT Rechnungen am Benzoboriren-Stammsystem konnte gezeigt werden, dass im Gegensatz zur Reaktion mit Me_3PO die Bildung der Koordinationsverbindung zwischen Acetaldehyd und Benzoboriren endergonisch ist und darüber hinaus der Übergangszustand zur Bildung des fünfgliedrigen Ringes energetisch fast 20 kcal/mol über den Edukten liegt (siehe Abbildung 10), was eine mögliche Erklärung für den langsamen Reaktionsverlauf liefert.¹⁶³

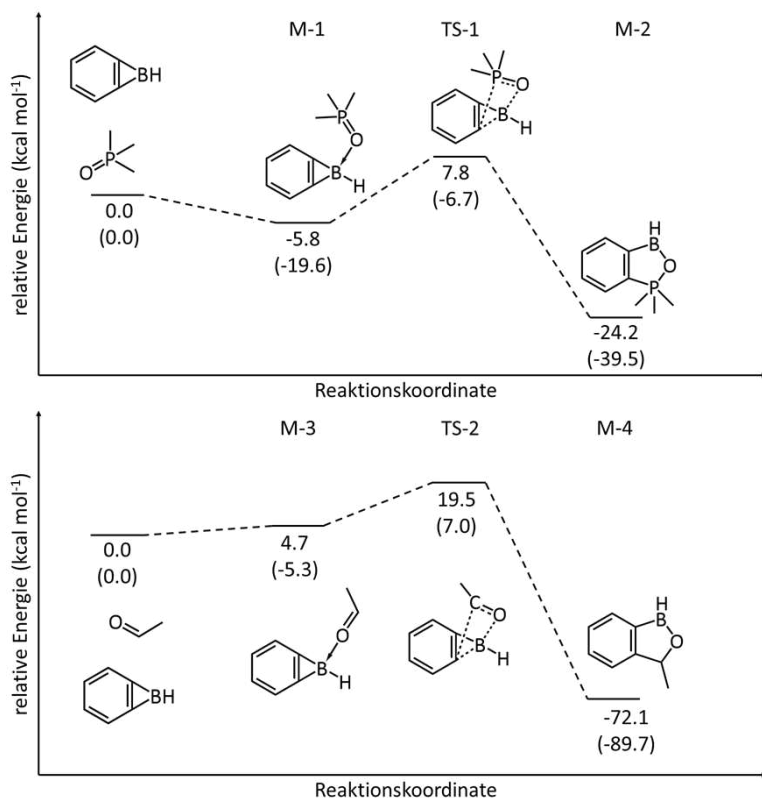
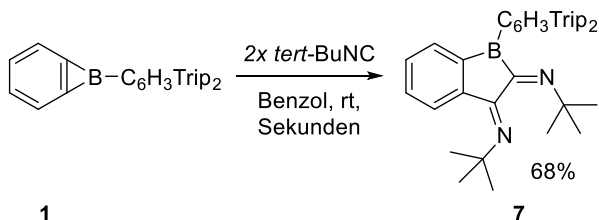


Abbildung 10. Energieprofile für die formale (2+2)-Cycloaddition von Me₃PO (oben) bzw. Acetaldehyd (unten) an das Benzoboriren-Stammsystem. Die relativen freien Energien (berechnet für 298 K) und die elektronischen Energien (in Klammern) sind in kcal/mol angegeben.¹⁶³

Tert-Butylisotrill ist noch unpolarer als Acetaldehyd, besitzt aber einen gewissen Carbencharakter¹⁶⁶ und nimmt häufig mit zwei Äquivalenten an formalen Cycloadditionsreaktionen teil.¹⁶⁷⁻¹⁷² Auch mit Benzoboriren **1** geht *tert*-Butylisotrill eine formale doppelte (2+1)-Cycloaddition ein und bildet das intensiv rot gefärbte N,N'-Di-*tert*-butyl-benzo[b]borol-2,3-diimin **7**, das in 68 % Ausbeute isoliert werden konnte (siehe Schema 56).¹⁶³

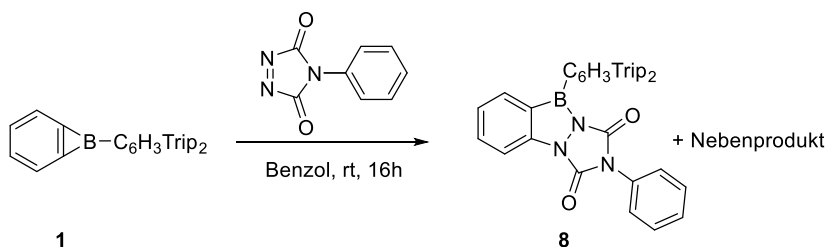


Schema 57. Reaktion von **1** mit *tert*-BuNC.

Die Reaktion mit nur einem Äquivalent *tert*-Butylisocyanid führt zu einer 50 : 50 Mischung von **1** und **7**, da das als Zwischenprodukt gebildete Benzoboret schneller mit *tert*-Butylisocyanid reagiert als Benzoboriren **1**, wie durch Modellrechnungen am Benzoboriren-Stammsystem mit Methylisocyanid gezeigt werden konnte (siehe Abbildung 13, vgl. **TS-4** und **TS-6**).¹⁶³ Einkristalle von **7** wurden durch langsames Verdampfen von Toluol unter vermindertem Druck aus einer gesättigten Lösung gezüchtet und **7** konnte durch Röntgenstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie und hoch-aufgelöste Massenspektrometrie identifiziert werden und war zum Zeitpunkt der Publikation der einzige Vertreter der bis dahin unbekannten Benzo[b]borol-2,3-diimine.¹⁶³ Durch die trigonal planare Koordination des Boratoms ist dessen NMR-Signal so breit, dass eine Detektion des ¹¹B{¹H}-NMR-Signals nur im Festkörper möglich war. Die von Ye und Mitarbeitern zwei Wochen später publizierten Umsetzungen ihres 2020 synthetisierten Benzoborirens¹⁴ mit zwei Äquivalenten Mes*NC und DippNC lieferten ebenfalls Benzo[b]borol-2,3-diimine in 78 und 82 % Ausbeute mit ähnlichen Strukturparametern, der höhere sterische Anspruch der verwendeten Isonitrile ermöglichte darüber hinaus die Beobachtung und, im Fall von Mes*NC die Isolation der aus der Reaktion mit einem Äquivalent gebildeten Benzoborete (siehe oben).¹⁵

Die Umsetzung von **7** mit einem, beziehungsweise die Umsetzung von **1** mit drei Äquivalenten *tert*-Butylisocyanid führt zu einem intensiv gelb gefärbten Reaktionsgemisch mit stark reduzierter Symmetrie im ^1H -NMR-Spektrum und einem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei $-12,6$ ppm, was auf die Bildung eines vierfach koordinierten Boratoms hindeutet.¹⁶³ DFT-Rechnungen legen die Bildung einer Koordinationsverbindung (vgl. **M-9**, Abbildung 11) nahe, da das Produkt der dritten Insertion energetisch höher liegt (siehe Abbildung 11), weitere Versuche der Aufreinigung und Kristallisation schlugen jedoch fehl.¹⁶³

Zur Untersuchung der Reaktivität am Benzolring wurde Benzoboriren **1** mit dem starken Dienophil 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD) umgesetzt (siehe Schema 58). PTAD bildet mit Benzoboriren **1** ein rosa gefärbtes Reaktionsgemisch, dessen Hauptprodukt **8** nach Kristallisation aus gesättigter Pentanlösung bei -30 °C mittels Röntgenstrukturanalyse und hochaufgelöster Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte.



Schema 58. Reaktion von **1** mit PTAD.

Verbindung **8** ist das Produkt einer formalen (2+2)-Cycloaddition der N-N-Doppelbindung des PTAD an die B-C-Bindung des Benzoborirendreirings, vergleichbar mit der 1990 von Halton und Russell publizierten Reaktion von Cyclopropanaphthalin mit PTAD (siehe Schema 59).⁹⁸

Untersuchungen zur Reaktivität des Benzoborirens 1

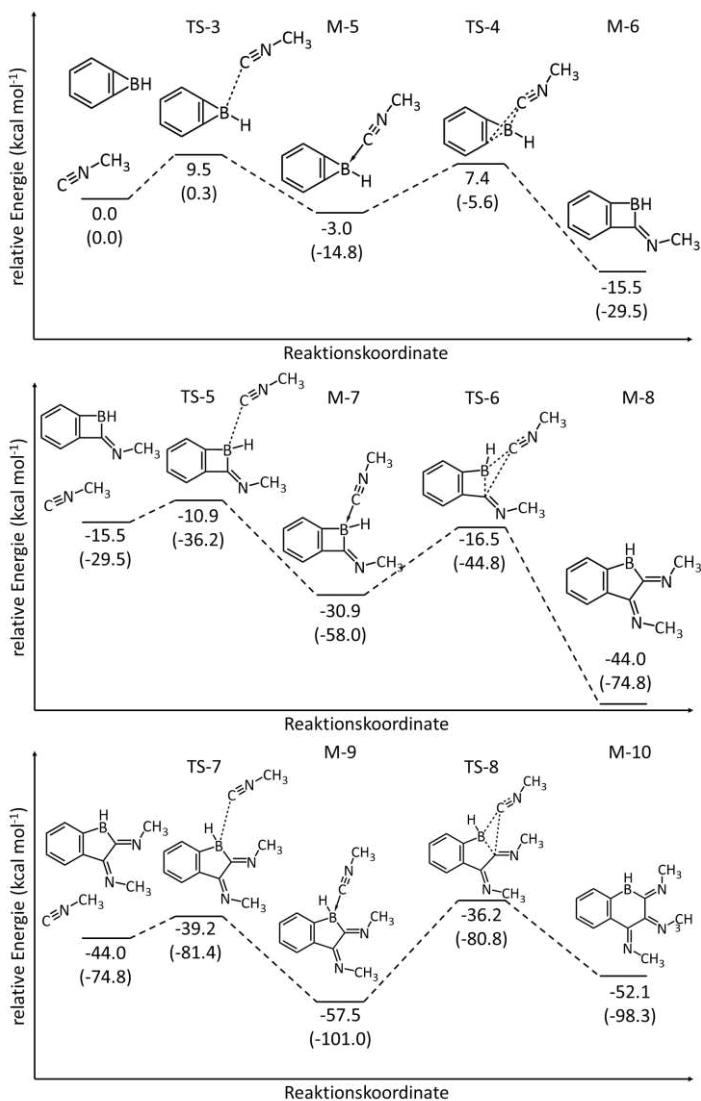
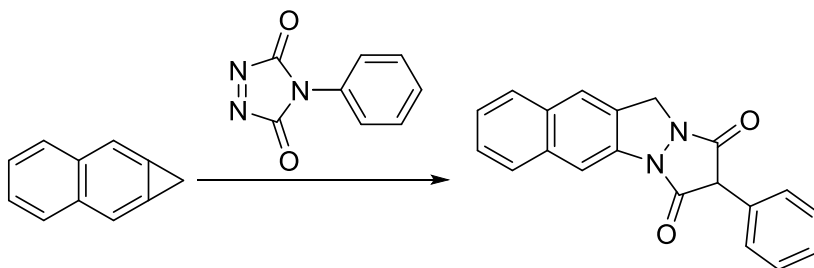


Abbildung 11. Energieprofile für die Cycloadditionen des Benzoboriren-Stammsystems mit den ersten (oben), zweiten (mittig) und dritten Äquivalent (unten) Methylisonitril. Die relativen freien Energien (berechnet für 298 K) und die elektronischen Energien (in Klammern) sind in kcal/mol angegeben.¹⁶³



Schema 59. Reaktion von Cyclopropanaphthalin mit PTAD.⁹⁸

8 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Der zentrale Ring des Terphenylrestes ist im Vergleich zur planaren Benzo[d][1,2,3]diazaborol-Untereinheit um $91,7^\circ$ gedreht, während die 1,2,4-Triazolin-3,5-dion-einheit mit $173,8^\circ$ leicht abgeknickt ist (siehe Abbildung 12). Die Phenylgruppe ist relativ zur 1,2,4-triazolin-3,5-dion-einheit um $-41,3^\circ$ gedreht.

Alle an den fünfgliedrigen Ringen beteiligten Atome sind mit einer Winkelsumme von (fast) 360° trigonal planar koordiniert, wobei N2 mit einer Winkelsumme von $359,1^\circ$ die größte Abweichung aufweist. Die B-N-Bindung weist eine Länge von 144,8 pm auf, die N-N-Bindung eine Länge von 139,4 pm. Beide Bindungslängen sind nah an den publizierten Bindungslängen für B-N- (142,2 pm) beziehungsweise N-N-Einfachbindungen (143,7 pm) in 2,3-Dihydro-1,2,3-benzodiazaborolen.¹⁷³

In $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ sind die Signale einer zweiten Verbindung zu sehen, die Integration der markanten Septetts der *iso*-Propylgruppen zeigt ein Verhältnis von 1 : 0,79 Hauptprodukt zu Nebenprodukt. Alle Versuche zur weiteren Aufreinigung oder Identifikation des Nebenprodukts waren jedoch bislang erfolglos.

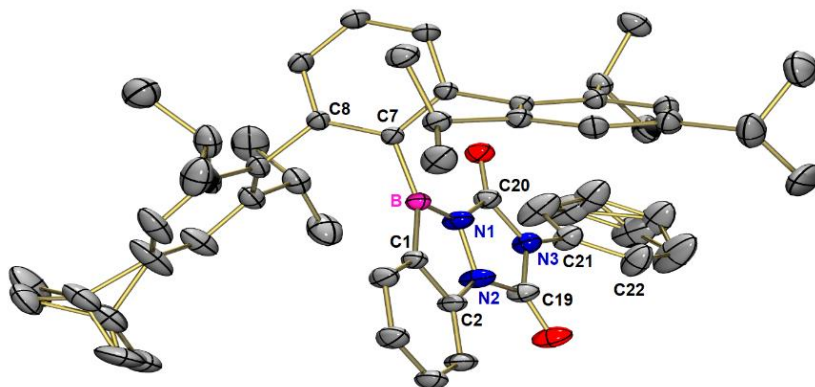
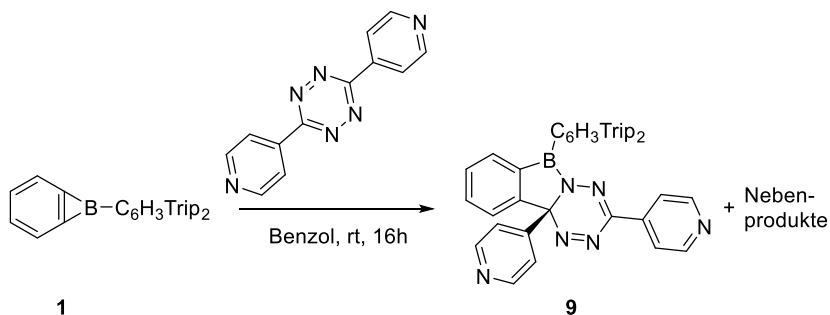


Abbildung 12. Molekülstruktur von **8** im Festkörper. Die Thermalellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **8**: B–C1 155,4, B–C7 157,0, B–N1 144,8, N1–N2 139,4, N2–C2 138,8, C2–N2–N3 173,84, N1–B–C7–C8 91,74, C19–N3–C21–C22 -41,30. Winkelsummen [°]: B 360,00, N1 359,81, N2 359,09, C1 359,97, C2 360,00, C19 360,00, C20 360,00, N3 359,86.

Die Reaktion von Benzoboriren **1** mit dem Dien 3,5-Di-(4-pyridinyl)-1,2,4,5-tetrazin liefert ein tiefrotes Produktgemisch. ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren zeigen die Entstehung mehrerer Produkte, deren Separation und Aufreinigung bisher erfolglos war (siehe Schema 60).



Schema 60. Reaktion von **1** mit 3,5-Di-(4-pyridinyl)-1,2,4,5-tetrazin.

Aus gesättigter Pentanlösung konnten jedoch durch langsame Verdunstung des Lösemittels für Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gezüchtet werden. In Kombination mit hochaufgelöster Massenspektrometrie konnte Verbindung **9** als Hauptprodukt identifiziert werden, die durch eine für 3,5-Di-(4-pyridinyl)-1,2,4,5-tetrazin bisher unbekannte formale (2+2)-Cycloaddition einer C-N-Bindung des Tetrazins an die B-C-Bindung des Benzoborirendreiringes entsteht. **9** kristallisiert in der monoklinen Punktgruppe Cc mit acht Molekülen in der Elementarzelle und zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Im Folgenden wird zur besseren Übersicht nur das (R)-Enantiomer betrachtet (siehe Abbildung 13). Der zentrale Ring des Terphenylrestes ist relativ zur Benzo[c][1,2]azaborol-Untereinheit um $-78,2^\circ$ gedreht, die Ebene der Tetrazin-Untereinheit ist um $30,6^\circ$ relativ zur Benzo[c][1,2]azaborol-Ebene gekippt. Das Boratom ist mit einer Winkelsumme von $360,0^\circ$ trigonal planar koordiniert und die an den fünfgliedrigen Ring gebundene 4-Pyridinylgruppe steht in einem Winkel von $125,1^\circ$ zur Benzo[c][1,2]azaborol-Ebene (siehe Abbildung 15). Die N3-N4-Bindung ist mit $126,0\text{ pm}$ kürzer als die N1-N2-Bindung ($136,0\text{ pm}$) und die N2-C20-Bindung ist mit $130,5\text{ pm}$ über 10 pm kürzer als die benachbarte N4-C20-Bindung ($141,1\text{ pm}$), was den erwarteten Struktureigenschaften in Folge der (2+2)-Cycloaddition entspricht. Für das (S)-Enantiomer kehren sich die Torsionswinkel um, ansonsten unterscheiden sich die Strukturparameter nur geringfügig. Wie bei Verbindung **7** ist bei den Verbindungen **8** und **9** das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal in Lösung so breit, dass es nicht beobachtet werden kann.

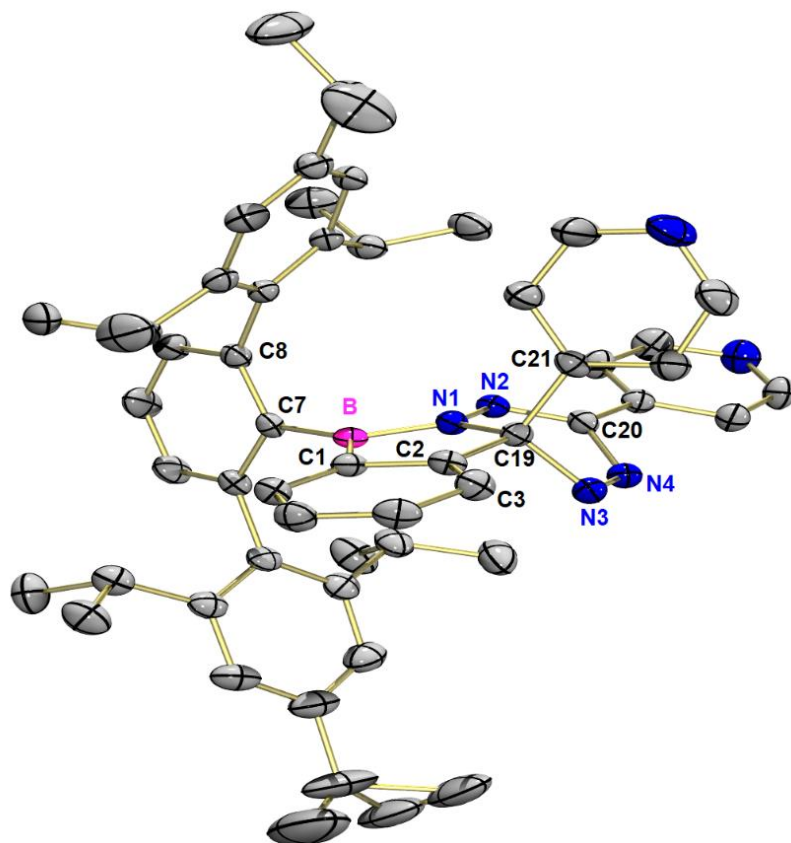


Abbildung 13. Molekülstruktur des (R)-Enantiomers von **9** im Festkörper. Die Thermalellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Wasserstoffatome und das (S)-Enantiomer wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **8**: B–C1 155,6, B–C7 157,3, B–N1 144,5, N1–C19 145,4, N3–C19 149,5, C19–C2 151,1, C19–C21 153,2, N1–N2 136,0, N2–C20 130,5, C20–N4 141,1, N2–N4 126,0, B–C19–C21 125,09, N1–B–C7–C8 -78,16, C3–C1–N2–N4 30,60.

LITERATURVERZEICHNIS

1. B. Halton, A. D. Woolhouse, H. M. Hugel and D. P. Kelly, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974, 247-248.
2. U. Burger, P. Müller and L. Zuidema, *Helv. Chim. Acta*, 1974, **57**, 1881-1883.
3. B. Halton, H. M. Hugel, D. P. Kelly, P. Müller and U. Burger, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1976, 258-263.
4. P. Müller, J. Pfyffer, E. Wentrup-Byrne and U. Burger, *Helv. Chim. Acta*, 1978, **61**, 2081-2087.
5. P. Müller and D. Rodriguez, *Helv. Chim. Acta*, 1986, **69**, 1546-1553.
6. J. Hahn, C. Keck, C. Maichle-Mössmer, E. von Grotthuss, P. N. Ruth, A. Paesch, D. Stalke and H. F. Bettinger, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 18634-18637.
7. H. F. Bettinger, *Chem. Commun.*, 2005, **21**, 2756-2757.
8. W. Schacht and D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **331**, 139-152.
9. D. E. Kaufmann and W. Schacht, *Pure Appl. Chem.*, 1991, **63**, 383-386.
10. R. I. Kaiser and H. F. Bettinger, *Angew. Chem.*, 2002, **114**, 2456-2458.
11. H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 2534-2535.
12. P. H. M. Budzelaar, S. M. Van der Kerk, K. Krogh-Jespersen and P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 3960-3967.
13. M. Krasowska and H. F. Bettinger, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 10661-10670.

14. H. Zhang, J. Wang, W. Yang, L. Xiang, W. Sun, W. Ming, Y. Li, Z. Lin and Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 17243-17249.
15. X. Liu, M. Heinz, J. Wang, L. Tan, M. C. Holthausen and Q. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**, e202312608.
16. A. Stanger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 12034-12040.
17. M. Eckert-Maksić, Z. Glasovac, Z. B. Maksić and I. Zrinski, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 1996, **366**, 173-183.
18. Z. B. Maksić, M. Eckert-Maksić and K.-H. Pfeifer, *J. Mol. Struct.*, 1993, **300**, 445-453.
19. M. R. Molavian, A. Abdolmaleki and K. Eskandari, *Computational and Theoretical Chemistry*, 2017, **1099**, 102-108.
20. W. H. Mills and I. G. Nixon, *J. Chem. Soc.*, 1930, **0**, 2510-2524.
21. A. Kekulé, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1872, **162**, 77-124.
22. J. Wang and Q. Ye, *Chem. Eur. J.*, 2023, e202303695.
23. R. Anet and F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 525-526.
24. O. C. Fehr, O. Grapenthin, J. Kilian, W. Kirmse and S. Steenken, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 5887-5890.
25. H. Dürr and L. Schrader, *Angew. Chem. Int. Ed.* . 1969, **8**, 446-447.
26. H. Dürr and L. Schrader, *Chem. Ber.*, 1970, **103**, 1334-1346.
27. H. Dürr, L. Schrader and H. Seidl, *Chem. Ber.*, 1971, **104**, 391-401.
28. H. Dürr and H. Schmitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* . 1975, **14**, 647-647.
29. S. Braun, V. Sturm and K.-O. Runzheimer, *Chem. Ber.*, 1988, **121**, 1017-1019.

30. E. Vogel, S. Korte, W. Grimme and H. Günther, *Angew. Chem. Int. Ed.* . 1968, **7**, 289-290.
31. B. Halton and P. J. Milsom, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, 1971, 814-815.
32. C. Glück, V. Poignée and H. Schwager, *Synthesis*, 1987, **1987**, 260-262.
33. P. Müller, R. Etienne, J. Pfyffer, N. Pineda and M. Schipoff, *Helv. Chim. Acta*, 1978, **61**, 2482-2487.
34. P. Müller, R. Etienne, J. Pfyffer, N. Pineda and M. Schipoff, *Tetrahedron Lett.*, 1978, **19**, 3151-3152.
35. W. E. Billups, B. E. Arney, Jr. and L. J. Lin, *J. Org. Chem.*, 1984, **49**, 3436-3437.
36. W. E. Billups and W. A. Rodin, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 1312-1314.
37. W. E. Billups, A. J. Blakeney and W. Y. Chow, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, 1971, 1461-1462.
38. W. E. Billups, A. J. Blakeney and W. Y. Chow, *Organic Syntheses*, 1976, 12.
39. J. Prestien and H. Günther, *Angew. Chem. Int. Ed.* . 1974, **13**, 276-277.
40. A. Kumar, S. R. Tayal and D. Devaprabhakara, *Tetrahedron Lett.*, 1976, **17**, 863-864.
41. P. J. Garratt and W. Koller, *Tetrahedron Lett.*, 1976, **17**, 4177-4178.
42. W. E. Billups, W. T. Chamberlain and M. Y. Asim, *Tetrahedron Lett.*, 1977, **18**, 571-572.
43. L. K. Bee, P. J. Garratt and M. M. Mansuri, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 7076-7079.
44. B. Halton, C. Randall, G. Gainsford and W. Robinson, *Aust. J. Chem.*, 1987, **40**, 475-489.
45. B. Halton and C. J. Randall, *Tetrahedron Lett.*, 1982, **23**, 5591-5594.

46. R. Neidlein and V. Poignée, *Chem. Ber.*, 1988, **121**, 1199-1200.
47. D. Davalian, P. J. Garratt, W. Koller and M. M. Mansuri, *J. Org. Chem.*, 1980, **45**, 4183-4193.
48. M. G. Banwell, R. Blattner, A. R. Browne, J. T. Craig and B. Halton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1977, 2165-2168.
49. P. S. Skell and A. Y. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 3409-3411.
50. E. Vogel, W. Grimme and S. Korte, *Tetrahedron Lett.*, 1965, **6**, 3625-3631.
51. P. Radlick and H. T. Crawford, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974, 127-127.
52. W. E. Parham, L. D. Jones and Y. A. Sayed, *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, 1184-1186.
53. C. J. Saward and K. P. C. Vollhardt, *Tetrahedron Lett.*, 1975, **16**, 4539-4542.
54. A. T. McNichols and P. J. Stang, *Synlett*, 1992, **1992**, 971-972.
55. S. Korte, Ph.D., Universität Köln, 1968.
56. C. Wentrup and P. Müller, *Tetrahedron Lett.*, 1973, **14**, 2915-2918.
57. C. Wentrup, E. Wentrup-Byrne and P. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 210-211.
58. G. L. Closs, L. R. Kaplan and V. I. Bendall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 3376-3377.
59. B. Halton, *Chem. Rev.*, 1973, **73**, 113-126.
60. J. A. Fahey, H. M. Huegel, D. P. Kelly, B. Halton and G. J. B. Williams, *J. Org. Chem.*, 1980, **45**, 2862-2865.
61. W. T. Robinson, E. J. Ditzel, H. M. Hugel, D. P. Kelly and B. Halton, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 5003-5005.
62. E. Lüddecke, H. Rau, H. Dürr and H. Schmitz, *Tetrahedron*, 1977, **33**, 2677-2681.

63. H. Dürr and H.-J. Ahr, *Tetrahedron Lett.*, 1977, **18**, 1991-1994.
64. H. M. Hügel, D. P. Kelly, A. R. Browne, B. Halton, P. J. Milsom and A. D. Woolhouse, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1977, 2340-2342.
65. D. Davalian, P. J. Garratt and M. M. Mansuri, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 980-981.
66. Y. Apeloig and D. Arad, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 3241-3247.
67. W. E. Billups, *Acc. Chem. Res.*, 1978, **11**, 245-251.
68. W. E. Billups, W. A. Rodin and M. M. Haley, *Tetrahedron*, 1988, **44**, 1305-1338.
69. W. E. Billups, W. Luo, D. McCord and R. Wagner, *Pure Appl. Chem.*, 1996, **68**, 275-280.
70. R. Okazaki, M. O-oka, N. Tokitoh, Y. Shishido and N. Inamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* . 1981, **20**, 799-801.
71. R. Okazaki, M. Ooka, N. Tokitoh and N. Inamoto, *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 180-185.
72. E. Vogel, W. Püttmann, W. Duchatsch, T. Schieb, H. Schmickler and J. Lex, *Angew. Chem. Int. Ed.* . 1986, **25**, 720-723.
73. C. L. L. Chai, D. Christen, B. Halton, R. Neidlein and M. A. E. Starr, *Aust. J. Chem.*, 1995, **48**, 577-591.
74. K. T. Lim and S. K. Choi, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, 1986, **24**, 645-647.
75. P. Müller, *Helv. Chim. Acta*, 1973, **56**, 500-503.
76. B. Halton, P. J. Milsom and A. D. Woolhouse, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1977, 731-735.
77. P. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1973, 895-895.
78. P. Müller, *Helv. Chim. Acta*, 1974, **57**, 704-707.
79. L. Moore, R. Lubinski, M. C. Baschky, G. D. Dahlke, M. Hare, T. Arrowood, Z. Glasovac, M. Eckert-Maksic and S. R. Kass, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 7390-7396.

80. C. Eaborn, R. Eidenschink, S. J. Harris and D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, 1977, **124**, C27-C29.
81. R. Neidlein and M. Kohl, *Helv. Chim. Acta*, 1990, **73**, 1497-1503.
82. R. Neidlein, T. Constantinescu and M. Kohl, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 1991, **59**, 165-168.
83. R. Neidlein and D. Christen, *Helv. Chim. Acta*, 1986, **69**, 1623-1626.
84. C. F. Logan, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 8765-8766.
85. Y. Apeloig, D. Arad, B. Halton and C. J. Randall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 4932-4937.
86. F. Brogli, E. Giovannini, E. Heilbronner and R. Schurter, *Chem. Ber.*, 1973, **106**, 961-969.
87. E. Vogel, J. Ippen and V. Buch, *Angew. Chem. Int. Ed.* . 1975, **14**, 566-567.
88. R. Neidlein, M. Kohl and W. Kramer, *Helv. Chim. Acta*, 1989, **72**, 1311-1318.
89. R. Neidlein and L. Tadesse, *Helv. Chim. Acta*, 1988, **71**, 249-253.
90. J. Laue, G. Seitz and H. Waßmuth, 1996, **51**, 348-358.
91. J. C. Martin and J. M. Muchowski, *J. Org. Chem.*, 1984, **49**, 1040-1043.
92. M. L. Maddox, J. C. Martin and J. M. Muchowski, *Tetrahedron Lett.*, 1980, **21**, 7-10.
93. M. Nitta, S. Sogo and T. Nakayama, *Chem. Lett.*, 1979, **8**, 1431-1434.
94. H. Kato and S. Toda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 510-511.
95. H. Kato, Y. Arikawa, M. Hashimoto and M. Masuzawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 938-938.
96. H. Kato, S. toda, Y. Arikawa, M. Masuzawa, M. Hashimoto, K. Ikoma, S.-Z. Wang and A. Miyasaka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1990, 2035-2040.

97. K. Saito, H. Ishihara and S. Kagabu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987, **60**, 4141-4142.
98. B. Halton and S. G. G. Russell, *Aust. J. Chem.*, 1990, **43**, 2099-2105.
99. U. H. Brinker and H. Wüster, *Tetrahedron Lett.*, 1991, **32**, 593-596.
100. S. Kagabu and T. Inoue, *Chem. Lett.*, 1989, **18**, 2181-2182.
101. S. Kagabu, K. Saito, H. Watanabe, K. Takahashi and K. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1991, **64**, 106-110.
102. R. Neidlein and B. Krämer, *Chem. Ber.*, 1991, **124**, 353-356.
103. S. Kagabu and K. Saito, *Tetrahedron Lett.*, 1988, **29**, 675-676.
104. B. Halton, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 1161-1185.
105. B. Halton, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 1327-1370.
106. C. Habben and A. Meller, *Chem. Ber.*, 1984, **117**, 2531-2537.
107. C. Pues and A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* . 1984, **23**, 313-314.
108. B. Pachaly and R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* . 1984, **23**, 454-455.
109. J. J. Eisch, B. Shafii and A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 2526-2528.
110. H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais and F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 7461-7463.
111. C. E. Anderson, H. Braunschweig and R. D. Dewhurst, *Organometallics*, 2008, **27**, 6381-6389.
112. L. Apostolico, H. Braunschweig, A. G. Crawford, T. Herbst and D. Rais, *Chem. Commun.*, 2008, 497-498.
113. H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, S. Ghosh, T. Kupfer, K. Radacki, A. G. Crawford, R. M. Ward, T. B. Marder, I. Fernández and G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8989-8999.

114. H. Braunschweig, Q. Ye and K. Radacki, *Chem. Commun.*, 2009, 6979-6981.
115. H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, H. Kelch, B. B. Macha, K. Radacki, A. Vargas and Q. Ye, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 2377-2386.
116. H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Radacki, C. W. Tate and A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 6263-6266.
117. H. Braunschweig, T. Herbst, K. Radacki, G. Frenking and M. A. Celik, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 12099-12106.
118. H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki and T. Kupfer, *Dalton Transactions*, 2011, **40**, 3666-3670.
119. H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, I. Krummenacher, B. Pfaffinger and A. Vargas, *Nature Communications*, 2012, **3**, 872.
120. H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, S. Ghosh, T. Kramer, B. Pfaffinger, K. Radacki and A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 1903-1911.
121. R. Diercks and K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 3150-3152.
122. A. Stanger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 8277-8280.
123. R. Boese, D. Bläser, W. E. Billups, M. M. Haley, A. H. Maulitz, D. L. Mohler and K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* . 1994, **33**, 313-317.
124. N. L. Frank, K. K. Baldrige and J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 2102-2103.
125. H.-B. Bürgi, K. K. Baldrige, K. Hardcastle, N. L. Frank, P. Gantzel, J. S. Siegel and J. Ziller, *Angew. Chem. Int. Ed.* . 1995, **34**, 1454-1456.
126. A. Stanger and E. Tkachenko, *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 1377-1386.
127. S. M. Bachrach, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **643-644**, 39-46.

128. A. J. Boydston, M. Laskoski, U. H. F. Bunz and M. M. Haley, *Synlett*, 2002, **2002**, 0981-0983.
129. T. Rosenau, G. Ebner, A. Stanger, S. Perl and L. Nuri, *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 280-287.
130. K. J. Donald and M. Bober, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 1936-1945.
131. A. D. Payne, B. W. Skelton, A. H. White and D. Wege, *ChemistrySelect*, 2016, **1**, 5339-5346.
132. H. Hettegger, A. Hofinger and T. Rosenau, *Curr. Org. Chem.*, 2021, **25**, 529-538.
133. W. Dai, S. J. Geib and D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 3623-3629.
134. J. Turkowska, J. Durka and D. Gryko, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 5718-5734.
135. B. Biletskyi, P. Colonna, K. Masson, J.-L. Parrain, L. Commeiras and G. Chouraqui, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 7513-7538.
136. A. Luque, J. Paternoga and T. Opatz, *Chem. Eur. J.*, 2021, **27**, 4500-4516.
137. M. Murakami and N. Ishida, *Chem. Rev.*, 2021, **121**, 264-299.
138. V. Pirenne, B. Muriel and J. Waser, *Chem. Rev.*, 2021, **121**, 227-263.
139. R. Vicente, *Chem. Rev.*, 2021, **121**, 162-226.
140. C. B. Kelly, J. A. Milligan, L. J. Tilley and T. M. Sodano, *Chem. Sci.*, 2022, 11721-11737.
141. M. Golfmann and J. C. L. Walker, *Commun. Chem.*, 2023, **6**, 9.
142. J. L. Tyler and V. K. Aggarwal, *Chem. Eur. J.*, 2023, e202300008.
143. A. S. Harmata, B. J. Roldan and C. R. J. Stephenson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**, e202213003.
144. T. Yu, J. Yang, Z. Wang, Z. Ding, M. Xu, J. Wen, L. Xu and P. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, **145**, 4304-4310.

145. B. Schiemenz and P. P. Power, *Organometallics*, 1996, **15**, 958-964.
146. K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 11353-11357.
147. M. M. Olmstead, R. S. Simons and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 11705-11706.
148. M. Niemeyer and P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta*, 1997, **263**, 201-207.
149. J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, C. F. Campana and G. H. Robinson, *Organometallics*, 1997, **16**, 4511-4513.
150. L. Pu, B. Twamley and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 3524-3525.
151. P. Jutzi, K. Leszczyńska, B. Neumann, W. W. Schoeller and H.-G. Stammer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 2596-2599.
152. H. Poleschner, S. Ellrodt, M. Malischewski, J.-y. Nakatsuji, C. Rohner and K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 419-422.
153. K. M. Krebs, J. Wiederkehr, J. Schneider, H. Schubert, K. Eichele and L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 5502-5506.
154. K. M. Krebs, S. Freitag, H. Schubert, B. Gerke, R. Pöttgen and L. Wesemann, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 4628-4638.
155. C. P. Sindlinger, A. Stasch, H. F. Bettinger and L. Wesemann, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 4737-4751.
156. F. Diab, personal communication.
157. D. Kaufmann, *Chem. Ber.*, 1987, **120**, 901-905.
158. M. Sindlinger, M. Ströbele, C. Maichle-Mössmer and H. F. Bettinger, *Chem. Commun.*, 2022, 2818-2821.
159. S. G. Kukulich, M. C. McCarthy and P. Thaddeus, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 2645-2651.
160. A. Stanger, *Chem. Commun.*, 2009, 1939.

161. K. Drotleff, Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, 2023.
162. Y. Wei, J. Wang, W. Yang, Z. Lin and Q. Ye, *Chem. Eur. J.*, 2023, **29**, e202203265.
163. M. Sindlinger, M. Ströbele, J. Grunenberg and H. F. Bettinger, *Chem. Sci.*, 2023, **14**, 10478-10487.
164. A. Bhunia, T. Roy, R. G. Gonnade and A. T. Biju, *Org. Lett.*, 2014, **16**, 5132-5135.
165. A. Bhunia, T. Kaicharla, D. Porwal, R. G. Gonnade and A. T. Biju, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 11389.
166. R. Ramozzi, N. Chéron, B. Braïda, P. C. Hiberty and P. Fleurat-Lessard, *New J. Chem.*, 2012, **36**, 1137.
167. A. Tapper, T. Schmitz and P. Paetzold, *Chem. Ber.*, 1989, **122**, 595-601.
168. A. Ansorge, D. J. Brauer, S. Buchheim-Spiegel, H. Burger, T. Hagen and G. Pawelke, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **501**, 347-358.
169. N. Chatani, M. Oshita, M. Tobisu, Y. Ishii and S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 7812-7813.
170. M. Oshita, K. Yamashita, M. Tobisu and N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 761-766.
171. A. Habibi, E. Sheikhhosseini and N. Taghipoor, *Chem. Heterocycl. Compd*, 2013, **49**, 968-973.
172. T. Kaur, P. Wadhwa, S. Bagchi and A. Sharma, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 6958-6976.
173. M. Shigeno, M. Imamatsu, Y. Kai, M. Kiriyaama, S. Ishida, K. Nozawa-Kumada and Y. Kondo, *Org. Lett.*, 2021, **23**, 8023-8027.

LEBENS LAUF

ANHANG

M. Sindlinger, M. Ströbele, C. Maichle-Mössmer and H. F. Bettinger, *Chem. Commun.*, 2022, 2818-2821.

M. Sindlinger, M. Ströbele, J. Grunenberg and H. F. Bettinger, *Chem. Sci.*, 2023, **14**, 10478-10487.

Synthesevorschriften und Analytische Daten zu Verbindungen **8** und **9**.

Volume 58
Number 17
28 February 2022
Pages 2765–2932

ChemComm

Chemical Communications

rsc.li/chemcomm



ISSN 1359-7345



COMMUNICATION

Holger F. Bettinger *et al.*
Kinetic stabilization allows structural analysis
of a benzoborirene


 Cite this: *Chem. Commun.*, 2022, 58, 2818

 Received 23rd November 2021
Accepted 7th January 2022

DOI: 10.1039/d1cc06588b

rsc.li/chemcomm

Kinetic stabilization allows structural analysis of a benzoborirene†‡

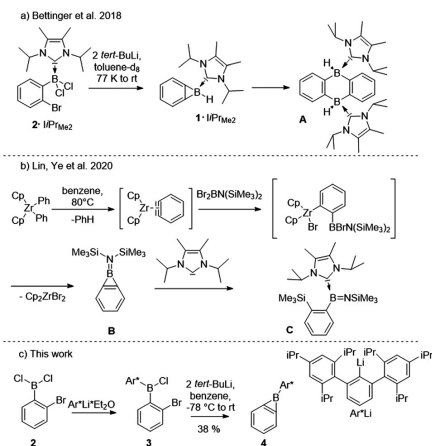
 Marvin Sindlinger,^a Markus Ströbele,^b Cäcilia Maichle-Mössmer^b and Holger F. Bettinger^{b*}

Formal reduction of (2-bromophenyl)chloro(2,2',4,4'',6,6''-hexaisopropyl-[1,1':3',1''-terphenyl-2'-yl])borane with *tert*-butyl lithium at low temperatures yields a highly strained benzoborirene that is kinetically stabilized by the bulky terphenyl substituent. The target compound withstands heating to 80 °C, and represents the first benzoborirene fully characterized by single-crystal X-ray crystallography. The bond length pattern of the six-membered ring of the parent benzoborirene follows an anti-Mills–Nixon distortion.

Strain is among the fundamental concepts of chemistry.^{1–3} Deviations from ideal bonding arrangements result in an increased energy content compared to a hypothetical unstrained reference. The high energy content not only makes strained compounds highly reactive and thus valuable for chemical transformations,^{4–13} but strain can also result in unusual structures that allow testing the limits of the theory of chemical bonding. Outstanding examples are the platonic hydrocarbons tetrahedrane and cubane that feature strongly distorted tetracoordinate carbon atoms.^{12–18} A structural distortion can also have a profound impact on the properties of another subunit within the same molecular scaffold. A prominent example is strain induced bond localization (SIBL) in aromatic compounds.^{19–31} In the context of SIBL, benzoborirene (**1**, Scheme 1) served as a model system even before its experimental existence could be confirmed.^{20,32–34} Benzoborirene is isoelectronic to the benzocyclopropenium ion, which is hard to characterize fully due to its limited stability.^{35–39} Indeed, early attempts of a benzoborirene synthesis by

Kaufmann and Schacht under conventional solution phase or flash vacuum conditions met with no success.^{40,41} The first evidence for the existence of benzoborirene **1** as the product of the reaction of a boron atom with a benzene molecule under crossed-beam single-collision conditions was provided almost 20 years ago.^{42–44} Subsequently, direct spectroscopic evidence for the formation of benzoborirenes in photochemical reactions under cryogenic matrix isolation conditions was provided.^{45,46}

The NMR characterization of a N-heterocyclic carbene (NHC) coordinated benzoborirene **1**-liPr_{Me2} [(liPr_{Me2}:2,5-diisopropyl-3,4-dimethyl-imidazolylidene) in solution was first reported by



Scheme 1 Solution phase syntheses of the benzoborirenes and their reactions (liPr_{Me2} = 2,5-diisopropyl-3,4-dimethyl-imidazolylidene). (a) *tert*-BuLi induced reduction gives **1**-liPr_{Me2} that slowly dimerizes to **A**; (b) treatment of the Cp₂Zr-benzene complex with amino(dibromo)borane gives **B** that reacts with liPr_{Me2} to iminoborane adduct **C**; (c) synthesis of kinetically stabilized benzoborirene **4**.

^a Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany. E-mail: holger.bettinger@uni-tuebingen.de

^b Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany

† This paper is dedicated to Professor Holger Braunschweig on the occasion of his 60th birthday.

‡ Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental and computational details, spectra, X-ray crystallography details, and Cartesian coordinates. CCDC 2062895, 2081435 and 2121518. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/d1cc06588b

our group.⁴⁷ Inspired by Kaufmann's work,^{40,41} we achieved B–C bond formation by treatment of the Lewis acid–base adduct of 2-bromophenyldichloroborane (**2**) and $\text{LiPr}_{\text{Me}_2}$ with *tert*-BuLi.⁴⁷ Benzoborirene **1**- $\text{LiPr}_{\text{Me}_2}$ slowly underwent ring opening dimerization even at low temperatures (Scheme 1a), precluding structural characterization.⁴⁷ We suggested that $\text{LiPr}_{\text{Me}_2}$ would be detrimental for the stability of a benzoborirene due to stabilization of a ring-opened zwitterionic isomer that would eventually form dimer **A**. This hypothesis was confirmed by the recent synthesis of the amino substituted benzoborirene **B** by Zhang *et al.* from the Cp_2Zr -benzyne complex (Scheme 1b) as attempted crystallization as the $\text{LiPr}_{\text{Me}_2}$ adduct resulted in ring-opened iminoborane- $\text{LiPr}_{\text{Me}_2}$ adduct **C** instead.⁴⁸

As the structural characterization has not been achieved yet and a more general understanding of the reactivity of this highly strained fused ring system is lacking, we embarked on the synthesis of a kinetically stabilized benzoborirene. We reasoned that a bulky aryl substituent would better function for the stabilization of a benzoborirene than an NHC (Scheme 1c). We opted for the very bulky 2,6- $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ($\text{Trip} = 2,4,6\text{-}i\text{-}Pr_3\text{C}_6\text{H}_2$) substituent that has been used before for kinetic stabilization of highly reactive entities,^{50–55} including the borirene motif.⁵⁶ We show here that despite the increased strain resulting from benzo annulation of roughly 16 kcal mol^{-1} , the synthesis of a benzoborirene by formal reduction is feasible and provides the first X-ray crystallography of a kinetically stabilized benzoborirene **4**.

Treatment of **2**⁵⁷ with 2,6- $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Li}\cdot\text{Et}_3\text{O}^{49}$ ($\text{Trip} = 2,4,6\text{-}i\text{-}Pr_3\text{C}_6\text{H}_2$) resulted in **3** that could be isolated and fully characterized, including X-ray crystallography (see ESI†). When **3** was reacted with *tert*-BuLi at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ and the solution warmed to RT, benzoborirene **4** can be isolated by crystallization from pentane in 38% yield. The reaction likely is initiated by lithium–bromine exchange followed by B–C bond formation and LiCl elimination.

Single crystals suitable for X-ray crystallography were grown at $-30\text{ }^\circ\text{C}$ from pentane solution. Compound **4** crystallizes in the orthorhombic space group Pnma with four molecules in the unit cell. The central ring of the terphenyl moiety is tilted by 89.7° relative to the benzoborirene plane (see Fig. 1). The B–C bond lengths of the three-membered rings are 146.2 and 146.3 pm, similar to those reported earlier for borirenes.^{56,58,59} The bond lengths in the annulated six-membered ring slightly alternate between 140.8 and 136.8 pm, whereas the bond distance between the bridging carbon atoms is 138.0 pm. This distance is much longer than that between the corresponding carbon atoms in *ortho*-benzyne (126.4(3) pm) derived from microwave spectroscopy.⁶⁰ The C–C bond lengths derived from the X-ray structural analysis are similar to those obtained previously by computation for parent benzoborirene.^{20,42} The bond length pattern in the six-membered ring thus follows an anti-Mills–Nixon distortion that was rationalized by Stanger^{20,61} to arise from the strain-induced σ effect of the electropositive boron atom.

The identity of **4** could also be derived from NMR spectroscopy and high-resolution MS. The ^{11}B NMR signal of **4** resonates at 34.4 ppm, which is significantly shifted to a higher

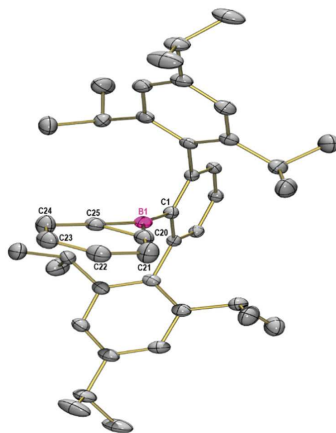
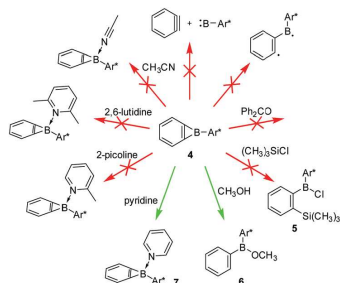


Fig. 1 Molecular structure of **4** in the solid state. Thermal ellipsoids are shown at the 50% probability level. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected distances [pm] and angles [$^\circ$] for **4**: B1–C20 146.3, B1–C25 146.2, C20–C25 138.0, C20–C21 140.6, C21–C22 136.8, C22–C23 140.8, C23–C24 137.0, C24–C25 140.8, B1–C1 157.2, C20–B1–C25 56.49, B1–C20–C25 61.36, C20–C25–B1 62.15.

field compared to typical triarylboranes (*e.g.*, triphenylborane: $\delta^{11}\text{B} = 60.2\text{ ppm}$).⁶² The distance between the boron atom and the centers of the two flanking phenyl rings of the $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$ group is 3.82 Å. This makes ring current effects an unlikely cause for the unusual chemical shift. It is, however, in good agreement with the shifts reported earlier for borirenes.^{56,58} The B(p) orbital in **4** is experiencing very strong electron donation, 125 kcal mol^{-1} in the framework of second order perturbation analysis of the Fock matrix in the NBO basis, from a π bond between the fusion carbon atoms according to NBO analysis.^{63–66} Such electron delocalization is indicative of the aromatic character of the three-membered ring in **4**, and is in agreement with previous NICS computations for benzoborirenes.^{42,48} The analysis shows that the electron density at the boron center is increased due to aromaticity, which in turn causes an unusual upfield shift of the ^{11}B resonance in the NMR spectrum.

The computed barrier for borirene dimerization is quite low ($10.7\text{ kcal mol}^{-1}$ at CCSD(T)/def2-TZVP//M06-2X/6-311+G**+ZPVE) and the strain of benzoborirenes is increased compared to borirenes by roughly 16 kcal mol^{-1} .^{45,47,67,68} Hence, benzoborirenes are expected to readily undergo dimerization to 9,10-dihydro-9,10-diboranthracenes. As the dimerization of borirenes involves interaction between the boron center and one of the carbon atoms, it can be assumed that the large 2,6- $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$ substituent in benzoborirene **4** will impede this pathway for steric reasons. Indeed, benzoborirene **4** is thermally stable in solution as no decomposition could be observed after heating in benzene at $80\text{ }^\circ\text{C}$ for two hours. This is remarkable in view of the strain of the benzoborirene scaffold



Scheme 2 Possible reactions of benzoborirene **4** towards electrophiles and nucleophiles.

of almost 50 kcal mol⁻¹,⁴⁷ but can be rationalized when considering possible unimolecular decomposition pathways that involve breaking of CB bonds of the three-membered ring (Scheme 2). The breaking of one CB bond to yield the triplet diradical is computed (M06-2X/6-311+G**) to be endergonic at $T = 298.15$ K by 59.6 kcal mol⁻¹, while the formation of *ortho*-benzynes and the borylene 2,6-Trip₂C₆H₃B is even more endergonic, 120.2 kcal mol⁻¹.

As the reactivity of benzoborirenes clearly is underexplored,^{47,48} we computed the molecular orbitals and the electrostatic potential (ESP) map of the parent benzoborirene (ESI,† see Fig. S20 for **4**). The highest occupied (HOMO) and lowest unoccupied (LUMO) molecular orbital are of π type (Fig. 2a). The latter is rather low-lying and is involved in the interaction with $\text{LiPr}_{\text{Me}_2}$ that causes ring opening in Scheme 1a and b. The HOMO-1 orbital is an in-plane bonding orbital involving the fusion atoms and has large exocyclic lobes. This endows these atoms with considerable negative potential energy within the σ plane of the molecule, indicating that the fusion carbon atoms are electrophilic in the σ framework (Fig. 2b). Attack at a fusion carbon by an electrophile is indeed a well-known reaction in the case of benzozyclopropanes.⁶⁹⁻⁷³ The region around the boron atom is mildly electropositive in accordance with its low electronegativity.

Benzoborirene **4** does not react with the weak electrophile benzophenone upon heating at 60 °C for three hours. The expected product **5** from reaction with chlorotrimethylsilane

was prepared independently (see ESI†), but its formation was not observed after heating **4** with one equivalent of chlorotrimethylsilane at 50 °C for 1 hour. Interaction with one equivalent of polar protic methanol, however, results in ring opening to give methoxy borane **6** according to NMR spectroscopy and high-resolution MS.

On the other hand, **4** forms a Lewis acid–base complex (**7**) with pyridine based on NMR spectroscopy. Tetracoordination of the boron center is indicated by a shift of the ¹¹B resonance to high field, -5.1 ppm. All three ¹H NMR signals of the pyridine unit are broad at room temperature indicative of hindered rotation. NOESY cross-peaks between the *ortho* isopropyl protons of the bulky terphenyl substituent and the *ortho* and *meta* protons of the pyridine prove the close proximity of these groups in complex **7**. The sterically more encumbered 2-methyl or 2,6-dimethyl pyridine (2-picolone and 2,6-lutidine) do not form the analogous complexes. Likewise, the smaller, but weaker Lewis base acetonitrile does not form a Lewis acid–base complex with **4**.

In summary, we report the successful synthesis and the first structural characterization by single crystal X-ray crystallography of a benzoborirene. The bond length pattern within the benzene ring follows an anti-Mills–Nixon distortion. The benzoborirene is stable thermally as no low energy unimolecular decomposition pathway is available. The bulky substituent at the boron center provides kinetic stabilization with respect to dimerization, and allows coordination with pyridine, but not with bulkier analogues. Further research is aimed at delineating reactivity patterns of the benzoborirenes, a novel class of highly strained boron containing heterocycles.

The computations were performed on the BwForCluster JUSTUS2. The authors acknowledge support by the state of Baden–Württemberg through bwHPC and the German Research Foundation (DFG) through grant no INST 40/467-1 FUGG.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Notes and references

- K. B. Wiberg, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1986, **25**, 312–322.
- B. Halton, *Adv. Strain Org. Chem.*, 1991, **1**, 1–17.
- M. Hanack, L. R. Subramanian and W. Eymann, *Naturwissenschaften*, 1977, **64**, 397–402.
- R. Gianatassio, J. M. Lopchuk, J. Wang, C.-M. Pan, L. R. Malins, L. Prieto, T. A. Brandt, M. R. Collins, G. M. Gallego, N. W. Sach, J. E. Spangler, H. Zhu, J. Zhu and P. S. Baran, *Science*, 2016, **351**, 241.
- M. Murakami and N. Ishida, *Chem. Rev.*, 2021, **121**, 264–299.
- R. Vicente, *Chem. Rev.*, 2021, **121**, 162–226.
- J. Turkowska, J. Durka and D. Gryko, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 5718–5734.
- V. Pirenne, B. Muriel and J. Waser, *Chem. Rev.*, 2021, **121**, 227–263.
- A. Luque, J. Paternoga and T. Opatz, *Chem. – Eur. J.*, 2021, **27**, 4500–4516.
- Y. Xia, X. Liu and X. Feng, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2021, **60**, 9192–9204.
- B. Biletskiy, P. Colonna, K. Masson, J.-L. Parrain, L. Commeiras and G. Chouraqui, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 7513–7538.

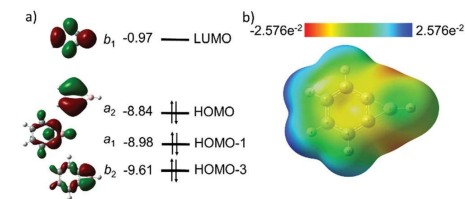


Fig. 2 (a) Frontier molecular orbitals, energies (in eV), and irreducible representations; (b) electrostatic potential as computed at the M06-2X/6-311+G** level of theory.

- 12 G. Maier, S. Pfriem, U. Schaefer and R. Matusch, *Angew. Chem.*, 1978, **90**, 552.
- 13 G. Maier and D. Born, *Angew. Chem.*, 1989, **101**, 1085.
- 14 G. Maier, J. Neudert, O. Wolf, D. Pappusch, A. Sekiguchi, M. Tanaka and T. Matsuo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13819–13826.
- 15 G. Maier, *Angew. Chem.*, 1988, **100**, 317.
- 16 M. Tanaka and A. Sekiguchi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 5821–5823.
- 17 H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- 18 M. J. McGlinchey and H. Hopf, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2011, **7**, 222–233.
- 19 A. Stanger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 8277–8280.
- 20 A. Stanger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 12034–12040.
- 21 R. Diercks and K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 3150–3152.
- 22 R. Boese, D. Bläser, W. E. Billups, M. M. Haley, A. H. Maulitz, D. L. Mohler and K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 313–317.
- 23 N. L. Frank, K. K. Baldrige and J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 2102–2103.
- 24 H.-B. Bürgi, K. K. Baldrige, K. Hardcastle, N. L. Frank, P. Gantzel, J. S. Siegel and J. Ziller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 1454–1456.
- 25 S. M. Bachrach, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **643–644**, 39–46.
- 26 A. J. Boydston, M. Laskoski, U. H. F. Bunz and M. M. Haley, *Synlett*, 2002, 981–983.
- 27 T. Rosenau, G. Ebner, A. Stanger, S. Perl and L. Nuri, *Chem. – Eur. J.*, 2005, **11**, 280–287.
- 28 K. J. Donald and M. Bober, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 1936.
- 29 A. Stanger and E. Tkachenko, *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 1377–1386.
- 30 H. Hettegger, A. Hofinger and T. Rosenau, *Curr. Org. Chem.*, 2021, **25**, 529–538.
- 31 A. D. Payne, B. W. Skelton, A. H. White and D. Wege, *ChemistrySelect*, 2016, **1**, 5339–5346.
- 32 M. Eckert-Maksic, Z. Glasovac, Z. B. Maksic and I. Zrinski, *Theochem*, 1996, **366**, 173–183.
- 33 Z. B. Maksic, M. Eckert-Maksic and K.-H. Pfeifer, *J. Mol. Struct.*, 1993, **300**, 445–453.
- 34 M. R. Molavian, A. Abdolmaleki and K. Eskandari, *Comput. Theor. Chem.*, 2017, **1099**, 102–108.
- 35 B. Halton, A. D. Woolhouse, H. M. Hugel and D. P. Kelly, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974, 247–248.
- 36 U. Burger, P. Müller and L. Zuidema, *Helv. Chim. Acta*, 1974, **57**, 1881–1883.
- 37 B. Halton, H. M. Hügel, D. P. Kelly, P. Müller and U. Burger, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1976, 258–263.
- 38 P. Müller, J. Pfyffer, E. Wentrup-Byrne and U. Burger, *Helv. Chim. Acta*, 1978, **61**, 2081–2087.
- 39 P. Müller and D. Rodriguez, *Helv. Chim. Acta*, 1986, **69**, 1546–1553.
- 40 D. E. Kaufmann and W. Schacht, *Pure Appl. Chem.*, 1991, **63**, 383–386.
- 41 W. Schacht and D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **331**, 139–152.
- 42 R. I. Kaiser and H. F. Bettinger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 2350–2352.
- 43 H. F. Bettinger and R. I. Kaiser, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 4576–4586.
- 44 F. Zhang, Y. Guo, X. Gu and R. I. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **440**, 56–63.
- 45 H. F. Bettinger, *Chem. Commun.*, 2005, 2756–2757.
- 46 H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 2534–2535.
- 47 J. Hahn, C. Keck, C. Maichle-Mössmer, E. von Grothuss, P. N. Ruth, A. Paesch, D. Stalke and H. F. Bettinger, *Chem. – Eur. J.*, 2018, **24**, 18634–18637.
- 48 H. Zhang, J. Wang, W. Yang, L. Xiang, W. Sun, W. Ming, Y. Li, Z. Lin and Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 17243–17249.
- 49 B. Schiemenz and P. P. Power, *Organometallics*, 1996, **15**, 958–964.
- 50 H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas and Q. Ye, *Nature*, 2015, **522**, 327–330.
- 51 S. T. Haubrich and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 2202–2203.
- 52 M. Niemeyer and P. P. Power, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 1277–1279.
- 53 R. J. Wright, A. D. Phillips, N. J. Hardman and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 8538–8539.
- 54 N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 2667–2679.
- 55 C. P. Sindlinger, F. S. W. Aicher, H. Schubert and L. Wesemann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, **56**, 2198–2202.
- 56 H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Radacki, C. W. Tate and A. Vargas, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 6263–6266.
- 57 D. Kaufmann, *Chem. Ber.*, 1987, **120**, 901–905.
- 58 H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais and F. Seeler, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 7461–7463.
- 59 H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, S. Ghosh, T. Kramer, B. Pfaffinger, K. Radacki and A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 1903–1911.
- 60 S. G. Kukulich, M. C. McCarthy and P. Thaddeus, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 2645–2651.
- 61 A. Stanger, *Chem. Commun.*, 2009, 1939–1947.
- 62 C. D. Good and D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 1162–1166.
- 63 E. D. Glendening, C. R. Landis and F. Weinhold, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 1–42.
- 64 F. Weinhold, *J. Comput. Chem.*, 2012, **33**, 2363–2379.
- 65 E. D. Glendening, C. R. Landis and F. Weinhold, *J. Comput. Chem.*, 2013, **34**, 1429–1437.
- 66 E. D. Glendening, C. R. Landis and F. Weinhold, *J. Comput. Chem.*, 2013, **34**, 2134.
- 67 P. H. M. Budzelaar, A. J. Kos, T. Clark and P. V. R. Schleyer, *Organometallics*, 1985, **4**, 429–437.
- 68 M. Krasowska and H. F. Bettinger, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 10661–10670.
- 69 B. Halton, *Chem. Rev.*, 1973, **73**, 113–126.
- 70 B. Halton, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 1161–1185.
- 71 B. Halton, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 1327–1369.
- 72 W. E. Billups, *Acc. Chem. Res.*, 1978, **11**, 245–251.
- 73 W. E. Billups, W. A. Rodin and M. M. Haley, *Tetrahedron*, 1988, **44**, 1305–1338.

Electronic Supporting Information

Kinetic stabilization allows structural analysis of a benzoborirene

Marvin Sindlinger,^a Markus Ströbele,^b Cécilia Maichle-
Mössmer^b and Holger F. Bettinger*^a

^a *Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076*

Tübingen, Germany

^b *Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076*

Tübingen, Germany

Table of contents

1. Experimental Methods	2
2. NMR-Spectra	5
3. X-Ray Crystallography	13
4. Computational Details	17
5. Cartesian Coordinates	18
6. References	23

1. Experimental Methods

General Procedures. All experiments were performed under anhydrous conditions using argon as protective gas. All NMR spectra were referenced to residual solvent signals (1H, 13C) and externally (11B: BF₃•OEt₂). If not stated otherwise NMR measurements were performed at 298 K. All commercially available compounds were purchased and used without further purification. Dry solvents were either purchased or taken from a *MBraun* solvent purification system MB-SPS-800. NMR spectra were recorded on Bruker Avance III HDX600, Bruker Avance III HDX400 and on Bruker Avance III 400 spectrometers. For HR-APCI-TOF-MS measurements a Bruker maXis 4G Spectrometer (sample application: DIP) was used. [2-(Dichloroboryl)phenyl]trimethylsilane, 2-Bromophenyldichloroborane and Et₂OLiC₆H₃-2,6-Trip₂ (Trip = 2,4,6-i-Pr₃C₆H₂-) were synthesized as described in the literature.^{1,2}

Synthesis.

Compound **3**. A vigorously stirred solution of 630mg (1.12 mmol) Et₂OLiC₆H₃-2,6-Trip₂ in 18 mL hexane was cooled to -78 °C. Then 266 mg (1.12 mmol) 2-Bromophenyldichloroborane solved in 2 mL hexane were added dropwise and the reaction mixture was slowly heated to rt over 16h. The reaction mixture was filtered and the solvent removed under reduced pressure. Solving in 3 mL pentane and storing at -30 °C overnight yields colourless crystals suitable for x-ray crystallography. Yield: 411mg (0.60 mmol, 53.6 %).

¹H (400 MHz, C₆D₆): δ = 1.12 (d, ³J_{H,H} = 6.79 Hz, 12H, **10**), 1.18 (d, ³J_{H,H} = 6.79 Hz, 12H, **10**), 1.26 (d, ³J_{H,H} = 6.90 Hz, 12H, **12**), 2.83 (sept, ³J_{H,H} = 6.90 Hz, 2H, **11**), 3.00 (sept, ³J_{H,H} = 6.79 Hz, 4H, **9**), 6.54 (dt, ³J_{H,H} = 7.66 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.71 Hz, 1H, **16**), 6.83 (dt, ³J_{H,H} = 7.48 Hz, ⁴J_{H,H} = 0.95 Hz, 1H, **15**), 7.10-7.14 (m, 1H, **14**), 7.12 (s, 4H, **7**), 7.20-7.25 (m, 1H, **4**), 7.26-7.30 (m, 2H, **3**), 7.31 (dd, ³J_{H,H} = 7.48 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.71 Hz, 1H, **17**) ppm;

¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 22.6 (**10**), 24.4 (**12**), 26.7 (**10**), 31.5 (**9**), 34.9 (**11**), 121.0 (**7**), 126.0 (**15**), 128.7 (**4**), 129.0 (**18**), 130.0 (**3**), 132.0 (**16**), 134.0 (**14**), 135.1 (**17**), 136.8 (**5**), 144.4 (**2**), 147.3 (**6**), 149.2 (**8**) ppm;

¹¹B{¹H} NMR (128 MHz): δ = 65.2 ppm;

HRMS(APCI): APCI T_{heater} = 300 °C, m/z calcd. for C₄₂H₅₃BBrCl 682.31139 Da, found 682.31100 Da [M]⁺.

Compound **4**. 0.821 mmol (1.9 M in pentane, 0.432 mL) tert-Buthyllithium diluted in 10 mL toluene was added dropwise to a vigorously stirred solution of 468mg (0.684 mmol) **1** solved in 80 mL toluene at -78 °C. The reaction mixture was slowly heated to rt over night. The solvent was removed from the blue reaction mixture under reduced pressure. The remaining solid was solved in 5 mL pentane upon which the reaction mixture turns yellow, filtered and stored at -30 °C over night, affording colourless crystals suitable for x-ray crystallography. Yield: 147 mg (0.258 mmol, 37.7 %).

¹H (400 MHz, C₆D₁₂): δ = 0.76 (d, ³J_{H,H} = 6.84 Hz, 12H, **10**), 1.08 (d, ³J_{H,H} = 6.84 Hz, 12H, **10**), 1.32 (d, ³J_{H,H} = 6.90 Hz, 12H, **12**), 2.70 (sept, ³J_{H,H} = 6.84 Hz, 4H, **9**), 3.00 (sept, ³J_{H,H} = 6.90 Hz, 2H, **11**), 6.83-6.87 (m, 2H, **14**), 7.02 (s, 4H, **7**), 7.17-7.21 (m, 2H, **15**), 7.25 (d, ³J_{H,H} = 7.55 Hz, 2H, **3**), 7.52 (t, ³J_{H,H} = 7.55 Hz, 1H, **4**) ppm;

¹³C{¹H} (150 MHz, CD₂Cl₂, 235 K): δ = 23.2 (**10**), 24.2 (**12**), 24.4 (**10**), 30.7 (**9**), 34.6 (**11**), 120.2 (**7**), 123.3 (**14**), 127.7 (**3**), 130.7 (**1**), 131.5 (**4**), 136.0 (**15**), 138.0 (**5**), 146.1 (**6**), 147.7 (**8**), 150.2 (**2**), 153.8 (**13**) ppm;

¹¹B{¹H} (128 MHz): δ = 34.4

HRMS(APCI): APCI T_{heater} = 400 °C, m/z calcd. for C₄₂H₅₃B 568.42420 Da, found 568.42496 Da [M]⁺.

Compound **5**. A vigorously stirred solution of 630mg (1.12 mmol) Et₂OLiC₆H₃-2,6-Trip₂ in 18 mL hexane was cooled to -78 °C. Then 249 mg (1.12 mmol) [2-(Dichloroboryl)phenyl]trimethylsilane solved in 2 mL hexane were added dropwise and the reaction mixture was slowly heated to rt over 16h. The reaction mixture was filtered and the solvent removed under reduced pressure. Solving in 3 mL pentane and storing at -30 °C overnight yields colourless crystals suitable for x-ray crystallography. Yield: 366mg (0.54 mmol, 48.2 %).

¹H (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.1 (s, 9H, **19**), 0.43-0.59 (br, 6H, **10**), 0.78-0.93 (br, 6H, **10**), 1.04-1.17 (br, 6H, **10**), 1.21 (d, ³J_{H,H} = 6.96 Hz, 12H, **10**), 1.25-1.40 (br, 6H, **10**), 2.76-2.87 (m, 6H, **9+11**), 6.77-7.04 (m, 4H, **7**), 7.17 (d, ³J_{H,H} = 7.65 Hz, 2H, **3**), 7.19 (dt, ³J_{H,H} = 7.48 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.23 Hz, 1H, **15**), 6.83 (dt, ³J_{H,H} = 7.47 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.26 Hz, 1H, **16**), 7.31 (t, ³J_{H,H} = 7.63 Hz, 1H, **4**), 7.52-7.60 (m, 2H, **14+17**) ppm;

¹³C{¹H} (150 MHz, CD₂Cl₂): δ = 22.0 (**10**), 22.6 (**10**), 24.2 (**12**), 25.9 (**10**), 26.8 (**10**), 31.2 (**9**), 31.7 (**9**), 34.6 (**11**), 121.0 (**7**), 127.5 (**4**), 128.4 (**15**), 130.2 (**3**), 131.5 (**16**), 136.4 (**14**), 136.9 (**6**), 139.7 (**17**), 141.7 (**1**), 143.0 (**2**), 146.1 (**13**), 148.6 (**5**), 148.9 (**8**), 149.4 (**18**) ppm;

¹¹B{¹H} (128 MHz): δ = 64.0 ppm.

Compound **6**. To 20 mg (0.035 mmol) **5** solved in 0,5 mL C₆D₁₂ was added 1,42 μL (0.035 mmol) methanol. The solvent was removed under reduced pressure and the remaining solid solved in pentane and stored at -30 °C to yield colourless crystals suitable for x-ray crystallography. Yield: quantitative

¹H (400 MHz, C₆D₁₂): δ = 0.99 (d, ³J_{H,H} = 6.50 Hz, 12H, **10**), 1.00 (d, ³J_{H,H} = 6.58 Hz, 12H, **10**), 1.25 (d, ³J_{H,H} = 6.78 Hz, 12H, **12**), 2.78 (sept, ³J_{H,H} = 6.82 Hz, 4H, **9**), 2.84 (sept, ³J_{H,H} = 6.88 Hz, 2H, **11**), 3.02 (s, 3H, **19**), 6.32-6.37 (m, 2H, **15**), 6.82-6.88 (m, 2H, **14**), 6.91 (s, 4H, **7**), 6.91-6.96 (m, 1H, **16**), 7.08 (d, ³J_{H,H} = 7.55 Hz, 2H, **4**), 7.23-7.29 (m, 1H, **4**) ppm;

¹³C{¹H} (100 MHz, C₆D₁₂): δ = 22.6 (**10**), 24.6 (**12**), 26.7 (**10**), 31.4 (**9**), 35.4 (**11**), 54.7 (**19**), 120.4 (**7**), 127.2 (**4**), 127.5 (**14**), 128.3 (**16**), 129.1 (**3**), 131.2 (**15**), 138.6 (**5**), 139.2 (**13**), 143.0 (**1**), 144.1 (**2**), 147.7 (**6**), 148.3 (**8**) ppm;

¹¹B{¹H} (128 MHz): δ = 50.5 ppm;

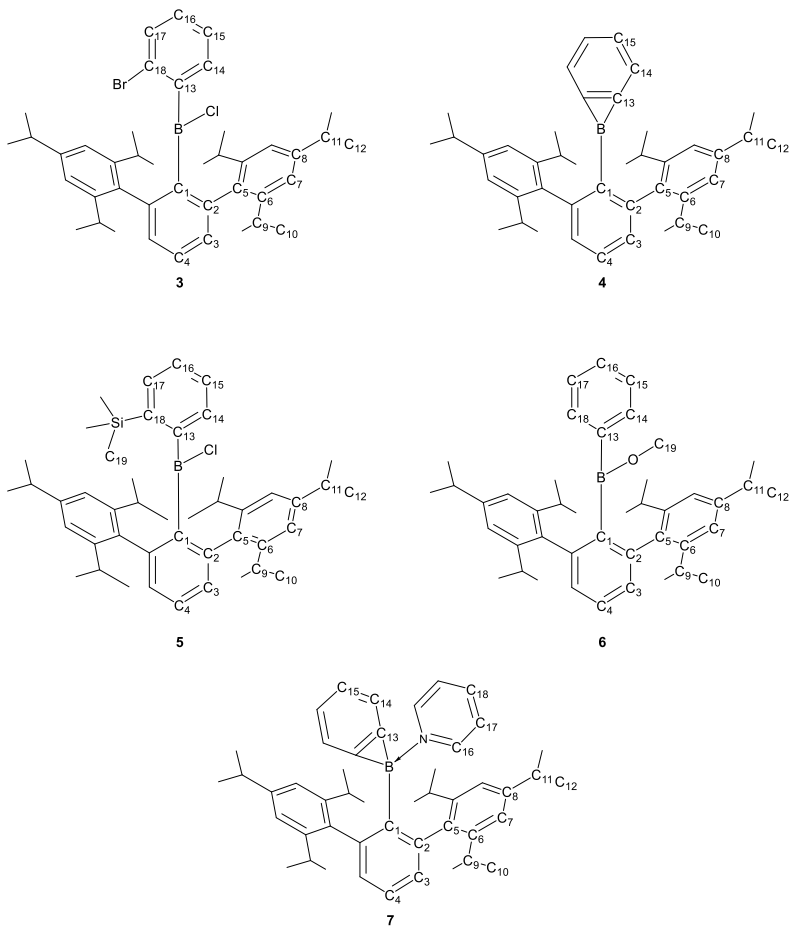
HRMS(APCI): APCI T_{heater} = 350 °C, m/z calcd. for C₄₃H₅₇BO 600.45044 Da, found 600.44970 Da [M]⁺.

Compound **7**. To 40 mg (0.035 mmol) **5** solved in 0,5 mL C₆D₆ was added 3,7 μL (0.046 mmol) methanol in C₆D₆. The compound was not isolated.

¹H (400 MHz, C₆D₆): δ = 1.05 (d, ³J_{H,H} = 6.86 Hz, 12H, **10**), 1.19 (d, ³J_{H,H} = 6.78 Hz, 12H, **10**), 1.35 (d, ³J_{H,H} = 6.93 Hz, 12H, **12**), 2.92 (sept, ³J_{H,H} = 6.82 Hz, 2H, **11**), 3.05 (sept, ³J_{H,H} = 6.80 Hz, 4H, **9**), 6.37 (br, 2.6H, **17** and pyridine), 6.66 (br, 1.3H, **18** and pyridine), 7.07-7.11 (m, 2H, **15**), 7.12 (s, 4H, **7**), 7.20-7.24 (m, 2H, **14**), 7.26-7.33 (m, 3H, **3+4**), 8.22 (br, 2.6H, **16** and pyridine) ppm;

¹³C{¹H} (100 MHz, C₆D₆): δ = 23.3 (**10**), 24.7 (**12**), 26.1 (**10**), 31.1 (**9**), 35.0 (**11**), 120.3 (**7**), 122.8 (**15**), 123.9 (**17** and pyridine), 126.8 (**4**), 129.4 (**14**), 130.2 (**3**), 136.7 (**18** and pyridine), 140.7 (**5**), 146.7 (**6**), 147.5 (**8**), 148.2 (**16** and pyridine), 151.2 (**13**) ppm;

¹¹B{¹H} (128 MHz): δ = -5.1 ppm.



Scheme S1: NMR Nomenclature of compounds **3**, **4**, **5**, **6**, and **7**.

2. NMR-Spectra

Solvent signals are denoted by an asterisk (*)

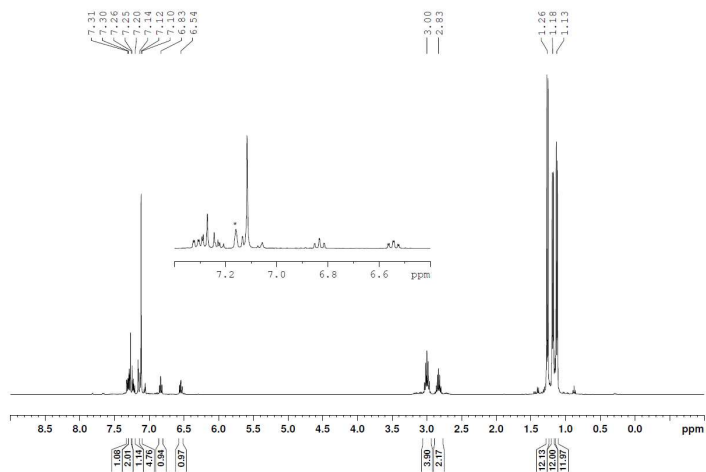


Figure S1. ^1H NMR Spectrum of compound 3 in C_6D_6

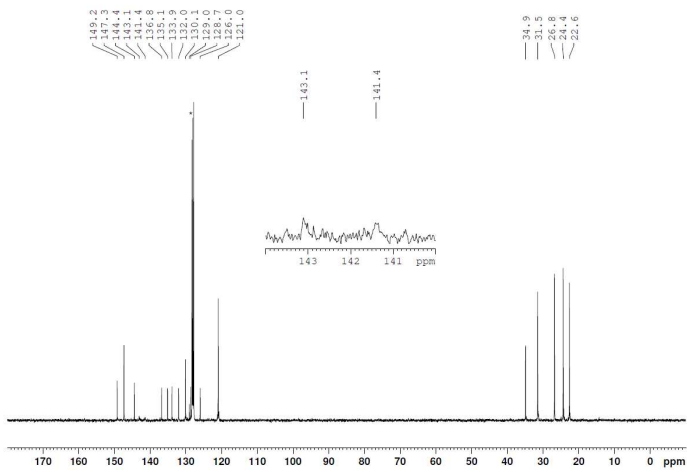


Figure S2. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR Spectrum of compound 3 in C_6D_6

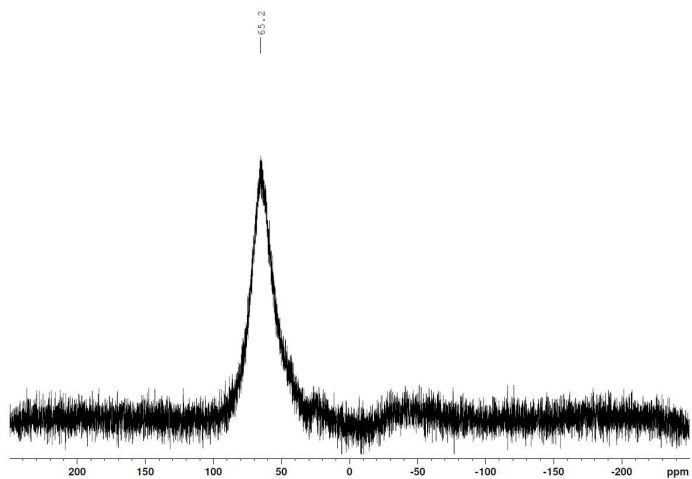


Figure S3. $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ NMR Spectrum of compound **3** in C_6D_6

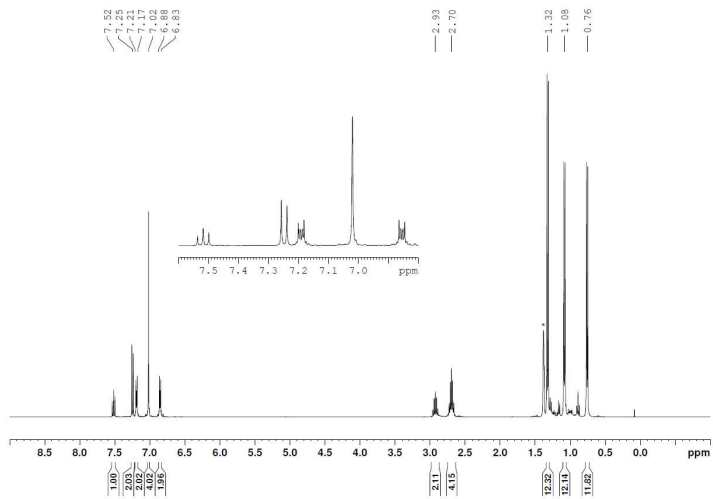


Figure S4. ^1H NMR Spectrum of compound **4** in C_6D_{12}

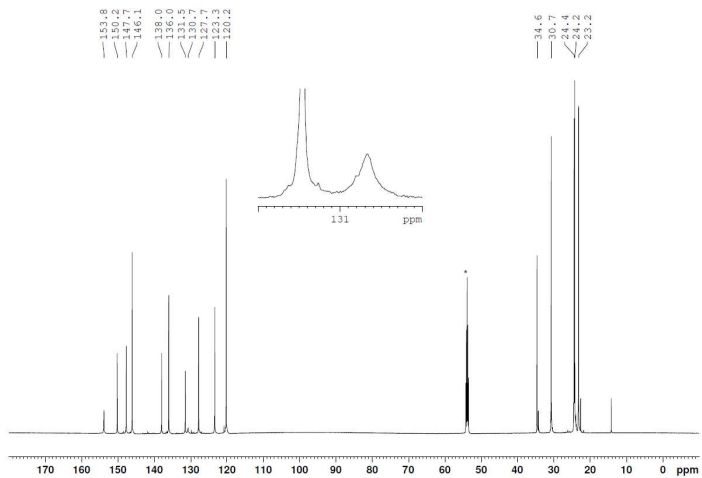


Figure S5. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR Spectrum of compound **4** in CD_2Cl_2 at 235 K

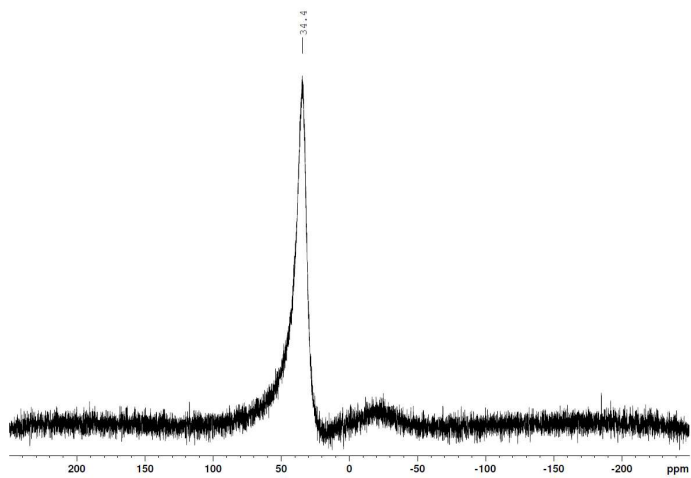


Figure S6. $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ NMR Spectrum of compound **4** in C_6D_{12}

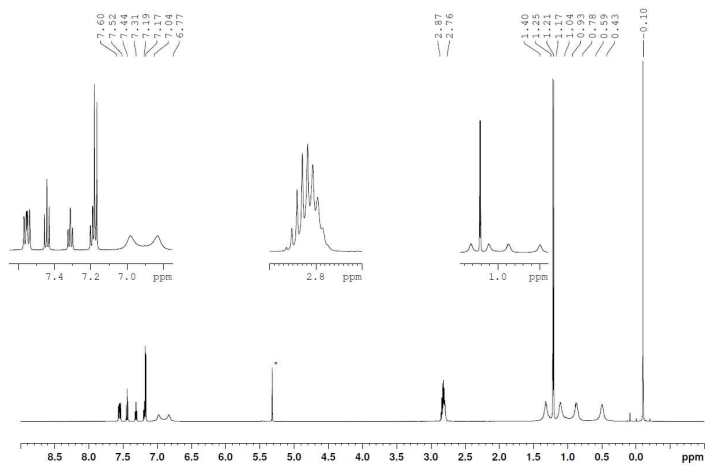


Figure S7. ^1H NMR Spectrum of compound **5** in CD_2Cl_2

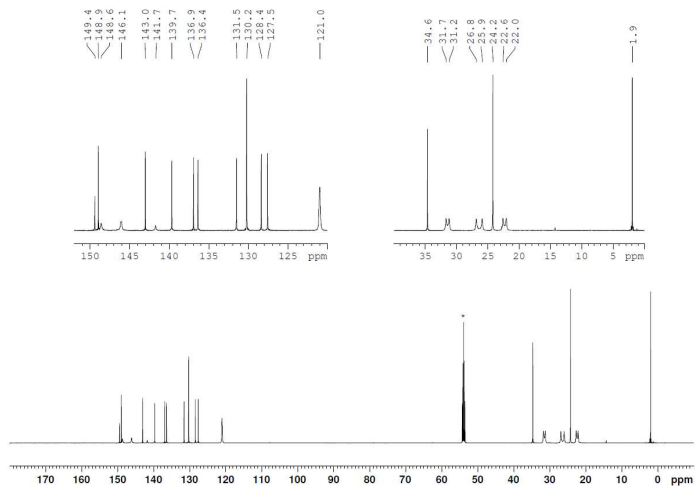


Figure S8. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR Spectrum of compound **5** in CD_2Cl_2

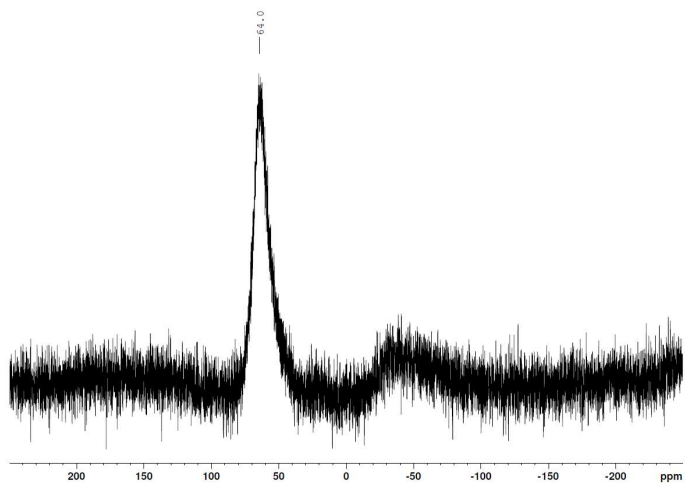


Figure S9. $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ NMR Spectrum of compound **5** in CD_2Cl_2

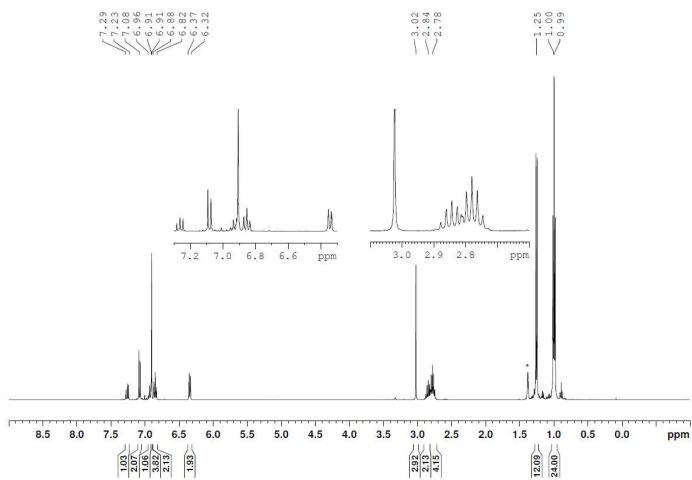


Figure S10. ^1H NMR Spectrum of compound **6** in C_6D_{12}

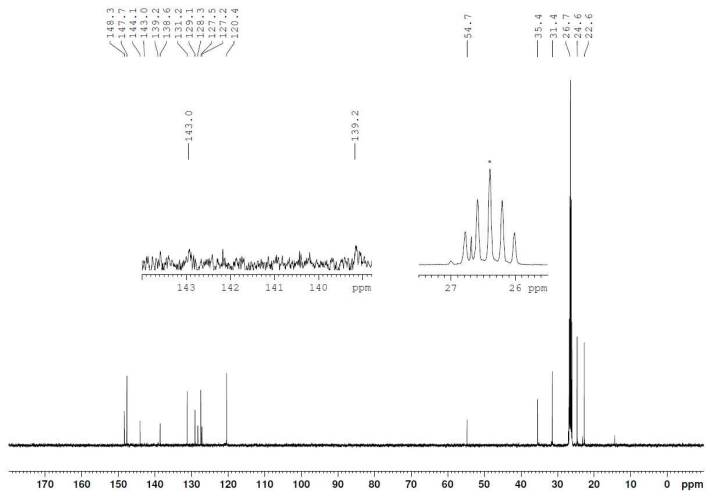


Figure S11. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR Spectrum of compound **6** in C_6D_{12}

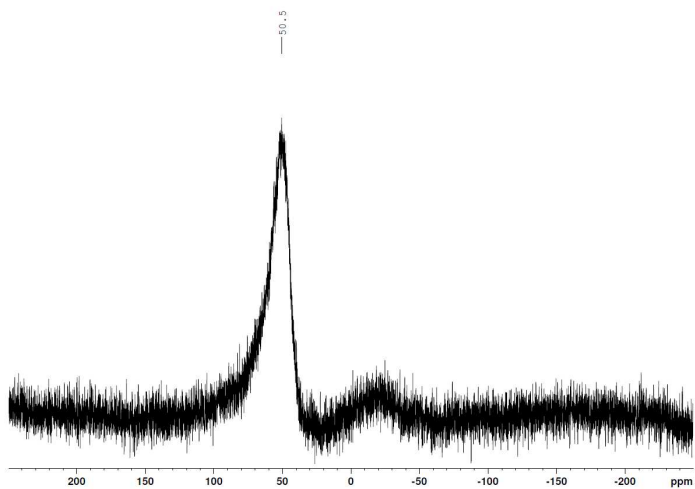


Figure S12. $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ NMR Spectrum of compound **6** in C_6D_{12}

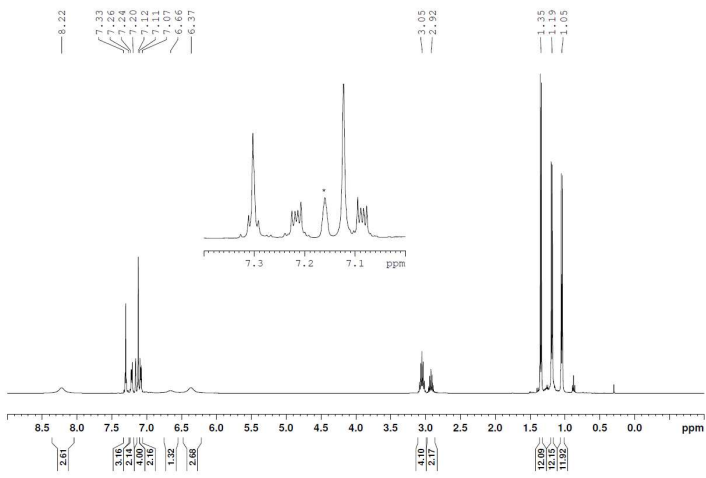


Figure S13. ¹H NMR Spectrum of compound **7** in C₆D₆

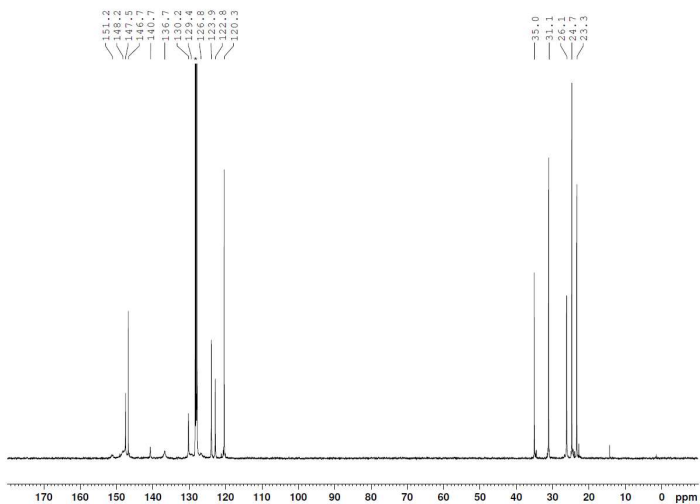


Figure S14. ¹³C NMR Spectrum of compound **7** in C₆D₆

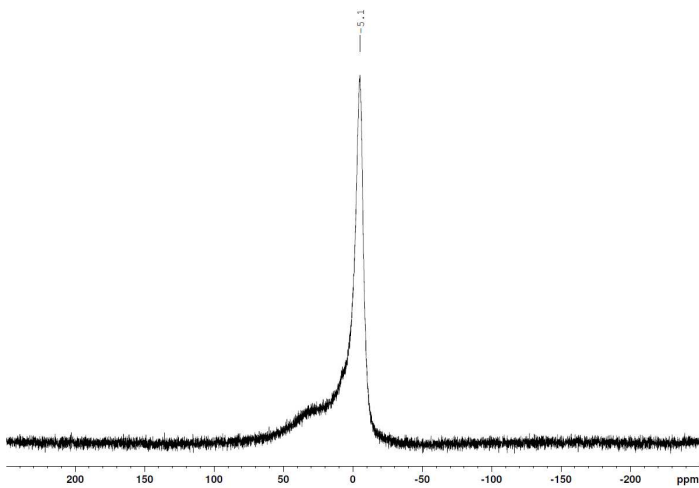


Figure S15. ^{11}B NMR Spectrum of compound 7 in C_6D_6

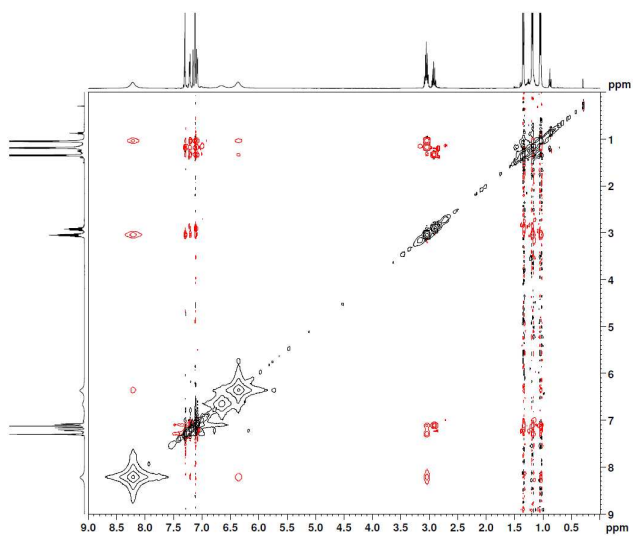


Figure S16. NOESY NMR Spectrum of compound 7 in C_6D_6

3. X-Ray Crystallography

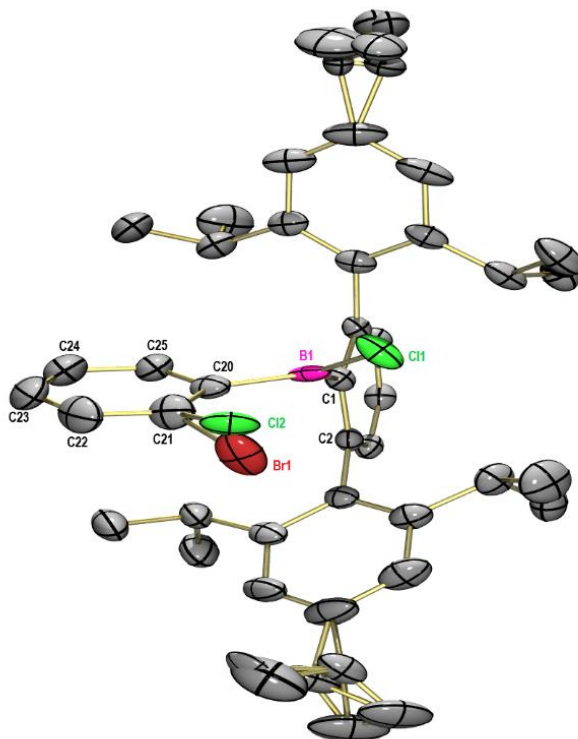


Figure S17. Nomenclature and Molecular structure of **3** in the solid state. Thermal ellipsoids are shown at the 50 % probability level. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected distances [pm] and angles [°] for 5: C1-B1 1.600, B1-Cl1 1.698, B1-C20 1.595, C20-C25 1.386, C20-C21 1.394, C21-C22 1.404, C22-C23 1.368, C23-C24 1.357, C24-C25 1.407, C21-Cl2 1.806, C21-Br1 1.908, C1-B1-Cl1 120.69, C1-B1-C20 117.86, Cl1-B1-C20 121.43, C20-C21-Cl2 123.93, C20-C21-Br1 121.56, Cl1-C21-C22 111.72, Br1-C21-C22 116.06, Cl1-B1-C20-C21 -31.59, Cl1-B1-C1-C2 106.17.

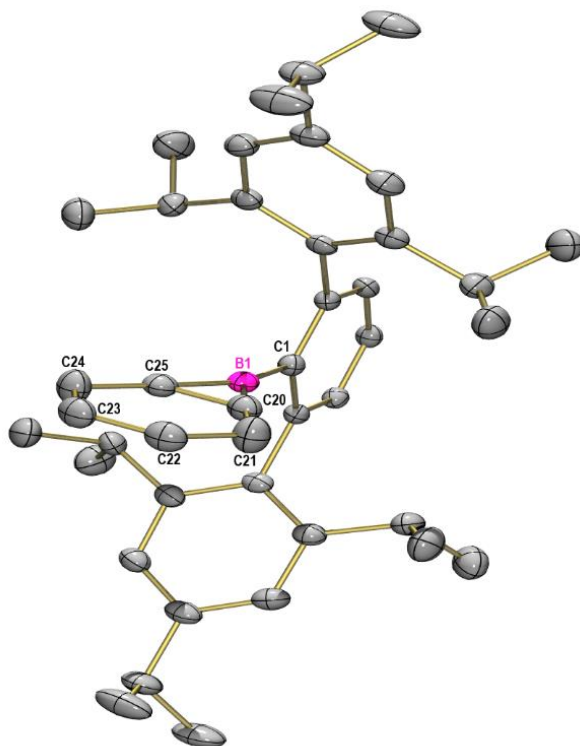


Figure S18. Nomenclature and Molecular structure of **4** in the solid state. Thermal ellipsoids are shown at the 50 % probability level. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected distances [pm] and angles [°] for **5**: B1-C20 146.3, B1-C25 146.2, C20-C25 138.0, C20-C21 140.6, C21-C22 136.8, C22-C23 140.8, C23-C24 137.0, C24-C25 140.8, B1-C1 157.2, C20-B1-C25 56.49, B1-C20-C25 61.36, C20-C25-B1 62.15.

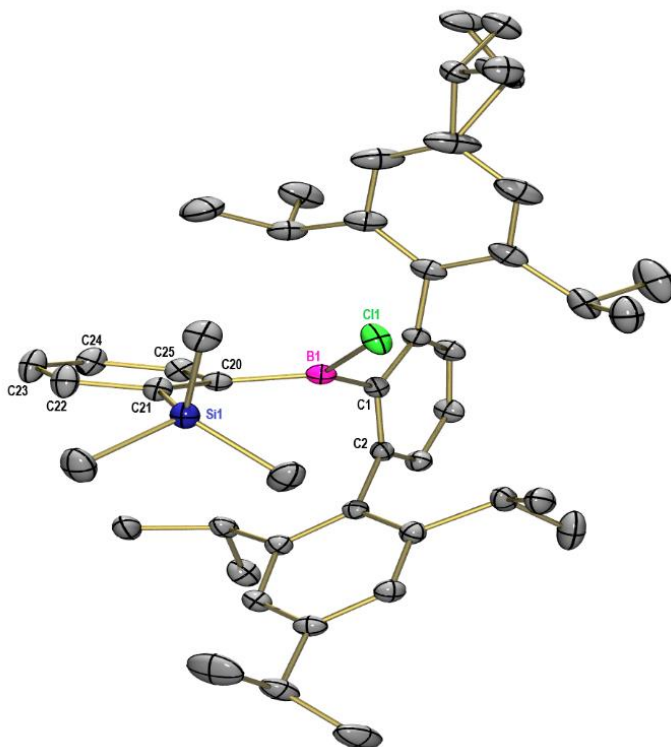


Figure S19. Nomenclature and Molecular structure of **5** in the solid state. Thermal ellipsoids are shown at the 50 % probability level. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected distances [pm] and angles [°] for **5**: C1-B1 1.577, B1-Cl1 1.764, B1-C20 1.559, C20-C25 1.406, C20-C21 1.429, C21-C22 1.399, C22-C23 1.395, C23-C24 1.377, C24-C25 1.388, C21-Si1 1.901, C1-B1-Cl1 118.48, C1-B1-C20 122.26, Cl1-B1-C20 118.74, C20-C21-Si1 129.20, Si1-C21-C22 113.68, Cl1-B1-C20-C21 -27.11, Cl1-B1-C1-C2 120.11.

Table S1. Crystallographic Information for 2, 5 and 6			
	3	4	5
Empirical formula	C ₄₂ H _{53.194} BBr _{0.741} Cl _{1.065} O _{0.194}	C ₄₂ H ₅₃ B	C ₄₅ H ₆₂ BClSi
Formula weight	669.06	568.65	677.29
Temperature [K]	100.0(1)	99.99(11) K	100(2) K
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	P 1 2 ₁ /c 1	Pnma	P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 12.6646(1) Å	a = 16.6182(1) Å	a = 12.5107(5) Å
	b = 18.2257(1) Å	b = 25.1186(2) Å	b = 18.5950(8) Å
	c = 16.7666(1) Å	c = 8.47933(6) Å	c = 18.2194(7) Å
	α = 90°	α = 90°	α = 90°
	β = 105.860(1)°	β = 90°	β = 105.6620(10)°.
	γ = 90°	γ = 90°	γ = 90°
Volume [Å ³]	3722.76(5)	3539.49(5)	4081.1(3)
Z	4	4	4
Density (calculated) [Mg/m ³]	1.194	1.067	1.102
Crystal size [mm ³]	0.201 x 0.18 x 0.11	0.123 x 0.106 x 0.065	0.311 x 0.134 x 0.101
Crystal Colour	colourless	colourless	colourless
Theta range for data collection	3.660 to 58.932°	3.519 to 63.683°	1.596 to 28.314°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -20 ≤ k ≤ 20, -18 ≤ l ≤ 18	-19 ≤ h ≤ 19, -29 ≤ k ≤ 29, -9 ≤ l ≤ 9	-16 ≤ h ≤ 16, -24 ≤ k ≤ 24, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	91312	80754	80271
Independent reflections	5346 [R(int) = 0.0630]	2989 [R(int) = 0.0625]	10161 [R(int) = 0.0666]
Goodness-of-fit on F ²	1.093	1.024	1.029
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0622, wR2 = 0.1350	R1 = 0.0439, wR2 = 0.1118	R1 = 0.0495, wR2 = 0.1121
R indices (all data)	R1 = 0.0629, wR2 = 0.1353	R1 = 0.0506, wR2 = 0.1167	R1 = 0.0714, wR2 = 0.1270
CCDC number	2062895	2081435	2121518

Experimental Data

Crystals suitable for X-Ray crystallography were grown by standard techniques from pentane - 30 °C. Single crystals were selected, coated with Parabar 10312 (previously known as Paratone N, Hampton Research) and fixed on a microloop. Compound **2**: Data were collected on a Bruker APEX DUO instrument equipped with an μ S microfocus sealed tube and QUAZAR optics for MoK α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The Data collection strategy was determined using COSMO³ employing ω -scans. Raw data were processed using APEX⁴ and SAINT^{5, 6}, corrections for absorption effects were applied using SADABS⁷. The structure was solved by direct methods⁸ and refined against all data by full-matrix least-squares methods on F2 using SHELXTL^{8, 9} and Shelxle.¹⁰

Compounds **5** and **6**: Data were collected on a Rigaku XtaLab Synergy-S diffractometer with Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) and a mirror monochromator. Corrections for absorption effects were applied with CrysAlisPro 1.171.41.65a (Rigaku Oxford Diffraction, 2020). The structure was solved by direct methods (SHELXS)¹¹, and full-matrix least-squares structure refinements were performed with SHELXL-2014⁹ implemented in Olex2 1.3-ac4.

4. Computational Details

All computations were conducted with the Gaussian 16 program.¹² The geometries were fully optimized using the M06-2X functional in conjunction with the 6-311+G** basis set.¹³ Subsequently, the stationary points were confirmed to correspond to minima by analytic computation of the Hessian matrix that showed no negative eigenvalue. The harmonic vibrational frequencies obtained were used without scaling for computation of zero-point vibrational energies, enthalpies and free energies at T = 298.15 K.

The natural bond orbital (NBO) analysis^{14, 15} was performed for molecule **4** at the M06-2X/6-311+G** level of theory using the NBO 6.0 program.^{16, 17}

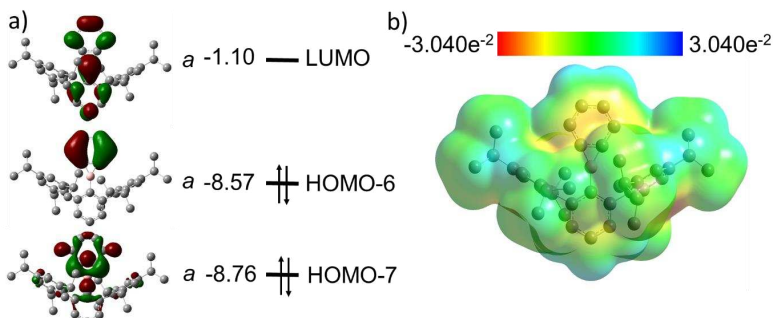


Figure S20. a) Frontier molecular orbitals, energies (in eV), and irreducible representations; b) electrostatic potential as computed at the M06-2X/6-311+G** level of theory. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

5. Cartesian Coordinates

Computed at the M06-2X/6-311+G** level of theory and given in Å.

Benzoborirene

Atomic Number	Coordinates		
5	0.000000	0.000000	2.232621
6	-0.000000	0.696857	0.928470
6	-0.000000	1.443036	-0.266169
6	-0.000000	-1.443036	-0.266169
6	-0.000000	0.712714	-1.431096
6	-0.000000	-0.712714	-1.431096
6	-0.000000	-0.696857	0.928470
1	-0.000000	1.223479	-2.387934
1	-0.000000	-1.223479	-2.387934
1	0.000000	0.000000	3.409598
1	-0.000000	2.526899	-0.285647
1	-0.000000	-2.526899	-0.285647

Compound 4

Atomic Number	Coordinates		
5	0.042502	-0.624951	0.165598
6	0.696251	-1.950948	0.073868
6	-0.667344	-1.907382	0.368114
6	-1.431655	-3.072652	0.551342
6	-0.748595	-4.261842	0.422011
6	0.644260	-4.307045	0.125486
6	1.393764	-3.165015	-0.052431
1	-2.492978	-3.049011	0.775557
1	-1.274505	-5.202573	0.545955
1	1.115939	-5.280200	0.039285
1	2.454008	-3.212689	-0.276959
6	0.051237	3.669266	-0.418572
6	1.255785	2.996319	-0.252572
6	1.270804	1.619705	-0.038320
6	0.051955	0.911282	0.037701
6	-1.170987	1.605412	-0.103971
6	-1.153883	2.977065	-0.353585
1	0.049473	4.738370	-0.599340
1	2.193811	3.539207	-0.283518
1	-2.093241	3.502179	-0.488705
6	-4.935304	-0.534458	-0.240458
6	-4.127926	-0.399472	-1.358988
6	-2.915137	0.291678	-1.316531
6	-2.489278	0.876895	-0.110694
6	-3.301018	0.763572	1.039886
6	-4.499870	0.056620	0.943544
1	-4.450406	-0.844413	-2.296025
1	-5.113577	-0.033980	1.835350
6	5.014251	-0.525514	0.328171
6	4.329272	-0.080868	1.446761
6	3.125493	0.628992	1.365908
6	2.586409	0.908269	0.096176
6	3.284903	0.496632	-1.063286
6	4.472988	-0.217987	-0.916478

1	4.737768	-0.293976	2.431617
1	4.993571	-0.538115	-1.815100
6	2.509825	0.972697	2.724832
1	3.372597	1.091407	3.389165
6	1.713648	-0.226057	3.261272
1	1.323212	-0.011080	4.260142
1	0.868971	-0.464179	2.614084
1	2.343159	-1.117100	3.316113
6	1.714977	2.275863	2.857279
1	1.565833	2.483915	3.920469
1	2.254682	3.118330	2.419518
1	0.731462	2.227731	2.391073
6	-2.956728	1.305339	2.424687
1	-3.844803	1.107926	3.032675
6	-1.797292	0.535977	3.061832
1	-1.654488	0.849678	4.100182
1	-1.973650	-0.542357	3.041390
1	-0.872690	0.736460	2.523619
6	-2.711352	2.817765	2.505318
1	-2.777673	3.138178	3.548566
1	-1.720732	3.089326	2.140574
1	-3.456153	3.374259	1.931301
6	-6.240713	-1.302585	-0.300888
1	-6.378370	-1.623530	-1.338819
6	-6.184856	-2.557116	0.578358
1	-7.114022	-3.127137	0.498236
1	-5.356184	-3.204692	0.283839
1	-6.045464	-2.285956	1.628531
6	-7.434445	-0.422197	0.084035
1	-8.370761	-0.974783	-0.027356
1	-7.359331	-0.098655	1.125630
1	-7.481771	0.470582	-0.542586
6	-2.110610	0.395057	-2.602416
1	-1.166318	0.884671	-2.375453
6	-2.838884	1.268092	-3.631568
1	-2.234473	1.375406	-4.536277
1	-3.797065	0.823395	-3.914631
1	-3.036061	2.264147	-3.228177
6	-1.781464	-0.983349	-3.187832
1	-1.129432	-0.875210	-4.058684
1	-1.273951	-1.613549	-2.453111
1	-2.685659	-1.505630	-3.511773
6	2.899278	0.812228	-2.510119
1	3.444508	0.073400	-3.105468
6	1.426737	0.667674	-2.904224
1	1.355592	0.600810	-3.993839
1	0.981658	-0.235325	-2.479167
1	0.838404	1.530342	-2.589034
6	3.430560	2.190490	-2.930433
1	3.286690	2.338044	-4.004431
1	2.894890	2.986612	-2.409625
1	4.495081	2.287828	-2.706769
6	6.300416	-1.317045	0.455146
1	6.539416	-1.376216	1.522174
6	7.467651	-0.621107	-0.252891
1	8.397206	-1.173446	-0.093996
1	7.292456	-0.566248	-1.330656
1	7.601433	0.396808	0.118483
6	6.120511	-2.746156	-0.069598
1	7.039595	-3.323731	0.058298
1	5.314059	-3.258434	0.459495

1 5.873960 -2.736632 -1.135057

Compound 4, broken bond, triplet

Atomic Number	Coordinates		
5	0.043636	0.317192	0.028045
6	1.129389	2.580472	-0.085515
6	-0.019443	1.794418	0.013238
6	-1.249073	2.514804	0.091026
6	-1.249862	3.898433	0.063110
6	-0.058706	4.626546	-0.038286
6	1.164197	3.949683	-0.116324
1	-2.184454	1.967126	0.166586
1	-2.195610	4.425452	0.118909
1	-0.080050	5.709590	-0.058677
1	2.097666	4.494130	-0.200574
6	0.075915	-3.915868	-0.509390
6	1.280446	-3.211963	-0.514937
6	1.297268	-1.833848	-0.359833
6	0.065011	-1.145537	-0.222711
6	-1.165701	-1.854427	-0.246320
6	-1.137167	-3.235582	-0.364614
1	0.079190	-4.993503	-0.618761
1	2.216822	-3.741929	-0.650202
1	-2.071820	-3.786610	-0.354711
6	-4.645609	0.616251	0.493459
6	-3.868285	0.115219	1.528341
6	-2.765879	-0.707607	1.294985
6	-2.424888	-1.058934	-0.030402
6	-3.230131	-0.593847	-1.096183
6	-4.314787	0.236567	-0.804194
1	-4.124469	0.380101	2.549927
1	-4.912196	0.603190	-1.632327
6	4.654532	0.869035	-0.031614
6	4.062250	0.617143	-1.255981
6	3.016933	-0.301152	-1.419314
6	2.544949	-1.000925	-0.290067
6	3.189879	-0.814602	0.962084
6	4.215211	0.122344	1.059179
1	4.412520	1.158957	-2.131158
1	4.687047	0.270114	2.026252
6	2.507892	-0.405691	-2.859671
1	3.414026	-0.298783	-3.466622
6	1.613720	0.795860	-3.200487
1	1.291936	0.747775	-4.244743
1	0.724512	0.815228	-2.570338
1	2.145579	1.737025	-3.043264
6	1.872974	-1.723777	-3.308665
1	1.788795	-1.714090	-4.398813
1	2.488904	-2.579584	-3.023949
1	0.875231	-1.881117	-2.901365
6	-3.000554	-0.892170	-2.574345
1	-3.849875	-0.432547	-3.088522
6	-1.736039	-0.216535	-3.106999
1	-1.679222	-0.313791	-4.194970
1	-1.715271	0.846675	-2.850833
1	-0.849227	-0.684203	-2.683211
6	-3.024761	-2.380090	-2.947393

1	-3.156104	-2.479980	-4.028062
1	-2.091750	-2.876729	-2.681348
1	-3.849887	-2.901036	-2.455802
6	-5.754689	1.607217	0.784196
1	-6.057356	1.454289	1.825642
6	-5.204957	3.035517	0.656383
1	-5.975094	3.772991	0.896993
1	-4.355512	3.188840	1.326732
1	-4.864852	3.216137	-0.368174
6	-6.989614	1.421431	-0.099190
1	-7.794435	2.078805	0.237504
1	-6.776086	1.676331	-1.140277
1	-7.349791	0.391161	-0.067646
6	-2.006215	-1.244858	2.496153
1	-1.087263	-1.703018	2.137424
6	-2.824795	-2.342534	3.187955
1	-2.267674	-2.758688	4.031415
1	-3.769676	-1.942208	3.566572
1	-3.055625	-3.153526	2.493252
6	-1.617955	-0.142786	3.487540
1	-0.970278	-0.553838	4.266008
1	-1.081216	0.667303	2.985927
1	-2.494164	0.284148	3.982104
6	2.925326	-1.626293	2.231112
1	3.446069	-1.077013	3.021160
6	1.473180	-1.757122	2.696982
1	1.462122	-2.084256	3.740874
1	0.950817	-0.800346	2.635365
1	0.922189	-2.496330	2.113686
6	3.592941	-3.006206	2.146557
1	3.540345	-3.508129	3.116596
1	3.085776	-3.638709	1.416248
1	4.642721	-2.919070	1.858346
6	5.735721	1.918546	0.119895
1	5.915461	2.343245	-0.873317
6	7.051057	1.314733	0.622932
1	7.829148	2.080394	0.674969
1	6.928069	0.895357	1.625057
1	7.394793	0.515596	-0.036839
6	5.264668	3.048424	1.042610
1	6.011574	3.844799	1.092185
1	4.322007	3.471888	0.689672
1	5.101354	2.674698	2.057068

Benzynes

Atomic Number	Coordinates		
6	-0.000000	1.458762	-0.132584
6	-0.000000	0.619629	-1.230439
6	-0.000000	0.702118	1.051810
1	-0.000000	1.224859	2.002072
6	-0.000000	-0.619629	-1.230439
6	-0.000000	-0.702118	1.051810
1	-0.000000	-1.224859	2.002072
6	-0.000000	-1.458762	-0.132584
1	0.000000	-2.540098	-0.134791
1	0.000000	2.540098	-0.134791

Trip₂C₆H₃B

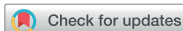
Atomic Number	Coordinates		
6	-0.007005	-1.066159	-3.090930
6	-1.217263	-0.848918	-2.443680
6	-1.233674	-0.383000	-1.129280
6	-0.018090	-0.212906	-0.445259
6	1.207970	-0.468419	-1.094014
6	1.202916	-0.856698	-2.428589
1	-0.002165	-1.396915	-4.123557
1	-2.156456	-1.008940	-2.962386
1	2.144694	-1.010209	-2.943679
6	-5.001089	0.312886	0.851514
6	-4.398084	-0.936962	0.860550
6	-3.178004	-1.171219	0.224816
6	-2.538215	-0.111501	-0.441120
6	-3.124157	1.171821	-0.461103
6	-4.346734	1.347155	0.185584
1	-4.889263	-1.753002	1.382657
1	-4.796994	2.336037	0.171154
6	4.933112	0.067491	1.012687
6	4.374983	-1.196716	0.864083
6	3.169413	-1.416564	0.193900
6	2.497905	-0.303849	-0.348448
6	3.033723	0.990277	-0.195416
6	4.243864	1.149269	0.475627
1	4.893370	-2.050398	1.292444
1	4.655466	2.148183	0.585050
6	-2.568237	-2.562364	0.307980
1	-1.646075	-2.570251	-0.274163
6	-2.501977	2.428004	-1.069948
1	-3.340324	3.121407	-1.190278
6	-6.325388	0.548848	1.550034
1	-6.633936	-0.406201	1.987823
6	6.242047	0.261678	1.751628
1	6.584279	-0.728432	2.070188
6	2.349520	2.228927	-0.756193
1	1.384789	1.935921	-1.175107
6	2.713159	-2.871921	0.098283
1	3.252898	-3.381432	0.902479
6	-6.180489	1.566267	2.687329
1	-7.127307	1.683480	3.220402
1	-5.416283	1.252100	3.400802
1	-5.892567	2.545752	2.295928
6	-7.410204	0.988465	0.560723
1	-8.371016	1.099309	1.069497
1	-7.156752	1.952066	0.110541
1	-7.526224	0.260859	-0.245035
6	-1.521451	3.082810	-0.088360
1	-1.195762	4.054719	-0.470497
1	-1.974398	3.226339	0.894564
1	-0.630981	2.463060	0.041795
6	-1.854250	2.297484	-2.453826
1	-1.740986	3.295995	-2.884305
1	-0.860660	1.848278	-2.404450
1	-2.465824	1.701987	-3.135121
6	-2.197854	-2.906793	1.755721
1	-1.690567	-3.874311	1.798698
1	-1.536365	-2.147793	2.182141
1	-3.090853	-2.963791	2.384448
6	-3.495084	-3.623996	-0.294144

1	-3.011998	-4.604082	-0.271986
1	-4.429698	-3.700064	0.267490
1	-3.743896	-3.385533	-1.330853
6	1.224819	-3.149825	0.343937
1	1.093901	-4.213156	0.562604
1	0.841121	-2.580389	1.195011
1	0.615198	-2.918119	-0.531337
6	3.171329	-3.520093	-1.215980
1	2.979663	-4.596293	-1.191327
1	2.625857	-3.104097	-2.065224
1	4.239336	-3.363184	-1.381499
6	2.078580	3.264159	0.341745
1	1.510409	4.105275	-0.063503
1	1.507588	2.824662	1.164043
1	3.011360	3.658687	0.752967
6	3.174054	2.835907	-1.897690
1	2.661081	3.703933	-2.319677
1	4.154230	3.162707	-1.539718
1	3.333244	2.106725	-2.695545
6	7.315488	0.862817	0.837653
1	8.267501	0.947035	1.367609
1	7.466536	0.246620	-0.050951
1	7.026560	1.864448	0.507687
6	6.049315	1.122683	3.005024
1	6.986914	1.208379	3.559924
1	5.725630	2.131584	2.734967
1	5.292502	0.693497	3.664335
5	-0.023297	0.132657	1.070783

6. References

1. D. Kaufmann, *Chem. Ber.*, 1987, **120**, 901-905.
2. B. Schiemenz and P. P. Power, *Organometallics*, 1996, **15**, 958-964.
3. COSMO (1.61), Bruker AXS INC., Madison, WI, 2012.
4. APEX3 (2017.3-0), Bruker AXS INC., Madison, WI, 2017.
5. SAINT (8.34A), Bruker AXS INC., Madison, WI, 2013.
6. SAINT (8.37A), Bruker AXS INC., Madison, WI, 2015.
7. L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick and D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.*, 2015, **48**, 3-10.
8. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A*, 2008, **64**, 112-122.
9. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C Structural Chemistry*, 2015, **71**, 3-8.
10. C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick and B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, **44**, 1281-1284.
11. G. Sheldrick, *Shelxs* University of Göttingen, Germany, 1997.
12. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, *Gaussian 16* (Rev. C.01), Wallingford, CT, 2016.

13. Y. Zhao and D. Truhlar, *Theoretical Chemistry Accounts*, 2008, **120**, 215-241.
14. E. D. Glendening, C. R. Landis and F. Weinhold, *WIREs Computational Molecular Science*, 2012, **2**, 1-42.
15. F. Weinhold, *J. Comput. Chem.*, 2012, **33**, 2363-2379.
16. E. D. Glendening, J. K. Badenhop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis and F. Weinhold, NBO 6.0, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin-Madison, Madison, WI, 2013.
17. E. D. Glendening, C. R. Landis and F. Weinhold, *J. Comput. Chem.*, 2013, **34**, 1429-1437.

Cite this: *Chem. Sci.*, 2023, 14, 10478

All publication charges for this article have been paid for by the Royal Society of Chemistry

Accessing unusual heterocycles: ring expansion of benzoborirenes by formal cycloaddition reactions†

Marvin Sindlinger, ^a Markus Ströbele, ^b Jörg Grunenberg*^c and Holger F. Bettinger ^{ib}*^a

Benzoborirenes are a very rare class of strained boron heterobicyclic systems. In this study a kinetically stabilized benzoborirene **1** is shown to react with multiple bonds of trimethylphosphine oxide, acetaldehyde, and *tert*-butyl isonitrile. The (2 + 2) cycloaddition product with trimethylphosphine oxide, benzo[*c*][1,2,5]oxaphosphaborole, has a long apical PO bond (194.0 pm) that must be considered on the border line between ionic and covalent according to the natural bond orbital, quantum theory of atoms in molecules, and compliance matrix approaches to the description of chemical bonding. The coordination compound between the benzoborirene and phosphine oxide was observed by NMR spectroscopy at 213 K. The Lewis acidity of **1** is similar to that of B(OCH₂CF₃)₃ and B(C₆F₅)₃ based on the ³¹P(¹H) NMR chemical shift of the Lewis acid base complexes with trimethylphosphine oxide at 213 K. Benzoborirene **1** does not react with acetone, but forms a (2 + 2) cycloaddition product, an oxaborole, with acetaldehyde. In contrast, it undergoes a double (2 + 1) reaction with *tert*-butyl isonitrile to yield a boro-indane derivative under mild conditions. The observed reactivity of **1** is in agreement with computational analyses of the respective potential energy surfaces.

Received 5th July 2023
Accepted 21st August 2023

DOI: 10.1039/d3sc03433j

rsc.li/chemical-science

Introduction

Strained compounds are privileged in modern organic synthesis as the relief of ring strain provides ready synthetic access to complex molecular targets.^{1–12} An unusual scaffold in this context is cyclopropabenzene (benzocyclopropene). This highly strained bicyclic compound combines a three-membered ring fused to a benzene moiety.^{13–20} Its boron analogue, 1-boracyclopropabenzene, more commonly known as benzoborirene, has long escaped synthesis.²¹ Following identification in crossed molecular beam and matrix isolation experiments,^{22–25} successful solution-phase syntheses of benzoborirenes were eventually reported.^{26,27} We recently described the synthesis of the kinetically stabilized benzoborirene **1** and provided the first single crystal X-ray structure.²⁸ The sterically demanding Trip₂C₆H₃ (Trip = 2,4,6-*iso*-Pr₃C₆H₃) substituent provides considerable stabilization to the boron centre in **1** as evidenced by high thermal stability as well as inertness towards a number of weak nucleophiles (acetonitrile, 2,6-lutidine, and 2-picoline)

and weak electrophiles (trimethylchlorosilane and benzophenone).²⁸ So far, only methanolysis and formation of a Lewis acid–base complex with pyridine have been observed for **1**,²⁸ while the other two known benzoborirenes react with the stronger Lewis base I^tPr_{Me2} by opening the three-membered ring (Scheme 1a).^{26,27} The related carborane-fused boriranes undergo cycloaddition reactions with various substrates resulting in an expansion of the three-membered ring.^{29–31}

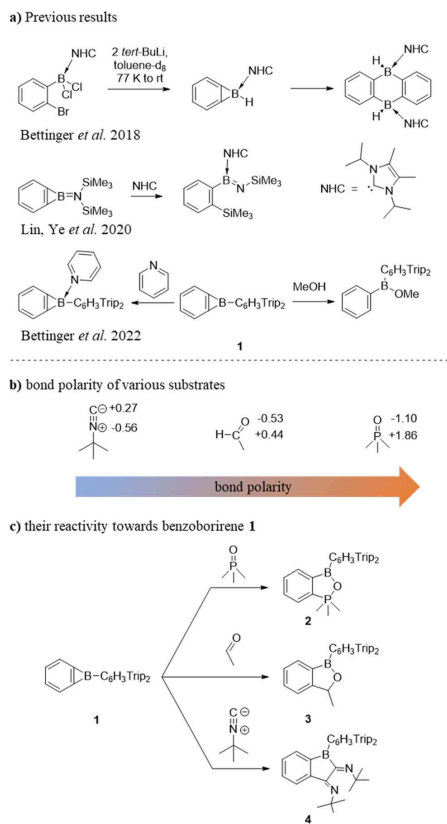
Clearly, the readily accessible benzoborirene **1** offers the potential for unique reactivity as it combines an electrophilic boron centre³¹ and a strained three-membered as well as a distorted benzene ring. We here investigate this “ménage à trois” in its behaviour towards multiple bonds as provided by phosphine oxides R₃PO, carbonyl compounds (R₃CO and RCHO), and isonitriles RNC. The substrates were chosen to provide varying degrees of polarity of the X^{δ+}–Y^{δ-} bond and philicities (nucleophilicity and electrophilicity) of their constituent atoms (Scheme 1b). We show that acetaldehyde (but not acetone) and trimethylphosphine oxide (but not triphenylphosphine oxide) undergo (2 + 2) cycloaddition reactions, while *tert*-butyl isocyanide undergoes twofold (2 + 1) cycloaddition with the strained C–B bond of **1** to give five-membered heterocycles (Scheme 1c).

^aInstitut für Organische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany^bInstitut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany^cInstitut für Organische Chemie, Technische Universität (TU) Braunschweig, 38106 Braunschweig, Germany† Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 2172288, 2220111 and 2252479. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: <https://doi.org/10.1039/d3sc03433j>

Results and discussion

Reaction with Me₃PO

Earlier investigations with pyridine and its derivatives have shown that the steric demand of the Trip₂C₆H₃ moiety limits access to



Scheme 1 (a) Selected reactivity patterns of boronbororenes prior to this work; (b) bond polarity of various substrates; NPA charges (e) were computed at the M0-62X/6-311+G** level of theory; (c) cycloaddition reactions of **1** with various substrates.

the boron centre.²⁸ We thus employed the smaller Me₃PO instead of the standard Gutmann–Beckett reagent Et₃PO to afford qualitative information about the electrophilicity of boronbororene **1**. However, when **1** was treated with one equivalent of Me₃PO in toluene we did not observe the expected ³¹P{¹H} NMR shift towards regions lower-field than 30.0 ppm of Me₃PO. Instead, a new signal almost 100 ppm further high-field at –68.2 ppm emerged, while a new signal in the ¹¹B{¹H} NMR spectrum at 41.2 ppm was observed. Single crystals were grown from pentane at –30 °C and X-ray crystallography revealed formation of benzo[*c*][1,2,5]oxaphosphaborole **2** that crystallizes in the monoclinic space group *P*2₁/*c* with four molecules in the unit cell.

The phosphorus atom is coordinated in a slightly distorted trigonal bipyramidal fashion with bond angles between the

equatorial carbon atoms of 118.12(4)°, 118.57(4)° and 120.64(5)° and a bond angle between the apical carbon and oxygen atoms of 175.15(4)°. The central ring of the terphenyl moiety is tilted by 85.5° relative to the benzo[*c*][1,2,5]oxaphosphaborole plane.

The P–O bond distance is 194.0 pm and therefore about 10 pm longer relative to comparable benzo[*c*][1,2,5]oxaphosphoroles,^{32,33} but also about 11 pm shorter than the bond in a comparable carborane fused oxaphosphaborole.³¹ The latter product forms in a similar reaction of a carborane-fused borirane with Et₃PO.³¹ In the closely related intramolecular B–O–P adducts with four-coordinate B and P atoms the P–O bond lengths are significantly shorter with 154.2–154.6 pm; the B–O bonds on the other hand are significantly longer than those in benzo[*c*][1,2,5]oxaphosphaborole **2** and range from 155.0–158.4 pm.³⁴

We analysed the character of the B–O and P–O bonds by NBO analysis at the M06-2X/6-311+G** level of theory. However, with the default settings of the NBO analysis no Lewis bonds towards the oxygen atom were identified. Rather, the oxygen atom is considered a separate fragment with four lone pairs. When the P–O and B–O bonds are enforced as Lewis bonds, the two electrons of the B–O bond are localized on the oxygen at 82.0%. In the framework of the second order perturbation theory analysis of the Fock matrix in the NBO basis, the B(p) orbital strongly interacts (46.8 kcal mol^{–1}) with an oxygen lone pair and with the P–O σ-bond (36.3 kcal mol^{–1}). The P–O σ-bond, on the other hand, has an occupancy of only 1.8 electrons, localized at 93.6% on the oxygen. In the framework of the second order perturbation theory the anti-bonding P–O orbital interacts considerably with the opposing C–P bond (100.8 kcal mol^{–1}) as well as with the three equatorial C–P bonds (36.3, 43.5, and 56.1 kcal mol^{–1}). Additionally, it interacts (19.4 kcal mol^{–1}) with a lone pair of oxygen.

In order to get a deeper understanding of the bonding forces and electronic structure of the surprisingly long P–O bond in the oxaphosphaborole **2**, we computed all relaxed force constants in combination with an analysis of the electron density, applying modern DFT methods. We would like to point out that in contrast to traditional force constants, which can easily be misleading,³⁵ the computation of relaxed force constants allows the unique quantification of bond stiffness (or softness).^{36,37} Applying a range-separated version of Becke's 97 functional including dispersion correction (ωB97XD/def2-TZVP), developed by the group of Head-Gordon,³⁸ and a polarized triple-ζ basis, the P–C bond in *trans* position to oxygen seems to be a regular two-electron bond with a relaxed force constant of 2.42 N cm^{–1}.

Nevertheless, our computed value for the P–O bond of only 0.6 N cm^{–1} (see Fig. 2) points indeed to a very soft non-covalent interaction. This low value is far away from that of any typical two-electron P–O sigma bond for example in phosphorus pentoxide (4.51 N cm; see the ESI†).

Since we calculated the force constants by applying the full compliance matrix approach,³⁹ the coupling constants are available too, allowing the quantification of electronic coupling in general. Interestingly, the computed coupling force constant



Table 1 Bond distance in Angstroms, Löwdin bond order (BO-L), Mulliken bond order (BO-M), relaxed force constant (fc) in N cm^{-1} , electron density and Laplacian at the critical points, computed for molecule **2** at the M06-2X/6-311+G** level of theory. Atomic labels are according to Fig. 1

Bond	Distance	BO-L	BO-M	fc ^a	Density	Laplacian
B-O	1.32	1.72	1.40	7.30	0.23	+1.30
O-P	1.99	0.45	0.37	0.60	0.08	+0.01
P-C(7)	1.88	0.95	0.91	2.42	0.15	-0.10
PC/PO	—	—	—	-0.20	—	—

^a Computed at the ω B97XD/def2-TZVP level of theory

Table 2 Atomic charges in **2** computed at the M06-2X/6-311+G** level of theory applying different localisation schemes. Atomic labels are according to Fig. 1. Though different schemes end up with different local charges and even signs for boron, the pronounced polarity between phosphorus and oxygen seems to be robust

Atom	Natural charge	Mulliken charge	Electrostatic charge
B	+0.98	+0.29	-0.12
C(7)	-0.69	-0.50	-0.79
O	-0.97	-0.59	-0.48
P	+1.77	+0.88	+1.25

(for a detailed discussion of the coupling terms, see: Turner *et al.*,⁴⁰ Grunenberg⁴¹ and Zhao *et al.*⁴²) between the P-O interaction and the opposing P-C bond is synergetic and pronounced (-0.20 N cm^{-1} , see Table 1). This means that even if there is no classical covalent P-O bond, the electrostatic interaction seems to be considerable (see Table 2). Additionally, the Löwdin and Mulliken bond orders both indicate a pronounced double bond character of the B-O bond (see Table 1) and provide an explanation for its relatively short length.

These findings are in line with our NBO analysis (see above). Since population analysis sometimes tends to produce contradictory results when it comes to the description of unusual electronic structures (see, for example, the heated discussions on the gallyne or the quadruple bond between two carbon atoms)⁴³ we, in a last step, analysed the electron density of **2** in terms of Bader's quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) approach.⁴⁴ First of all, we indeed find a (3, -1) critical point between the phosphorus and oxygen atoms. The calculated density at this line critical point (we follow Shahbazian's definition)⁴⁵ is nevertheless very tenuous with only 0.08 e bohr^{-3} and should not be equated with the existence of a Lewis bond (see Fig. 3).^{46,47} The value of the electron density for the opposing "classical" P-C bond, for example, is nearly twice as high (0.15 e bohr^{-3}).

Finally, in order to further characterize the long P-O bond in **2** we computed the Laplacian of the electron density at the critical point. The slightly positive value of $P^2\rho$ (+0.01) for the P-O interaction is in line with our interpretation as an interaction, which is right at the border between electrostatics and

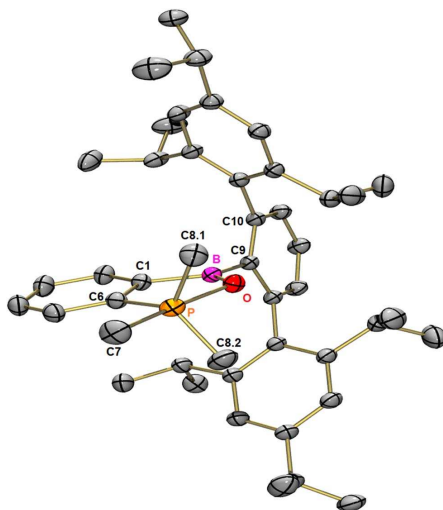


Fig. 1 Molecular structure of **2** in the solid state. Thermal ellipsoids are shown at the 50% probability level. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected distances [pm] and angles [°] for **3**: P-O 194.0, P-C6 183.2, P-C7 188.0, P-C8.1 182.0, P-C8.2 182.1, B-O 132.1, B-O-P 114.5, C1-B-O 112.3, O-P-C6 86.7, O-P-C7 175.2, O-P-C8.1 83.7, O-P-C8.2 83.3, C6-P-C8.1 118.6, C6-P-C8.2 118.1, C8.1-P-C8.2 120.6, and C1-B-C10-C11 85.5.

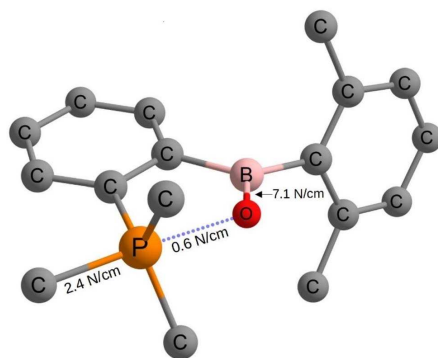


Fig. 2 Selected relaxed force constants in **2** computed at the ω B97XD/def2-tzvp level of theory. All hydrogen atoms as well as the 2,4,6-*iso*-Pr₂C₆H₂ moieties are omitted for clarity. The coupling force constant between the P-O interaction and the opposing P-C bond is synergetic (note the negative sign) and pronounced at -0.20 N cm^{-1} .

covalency. Considering these findings, the electronic structure of compound **2** can be described by the resonance forms below (Scheme 2).



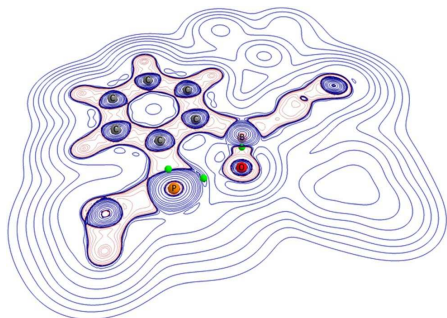
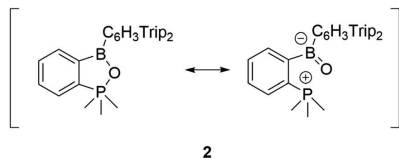


Fig. 3 Computed positions of three selected (3, -1) critical points (green spheres) according to Bader's AIM analysis of **2** for the B–O, P–O and P–C interaction. The value of the electron density ρ for the very soft P–O interaction at its (3, -1) point is only 0.08 e bohr⁻³. The contour map depicts the Laplacian of the electron density: negative values are red; positive values are blue. The orientation of the molecule is comparable to that in Fig. 2. All hydrogen atoms as well as the 2,4,6-*iso*-Pr₃C₆H₂ moieties are omitted for clarity.



Scheme 2 Resonance structures for compound **2**.

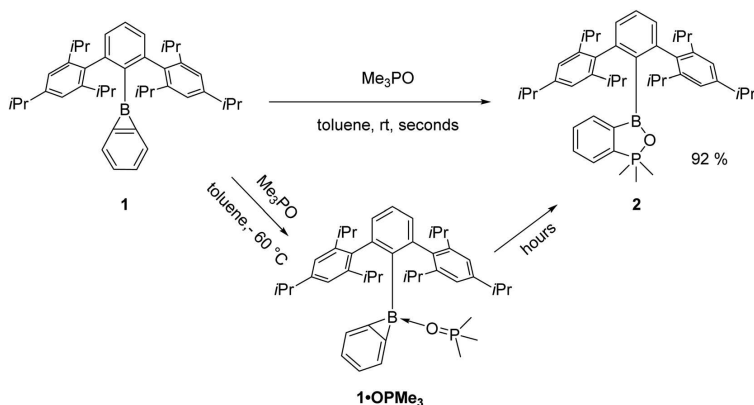
Utilizing DFT calculations (M06-2X/6-311+G**) for the reaction of the parent benzoborirene with trimethyl phosphine oxide (see ESI, Table S3 and Fig. S31†) we reasoned that the coordination compound between benzoborirene **1** and Me₃PO (**1**·OPMe₃) may be observable by NMR spectroscopy at low temperatures (Scheme 3). Indeed, the insertion reaction was slow at -60 °C, which allowed us to detect **1**·OPMe₃ using NOESY cross peaks between the methyl moieties of the phosphine oxide and the *iso*-propyl moieties of the terphenyl substituent (see ESI, Fig. S10†). Further support comes from a ¹³B{¹H} NMR shift of -5.6 ppm, which is typical for tetra-coordinated boron centres. The observed ³¹P{¹H} NMR shift was 63.0 ppm, 30.0 ppm further downfield than Me₃PO at -60 °C. A survey of the ³¹P chemical shifts of coordination complexes of Me₃PO with other Lewis acids at -60 °C (see Table 3) indicates a slightly higher electrophilicity of the boron centre of **1** than tris-(2,2,2-trifluoroethyl) borate (62.9 ppm) and a slightly lower Lewis acidity than B(C₆F₅)₃. The bulkier Ph₃PO did not react with **1**, most likely due to steric hindrance.

Reaction with carbonyl compounds

Carbonyl compounds are less polar than phosphine oxides (Scheme 1b), and indeed we observed earlier that benzoborirene

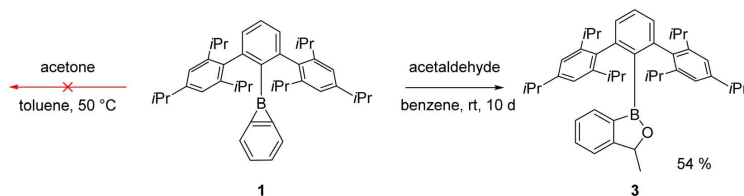
Table 3 ³¹P{¹H} NMR chemical shifts of various Lewis acids with one equivalent Me₃PO at 213 K in toluene-d₆

Lewis acid	Chemical shift
None	33.0 ppm
B(NMe ₂) ₃	31.8 ppm
B(OMe) ₃	34.2 ppm
B(OCH ₂ CF ₃) ₃	62.9 ppm
B(C ₆ F ₅) ₃	65.8 ppm
1	63.0 ppm



Scheme 3 Reactivity of **1** towards trimethylphosphine oxide.





Scheme 4 Reactivity of 1 towards acetone and acetaldehyde.

1 does not react with benzophenone.²⁸ To rule out steric hindrance as a cause for this we investigated the reactivity of 1 towards the smallest ketone, acetone. Remarkably, even when heated to 50 °C for hours no reaction takes place, proving that 1 is not Lewis acidic enough to react with simple aliphatic or aromatic ketones. We then focused our attention on acetaldehyde to reduce steric hindrance. Indeed, over the course of ten days the formation of a new compound with a ¹¹B{¹H} NMR shift of 49.3 ppm could be observed (Scheme 4).

After purification by column chromatography single crystals suitable for X-ray crystallography were grown by slow evaporation of toluene from a concentrated solution at reduced

pressure. 1-(Tripr₂C₆H₃)-3-methyl-1,3-dihydrobenzo[*c*][1,2]oxaborole 3 is the product of the insertion of acetaldehyde into the B–C bond of the three-membered ring and crystallizes in the monoclinic space group *P*2₁/*n* with four molecules in the unit cell (Fig. 4). The five-membered ring is almost planar with a sum of inner angles of 539.9° and tilted by 75.8° relative to the terphenyl moiety.

DFT computations (M06-2X/6-311+G**) show that the free energy of the coordination compound between the parent benzoborirene and acetaldehyde (**M-1**) is 4.7 kcal mol⁻¹ higher in energy relative to the separated reactants (see ESI, Table S4 and Fig. S32†). The transition state for the formation of the five-membered ring lies 14.8 kcal mol⁻¹ higher than **M-1**. This provides an explanation of the slow rate of the reaction of benzoborirene 1 with acetaldehyde as compared to trimethylphosphine oxide.

Reaction with *tert*-butyl isonitrile

Benzoborirene 1 does not react with acetonitrile.²⁸ We here investigated the reactivity of benzoborirene 1 towards *tert*-butyl isonitrile, the least polar compound in the series of substrates studied in this investigation. In addition, its carbon centre has some degree of carbene character,⁴⁸ which makes it an interesting reagent. Isoncyanides are known to react twice in formal cycloaddition reactions.^{49–54}

When benzoborirene 1 is treated with one equivalent of *tert*-butyl isonitrile at room temperature the solution turns red instantly. The ¹H NMR spectra showed the formation of a new compound, but also signals of unreacted 1 remained, resulting in a 50 : 50 mixture. In fact, two equivalents of *tert*-butyl isonitrile are needed for a complete transformation. Red crystals suitable for X-ray crystallography, grown by slow evaporation of toluene from a concentrated solution at reduced pressure revealed the new compound to result from a double (2 + 1) cycloaddition of *tert*-butyl isonitrile into the B–C bond of the three-membered ring. The *N,N*-di-*tert*-butyl-benzo[*b*]borole-2,3-diiimine 4 crystallizes in the monoclinic space group *P*2₁/*c* with four molecules in the unit cell (Fig. 5). The five-membered ring has an envelope conformation with a sum of inner angles of 530.08°. All members of the five-membered ring are trigonal planar coordinated with angle sums of 358.96° (C8), 359.02° (C7), 359.57° (C1), 359.59° (C6) and 359.99° (B).

The identity of 4 could also be derived from high resolution mass spectrometry as well as NMR spectroscopy at 70 °C. No

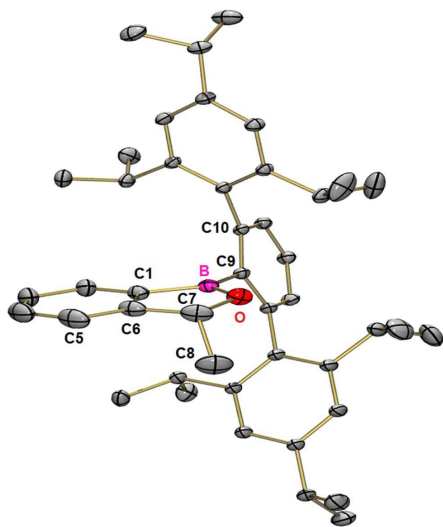


Fig. 4 Molecular structure of 3 in the solid state. Thermal ellipsoids are shown at the 50% probability level. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected distances [pm] and angles [°] for 5: C1–B 155.5, B–C9 157.5, B–O 136.4, C1–C6 140.0, C6–C7 150.6, C7–C8 152.3, C7–O 145.0, C1–B–O 108.2, C1–B–C9 128.6, C9–B–O 123.0, C6–C1–B 105.1, B–O–C7 111.4, O–C7–C6 105.1, O–C7–C8 108.9, C6–C7–C8 113.2, C1–C6–C7 110.2, C1–B–C9–C10 75.8, C5–C6–C7–C8 63.4, and C1–C6–C7–C8 115.7.



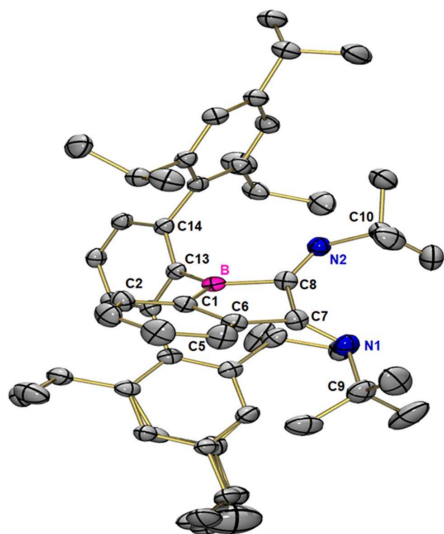
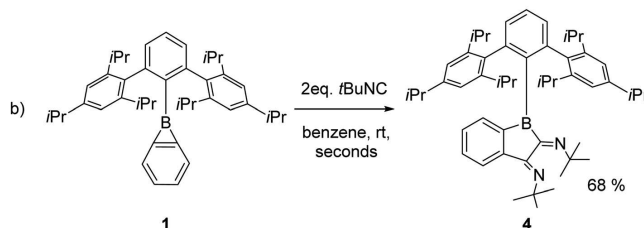
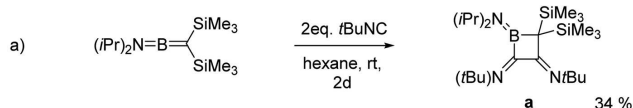


Fig. 5 Molecular structure of **4** in the solid state. Thermal ellipsoids are shown at the 50% probability level. Hydrogen atoms and a co-crystallized toluene molecule have been omitted for clarity. Selected distances [pm] and angles [°] for **4**: B–C1 155.7, B–C8 158.1, C6–C7 150.0, C7–C8 152.6, N1–C7 127.3, N1–C9 148.1, N2–C8 127.9, N2–C10 147.9, C1–B–C8 101.5, B–C8–C7 104.4, C8–C7–C6 104.5, C7–N1–C9 127.2, C8–N2–C10 125.0, C6–C1–B–C8 15.2, C1–C6–C7–C8 22.6, C1–B–C13–C14 107.5, C1–C6–C7–N1 145.2, and N1–C7–C8–N2 53.0.



Scheme 5 (a) Twofold *tert*-butyl isonitrile insertion into a B=C bond reported by Paetzold *et al.*⁴⁹ and (b) reactivity of **1** towards *tert*-butyl isonitrile.

signal was detected in the $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra in solution, but detection of the boron signal in the solid state was successful (see the ESI[†]) and arrived at an isotopic ^{11}B NMR shift of 66.0 ppm. To the best of our knowledge borole diimines are completely unknown. The most closely related compounds in the literature are a set of 3,4-dimethylene borolanes reported by Herberich *et al.* in the early 1990s.^{55,56}

The double (2 + 1) cycloaddition of isonitrile can be compared with the report by Paetzold *et al.* of a twofold *tert*-butyl isonitrile insertion into the B–C double bond of alkylidene aminoborane $i\text{Pr}_2\text{N}=\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ resulting in boretane **a** (Scheme 5a) Link "Scheme 5a" and its floatanchor here.⁴⁹ Similar to these earlier observations, the reaction of a second isonitrile molecule with the primary 1 : 1 adduct is faster than the reaction between isonitrile and boroborirene **1**. The B–C bond of the three-membered ring thus behaves quite similarly as a B=C bond in the acyclic compound (Scheme 5).

Addition of a third equivalent of *tert*-butyl isonitrile results in a yellow reaction mixture with a significantly reduced symmetry according to the ^1H NMR spectrum, making unambiguous peak assignments increasingly difficult (see ESI, Fig. S15[†]). The $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR shift of –12.6 ppm, however, indicates a tetra-coordinated boron centre instead of a third (2 + 1) cycloaddition (see ESI, Fig. S16[†]). Further purification and crystallization attempts proved unsuccessful.

DFT calculations (M06-2X/6-311+G**) for the parent boroborirene/methyl isonitrile model system reveal the reactivity of the strained heterocyclic system towards methyl isonitrile (Fig. 6). The reaction with the first equivalent of methyl isonitrile is less exergonic and has a higher barrier (TS4 vs. TS6) than the reaction with the second equivalent. The reaction with the third equivalent can only produce a coordination compound **M9** as the insertion product **M10** is about 5.4 kcal mol^{–1} higher in Gibbs free energy.

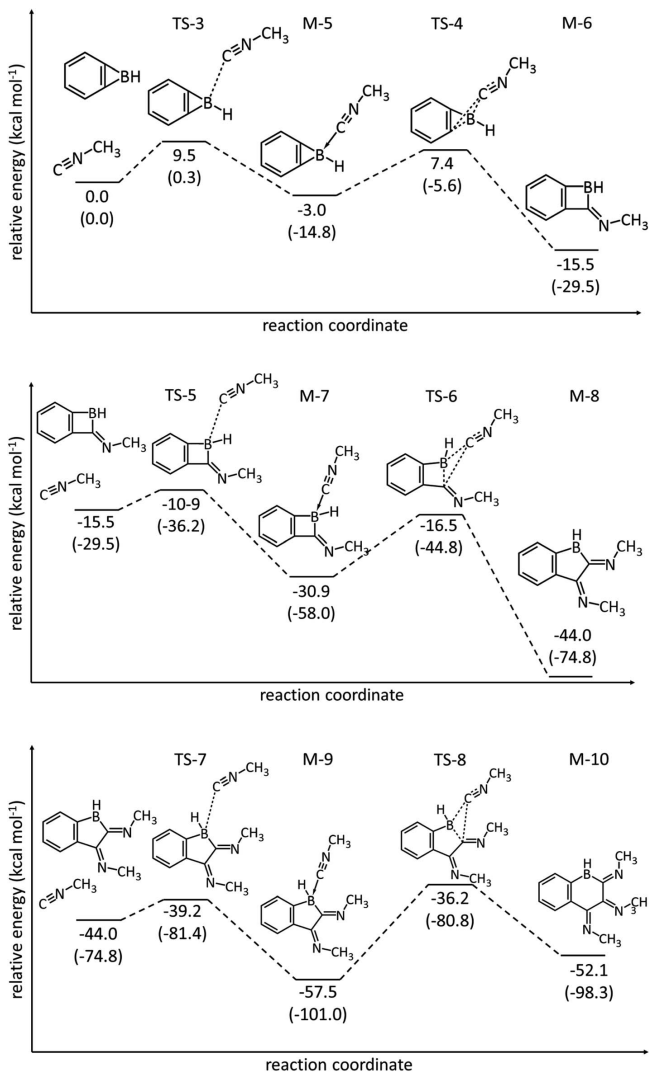


Fig. 6 Energy profiles calculated (M06-2X/6-311+G**) for the cycloaddition of the parent benzoborirene (BBI) with the first (top), second (middle) and third (bottom) equivalents of methyl isonitrile. The relative Gibbs free energies (calculated at 298 K) and electronic energies (in parentheses) are given in kcal mol⁻¹.

Summary

In conclusion, the kinetically stabilized benzoborirene **1** allows formal (2 + 2) cycloadditions with acetaldehyde and

trimethylphosphine oxide resulting in benzo[*c*][1,2,5]oxaphosphaborole **2** and 1,3-dihydrobenzo[*c*][1,2]oxaborole **3**, respectively, by insertion into one of the B–C bonds. According to our analysis of the unusual bonding situation in benzo[*c*][1,2,5]



oxaphosphorole 2 by applying three different quantum-chemical descriptors (localized natural orbitals, the electron density, and relaxed force constants) the P–O bond in 2 seems to represent a bonding situation right at the borderline between shared and non-shared interactions in general. To the best of our knowledge, the softness of the P–O bond in 2 is unprecedented in the literature. The coordination compound of benzoborirene 1 and trimethylphosphine oxide was observed at low temperatures which allowed the estimation of the electrophilicity of the boron centre in 1 to be between that of $B(C_6F_5)_3$ and $B(OCH_2CF_3)_3$ at $-60\text{ }^\circ\text{C}$.

Furthermore, benzoborirene 1 reacts with *tert*-butyl isonitrile in a formal double ($2 + 1$) cycloaddition to form *N,N'*-di-*tert*-butyl benzo[*b*]borole-2,3-diiimine 4, revealing the double bond nature of the B–C bond in the benzoborirene scaffold. Isonitrile in excess of two equivalents is likely only coordinated to the boron centre as a third insertion is energetically unfavourable according to DFT computations.

Data availability

The ESI† includes experimental details, NMR and MS spectra, details on X-ray crystallography, reference experiments for the ^{31}P NMR shifts, computational details, and Cartesian coordinates.

Author contributions

M. Sindlinger synthesized and characterized all compounds and grew single crystals. M. Ströbele conducted X-ray crystallography. J. G. carried out the bonding analysis of compound 2. M. Sindlinger carried out the mechanistic DFT computations. H. F. B. conceptualized and managed the project and acquired the funding. M. Sindlinger wrote the manuscript. All authors contributed to editing and reviewing the manuscript.

Conflicts of interest

There are no conflicts of interest to declare.

Acknowledgements

The authors are very grateful to the German Research Foundation (DFG) for the support of this work (BE 3183/5-3). The computations were performed on the BwForCluster JUSTUS2. The authors acknowledge support from the state of Baden-Württemberg through bwHPC and the German Research Foundation (DFG) through grant no INST 40/575-1 FUGG. We thank Dr Klaus Eichele at the Institute of Inorganic Chemistry at the University of Tübingen for the measurement of the solid-state NMR spectra.

References

- J. Turkowska, J. Durka and D. Gryko, Strain release – an old tool for new transformations, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 5718–5734.
- B. Biletskiy, P. Colonna, K. Masson, J.-L. Parrain, L. Commeiras and G. Chouraqui, Small rings in the bigger picture: ring expansion of three- and four-membered rings to access larger all-carbon cyclic systems, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 7513–7538.
- A. Luque, J. Paternoga and T. Opatz, Strain Release Chemistry of Photogenerated Small-Ring Intermediates, *Chem. – Eur. J.*, 2021, **27**, 4500–4516.
- M. Murakami and N. Ishida, Cleavage of Carbon–Carbon σ -Bonds of Four-Membered Rings, *Chem. Rev.*, 2021, **121**, 264–299.
- V. Pirenne, B. Muriel and J. Waser, Catalytic Enantioselective Ring-Opening Reactions of Cyclopropanes, *Chem. Rev.*, 2021, **121**, 227–263.
- R. Vicente, C–C Bond Cleavages of Cyclopropanes: Operating for Selective Ring-Opening Reactions, *Chem. Rev.*, 2021, **121**, 162–226.
- C. B. Kelly, J. A. Milligan, L. J. Tilley and T. M. Sodano, Bicyclobutanes: from curiosities to versatile reagents and covalent warheads, *Chem. Sci.*, 2022, 11721–11737.
- M. Golfmann and J. C. L. Walker, Bicyclobutanes as unusual building blocks for complexity generation in organic synthesis, *Commun. Chem.*, 2023, **6**, 9.
- J. L. Tyler and V. K. Aggarwal, Synthesis and Applications of Bicyclo[1.1.0]butyl and Azabicyclo[1.1.0]butyl Organometallics, *Chem. – Eur. J.*, 2023, e202300008.
- W. Dai, S. J. Geib and D. P. Curran, Ring-Opening Reactions of NHC-Boriranes with In Situ Generated HCl: Synthesis of a New Class of NHC-Boralactones, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 3623–3629.
- A. S. Harmata, B. J. Roldan and C. R. J. Stephenson, Formal Cycloadditions Driven by the Homolytic Opening of Strained, Saturated Ring Systems, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2023, **62**, e202213003.
- T. Yu, J. Yang, Z. Wang, Z. Ding, M. Xu, J. Wen, L. Xu and P. Li, Selective $[2\sigma + 2\sigma]$ Cycloaddition Enabled by Boronyl Radical Catalysis: Synthesis of Highly Substituted Bicyclo[3.1.1]heptanes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, **145**, 4304–4310.
- R. Anet and F. Anet, Synthesis of a Benzocyclopropene Derivative, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 525–526.
- B. Halton, Benzocyclopropanes, *Chem. Rev.*, 1973, **73**, 113–126.
- B. Halton, Developments in cyclopropane chemistry, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 1161–1185.
- B. Halton, Cyclopropanes, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 1327–1370.
- W. E. Billups, Synthesis and chemistry of benzocyclopropanes, *Acc. Chem. Res.*, 1978, **11**, 245–251.
- W. Billups, W. A. Rodin and M. M. Haley, Cyclopropanes, *Tetrahedron*, 1988, **44**, 1305–1338.
- M. Khrapunovich, E. Zelenova, L. Seu, A. N. Sabo, A. Flaherty and D. C. Merrer, Regioselectivity and Mechanism of Dihalocarbene Addition to Benzocyclopropene, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 7574–7580.
- T. Matsuda, in *Cleavage of Carbon–Carbon Single Bonds by Transition Metals*, ed. M. Murakami and N. Chitani,



- Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2015, ch. 2, pp. 35–88.
- 21 U. M. Dzhemilev, L. I. Khusainova, K. S. Ryzanov and L. O. Khafizova, Boron-containing small rings: synthesis, properties, and application prospects, *Russ. Chem. Bull.*, 2021, **70**, 1851–1892.
 - 22 H. F. Bettinger, Phenylborylene: Direct Spectroscopic Characterization in Inert Gas Matrices, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 2534–2535.
 - 23 H. F. Bettinger and R. I. Kaiser, Reaction of Benzene and Boron Atom: Mechanism of Formation of Benzoborirene and Hydrogen Atom, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 4576–4586.
 - 24 H. F. Bettinger, Generation of iodobenzoborirene, a boraromatic cyclopropabenzene derivative, *Chem. Commun.*, 2005, **21**, 2756–2757.
 - 25 R. I. Kaiser and H. F. Bettinger, Gas-Phase Detection of the Elusive Benzoborirene Molecule, *Angew. Chem.*, 2002, **114**, 2456–2458.
 - 26 J. Hahn, C. Keck, C. Maichle-Mössmer, E. von Grothuss, P. N. Ruth, A. Paesch, D. Stalke and H. F. Bettinger, Synthesis and Ring Strain of a Benzoborirene-N-Heterocyclic Carbene Adduct, *Chem. –Eur. J.*, 2018, **24**, 18634–18637.
 - 27 H. Zhang, J. Wang, W. Yang, L. Xiang, W. Sun, W. Ming, Y. Li, Z. Lin and Q. Ye, Solution-Phase Synthesis of a Base-Free Benzoborirene and a Three-Dimensional Inorganic Analogue, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 17243–17249.
 - 28 M. Sindlinger, M. Ströbele, C. Maichle-Mössmer and H. F. Bettinger, Kinetic stabilization allows structural analysis of a benzoborirene, *Chem. Commun.*, 2022, 2818–2821.
 - 29 H. Wang, J. Zhang and Z. Xie, Reversible Photothermal Isomerization of Carborane-Fused Azaborole to Borirane: Synthesis and Reactivity of Carbene-Stabilized Carborane-Fused Borirane, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, **56**, 9198–9201.
 - 30 H. Wang, J. Zhang and Z. Xie, Ring-opening and ring-expansion reactions of carborane-fused borirane, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 13187–13192.
 - 31 Y. Wei, J. Wang, W. Yang, Z. Lin and Q. Ye, Boosting Ring Strain and Lewis Acidity of Borirane: Synthesis, Reactivity and Density Functional Theory Studies of an Uncoordinated Arylbirane Fused to o-Carborane, *Chem. –Eur. J.*, 2023, **29**, e202203265.
 - 32 A. Bhunia, T. Kaicharla, D. Porwal, R. G. Gonnade and A. T. Biju, Multicomponent reactions involving phosphines, arynes and aldehydes, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 11389.
 - 33 A. Bhunia, T. Roy, R. G. Gonnade and A. T. Biju, Rapid Access to Benzoxaphospholes and Their Spiro Analogues by a Three-Component Coupling Involving Arynes, Phosphines, and Activated Ketones, *Org. Lett.*, 2014, **16**, 5132–5135.
 - 34 J. M. Breunig, F. Lehmann, M. Bolte, H.-W. Lerner and M. Wagner, Synthesis and Reactivity of o-Phosphane Oxide Substituted Aryl(hydro)borates and Aryl(hydro)boranes, *Organometallics*, 2014, **33**, 3163–3172.
 - 35 J. Grunenberg, How Strong is a Reverse Dative Bond? Compliance Constants as Unique Bond Strength Descriptors, *Inorg. Chem.*, 2022, **61**, 20–22.
 - 36 K. Brandhorst and J. Grunenberg, How strong is it? The interpretation of force and compliance constants as bond strength descriptors, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 1558–1567.
 - 37 K. Brandhorst and J. Grunenberg, Efficient computation of compliance matrices in redundant internal coordinates from Cartesian Hessians for nonstationary points, *Chem. Phys.*, 2010, **132**, 184101.
 - 38 J.-D. Chai and M. Head-Gordon, Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals, *Chem. Phys.*, 2008, **128**, 084106.
 - 39 W. J. Taylor and K. S. Pitzer, Vibrational frequencies of semirigid molecules: a general method and values for ethylbenzene, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 1947, **38**, 1–17.
 - 40 J. J. Turner and J. A. Timney, Relaxed and local mode force constants: Linear ABC as a model system, *J. Mol. Spectrosc.*, 2022, **387**, 111662.
 - 41 J. Grunenberg, III-defined concepts in chemistry: rigid force constants vs. compliance constants as bond strength descriptors for the triple bond in diborane, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 4086–4088.
 - 42 L. Zhao, M. Zhi and G. Frenking, The strength of a chemical bond, *Int. J. Quantum Chem.*, 2022, **122**, e26773.
 - 43 J. Grunenberg, III-defined chemical concepts: The problem of quantification, *Int. J. Quantum Chem.*, 2017, **117**, e25359.
 - 44 R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier and T. A. Keith, Theoretical Definition of a Functional Group and the Molecular Orbital Paradigm, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1994, **33**, 620–631.
 - 45 C. Foroutan-Nejad, S. Shahbazian and R. Marek, Toward a Consistent Interpretation of the QTAIM: Tortuous Link between Chemical Bonds, Interactions, and Bond/Line Paths, *Chem. –Eur. J.*, 2014, **20**, 10140–10152.
 - 46 C. R. Wick and T. Clark, On bond-critical points in QTAIM and weak interactions, *J. Mol. Model.*, 2018, **24**, 142.
 - 47 S. Shahbazian, Why Bond Critical Points Are Not “Bond” Critical Points, *Chem. –Eur. J.*, 2018, **24**, 5401–5405.
 - 48 R. Ramozzi, N. Chéron, B. Braïda, P. C. Hiberty and P. Fleurat-Lessard, A valence bond view of isocyanides' electronic structure, *New J. Chem.*, 2012, **36**, 1137.
 - 49 A. Tapper, T. Schmitz and P. Paetzold, Reaktionen an der BC-Doppelbindung von $iPr_2N=B=C(SiMe_3)_2$, *Chem. Ber.*, 1989, **122**, 595–601.
 - 50 A. Ansorge, D. J. Brauer, S. Buchheim-Spiegel, H. Burger, T. Hagen and G. Pawelke, Novel heterocycles from alkylamino-bis(trifluoromethyl) borane, $(CF_3)_2BNR_2$, and isocyanides. Crystal and molecular structure of $(NC)(CF_3)_2B \cdot NHMe_2$, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **501**, 347–358.
 - 51 N. Chatani, M. Oshita, M. Tobisu, Y. Ishii and S. Murai, A $GaCl_3$ -Catalyzed [4+1] Cycloaddition of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds and Isocyanides Leading to Unsaturated γ -Lactone Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 7812–7813.
 - 52 M. Oshita, K. Yamashita, M. Tobisu and N. Chatani, Catalytic [4+1] Cycloaddition of α,β -Unsaturated Carbonyl



- Compounds with Isocyanides, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 761–766.
- 53 A. Habibi, E. Sheikhsosseini and N. Taghipoor, A simple and efficient approach to the synthesis of furopyran derivatives: four-component reaction of isocyanides with arylidene-substituted Meldrum's acid, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2013, **49**, 968–973.
- 54 T. Kaur, P. Wadhwa, S. Bagchi and A. Sharma, Isocyanide based [4+1] cycloaddition reactions: an indispensable tool in multi-component reactions (MCRs), *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 6958–6976.
- 55 G. E. Herberich, U. Eigendorf and C. Ganter, Borylation of dicarbanions: syntheses of new five- and eight-membered boron-carbon rings, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **402**, C17–C19.
- 56 G. E. Herberich, U. Eigendorf and U. Englert, 3,4-Dimethylenborolane und 3,7-Diborabicyclo[3.3.0]oct-1(5)-ene, *Chem. Ber.*, 1994, **127**, 1037–1039.



Electronic Supporting Information

Accessing unusual heterocycles: Ring expansion of benzoborirene by formal cycloaddition reactions

Marvin Sindlinger,^a Markus Ströbele,^b Jörg Grunenberg,^{c,*} Holger F. Bettinger^{a,*}

^a *Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076*

Tübingen, Germany

^b *Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076*

Tübingen, Germany

^c *Institut für Organische Chemie, Technische Universität (TU) Braunschweig, 38106*

Braunschweig, Germany

Table of contents

1. Experimental Methods	2
2. NMR-Spectra	6
3. Solid state ¹¹ B-NMR	14
4. Mass Spectra	16
5. X-Ray Crystallography	18
6. Reference experiments for the Me ₃ PO ³¹ P-NMR chemical shift	22
7. Computational Details	26
8. Cartesian Coordinates	31
9. References	45

1. Experimental Methods

General Procedures. All experiments were performed under anhydrous conditions using argon as protective gas. The NMR spectra were recorded with either a *Bruker Avance III HD 300 NanoBay* NMR spectrometer (5 mm BBFO probe head) operating at 96.29 (^{11}B), and 121.49 (^{31}P), a *Bruker Avance III HD 400* NMR spectrometer (5 mm BBFO probe head) operating at 400.11 (^1H), 100.62 (^{13}C), 128.39 (^{11}B) and 161.97 MHz (^{31}P), a *Bruker Avance III HDX* NMR spectrometer (5 mm BBO probe head (^1H coil tunable for ^{19}F)) operating at 400.11 (^1H), 100.62 (^{13}C), 128.39 (^{11}B) and 161.97 MHz (^{31}P), a *Bruker Avance III HDX 600* spectrometer (5 mm triple resonance probe head) operating at 600.13 (^1H), 150.90 MHz (^{13}C) and 242.94 (^{31}P) and a *Bruker Avance III HDX 700* NMR (5 mm TXI probe head) operating at 700.29 (^1H) and 176.09 MHz (^{13}C). The chemical shifts are reported as δ in ppm relative to the following external standards: tetramethylsilane (^1H , ^{13}C), boron trifluoride etherate (^{11}B), 85 % phosphorous acid (^{31}P).¹ The chemical shifts were referenced using the chemical shift of the solvent 2H resonance frequency as followed: $\Xi = 32.08397\%$ for ^{11}B , $\Xi = 25.145020\%$ for ^{13}C , and $\Xi = 40.480742$ for ^{31}P .¹ The multiplicity of the signals is abbreviated as s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, sept = septet and m = multiplet or br. = broad/unresolved. The proton and carbon signals were assigned via detailed analysis of ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -UDEFT, ^1H - ^1H -COSY, ^1H - ^1H -NOESY, ^1H - ^{13}C -HSQC and ^1H - ^{13}C -HMBC NMR spectra. Selected 1D- and 2D-NMR spectra of the compounds can be found below. If not stated otherwise, NMR measurements were performed at 298 K. All commercially available compounds were purchased and used without further purification. Dry solvents were either purchased or taken from a *MBraun* solvent purification system MB-SPS-800. For HR-APCI-TOF-MS measurements a *Bruker* maXis 4G spectrometer (sample application: DIP) was used, for HR-LIFDI-Orbitrap-MS a *Thermo Fisher Scientific* Exactive Plus Orbitrap mass spectrometer equipped with a *Linden CMS* LIFDI source was used. Benzoborirene **1** was synthesized as described in the literature.²

Synthesis.

Compound 2. To 197.6 mg (0.3475 mmol) **1** solved in 8 mL toluene was added 32.0 mg (0.3475 mmol) trimethylphosphine oxide. The solvent was removed under reduced pressure and the remaining solid solved in pentane and stored at $-30\text{ }^\circ\text{C}$ to yield colourless crystals suitable for x-ray crystallography. Yield: 212.1 mg (0.321 mmol, 92 %)

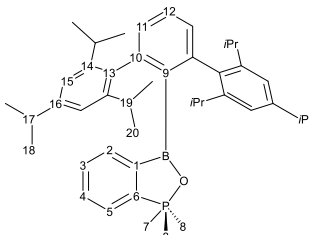
^1H (600.13 MHz, *tol-d₈*, 235 K): $\delta = 0.53$ (d, 3H, 7, $^2J_{\text{PH}} = 4.71$ Hz), 0.78 (d, 6H, 20.2, $^3J_{\text{HH}} = 6.13$ Hz), 0.95 (d, 6H, 8, $^2J_{\text{PH}} = 13.90$ Hz), 1.17 (m, 12H, 18), 1.20 (d, 6H, 20.1, $^3J_{\text{HH}} = 6.37$ Hz), 1.24 (d, 6H, 20.2, $^3J_{\text{HH}} = 5.44$ Hz), 1.60 (d, 6H, 20.1, $^3J_{\text{HH}} = 6.14$ Hz), 2.70 (sept, 2H, 17, $^3J_{\text{HH}} = 6.79$ Hz), 3.25 (sept, 2H, 19.2, $^3J_{\text{HH}} = 6.37$ Hz), 3.33 (sept, 2H, 19.1, $^3J_{\text{HH}} = 6.37$ Hz), 6.90 (s, 2H, 15), 6.99-7.05 (m, 1H, 4), 7.16 (s, 2H, 15), 7.18-7.23 (m, 1H, 5), 7.28-7.32 (m, 2H, 11), 7.32-7.37 (m, 2H, 3, 12), 7.69 (d, 1H, 2, $^3J_{\text{HH}} = 7.02$ Hz) ppm;

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (150.90 MHz, *tol-d₈*, 235 K): $\delta = 21.3$ (d, 8, $^1J_{\text{CP}} = 108.0$ Hz), 22.8 (20.1), 23.1 (20.2), 24.3 (18), 24.7 (18), 25.8 (20.1), 27.1 (20.2), 27.3 (d, 7, $^1J_{\text{CP}} = 17.8$ Hz), 30.7 (19.1), 31.1 (19.2), 34.8 (17), 120.3 (15), 126.4 (11), 128.5 (12), 129.1 (4), 131.9 (3), 132.4 (d, 5, $^2J_{\text{CP}} = 18.9$ Hz), 133.9 (d, 2, $^3J_{\text{CP}} = 18.1$ Hz), 138.8 (13), 140.3 (d, 6, $^1J_{\text{CP}} = 132.1$ Hz), 142.8 (10), 143.2 (9), 145.6 (14.2), 145.8 (d, 1, $^2J_{\text{CP}} = 31.2$ Hz), 147.4 (16), 145.6 (14.1) ppm;

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128.39 MHz, *tol-d₈*): $\delta = 41.2$ ppm;

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (242.94 MHz, *tol-d₈*, 235 K): $\delta = -68.2$ ppm;

HR-APCI-TOF-MS: APCI $T_{\text{heater}} = 350\text{ }^\circ\text{C}$, calc. for $\text{C}_{45}\text{H}_{62}\text{BOP} + \text{H}$ 661.47118 Da, found 661.47129 Da [M+H] $^{+}$.



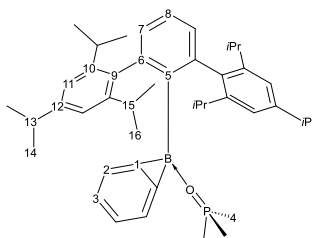
If the reaction is performed at $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ coordination complex **1**•OPMe₃ can be observed.

¹H (400.11 MHz, tol-d₈, 218 K): δ = 0.07-0.17 (m, 3H, **4**), 1.11 (d, 6H, **20.2**, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.61 Hz), 1.24-1.38 (m, 18H, **16.1+16.2**), 1.41 (d, 6H, **14.1**, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.42 Hz), 1.45 (d, 6H, **14.2**, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.80 Hz), 2.92-3.01 (m, 2H, **13.1+13.2**), 3.06 (sept, 2H, **15.2**, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.58 Hz), 3.42 (m, 2H, **15.1**), 6.98-7.03 (m, 1H, **3.2**), 7.18-7.22 (m, 1H, **2.2**), 7.24-7.28 (s, 2H, **11.1**), 7.28-7.30 (m, 1H, **2.1**), 7.30-7.31 (m, 1H, **3.1**), 7.31-7.33 (s, 2H, **11.2**), 7.33-7.43 (m, 3H, **7+8**) ppm;

¹³C{**¹H**} (100.62 MHz, tol-d₈, 218 K): δ = 13.2 (d, **4**, $^1J_{\text{CP}}$ = 70.92 Hz), 23.4 (**16.1**), 24.2 (**16.2**), 24.9 (**16.2**), 25.0 (**14**), 26.2 (**16.1**), 30.9 (**15.1**), 31.4 (**15.2**), 35.3 (**13**), 120.2 (**11.1**), 120.6 (**11.2**), 122.5 (**2.1**), 123.8 (**2**), 127.6 (**3.1**), 128.2 (**7**), 129.3 (**8**), 136.6 (**3**), 138.7 (**9.2**), 142.9 (**9.1**), 145.1 (**6**), 146.0 (**12.1**), 146.4 (**10.2**), 146.9 (**10.1**), 148.0 (**12.2**), 151.2 (**5**), 154.6 (**1.2**), 154.9 (**1.1**) ppm;

¹¹B{**¹H**} (128.39 MHz, tol-d₈, 218 K): δ = -5.31 ppm;

³¹P{**¹H**} (161.97 MHz, tol-d₈, 218 K): δ = 63.0 ppm



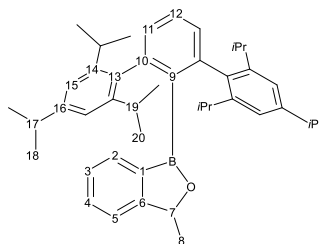
Compound **3**. To a vigorously stirred solution of 225.3 mg (0.396 mmol) **1** in 10 mL benzene was added 22.3 μL (0.396 mmol) acetaldehyde. After ten days the solvent was removed under reduced pressure and the remaining solid purified by column chromatography (silica, toluene : n-hexane 10 : 90). The purified product was solved in toluene, which was then carefully removed under reduced pressure to yield colourless crystals suitable for x-ray crystallography. Yield: 131.5 mg (0.215 mmol, 54 %).

¹H (700.29 MHz, C₆D₆): δ = 0.70 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.66 Hz, 3H, **8**), 1.09-1.14 (m, 24H, **18+20**), 1.28 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.85 Hz, 6H, **20**), 1.43 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.85 Hz, 6H, **20**), 2.70 (sept, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.92 Hz, 2H, **17**), 3.23 (sept, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.85 Hz, 2H, **19**), 3.26 (sept, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.85 Hz, 2H, **19**), 4.82 (q, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.66 Hz, 1H, **7**), 6.59 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.56 Hz, 1H, **2**), 6.94 (dt, $^4J_{\text{H,H}}$ = 0.93 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.43 Hz, 1H, **3**), 6.97 (d, $^4J_{\text{H,H}}$ = 1.62 Hz, 2H, **15**), 7.04 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.36 Hz, 1H, **4**), 7.11 (d, $^4J_{\text{H,H}}$ = 1.62 Hz, 2H, **15**), 7.32-7.36 (m, 3H, **11+12**), 7.53 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.36 Hz, 1H, **5**) ppm;

¹³C{**¹H**} (176.09 MHz, C₆D₆): δ = 21.9 (**8**), 22.7 (**20**), 23.2 (**20**), 24.2 (**18**), 24.4 (**18**), 26.3 (**20**), 26.6 (**20**), 30.9 (**19**), 31.2 (**19**), 34.7 (**17**), 82.6 (**7**), 120.4 (**2+15**), 120.6 (**15**), 126.4 (**4**), 127.8 (**12**), 128.8 (**11**), 130.6 (**3**), 132.6 (**5**), 137.1 (**1**), 138.2 (**13**), 139.2 (**5**), 144.1 (**10**), 147.0 (**14**), 147.5 (**14**), 148.3 (**16**), 158.8 (**6**) ppm;

¹¹B{**¹H**} (96.29 MHz, C₆D₆): δ = 50.8 ppm;

HR-APCI-TOF-MS: APCI T_{heater} = 300 $^{\circ}\text{C}$, m/z calcd. for C₄₂H₅₃B 612.45045 Da, found 612.44948 Da [M]⁺.



Compound **4**. To 225.0 mg (0.398 mmol) **1** solved in 5 mL toluene were added 90.0 μ L (0.795 mmol) *tert*-butyl isonitrile. Volatiles were removed under reduced pressure and the remaining solid was solved in pentane. Storage at -30 °C yields the product as a red solid. Evaporation of toluene from a concentrated solution yields red crystals suitable for x-ray crystallography. Yield: 192.3 mg (0.339 mmol, 68 %)

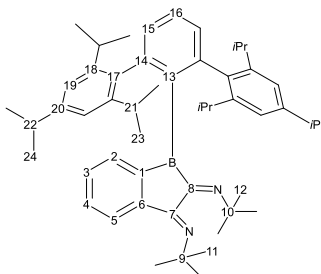
^1H (700.29 MHz, C_6D_{12} , 343 K): δ = 0.88 (br, 12H, **23.1**), 0.98 (d, 12H, **23.2**, $^3J_{\text{HH}} = 6.66$ Hz), 1.04 (s, 9H, **12**), 1.10 (s, 9H, **11**), 1.18 (d, 12H, **24**, $^3J_{\text{HH}} = 6.88$ Hz), 2.75 (sept, 2H, **22**, $^3J_{\text{HH}} = 6.93$ Hz), 2.96 (sept, 4H, **21**, $^3J_{\text{HH}} = 6.74$ Hz), 6.82 (s, 4H, **19**), 7.07 (d, 2H, **15**, $^3J_{\text{HH}} = 7.61$ Hz), 7.08-7.13 (m, 1H, **4**), 7.24 (t, 1H, **3**, $^3J_{\text{HH}} = 7.51$ Hz), 7.30 (t, 1H, **16**, $^3J_{\text{HH}} = 7.59$ Hz), 7.39 (d, 1H, **5**, $^3J_{\text{HH}} = 7.75$ Hz), 7.44 (d, 1H, **2**, $^3J_{\text{HH}} = 7.40$ Hz) ppm;

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (176.09 MHz, C_6D_{12} , 343 K): δ = 23.0 (**23.1**), 23.8 (**24**), 25.7 (**23.2**), 26.3 (**23.2**), 30.6 (**11**), 30.7 (**21**), 31.2 (**12**), 34.5 (**22**), 56.3 (**9**), 60.2 (**10**), 120.8 (**19**), 126.0 (**5**), 126.6 (**16**), 128.6 (**4**), 129.5 (**15**), 132.6 (**3**), 133.9 (**2**), 138.1 (**17**), 142.0 (**14**), 142.6 (**13**), 147.1 (**18**), 147.8 (**20**), 148.2 (**1**), 148.3 (**6**), 166.7 (**7**), 185.8 (**8**) ppm;

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: no signal detectable, ^{11}B NMR spectra in the solid state were measured instead (see S13),

^{11}B MAS NMR: $\delta_{\text{iso}} = 66.0$ ppm

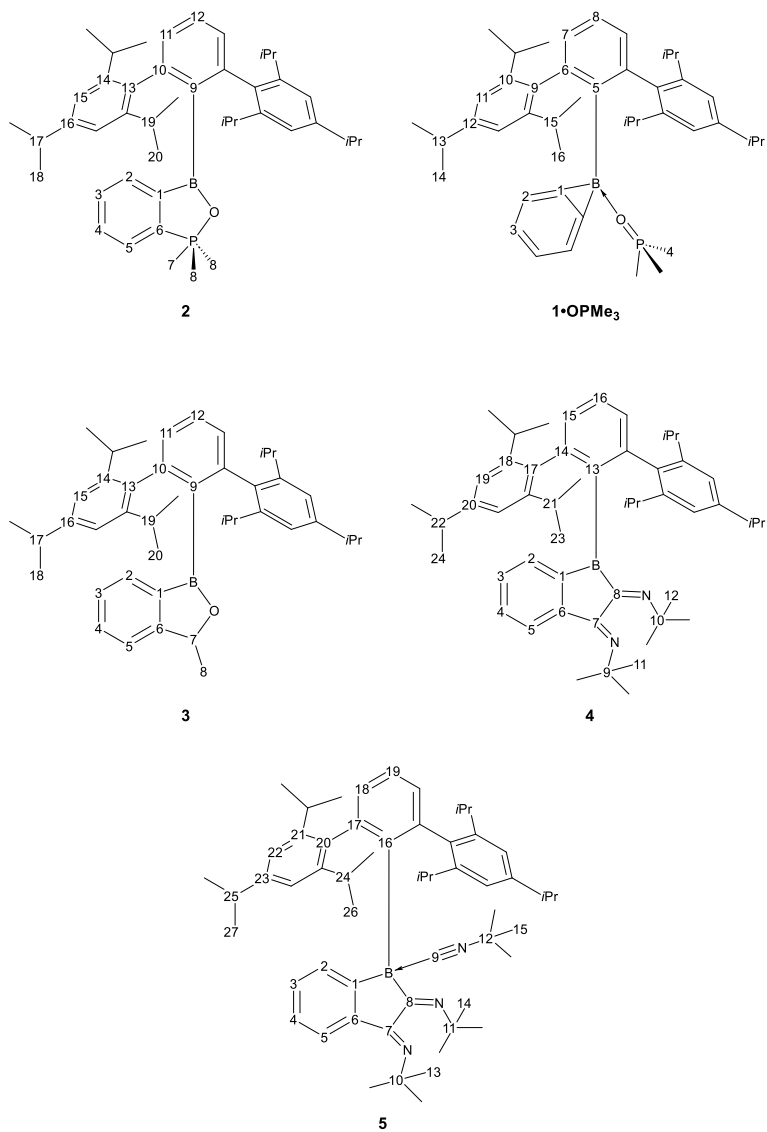
HR-LIFDI-Orbitrap-MS: calc. for $\text{C}_{52}\text{H}_{71}\text{BN}_2$ 734.57135 Da, found 734.57013 Da $[\text{M}]^{*+}$.



Compound **5**. To 98.0 mg (0.133 mmol) **4** solved in toluene was added 15 μ L (0.133 mmol) *tert*-butyl isonitrile. Volatiles were removed under reduced pressure. The remaining yellow foam could not be purified further. Identified signals:

^1H (400 MHz, tol-d_8 , 318 K): δ = 0.52(s, 9H, **13**, **14** or **15**), 1.34(s, 9H, **13**, **14** or **15**), 1.64 ppm (s, 9H, **13**, **14** or **15**), 2.70-3.40 (multiple septets, 6H, **24+25**), 6.81-6.85 (m, 2H, **22**), 6.90-6.95 (m, 1H, **3** or **4**), 7.45 (d, 1H, **2** or **5**, $^3J_{\text{HH}} = 7.25$ Hz), 7.57 (d, 1H, **2** or **5**, $^3J_{\text{HH}} = 7.81$ Hz),

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, tol-d_8): δ = -12.6 ppm.



Scheme S1. NMR Nomenclature of compounds **2**, **3**, **4**, **5** and coordination complex **1•OPMe₃**.

2. NMR-Spectra

Solvent signals are denoted by an asterisk (*)

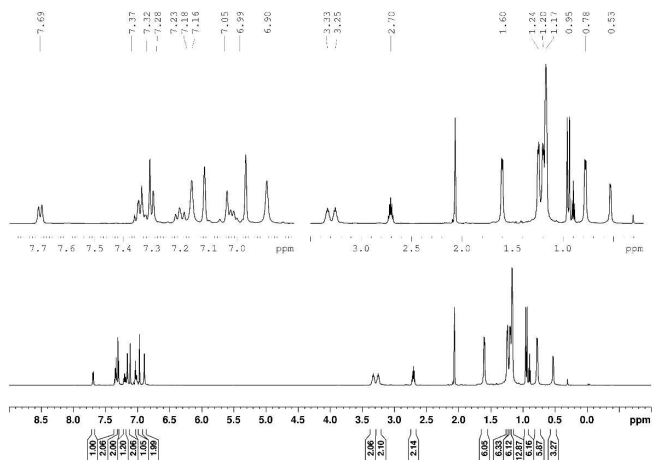


Figure S1. ¹H NMR spectrum of compound 2 in tol-d₈ at 235 K

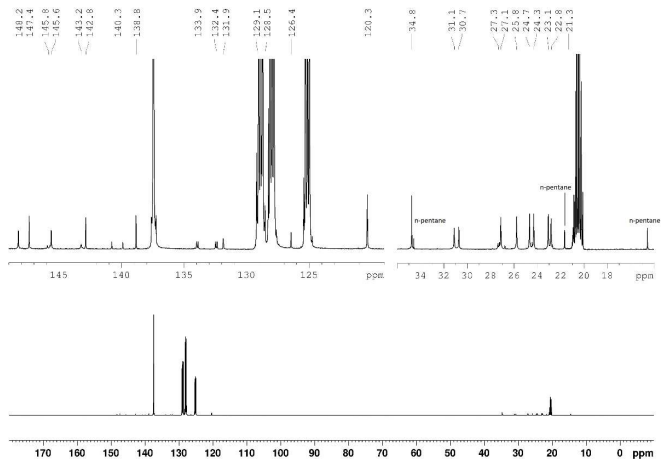


Figure S2. ¹³C{¹H} NMR spectrum of compound 2 in tol-d₈ at 235 K

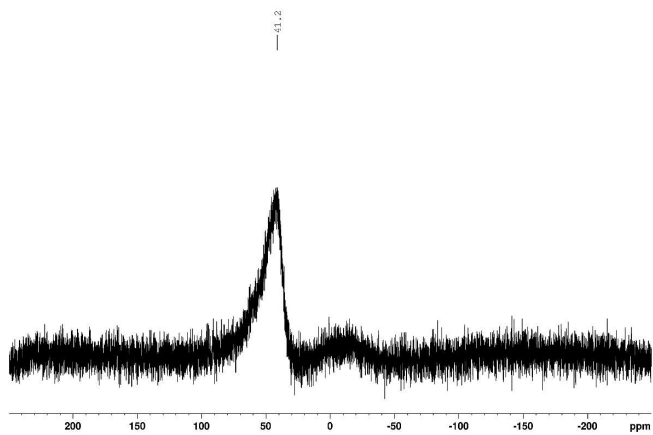


Figure S3. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of compound **2** in tol-d_8

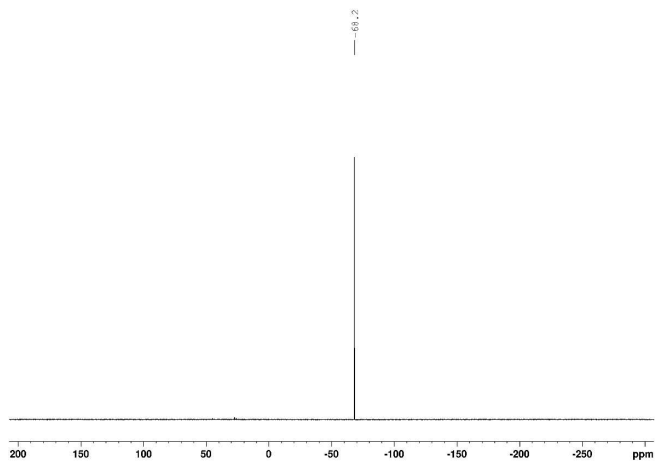


Figure S4. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of compound **2** in tol-d_8 at 235 K

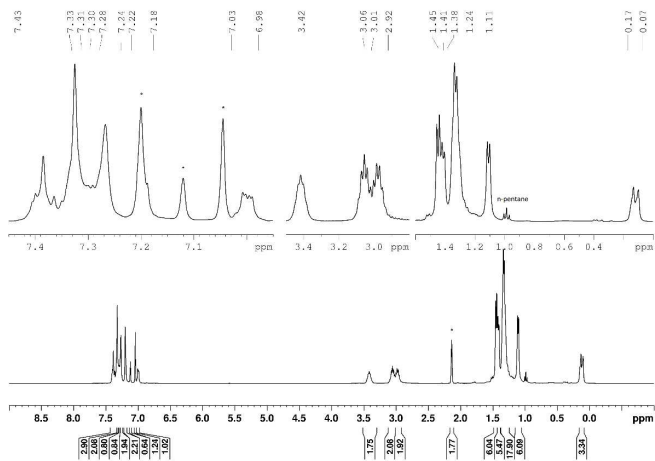


Figure S5. ^1H NMR Spectrum of coordination complex **1•OPMe₃** in $\text{tol-}d_8$ at 213 K

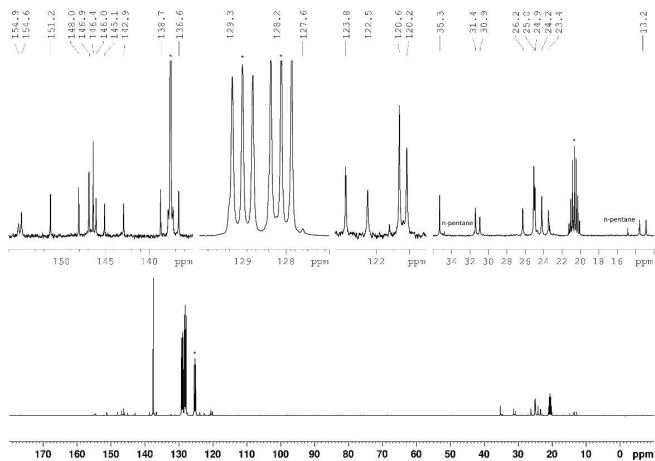


Figure S6. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spectrum of coordination complex **1•OPMe₃** in $\text{tol-}d_8$ at 213 K

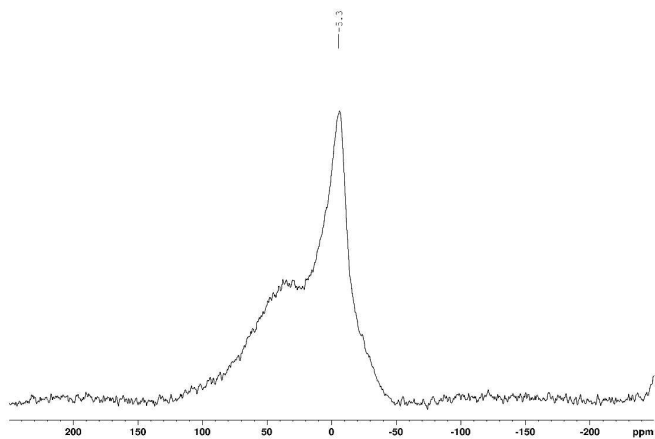


Figure S7. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR Spectrum of coordination complex **1**• OPMe_3 in tol-d_8 at 213 K

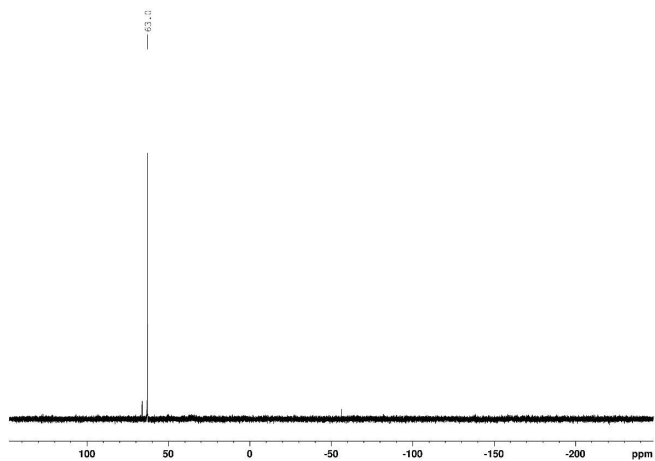


Figure S8. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spectrum of coordination complex **1**• OPMe_3 in tol-d_8 at 213 K

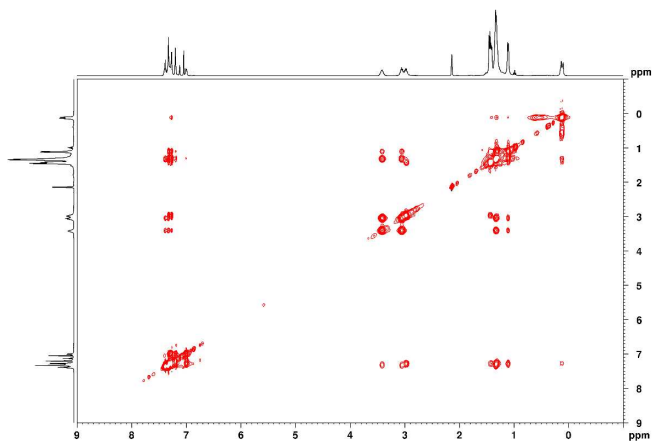


Figure S9. NOESY NMR Spectrum of coordination complex **1**•OPMe₃ in tol-d₈ at 213 K

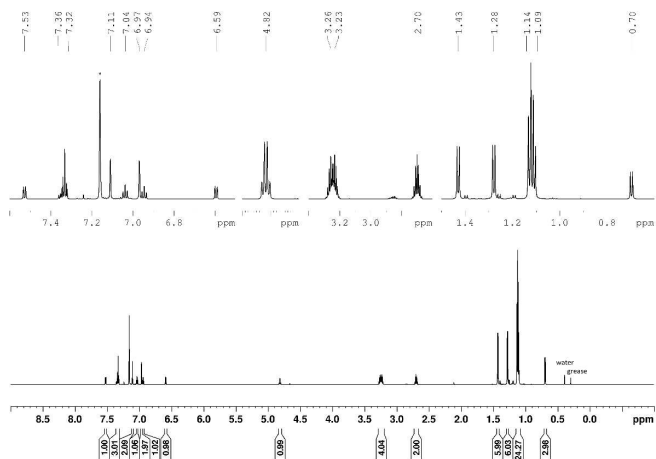


Figure S10. ¹H NMR Spectrum of compound **3** in C₆D₆

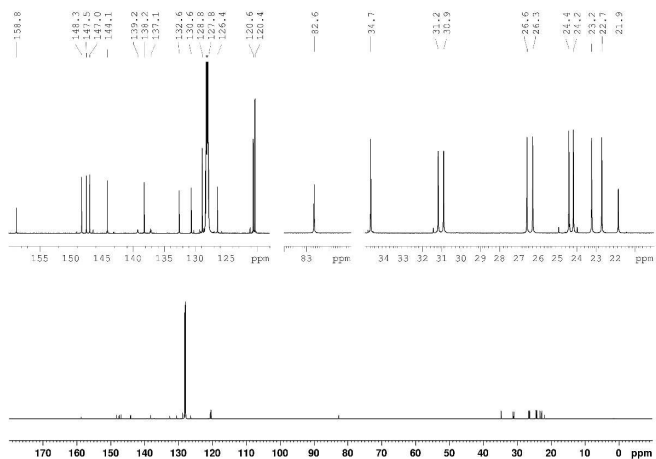


Figure S11. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spectrum of compound **3** in C_6D_6

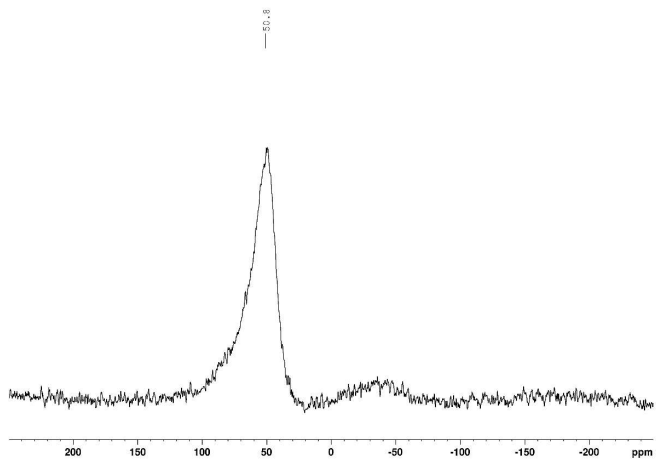


Figure S12. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR Spectrum of compound **3** in C_6D_6

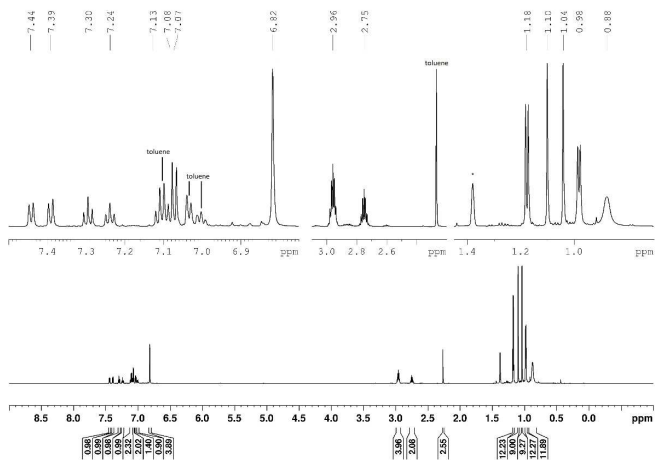


Figure S13. ¹H NMR Spectrum of compound 4 in C₆D₁₂ at 343 K.

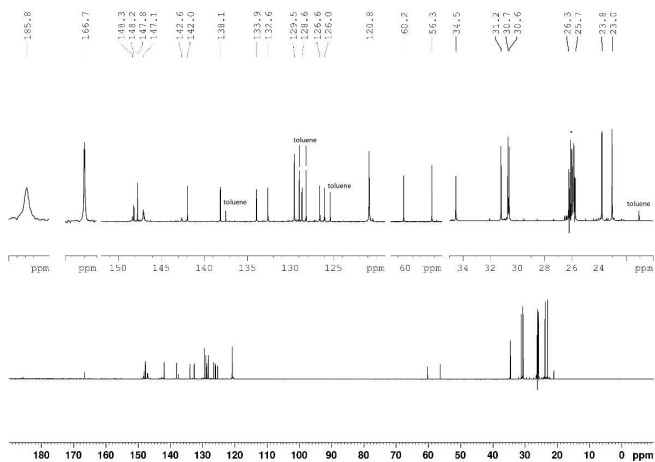


Figure S14. ¹³C{¹H} NMR Spectrum of compound 4 in C₆D₁₂ at 343 K.

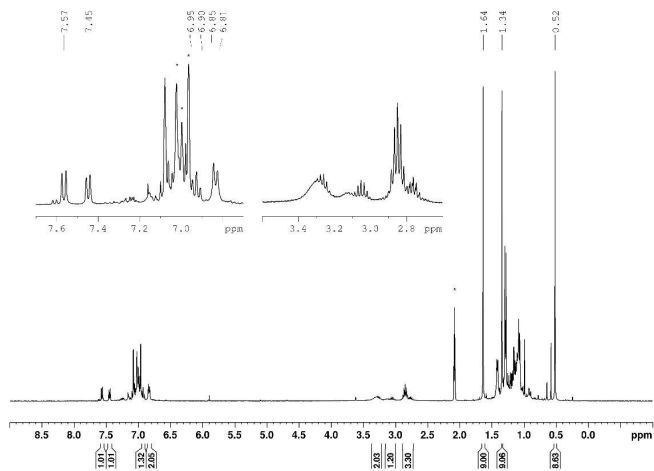


Figure S15. ^1H NMR Spectrum of the reaction mixture of compound **5** in at 45 °C.

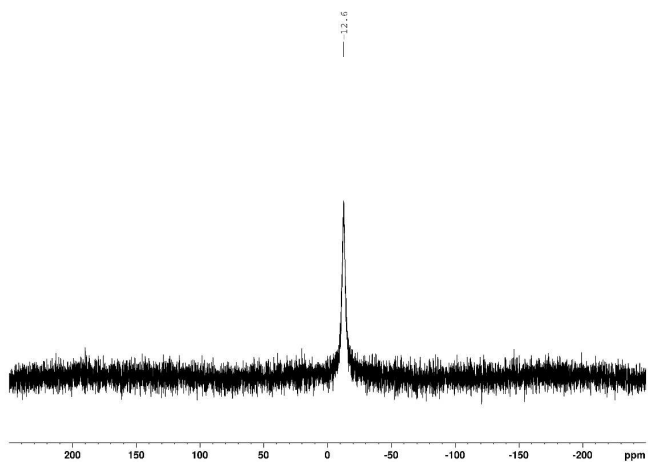


Figure S16. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR Spectrum of the reaction mixture of compound **5** in tol-d_8 .

3. Solid state ^{11}B -NMR

A powdered sample of compound **4** was packed in a 4 mm o.d. zirconia rotor under the inert atmosphere of a glove box. Solid-state NMR spectra were obtained on a Bruker Avance III HD 300 wide-bore NMR spectrometer ($B_0 = 7.05\text{ T}$) operating at 300.13 (^1H) and 96.29 (^{11}B) MHz. Spectra of the ^{11}B central transition were acquired under high-power proton decoupling and employing a background suppression sequence³ after a 1 μs pulse (30° tip angle) to eliminate the strong ^{11}B background signal of the boron nitride ceramics in the probe head. Referencing against $\Xi = 32.083974\%$ (^{11}B)¹ was achieved by the substitution method: an external sample of CHCl_3 in acetone in a zirconia rotor was spun at 1.5 kHz and the external magnetic field was adjusted such that the ^1H chemical shift of CHCl_3 matched a predetermined chemical shift wrt. external 1% TMS in CHCl_3 . Simulation of spectra was achieved using the sola module of Bruker TopSpin 4.1.4.⁴

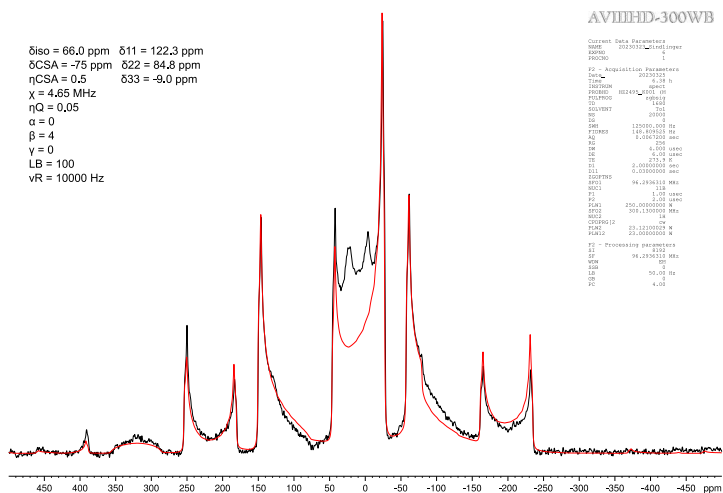


Figure S17. Experimental (black) and calculated (red) 96.29 MHz ^{11}B MAS NMR spectra of compound **4** obtained at a spinning rate of 10 kHz. The theoretical spectrum has been calculated with the parameters given on the left side of the figure. The two features at 22.7 and -2.1 ppm are attributed to an impurity ($\leq 8\%$).

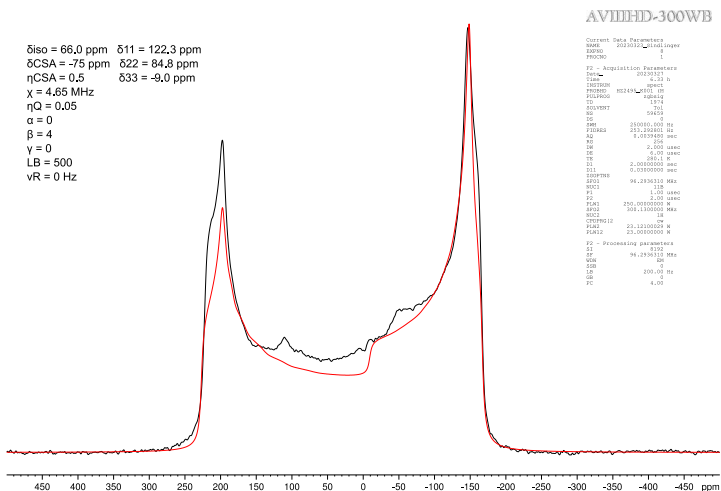


Figure S18. Experimental (black) and calculated (red) 96.29 MHz ^{11}B MAS NMR spectra of a static sample of compound **4**. The theoretical spectrum has been calculated with the parameters given on the left side of the figure. The two features at 110.7 and -50.1 ppm are attributed to an impurity ($\leq 8\%$).

The parameters employed for the simulation of the ^{11}B NMR spectra of compound **4** indicate that the direction of highest magnetic shielding and the greatest component of the electric field gradient are almost coincident ($\beta = 4^\circ$), as expected for an almost trigonal planar boron atom (359.99°). The nuclear quadrupolar coupling constant, $\chi = 4.65$ MHz, is similar to the value reported for trimesitylborane, 4.75 MHz.⁵

4. Mass Spectra

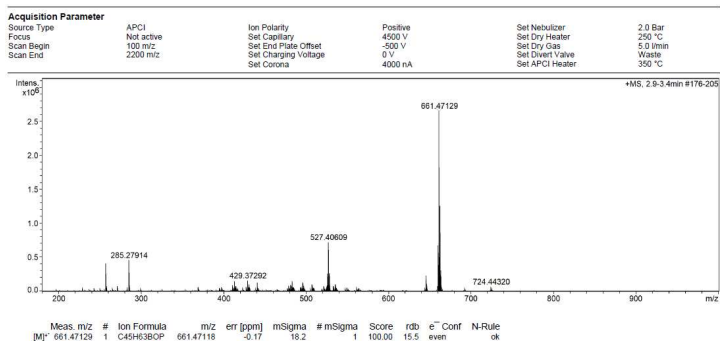


Figure S19. Mass spectrum of compound 2.

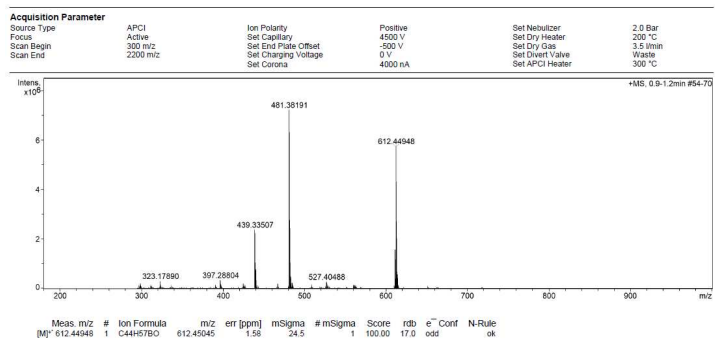


Figure S20. Mass spectrum of compound 3.

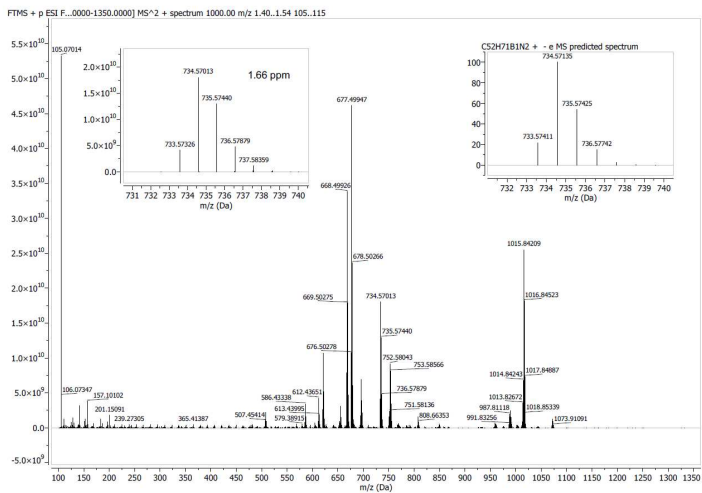


Figure S21. Mass spectrum of compound 4.

5. X-Ray Crystallography

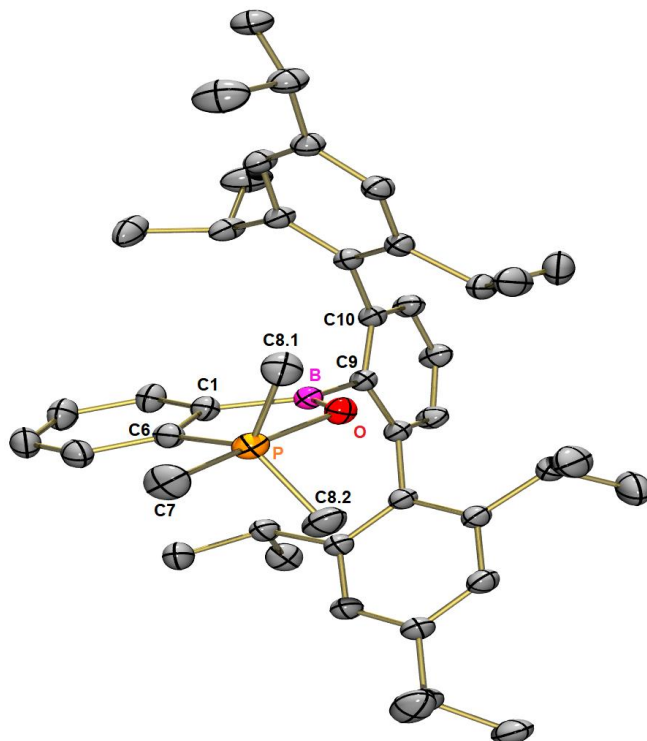


Figure S22. Molecular structure of **2** in the solid state. Thermal ellipsoids are shown at the 50 % probability level. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected distances [pm] and angles [°]: P-O 194.0, B-O 132.1, B-O-P 114.5, C1-B-O 112.3, O-P-C6 86.7, O-P-C7 175.2, O-P-C8.1 83.7, O-P-C8.2 83.3, C6-P-C8.1 118.6, C6-P-C8.2 118.1, C8.1-P-C8.2 120.6, C1-B-C10-C11 85.5.

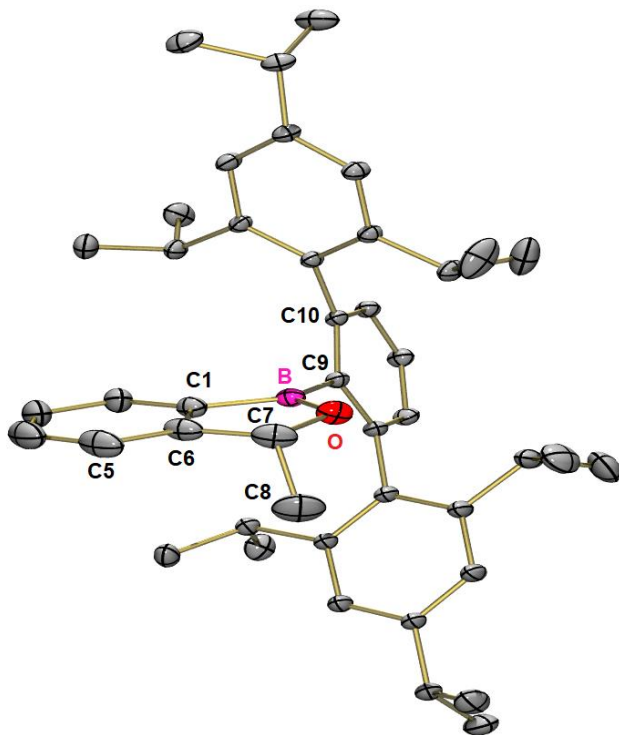


Figure S23. Nomenclature and Molecular structure of **3** in the solid state. Thermal ellipsoids are shown at the 50 % probability level. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected distances [pm] and angles [°]: C1-B 155.5, B-C9 157.5, B-O 136.4, C1-C6 140.0, C6-C7 150.6, C7-C8 152.3, C7-O 145.0, C1-B-O 108.2, C1-B-C9 128.6, C9-B-O 123.0, C6-C1-B 105.1, B-O-C7 111.4, O-C7-C6 105.1, O-C7-C8 108.9, C6-C7-C8 113.2, C1-C6-C7 110.2, C1-B-C9-C10 75.8, C5-C6-C7-C8 63.4, C1-C6-C7-C8 -115.7.

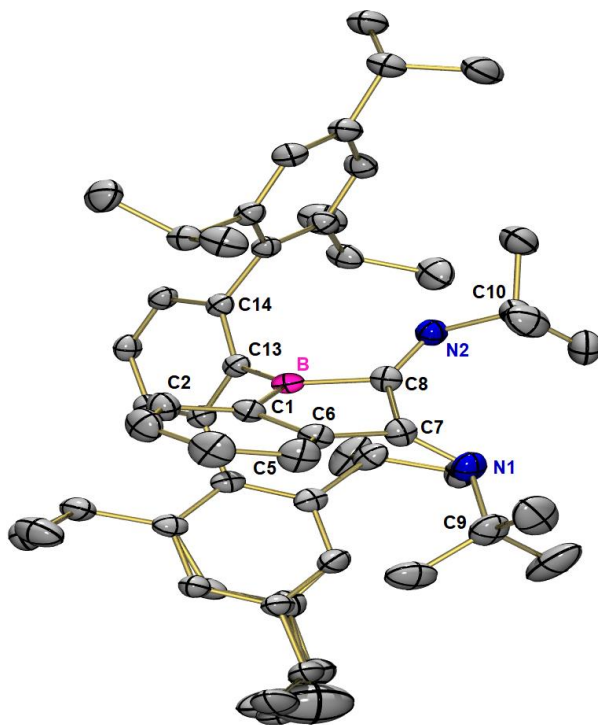


Figure S24. Molecular structure of **4** in the solid state. Thermal ellipsoids are shown at the 50 % probability level. Hydrogen atoms and a co-crystallized toluene molecule have been omitted for clarity. Selected distances [pm] and angles [°]: B-C1 155.7, B-C8 158.1, C6-C7 150.0, C7-C8 152.6, N1-C7 127.3, N1-C9 148.1, N2-C8 127.9, N2-C10 147.9, C1-B-C8 101.5, B-C8-C7 104.4, C8-C7-C6 104.5, C7-N1-C9 127.2, C8-N2-C10 125.0, C6-C1-B-C8 -15.2, C1-C6-C7-C8 22.6, C1-B-C13-C14 107.5, C1-C6-C7-N1 -145.2, N1-C7-C8-N2 -53.0.

Table S1 Crystallographic Information for **2**, **3** and **4**

	2	3	4
Empirical formula	C ₄₅ H ₆₂ BOP	C ₄₄ H ₅₇ BO	C ₅₉ H ₇₉ BN ₂
Formula weight	660.791	612.767	827.05
Temperature [K]	150.00(10)	149.99(11)	149.99(10)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 9.3698(1) Å b = 42.8233(3) Å c = 10.2352(1) Å α = 90° β = 103.371(1)° γ = 90°	a = 13.0778(1) Å b = 16.2591(1) Å c = 18.6511(2) Å α = 90° β = 109.678(1)° γ = 90°	a = 21.8427(2) Å b = 10.73860(10) Å c = 22.3596(2) Å α = 90° β = 99.8700(10)° γ = 90°
Volume [Å ³]	3995.51(7)	3734.24(6)	5167.04(8)
Z	4	4	4
Density (calculated) [Mg/m ³]	1.099	1.090	1.063
Crystal size [mm ³]	0.14×0.10×0.06	0.21×0.10×0.09	0.24×0.20×0.12
Crystal Colour	colourless	colourless	colourless
Theta range for data collection	4.13° to 79.91°	3.62° to 79.97°	4.014° to 68.243°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -54 ≤ k ≤ 54, -13 ≤ l ≤ 12	-16 ≤ h ≤ 14, -20 ≤ k ≤ 20, -23 ≤ l ≤ 23	-26 ≤ h ≤ 26, -12 ≤ k ≤ 12, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	172476	178302	211996
Independent reflections	8631 [R(int) = 0.0399]	8080 [R(int) = 0.0229]	9448 [R(int) = 0.0563]
Goodness-of-fit on F2	10.989	10.997	1.014
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0230, wR2 = 0.0545	R1 = 0.0158, wR2 = 0.0343	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1368
R indices (all data)	R1 = 0.0257, wR2 = 0.0557	R1 = 0.0173, wR2 = 0.0349	R1 = 0.0513, wR2 = 0.1381
CCDC number	2172288	2252479	2220111

Experimental Data

Crystals suitable for X-Ray crystallography were grown as described in the synthesis. Single crystals were selected, coated with Parabar 10312 (previously known as Paratone N, Hampton Research) and fixed on a microloop.

Data were collected on a Rigaku XtaLAP Synergy-S single-crystal diffractometer, equipped with a HyPix-6000HE detector and monochromatic Cu-K_α radiation. Corrections for absorption effects were applied with CrysAlisPro 1.171.41.65a (Rigaku Oxford Diffraction, 2020). The structure was solved by direct methods (SHELXS)⁶, and full-matrix least-squares structure refinements were performed with SHELXL-2014⁷ implemented in Olex2 1.3-ac4.⁸

6. Reference experiments for the Me₃PO ³¹P-NMR chemical shift

To place the relative Lewis acidity of the boron centre of **1**, one equivalent of Me₃PO each has been added to various Lewis acids dissolved in tol-d₈ and ³¹P-NMR chemical shifts were recorded at 213 K. The unmarked signal at ~16 ppm in figures S26-S28 is due to a slight impurity in the Me₃PO that is significantly more pronounced at 213 K (compare Figures S25 and S26, the measurements are from the same sample).

Table S2. ³¹P-NMR chemical shifts of various Lewis acids with 1eq. Me₃PO at 213 K.

Lewis acid	chemical shift
none	33.0 ppm
B(NMe ₂) ₃	31.8 ppm
B(OMe) ₃	34.2 ppm
B(OCH ₂ CF ₃) ₃	62.9 ppm
B(C ₆ F ₅) ₃	65.8 ppm
1	63.0 ppm

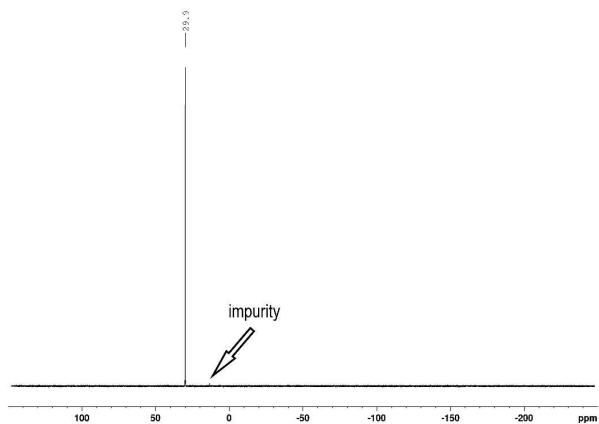


Figure S25. ³¹P{¹H} NMR Spectrum of Me₃PO in tol-d₈ at 298 K

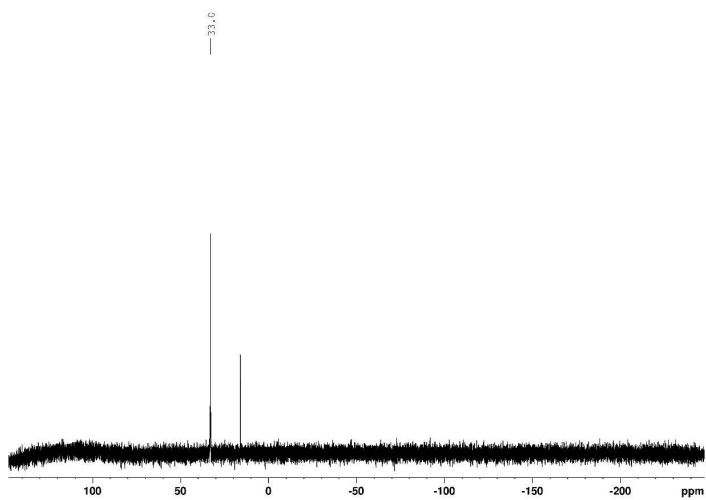


Figure S26. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spectrum of Me_3PO in tol-d_8 (same sample as fig. 25) at 213 K

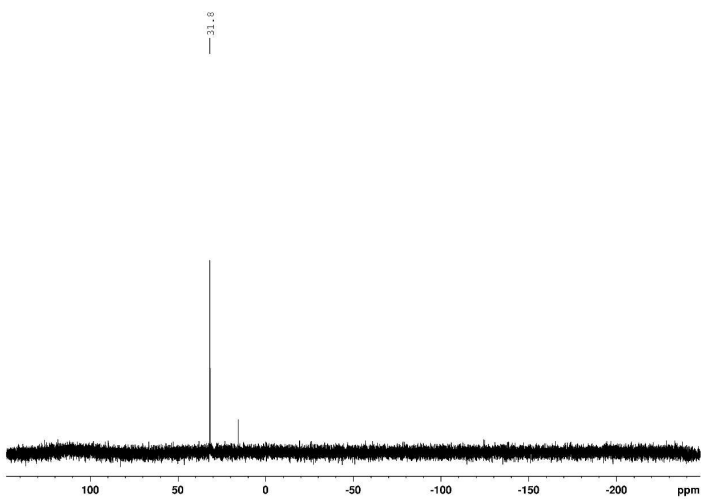


Figure S27. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spectrum of $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ with 1 eq of Me_3PO in tol-d_8 at 213 K

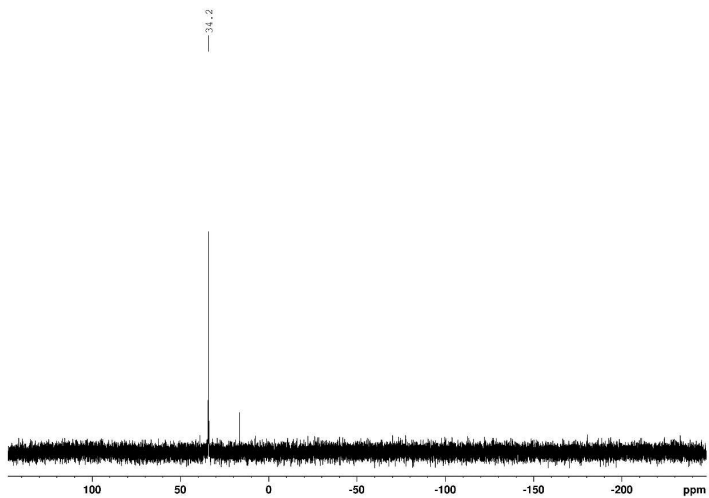


Figure S28. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spectrum of $\text{B}(\text{OMe})_3$ 1 eq of Me_3PO in tol-d_8 at 213 K

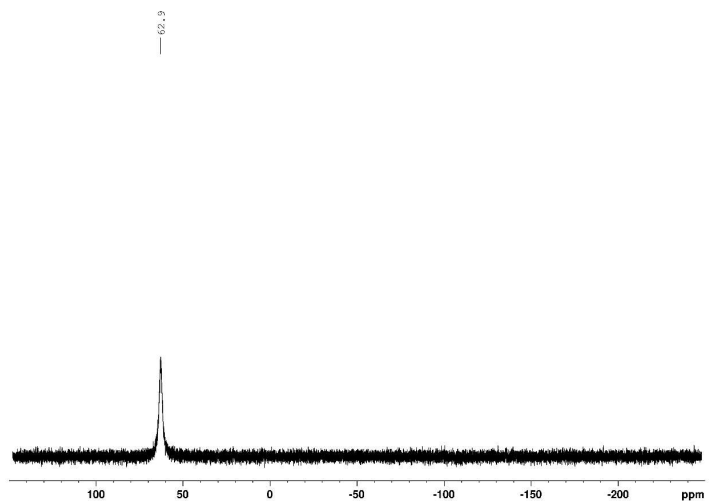


Figure S29. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spectrum of $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_3$ 1 eq of Me_3PO in tol-d_8 at 213 K

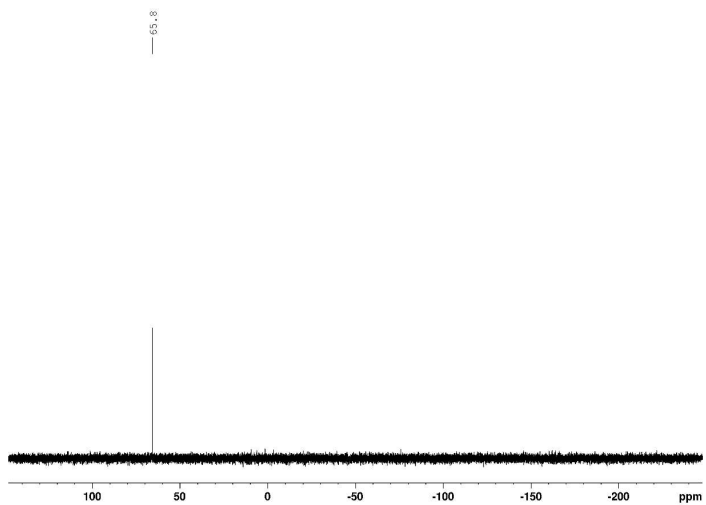


Figure S30. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spectrum of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 1 eq of Me_3PO in tol-d_8 at 213 K

7. Computational Details

All computations of the stationary points on the potential energy surface were conducted with the Gaussian 16 program.⁹ If not stated otherwise, the geometries were fully optimized using the M06-2X functional¹⁰ in conjunction with the 6-311+G** basis set.¹¹⁻¹⁹ Subsequently, the stationary points were confirmed to correspond to minima by analytic computation of the Hessian matrix that showed no negative eigenvalue. The harmonic vibrational frequencies obtained were used without scaling for computation of zero-point vibrational energies, enthalpies and free energies at T = 298.15 K.

The natural bond orbital (NBO) analysis^{20,21} was performed for molecule **3** at the M06-2X/6-311+G** level of theory using the NBO 6.0 program.^{22,23}

All relaxed force constants were computed with the range-separated version of Becke's 97 functional including dispersion correction (ω B97XD) and a def2-tzvp basis, in order to get a more balanced description of subtle electron correlation effects. Following the geometry optimization, all calculations of the Cartesian force constants with Gaussian, the relaxed internal force constants were computed using the freely available COMPLIANCE 3.0.2 code.²⁴

In order to allow a unique transformation into the internal coordinate system, this code applies a modified Moore–Penrose algorithm developed at the TU Braunschweig.²⁵ This implementation avoids the annoying dependence of the calculated force constants on the coordinate system using a (pseudo) inversion of the Hesse matrix. Furthermore, our algorithm completely bypasses the construction and the nontrivial inversion of the complete B matrix (Wilson). Thus, provided that a Cartesian Hessian matrix is available as input, all internal force constants for arbitrary atom–atom pairs, as well as their couplings, can be selected and calculated within seconds using a graphical interface.

Once the Cartesian Hessian is read in, the Moore–Penrose inverse of the Cartesian Hessian is calculated by performing a singular value decomposition. Upon defining the internal coordinates of interest by simple mouse clicks, the user has access to the compliance matrix or a corresponding submatrix, respectively. The coordinates may be defined in arbitrary redundant or non-redundant sets of internal coordinates. The transformation is valid at any, even non-stationary, point on the potential energy surface and the following analysis is based on the full information contained in the quantum-chemical Hessian matrix, without any approximation or truncation concerning the force field.

The idea and theory of “relaxed” force constants is nearly as old as the theory of molecular vibrations itself. They can be viewed as coefficients if we expand the molecular potential energy into the forces. That means, in contrast to the real-space (rigid) force constants, which are defined as the coefficients of a Taylor series in terms of displacements, the compliance force constant measures the displacement of a specific coordinate due to a unit force on it, while all other coordinates are allowed to relax.

This relaxation is missing if one uses traditional (rigid) force constants, and exactly those induced forces depend on the definition of all other coordinates in the case of traditional force constants. Just like the compliance diagonal terms, the compliance *coupling* terms are unique as well and can therefore be used as precise descriptors for any type of electronic coupling.²⁶

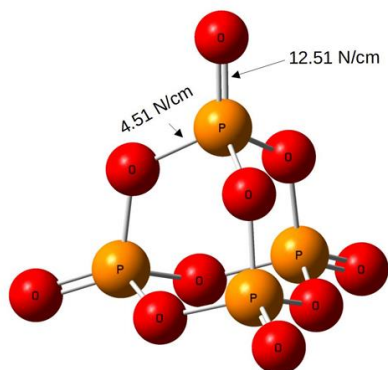


Figure S31. Computed relaxed force constants for P_4O_{10} in the gas phase as reference at the wB97xd/def2-tzvp level of theory.

Table S3. The relative energies for the cycloaddition of trimethylphosphine oxide into the C-B bond of the parent benzoborirene (BBI) as computed at the M06-2X/6-311+G** level of theory. (Energies in kcal/mol).

	BBI + Me ₃ PO	M-1	TS-1	M-2
relative Δ el	0.0	-19.6	-6.7	-39.5
relative Δ el + ZPE	0.0	-18.0	-5.1	-36.9
relative Δ E	0.0	-17.6	-5.2	-36.8
relative Δ H	0.0	-18.2	-5.8	-37.4
relative Δ G	0.0	-5.8	7.8	-24.2

Table S4. The relative energies for the cycloaddition of acetaldehyde oxide into the C-B bond of the parent benzoborirene (BBI) as computed at the M06-2X/6-311+G** level of theory. (Energies in kcal/mol).

	BBI + CH ₃ CHO	M-3	TS-2	M-4
relative Δ el	0.0	-5.3	7.0	-89.7
relative Δ el + ZPE	0.0	-4.2	8.4	-84.6
relative Δ E	0.0	-2.8	8.8	-84.9
relative Δ H	0.0	-3.4	8.2	-85.5
relative Δ G	0.0	4.7	19.5	-72.1

Table S5. The relative energies for the cycloadditions of methyl isonitrile (MeNC) into the C-B bond of the parent benzoborirene (BBI), model compound M-6 and model compound M-8 as computed at the M06-2X/6-311+G** level of theory. (Energies in kcal/mol).

	BBI + MeNC	TS-3	M-5	TS-4	M-6
relative Δ el	0.0	0.3	-14.8	-5.6	-29.5
relative Δ el + ZPE	0.0	1.0	-12.8	-4.0	-26.8
relative Δ E	0.0	1.6	-12.5	-4.2	-27.0
relative Δ H	0.0	1.0	-13.1	-4.8	-27.6
relative Δ G	0.0	9.5	-3.0	7.4	-15.5

	M-6 + MeNC	TS-5	M-7	TS-6	M-8
relative Δ el	-29.5	-36.2	-58.0	-44.8	-74.8
relative Δ el + ZPE	-26.8	-32.7	-52.9	-40.1	-68.3
relative Δ E	-27.0	-32.4	-52.8	-40.5	-69.1
relative Δ H	-27.6	-33.5	-54.0	-41.7	-70.3
relative Δ G	-15.5	-10.9	-30.9	-16.5	-44.0

	M-8 + MeNC	TS-7	M-9	TS-8	M-10
relative Δ el	-74.8	-81.4	-101.0	-80.8	-98.3
relative Δ el + ZPE	-68.3	-74.2	-92.3	-72.7	-88.8
relative Δ E	-69.1	-74.4	-92.8	-73.6	-89.8
relative Δ H	-70.3	-76.2	-94.5	-75.4	-91.5
relative Δ G	-44.0	-39.2	-57.5	-36.2	-52.1

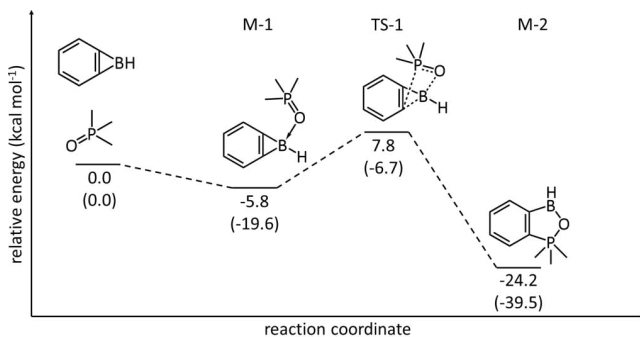


Figure S32. Energy profile calculated for the cycloaddition of parent benzborirane (BBI) and trimethylphosphine oxide. The relative free energies (calculated at 298 K) and electronic energies (in parentheses) are given in kcal/mol.

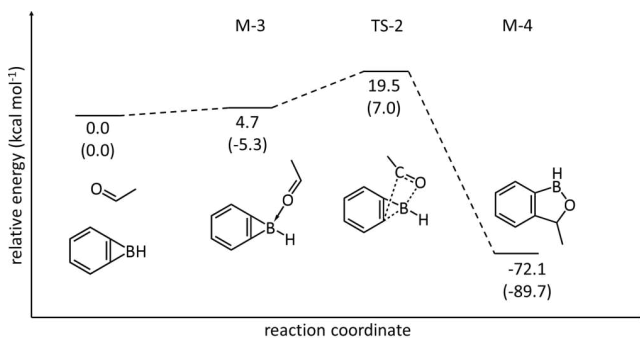


Figure S33. Energy profile calculated for the cycloaddition of parent benzborirane (BBI) and acetaldehyde. The relative free energies (calculated at 298 K) and electronic energies (in parentheses) are given in kcal/mol.

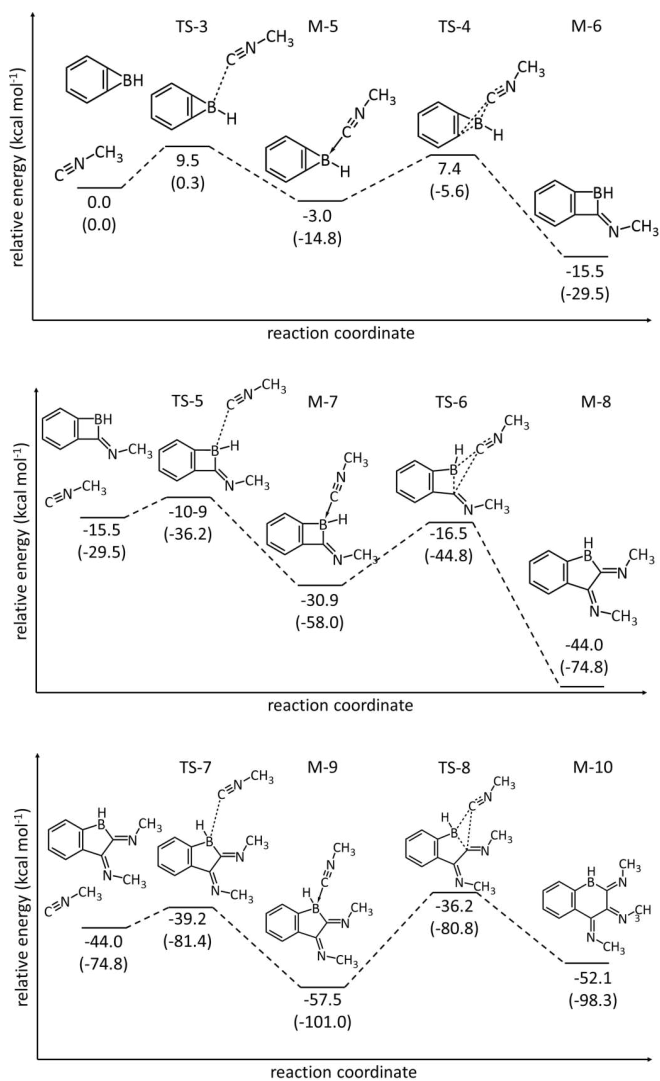


Figure S34. Energy profiles calculated for the cycloaddition of parent benzoborirene (BBI) with the first (top), second (middle) and third (bottom) equivalent of methyl isonitrile. The relative free energies (calculated at 298 K) and electronic energies (in parentheses) are given in kcal/mol.

8. Cartesian Coordinates

Computed at the M06-2X/6-311+G** level of theory and given in Å.

Benzoborirene

Atomic Number	Coordinates		
5	0.000000	0.000000	2.232621
6	-0.000000	0.696857	0.928470
6	-0.000000	1.443036	-0.266169
6	-0.000000	-1.443036	-0.266169
6	-0.000000	0.712714	-1.431096
6	-0.000000	-0.712714	-1.431096
6	-0.000000	-0.696857	0.928470
1	-0.000000	1.223479	-2.387934
1	-0.000000	-1.223479	-2.387934
1	0.000000	0.000000	3.409598
1	-0.000000	2.526899	-0.285647
1	-0.000000	-2.526899	-0.285647

Trimethylphosphine oxide

Atomic Number	Coordinates		
15	-0.000009	0.000057	0.182962
8	0.000027	0.000362	1.674342
6	-1.566091	0.556993	-0.553213
1	-1.527530	0.543546	-1.644065
1	-2.368485	-0.097054	-0.208802
1	-1.775619	1.570603	-0.208351
6	1.265546	1.077529	-0.553343
1	2.248171	0.751050	-0.209723
1	1.233611	1.052052	-1.644187
1	1.101386	2.099189	-0.207660
6	0.300539	-1.634915	-0.552855
1	0.291093	-1.595334	-1.643710
1	1.268915	-2.002064	-0.209814
1	-0.471589	-2.323379	-0.206387

Model compound **M-1**

Atomic Number	Coordinates		
5	-0.196332	-0.870873	-1.600319
6	-1.155958	0.249376	-1.036942
6	-1.366075	-1.043899	-0.575849
6	-2.337258	-1.331538	0.376095
6	-3.099930	-0.264713	0.854895
6	-2.889895	1.042391	0.392229
6	-1.910049	1.319433	-0.563618
1	-2.512355	-2.333930	0.757958
1	-3.872603	-0.441374	1.596155
1	-3.506280	1.845137	0.783800
1	-1.767866	2.344535	-0.901104
8	1.256060	-0.895460	-1.002740

6	3.387140	-0.491887	0.566449
1	4.009629	-0.435866	-0.326948
1	3.802230	0.148393	1.346319
1	3.362835	-1.525169	0.914241
1	-0.134492	-1.282267	-2.716199
15	1.713791	0.023422	0.145294
6	0.727419	-0.083965	1.652182
1	1.274089	0.392928	2.469220
1	-0.239904	0.401824	1.510188
1	0.557035	-1.136207	1.884552
6	1.787264	1.754557	-0.349711
1	0.782691	2.083846	-0.613948
1	2.179396	2.362722	0.467641
1	2.435971	1.843611	-1.222157

Transition state T-1

Atomic Number	Coordinates		
5	-0.109951	1.573551	0.744782
6	-0.740953	-0.106607	0.383971
6	-1.349640	1.092837	0.002678
6	-2.698445	1.176778	-0.337809
6	-3.443887	0.006491	-0.335488
6	-2.865613	-1.206231	0.069032
6	-1.531701	-1.264528	0.449340
1	-3.162345	2.122217	-0.598536
1	-4.489801	0.026535	-0.621341
1	-3.474217	-2.104155	0.085919
1	-1.116860	-2.226456	0.748939
8	1.225407	1.490098	0.146278
6	3.317346	0.222341	-0.516028
1	3.830313	0.720528	0.308210
1	3.815869	-0.725900	-0.729246
1	3.381995	0.864345	-1.396116
1	-0.139226	2.112297	1.809334
15	1.546699	-0.054292	-0.072786
6	1.017964	-0.929091	-1.589568
1	1.890392	-1.215305	-2.178707
1	0.416472	-1.800390	-1.338524
1	0.391995	-0.244522	-2.163394
6	1.761246	-1.100099	1.398591
1	0.969834	-1.841477	1.473581
1	2.741801	-1.578583	1.387697
1	1.691899	-0.434641	2.261523

Model compound M-2

Atomic Number	Coordinates		
5	-0.148275	2.140537	-0.000074
6	-0.602966	-0.207620	0.000089
6	-1.238096	1.031600	0.000060
6	-2.632311	1.121549	-0.000039

6	-3.394069	-0.039857	-0.000095
6	-2.759841	-1.283658	-0.000009
6	-1.370127	-1.372538	0.000115
1	-3.116869	2.092946	-0.000005
1	-4.476530	0.012629	-0.000227
1	-3.356575	-2.189272	-0.000038
1	-0.907949	-2.356579	0.000263
8	1.103773	1.621799	-0.000136
6	3.165200	0.338627	-0.000192
1	3.403681	0.935473	0.881837
1	3.780476	-0.564293	-0.000227
1	3.403551	0.935442	-0.882277
1	-0.305828	3.320804	-0.000142
15	1.336042	-0.123105	-0.000003
6	1.461832	-1.140171	-1.537571
1	2.455610	-1.574606	-1.639341
1	0.694674	-1.909691	-1.585488
1	1.298322	-0.450417	-2.371070
6	1.461920	-1.139614	1.537848
1	0.694759	-1.909138	1.585980
1	2.455680	-1.574037	1.639832
1	1.298309	-0.449667	2.371173

Acetaldehyde

Atomic Number	Coordinates		
6	-0.240119	0.411616	0.000009
1	-0.349883	1.514165	-0.000017
8	-1.215790	-0.287894	-0.000004
6	1.166539	-0.134546	-0.000011
1	1.912702	0.658812	-0.000802
1	1.302756	-0.765458	0.880807
1	1.302231	-0.766788	-0.879949

Model compound M-3

Atomic Number	Coordinates		
5	0.160373	-2.060281	-0.000879
6	0.874973	-0.956085	0.694702
6	0.874546	-0.955301	-0.695757
6	1.482446	0.071471	-1.439995
6	2.078513	1.078007	-0.710562
6	2.078803	1.077239	0.711300
6	1.483112	0.069849	1.439866
1	1.492937	0.089487	-2.524372
1	2.565569	1.900514	-1.223382
1	2.566070	1.899188	1.224799
1	1.494160	0.086577	2.524254
8	-2.221859	-0.909127	0.000250
6	-3.269359	1.239898	0.000292
1	-4.211919	0.695700	0.000353
1	-3.204387	1.886895	0.879240
1	-3.204373	1.886798	-0.878705
1	-0.385047	-3.100268	-0.001420
6	-2.109567	0.288372	0.000348
1	-1.100806	0.748826	0.000458

Transition state T-2

Atomic Number	Coordinates		
5	-0.755246	1.176425	-0.809578
6	0.193443	-0.105644	-0.689699
6	0.580840	1.049033	-0.065457
6	1.812259	1.179572	0.569259
6	2.630452	0.054063	0.552363
6	2.234220	-1.133541	-0.086697
6	1.003840	-1.237841	-0.730457
1	2.137567	2.093171	1.054891
1	3.600682	0.087346	1.035953
1	2.909873	-1.982160	-0.078326
1	0.723351	-2.162461	-1.226760
8	-2.060518	1.054234	0.233997
6	-2.456349	-1.237555	0.807612
1	-2.201841	-0.927642	1.818440
1	-3.478620	-1.625269	0.761329
1	-1.786955	-2.036300	0.475474
1	-1.134093	1.752667	-1.775498
6	-2.323284	-0.105609	-0.139478
1	-2.562115	-0.290201	-1.194260

Model compound M-4

Atomic Number	Coordinates		
5	-0.964646	1.812923	-0.002856
6	-0.078912	-0.344906	-0.224374
6	0.342149	0.966720	0.021316
6	1.698726	1.226716	0.221884
6	2.608937	0.177460	0.173889
6	2.170941	-1.126689	-0.071794
6	0.821768	-1.402254	-0.272756
1	2.043249	2.237096	0.413811
1	3.664982	0.365385	0.327537
1	2.893365	-1.934149	-0.105692
1	0.491910	-2.418088	-0.463455
8	-2.009248	0.973757	-0.243564
6	-2.289265	-1.264696	0.620651
1	-2.033839	-0.940614	1.631419
1	-3.369287	-1.195227	0.486498
1	-1.984577	-2.306344	0.499995
1	-1.150385	2.974682	0.146882
6	-1.576635	-0.389092	-0.395887
1	-1.844453	-0.696971	-1.411778

Methyl isonitrile

Atomic Number	Coordinates		
6	-1.109176	-0.000249	-0.000131
7	0.313484	0.000865	0.000445

6	1.479608	-0.000504	-0.000263
1	-1.471485	-1.024990	0.071715
1	-1.473152	0.574054	0.850929
1	-1.472346	0.449401	-0.923398

Transition state **T-3**

Atomic Number	Coordinates		
5	0.020946	1.867830	-0.010958
6	0.856008	0.825927	-0.698505
6	1.623152	-0.085796	-1.436792
6	1.628216	-0.065531	1.436601
6	2.397544	-0.964586	-0.703890
6	2.400043	-0.954586	0.713447
6	0.858448	0.835692	0.688232
1	3.024246	-1.687349	-1.215539
1	3.028520	-1.670117	1.233021
1	-0.400519	2.965268	-0.017986
1	1.626005	-0.117125	-2.521215
1	1.634833	-0.081595	2.521340
6	-3.762095	-1.154534	0.005994
7	-2.882739	-0.035657	0.001861
6	-2.149281	0.865939	-0.001614
1	-3.642480	-1.701466	0.940074
1	-4.790028	-0.807001	-0.086280
1	-3.518351	-1.805310	-0.832494

Model compound **M-5**

Atomic Number	Coordinates		
5	-0.510538	0.002561	1.366569
6	0.664888	0.683010	0.553759
6	1.676089	1.431067	-0.028393
6	1.675162	-1.431376	-0.024307
6	2.699900	0.699044	-0.637386
6	2.699414	-0.701773	-0.635452
6	0.664429	-0.680982	0.555655
1	3.518767	1.222081	-1.119837
1	3.517887	-1.226716	-1.116501
1	-0.685005	0.004240	2.548697
1	1.699923	2.515913	-0.028308
1	1.698172	-2.516238	-0.021295
6	-3.985140	-0.001784	-0.894882
7	-2.824160	0.000190	-0.073122
6	-1.861635	0.001791	0.563931
1	-4.016347	0.922816	-1.469535
1	-3.941743	-0.855813	-1.569304
1	-4.868491	-0.074404	-0.262456

Transition state **T-4**

Atomic Number	Coordinates		
5	0.502029	1.639586	0.660934
6	-0.109727	0.038478	0.492204
6	-0.695631	-1.205930	0.689515
6	-2.050317	0.983732	-0.561221
6	-1.973444	-1.353202	0.148321
6	-2.635498	-0.279067	-0.463301
6	-0.749079	1.095328	-0.093145
1	-2.472912	-2.313729	0.209521
1	-3.638625	-0.434430	-0.844532
1	0.567237	2.286962	1.652363
1	-0.208854	-2.027435	1.202427
1	-2.601123	1.818426	-0.978925
6	2.930414	-1.088426	-0.428728
7	2.632233	0.323686	-0.350198
6	1.677578	0.896641	0.093351
1	3.768958	-1.308009	0.232384
1	2.057130	-1.680235	-0.140038
1	3.226641	-1.330604	-1.448471

Model compound **M-6**

Atomic Number	Coordinates		
5	0.471063	2.039752	0.000032
6	0.066309	-0.052451	0.000009
6	-0.451198	-1.349269	0.000035
6	-2.155317	0.954818	-0.000031
6	-1.837404	-1.460731	0.000017
6	-2.675803	-0.332775	-0.000016
6	-0.765572	1.090114	-0.000018
1	-2.291930	-2.445300	0.000032
1	-3.749397	-0.481978	-0.000026
1	0.663911	3.207326	0.000111
1	0.176772	-2.231412	0.000051
1	-2.815034	1.814964	-0.000056
6	2.890357	-1.020775	-0.000026
7	2.591236	0.406032	-0.000011
6	1.363759	0.718863	0.000012
1	2.471110	-1.510659	0.886996
1	2.470964	-1.510686	-0.886968
1	3.968852	-1.170004	-0.000114

Transition state **T-5**

Atomic Number	Coordinates		
5	0.272259	-0.973367	1.195212
6	-2.002689	1.170306	-0.407144
6	-2.345420	-1.590333	0.277004
6	-3.191930	0.496253	-0.656442
6	-3.360489	-0.859737	-0.326392
6	-1.143540	-0.931479	0.538260
1	-4.016673	1.024585	-1.121730
1	-4.309633	-1.334563	-0.547362
1	-1.892103	2.215390	-0.668479
1	-2.492887	-2.633727	0.530331
6	-0.978878	0.424723	0.183935

6	0.440818	0.529842	0.668638
7	1.339055	1.424914	0.612102
6	0.960008	2.676665	-0.035136
1	1.831494	3.324532	-0.123859
1	0.549468	2.501614	-1.036828
1	0.201981	3.204643	0.554748
1	0.850265	-1.679781	1.946428
6	3.942901	-0.346855	-0.345753
7	2.884346	-1.272784	-0.575516
6	1.971477	-1.981132	-0.713425
1	4.339693	-0.010249	-1.302821
1	3.529213	0.496217	0.210480
1	4.730538	-0.836264	0.225660

Model compound M-7

Atomic Number	Coordinates		
5	0.749719	-0.212038	1.234552
6	-2.297808	0.421001	-0.542798
6	-1.310145	-2.074681	0.416859
6	-3.024652	-0.756372	-0.711103
6	-2.538322	-1.980669	-0.241642
6	-0.575197	-0.909695	0.593954
1	-3.985808	-0.727298	-1.211851
1	-3.136442	-2.873257	-0.390627
1	-2.685566	1.365384	-0.905722
1	-0.962401	-3.036651	0.778524
6	-1.070164	0.315062	0.111736
6	0.097878	1.141989	0.549797
7	0.444828	2.349658	0.396501
6	-0.501852	3.210241	-0.309001
1	-0.719028	2.825782	-1.312948
1	-1.449552	3.284884	0.236380
1	-0.083547	4.211757	-0.405852
1	0.967753	-0.244889	2.413665
6	4.215369	-0.885216	-0.934681
7	3.034842	-0.718112	-0.158153
6	2.075146	-0.546288	0.457368
1	5.033513	-1.181308	-0.280095
1	4.041130	-1.656473	-1.683230
1	4.452136	0.059211	-1.422379

Transition state T-6

Atomic Number	Coordinates		
5	0.275534	-1.363658	1.237725
6	-1.515504	1.141107	-0.739581
6	-2.405987	-1.291689	0.427263
6	-2.828468	0.711565	-0.894944
6	-3.266877	-0.482129	-0.310111
6	-1.080850	-0.892302	0.568920
1	-3.526623	1.310728	-1.467335

1	-4.299704	-0.783266	-0.444489
1	-1.175740	2.065611	-1.191101
1	-2.767290	-2.217363	0.859944
6	-0.668746	0.331841	0.018296
6	0.728348	0.396397	0.481418
7	1.594105	1.263391	0.747741
6	1.260093	2.670293	0.538915
1	1.631813	2.988501	-0.439655
1	0.184387	2.865210	0.590813
1	1.773596	3.264633	1.294163
1	0.499491	-1.527823	2.391009
6	3.175877	-0.711168	-1.226617
7	2.312153	-1.618013	-0.499030
6	1.388686	-1.401885	0.253721
1	4.153969	-0.713443	-0.743757
1	3.296391	-1.092871	-2.239722
1	2.788806	0.308552	-1.243156

Model compound M-8

Atomic Number	Coordinates		
5	-0.165539	-2.024502	-0.280693
6	1.642175	1.214602	0.252503
6	2.438074	-1.450091	-0.135167
6	2.988116	0.856093	0.282437
6	3.391846	-0.462776	0.079432
6	1.082487	-1.118109	-0.158122
1	3.734254	1.619764	0.470218
1	4.445895	-0.712724	0.102929
1	1.373430	2.244304	0.434526
1	2.741603	-2.482063	-0.274427
6	0.681595	0.229598	0.016116
6	-0.814851	0.361848	-0.052160
7	-1.561907	1.379915	-0.189413
6	-1.009405	2.716546	-0.309150
1	-0.677594	3.087921	0.666387
1	-0.165634	2.761385	-1.005625
1	-1.792962	3.383416	-0.666633
1	-0.211135	-3.193099	-0.464585
6	-3.657465	-0.513513	0.364813
7	-2.579364	-1.447307	0.086184
6	-1.377051	-1.051087	-0.073745
1	-3.911550	0.037427	-0.545210
1	-4.526531	-1.083292	0.691564
1	-3.386313	0.232531	1.115202

Transition state T-7

Atomic Number	Coordinates		
5	-0.197891	-1.848886	-0.595478
6	-2.151730	1.315839	-0.049431
6	-2.775770	-1.421366	0.016344
6	-3.457205	0.887779	0.176528
6	-3.769540	-0.470550	0.222370
6	-1.464434	-1.016851	-0.228162
1	-4.241878	1.622582	0.315434

1	-4.791825	-0.779588	0.406588
1	-1.942800	2.375556	-0.102076
1	-3.019254	-2.477968	0.035946
6	-1.151424	0.361799	-0.238825
6	0.306172	0.572842	-0.509038
7	1.083089	1.533055	-0.203287
6	0.580550	2.696903	0.507497
1	0.140708	3.414611	-0.192766
1	-0.169842	2.443914	1.263976
1	1.420423	3.194556	0.993800
1	-0.091351	-3.020142	-0.707236
6	2.673980	0.135921	-2.278270
7	1.859325	-0.961622	-1.780084
6	0.843182	-0.745448	-1.045633
1	3.485813	0.325821	-1.569294
1	3.124324	-0.178761	-3.220200
1	2.127465	1.071354	-2.411646
6	0.999645	-1.701223	1.743179
7	1.878587	-0.966086	1.942223
6	2.956060	-0.041362	2.053344
1	2.918434	0.624935	1.189358
1	2.847630	0.532846	2.972808
1	3.897673	-0.588428	2.071305

Model compound M-9

Atomic Number	Coordinates		
5	0.819817	-0.724066	-1.085651
6	-2.654780	0.027431	0.302015
6	-1.410936	-2.241587	-0.754153
6	-3.372229	-1.151322	0.134123
6	-2.750121	-2.287959	-0.378895
6	-0.675929	-1.068168	-0.602721
1	-4.423264	-1.181976	0.396587
1	-3.319548	-3.202036	-0.505417
1	-3.166220	0.904445	0.672635
1	-0.944490	-3.119434	-1.190314
6	-1.298950	0.065109	-0.044650
6	-0.355324	1.221667	0.038807
7	-0.380893	2.273946	0.756059
6	-1.465657	2.520081	1.687806
1	-2.334563	2.938662	1.168309
1	-1.784322	1.617598	2.220946
1	-1.133955	3.260962	2.415442
1	1.121566	-1.062985	-2.199844
6	1.737620	3.089617	-0.997382
7	1.793721	1.648564	-1.202914
6	0.874086	0.878311	-0.791316
1	2.041684	3.334262	0.024024
1	2.434239	3.557811	-1.693691
1	0.736265	3.503687	-1.136449

6	1.898630	-1.355746	-0.127536
7	2.720956	-1.758020	0.573298
6	3.756014	-2.214255	1.436686
1	4.461278	-2.810948	0.860423
1	4.263382	-1.351116	1.864906
1	3.317837	-2.819108	2.228893

Transition state T-8

Atomic Number	Coordinates		
5	-0.014722	-1.943109	0.379316
6	2.267778	1.135286	-0.092676
6	2.576086	-1.623234	0.192742
6	3.537179	0.573106	-0.077598
6	3.690847	-0.805725	0.051900
6	1.288930	-1.082370	0.169298
1	4.409086	1.211460	-0.154241
1	4.684403	-1.238633	0.065063
1	2.165412	2.209871	-0.151390
1	2.707560	-2.691174	0.328398
6	1.141275	0.311929	0.005979
6	-0.266364	0.778886	0.072182
7	-0.855603	1.825380	-0.344363
6	-0.139457	2.848124	-1.085002
1	0.321311	3.564014	-0.396068
1	0.638610	2.438642	-1.737017
1	-0.859221	3.398212	-1.690587
1	-0.143723	-2.720509	1.266125
6	-2.347439	0.914995	2.232857
7	-2.045097	-0.308310	1.502026
6	-1.148698	-0.314690	0.622472
1	-3.264327	1.338414	1.814518
1	-2.549632	0.644026	3.269148
1	-1.561364	1.669992	2.177778
6	-1.164190	-1.629359	-0.509027
7	-2.004075	-1.656424	-1.408189
6	-3.097417	-0.714924	-1.582027
1	-3.123523	-0.415835	-2.630071
1	-4.028708	-1.240818	-1.364031
1	-3.020039	0.171207	-0.947119

Model compound M-10

Atomic Number	Coordinates		
5	-0.079570	-2.074721	-0.278249
6	2.337666	0.867593	0.295796
6	2.459370	-1.903562	0.097449
6	3.540927	0.201557	0.508304
6	3.610082	-1.183834	0.394412
6	1.227298	-1.262940	-0.089184
1	4.428616	0.768870	0.763155
1	4.552664	-1.695073	0.548959
1	2.295535	1.945174	0.398003
1	2.501752	-2.985025	0.023663
6	1.185292	0.148350	-0.018702

6	-0.122367	0.843397	-0.238905
7	-0.349948	1.913255	-0.883876
6	0.692135	2.625855	-1.600202
1	1.021578	3.482689	-1.004168
1	1.563610	2.016840	-1.856770
1	0.251072	3.026871	-2.513292
1	-0.067011	-3.248466	-0.453342
6	-2.056827	1.946718	1.639084
7	-2.194834	0.600192	1.112109
6	-1.338531	0.125856	0.308861
1	-2.687210	2.617916	1.050112
1	-2.430900	1.949481	2.663278
1	-1.035706	2.336488	1.616239
6	-1.437070	-1.300125	-0.169795
7	-2.508560	-1.909273	-0.517059
6	-3.797032	-1.241362	-0.515485
1	-4.426583	-1.722226	-1.264408
1	-4.260524	-1.389424	0.464072
1	-3.741296	-0.164749	-0.692264

Compound 3

Atomic Number	Coordinates		
6	0.182445	2.754198	0.236144
6	-0.252171	1.536363	0.769584
6	-0.832838	1.513480	2.034264
6	-0.986234	2.687370	2.763625
6	-0.536605	3.893412	2.233247
6	0.050866	3.934000	0.970666
5	0.028307	0.324106	-0.208671
6	-0.222542	-3.873449	1.074245
6	-1.381150	-3.196516	0.718928
6	-1.333857	-1.856697	0.321755
6	-0.096203	-1.197733	0.231677
6	1.079875	-1.906443	0.549946
6	1.004995	-3.223598	0.999060
8	0.471086	0.734171	-1.382023
15	0.916378	2.677310	-1.455727
6	-4.974291	0.219561	-0.732453
6	-4.057714	-0.164084	-1.706577
6	-2.882763	-0.846653	-1.391562
6	-2.606973	-1.145160	-0.039277
6	-3.534327	-0.782563	0.958511
6	-4.697953	-0.106901	0.590389
6	4.983728	-0.063090	0.262712
6	4.163233	0.149609	1.363430
6	2.896312	-0.429845	1.463237
6	2.428706	-1.256338	0.421669
6	3.242822	-1.483216	-0.708215
6	4.500060	-0.876502	-0.757576
6	-3.335362	-1.129588	2.428184
6	-1.963237	-1.334954	-2.501770
6	2.095228	-0.232161	2.741356
6	2.899717	-2.387142	-1.892858
6	6.338275	0.610972	0.163130
6	-6.236866	0.972177	-1.104095

6	1.387519	4.486605	-1.633688
6	-2.085926	-0.550623	-3.808436
6	-2.205856	-2.826831	-2.773865
6	-6.256923	2.368808	-0.472592
6	-7.494832	0.185108	-0.720893
6	1.477164	-2.282989	-2.452424
6	3.266998	-3.849928	-1.604617
6	2.217051	1.179373	3.323030
6	2.517019	-1.279297	3.782019
6	6.286102	1.776300	-0.832622
6	7.455279	-0.369215	-0.206367
6	-0.226386	2.638888	-2.886316
6	2.616704	2.018473	-1.633168
1	-1.157886	0.564848	2.449325
1	-1.444104	2.666074	3.746729
1	-0.641676	4.809528	2.802716
1	0.392437	4.885026	0.585569
1	-0.273754	-4.906067	1.399873
1	-2.336169	-3.709418	0.738362
1	1.916543	-3.743256	1.274727
1	-4.274742	0.073858	-2.742344
1	-5.406116	0.177657	1.362502
1	4.526294	0.779284	2.169332
1	5.116878	-1.050426	-1.635124
1	-2.279014	-1.365854	2.581714
1	-0.937624	-1.216038	-2.157273
1	1.043203	-0.405562	2.509791
1	3.566775	-2.052220	-2.694412
1	6.565747	1.022942	1.152086
1	-6.232842	1.093101	-2.192522
1	2.109315	4.798786	-0.875373
1	0.518261	5.146965	-1.597593
1	-2.028663	0.525699	-3.639949
1	-1.269386	-0.834343	-4.477372
1	-3.023919	-0.768879	-4.327481
1	-2.039268	-3.430786	-1.880691
1	-3.234861	-2.986365	-3.110199
1	-1.529080	-3.182923	-3.555781
1	-5.369599	2.939504	-0.754028
1	-7.143433	2.923585	-0.790626
1	-6.277564	2.298271	0.618424
1	-7.491196	-0.807253	-1.176145
1	-7.556569	0.057420	0.363298
1	-8.394106	0.713905	-1.047006
1	1.155697	-1.240729	-2.509513
1	1.458956	-2.716672	-3.456961
1	0.755388	-2.833508	-1.844476
1	4.292249	-3.936795	-1.237438
1	2.594099	-4.277550	-0.859301
1	3.174637	-4.444944	-2.517470
1	2.021732	1.943890	2.566038
1	1.489640	1.310671	4.127918
1	3.208343	1.355532	3.748987
1	2.358425	-2.292045	3.405869
1	3.577952	-1.167135	4.023973
1	1.940434	-1.159441	4.703275
1	5.537113	2.512185	-0.531663
1	7.256269	2.275856	-0.898492
1	6.020294	1.413031	-1.830018
1	7.480687	-1.215385	0.483033
1	7.317835	-0.761118	-1.217382

1	8.426099	0.131496	-0.176390
1	-0.253888	3.595956	-3.404339
1	-1.215261	2.385140	-2.501501
1	3.325091	2.812575	-1.863787
1	2.621334	1.248634	-2.403293
6	-4.153541	-2.373080	2.807009
1	-3.873047	-3.241978	2.211693
1	-4.009677	-2.618557	3.862750
1	-5.218228	-2.183427	2.642760
6	-3.715942	0.022338	3.370791
1	-4.801267	0.116718	3.459777
1	-3.327501	-0.172301	4.373967
1	-3.326125	0.979958	3.022685
1	2.885356	1.532285	-0.692032
1	0.082983	1.837135	-3.555070
1	1.856988	4.605264	-2.614098

Compound 4

Atomic Number	Coordinates		
6	1.315621	1.231966	7.569191
6	-1.367365	0.453811	7.719790
6	0.674150	0.690172	6.462501
6	-0.665167	0.308366	6.531737
1	1.226392	0.556563	5.539225
1	-1.151743	-0.118662	5.662423
1	2.356357	1.505480	7.486632
1	-2.392852	0.115488	7.775914
6	-0.741949	0.989487	8.851175
6	0.612642	1.399057	8.762845
6	1.121344	1.897873	10.088455
6	0.109127	1.385023	11.115463
5	-1.251438	1.221183	10.309523
7	0.230032	0.998336	12.319280
7	2.032377	2.691853	10.464396
6	2.981990	3.479614	9.670846
6	1.469736	0.906614	13.111627
6	-2.693695	1.377597	10.912419
6	-3.015624	2.581874	11.574668
6	-3.683152	0.378037	10.823447
6	-4.289864	2.769553	12.109412
6	-4.886158	0.525051	11.516413
6	-5.205169	1.725434	12.135724
1	-4.541090	3.730007	12.544085
1	-5.591073	-0.297959	11.516546
1	-6.166589	1.852680	12.620308
6	-2.020193	3.696412	11.657168
6	-1.457979	4.078210	12.888548
6	-1.656286	4.380759	10.470931
6	-0.517932	5.116818	12.894977
6	-0.728966	5.415222	10.542863
6	-0.143954	5.801227	11.747482
1	-0.071742	5.388349	13.846811
1	-0.464807	5.958843	9.640559
6	-3.531743	-0.821151	9.944430
6	-2.589819	-1.826908	10.240036

6	-4.346699	-0.934944	8.795734
6	-2.495294	-2.939273	9.406030
6	-4.207980	-2.075122	7.998095
6	-3.299343	-3.087288	8.281334
1	-1.773593	-3.713831	9.644581
1	-4.824026	-2.163412	7.106774
6	-1.790161	3.515690	14.275932
1	-0.862558	3.646536	14.842156
6	-2.162260	2.033349	14.414900
1	-3.216312	1.849085	14.208163
1	-1.564414	1.403794	13.754924
1	-1.976341	1.729159	15.449687
6	-2.833159	4.399893	14.979153
1	-2.945558	4.086418	16.020692
1	-2.540471	5.452132	14.963850
1	-3.809525	4.311124	14.498875
6	0.799456	6.990254	11.773663
1	1.396786	6.948084	10.854884
6	1.755095	6.993995	12.967408
1	2.509134	7.774280	12.841863
1	1.219047	7.205423	13.896694
1	2.266093	6.035176	13.082057
6	-0.008924	8.295719	11.738829
1	0.656702	9.162689	11.718058
1	-0.658431	8.336348	10.862120
1	-0.640114	8.368028	12.628984
6	-2.367952	4.108768	9.149457
1	-2.668822	3.063252	9.126440
6	-3.656075	4.941681	9.081818
1	-4.313166	4.716457	9.925042
1	-3.419225	6.009507	9.107606
1	-4.199603	4.729319	8.156728
6	-1.506659	4.348445	7.908000
1	-0.552795	3.819999	7.973962
1	-2.034641	3.981468	7.023783
1	-1.304066	5.411051	7.747450
6	-5.349255	0.101708	8.265262
1	-5.415919	-0.132371	7.197572
6	-4.941218	1.580602	8.326832
1	-4.999316	2.002416	9.331307
1	-3.928018	1.734220	7.947322
1	-5.621724	2.153679	7.690346
6	-6.769854	-0.093407	8.817790
1	-7.482957	0.462801	8.203224
1	-7.056151	-1.147469	8.805079
1	-6.856016	0.278252	9.838853
6	-3.169752	-4.297183	7.377929
1	-3.913732	-4.188649	6.581702
6	-1.782750	-4.354128	6.727609
1	-1.005727	-4.478970	7.486672
1	-1.715826	-5.197062	6.035130
1	-1.568466	-3.434526	6.178876
6	-3.470367	-5.596635	8.132730
1	-4.461442	-5.566027	8.589678
1	-3.426807	-6.453016	7.455201
1	-2.738093	-5.761450	8.927718
6	-1.702036	-1.774842	11.474798
1	-1.711961	-0.766053	11.890726
6	-2.255434	-2.706274	12.561309
1	-3.277424	-2.427607	12.828676
1	-2.265589	-3.743252	12.212502

1	-1.636413	-2.650544	13.460652
6	-0.243666	-2.118273	11.152961
1	-0.123500	-3.172364	10.889720
1	0.134102	-1.513829	10.322971
1	0.381181	-1.921972	12.025744
6	1.130209	-0.020999	14.287748
1	0.918393	-1.034038	13.937030
1	1.967610	-0.069089	14.988465
1	0.248574	0.347462	14.815080
6	2.669316	0.317209	12.355826
1	2.354808	-0.535083	11.746300
1	3.146374	1.051177	11.711778
1	3.406000	-0.040502	13.080015
6	1.789266	2.301597	13.669897
1	1.957778	3.008324	12.858052
1	0.957910	2.653615	14.284358
1	2.682044	2.241556	14.299831
6	3.514733	4.535632	10.649876
1	3.965604	4.048510	11.517506
1	4.261151	5.175239	10.171288
1	2.687408	5.154720	11.000585
6	4.162947	2.591470	9.252425
1	4.889125	3.184523	8.690480
1	4.661375	2.197058	10.140787
1	3.861114	1.741415	8.642388
6	2.342089	4.225804	8.493446
1	1.501286	4.819878	8.861449
1	3.077211	4.907373	8.057360
1	1.975427	3.576625	7.701846

9. References

1. R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow and P. Granger, NMR nomenclature. Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts (IUPAC Recommendations 2001), 2001, **73**, 1795-1818.
2. M. Sindlinger, M. Ströbele, C. Maichle-Mössner and H. F. Bettinger, Kinetic stabilization allows structural analysis of a benzoborirene, *Chem. Commun.*, 2022, 2818-2821.
3. D. G. Cory and W. M. Ritchey, Suppression of signals from the probe in bloch decay spectra, *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, 1988, **80**, 128-132.
4. *Journal*, 2022.
5. D. L. Bryce, R. E. Wasylishen and M. Gee, Characterization of Tricoordinate Boron Chemical Shift Tensors: Definitive High-Field Solid-State NMR Evidence for Anisotropic Boron Shielding, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 3633-3640.
6. G. Sheldrick, *Journal*, 1997.
7. G. M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, 2015, **71**, 3-8.
8. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339-341.
9. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M.

- Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, *Journal*, 2016.
10. Y. Zhao and D. Truhlar, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theoretical Chemistry Accounts*, 2008, **120**, 215-241.
 11. J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss and L. Radom, Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca, *Chem. Phys.*, 1997, **107**, 5016-5021.
 12. L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J. P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning and L. Radom, Extension of Gaussian-2 theory to molecules containing third-row atoms Ga–Kr, *Chem. Phys.*, 1995, **103**, 6104-6113.
 13. P. J. Hay, Gaussian basis sets for molecular calculations. The representation of 3d orbitals in transition-metal atoms, *Chem. Phys.*, 1977, **66**, 4377-4384.
 14. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger and J. A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions, *Chem. Phys.*, 1980, **72**, 650-654.
 15. M. P. McGrath and L. Radom, Extension of Gaussian-1 (G1) theory to bromine-containing molecules, *Chem. Phys.*, 1991, **94**, 511-516.
 16. A. D. McLean and G. S. Chandler, Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18, *Chem. Phys.*, 1980, **72**, 5639-5648.
 17. K. Raghavachari and G. W. Trucks, Highly correlated systems. Excitation energies of first row transition metals Sc–Cu, *Chem. Phys.*, 1989, **91**, 1062-1065.
 18. A. J. H. Wachters, Gaussian Basis Set for Molecular Wavefunctions Containing Third-Row Atoms, *Chem. Phys.*, 1970, **52**, 1033-1036.
 19. R. C. Binning and L. A. Curtiss, Compact contracted basis sets for third-row atoms: Ga-Kr, *J. Comput. Chem.*, 1990, **11**, 1206-1216.
 20. E. D. Glendening, C. R. Landis and F. Weinhold, Natural bond orbital methods, *WIREs Computational Molecular Science*, 2012, **2**, 1-42.
 21. F. Weinhold, Natural bond orbital analysis: A critical overview of relationships to alternative bonding perspectives, *J. Comput. Chem.*, 2012, **33**, 2363-2379.
 22. E. D. Glendening, J. K. Badenhop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis and F. Weinhold, *Journal*, 2013, Software.
 23. E. D. Glendening, C. R. Landis and F. Weinhold, NBO 6.0: Natural bond orbital analysis program, *J. Comput. Chem.*, 2013, **34**, 1429-1437.
 24. Compliance 3.0.2., <http://www.oc.tu-bs.de/Grunenberg/compliance.html>, (accessed 23.06., 2023).
 25. K. Brandhorst, Braunschweig, 2009.
 26. J. Grunenberg, III-defined concepts in chemistry: rigid force constants vs. compliance constants as bond strength descriptors for the triple bond in diboryne, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 4086-4088.

Synthesevorschriften und analytische Daten

der Verbindungen **8** und **9**

Inhaltsverzeichnis

1. Experimenteller Teil	1
2. NMR Spektren	5
3. Massenspektren	9
4. Kristallstrukturanalyse	10
5. Quellen	13

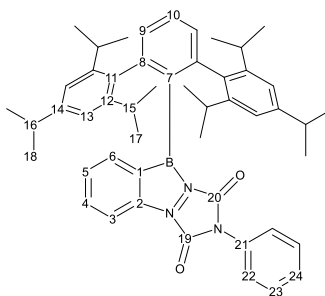
1. Experimenteller Teil

Allgemeine Methoden.

Alle Experimente wurden unter wasserfreien Bedingungen mit Argon als Schutzgas durchgeführt. Die NMR Spektren wurden mit einem *Bruker* Avance III HDX 700 NMR (5 mm TXI Probenkopf) bei 700.29 (^1H) and 176.09 MHz (^{13}C) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind als δ in ppm relativ zu Tetramethylsilan angegeben.¹ Die chemischen Verschiebungen wurden mithilfe der chemischen Verschiebung der ^2H -Resonanzfrequenz des Lösemittels für ^{13}C wie folgt referenziert: $\Xi = 25.145020 \%$.¹ Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett and m = Multipllett und br. = breit/un aufgelöst. Die Proton- und Kohlenstoffsignale wurden mittels detaillierter Analyse von ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (-UDEFT), ^1H - ^1H -COSY, ^1H - ^1H -NOESY, ^1H - ^{13}C -HSQC and ^1H - ^{13}C -HMBC NMR Spektren zugewiesen. Ausgewählte 1D-NMR Spektren der Verbindungen sind weiter unten abgebildet. NMR-Spektren wurden bei 298 K gemessen. Alle kommerziell erhältlichen Verbindungen wurden gekauft und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Trockene Lösemittel wurden entweder gekauft oder von einem *MBraun* Lösemittel-trocknungssystem MB-SPS-800 entnommen. HR-APCI-TOF-MS Messungen wurden an einem *Bruker* maXis 4G Spektrometer (das Aufsetzen der Probe erfolgte mittels DIP (direct insertion probe)) durchgeführt. Benzoboriren **1** wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert.²

Synthesevorschriften.

Verbindung **8**. Zu 19,4 mg (0,034 mmol) **1**, gelöst in 8 mL Benzol wurden 6,0 mg (0,034 mmol) 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion, gelöst in 8 mL Benzol gegeben und über Nacht gerührt. Das Lösemittel wurde unter reduziertem Druck entfernt, der verbliebene Feststoff in Pentan gelöst und über Nacht bei -30 °C im Gefrierschrank gelagert um für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete rosa Kristalle zu erhalten.

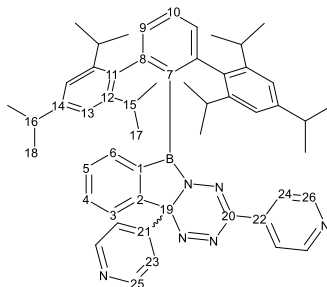


^1H (700.29 MHz, Benzol- d_6): δ = 1,04 (d, 6H, **18**, $^3J_{\text{HH}} = 6,78$ Hz), 1,05 (d, 6H, **18**, $^3J_{\text{HH}} = 6,71$ Hz), 1,15 (d, 6H, **17.1**, $^3J_{\text{HH}} = 6,72$ Hz), 1,19 (d, 6H, **17.2**, $^3J_{\text{HH}} = 6,86$ Hz), 1,29 (d, 6H, **17.2**, $^3J_{\text{HH}} = 6,74$ Hz), 1,30 (d, 6H, **17.1**, $^3J_{\text{HH}} = 6,87$ Hz), 2,64 (sept, 2H, **16**, $^3J_{\text{HH}} = 6,91$ Hz), 3,34 (sept, 2H, **15.1**, $^3J_{\text{HH}} = 6,78$ Hz), 3,62 (sept, 2H, **15.2**, $^3J_{\text{HH}} = 6,71$ Hz), 6,76 (dt, 1H, **4**, $^3J_{\text{HH}} = 7,51$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0,84$ Hz), 6,88-6,91 (m, 1H, **5**), 6,95-6,97 (m, 1H, **24**), 7,02 (s, 1H, **12.1**), 7,02 (s, 1H, **12.1**), 7,07 (s, 1H, **12.2**), 7,07 (s, 1H, **12.2**), 7,11-7,14 (m, 2H, **23**), 7,33-7,36 (m, 1H, **10**), 7,36-7,37 (m, 1H, **3**), 7,40 (m, 2H, **9**), 7,62 (m, 2H, **22**), 7,68 (m, 1H, **6**) ppm;

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (176.09 MHz, Benzol- d_6): δ = 22,9 (**17.1**), 23,8 (**17.2**), 24,0 (**18**), 24,2 (**18**), 26,7 (**17.1**), 27,1 (**17.2**), 30,7 (**15.2**), 30,8 (**15.1**), 34,6 (**16**), 112,2 (**3**), 120,6 (**13.1**), 121,2 (**13.2**), 122,7 (**4**), 125,7 (**22**), 127,9 (**10**), 128,3 (**24**), 129,2 (**23**), 130,0 (**9**), 131,9 (**21**), 133,5 (**5**), 134,7 (**6**), 138,0 (**11**), 141,4 (**1**), 144,5 (**8**), 147,0 (**12.1**), 148,2 (**12.2**), 148,7 (**14**), 154,2 (**19 o. 20**), 154,9 (**19 o. 20**) ppm;

HR-APCI-TOF-MS: APCI $T_{\text{Ofen}} = 350$ °C, berechnete Masse für $\text{C}_{50}\text{H}_{59}\text{BN}_3\text{O}_2 + \text{H}$ 744,47033 Da, gemessene Masse 744,47099 Da $[\text{M}+\text{H}]^+$.

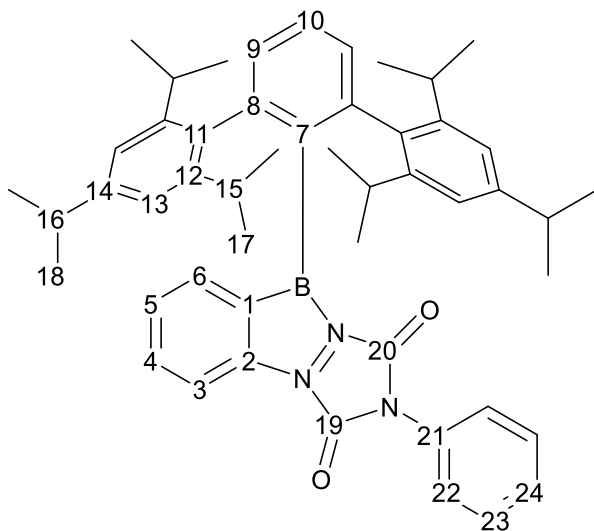
Verbindung **9**. Zu 20,0 mg (0.035 mmol) **1**, gelöst in 8 mL Benzol wurden 8,3 mg (0.035 mmol) 3,5-Di-(4-pyridinyl)-1,2,4,5-tetrazin, gelöst in 8 mL Benzol gegeben und über Nacht gerührt. Das Lösemittel wurde unter reduziertem Druck entfernt, der verbliebene Feststoff in Pentan gelöst. Beim Verdunsten des Lösemittels entstehen für Röntgenstrukturanalyse geeignete rote Kristalle.



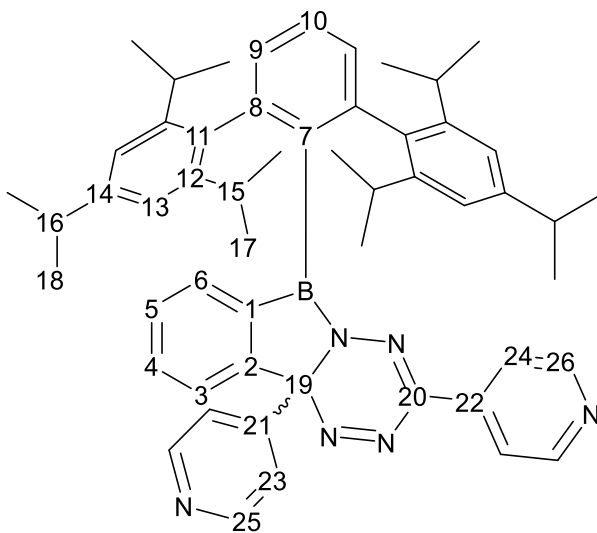
¹H (700.29 MHz, Benzol-*d*₆): δ = 0,92 (d, 3H, **17.1**, $^3J_{HH} = 6,78$ Hz), 0,98 (d, 3H, **17.2**, $^3J_{HH} = 6,82$ Hz), 1,04 (d, 3H, **17.3**, $^3J_{HH} = 6,79$ Hz), 1,07 (d, 3H, **17.2**), 1,08 (d, 3H, **18.1**), 1,09 (d, 3H, **17.4**), 1,13 (d, 6H, **17.1+18.2**), 1,15 (d, 3H, **17.4**, $^3J_{HH} = 6,80$ Hz), 1,17 (d, 6H, **17.3+18.3**), 1,20 (d, 3H, **18.4**, $^3J_{HH} = 6,92$ Hz), 2,69 (sept, 1H, **16**, $^3J_{HH} = 6,84$ Hz), 2,70 (sept, 1H, **16**, $^3J_{HH} = 6,84$ Hz), 2,93 (sept, 1H, **15.2**, $^3J_{HH} = 6,74$ Hz), 3,02 (sept, 1H, **15.1**, $^3J_{HH} = 6,74$ Hz), 3,37 (sept, 1H, **15.3**, $^3J_{HH} = 6,69$ Hz), 3,72 (sept, 1H, **15.4**, $^3J_{HH} = 6,77$ Hz), 6,37 (m, 1H, **23.1**), 6,85 (d, 1H, **24.1**, $^4J_{HH} = 1,40$ Hz), 6,92-6,95 (m, 2H, **4+26.1**), 6,98 (dt, 1H, **5**, $^3J_{HH} = 7,40$ Hz, $^4J_{HH} = 0,86$ Hz), 7,02 (d, 1H, **24.2**, $^4J_{HH} = 1,62$ Hz), 7,16 (s, 4H, **13**), 7,19 (d, 1H, **26.2**, $^4J_{HH} = 1,52$ Hz), 7,25 (m, 1H, **3**), 7,34 (t, 1H, **10**, $^3J_{HH} = 7,59$ Hz), 7,38 (dd, 1H, **9**, $^3J_{HH} = 7,55$ Hz, $^4J_{HH} = 1,04$ Hz), 7,41 (dd, 1H, **9**, $^3J_{HH} = 7,57$ Hz, $^4J_{HH} = 0,93$ Hz), 7,61 (d, 1H, **6**, $^3J_{HH} = 7,34$ Hz), 7,68 (m, 1H, **23.2**), 8,29 (d, 1H, **25.1**, $^3J_{HH} = 5,73$ Hz), 7,34 (d, 1H, **25.2**, $^3J_{HH} = 4,77$ Hz) ppm (aufgrund von Signalüberlappung nicht bestimmbare Kopplungskonstanten wurden weggelassen);

¹³C{¹H} (176.09 MHz, Benzol-*d*₆): δ = 21,8 (**17.1**), 22,4 (**17.2**), 23,1 (**17.3**), 23,4 (**17.4**), 23,9 (**18.1**), 24,0 (**18.3**), 24,5 (**18.2**), 24,5 (**18.4**), 26,6 (**17.4**), 27,1 (**17.3**), 27,1 (**17.2**), 27,4 (**17.1**), 30,7 (**15.4**), 31,0 (**15.3**), 31,0 (**15.2**), 31,3 (**15.1**), 34,5 (**16**), 34,7 (**16**), 84,1 (**19**), 120,3 (**26.1**), 120,6 (**24.1**), 120,7 (**23.2**), 121,1 (**24.2**), 121,4 (**26.2**), 121,9 (**23.1**), 123,5 (**3**), 127,8 (**10**), 128,3 (**5**), 128,6 (**13**), 129,9 (**9**), 130,1 (**9**), 133,6 (**4**), 134,6 (**6**), 136,9 (**11**), 137,5 (**1**), 138,2 (**11**), 143,2 (**8**), 144,6 (**8**), 145,0 (**20 o. 22**), 146,0 (**12.1**), 147,1 (**12.3**), 147,7 (**12.2**), 148,1 (**12.4**), 148,9 (**14**), 149,2 (**14**), 150,1 (**2**), 150,5 (**25.1**), 150,8 (**25.2**), 153,9 (**21**) ppm;

HR-APCI-TOF-MS: APCI T_{Ofen} = 350 °C, berechnete Masse für C₅₄H₆₂BN₆ + H 805,51325 Da, gemessene Masse 805,51233 Da [M+H]^{•+}.



8



9

Schema S1. NMR-Nummerierung der Verbindungen 8 und 9.

2. NMR Spektren

Lösemittelsignale sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet.

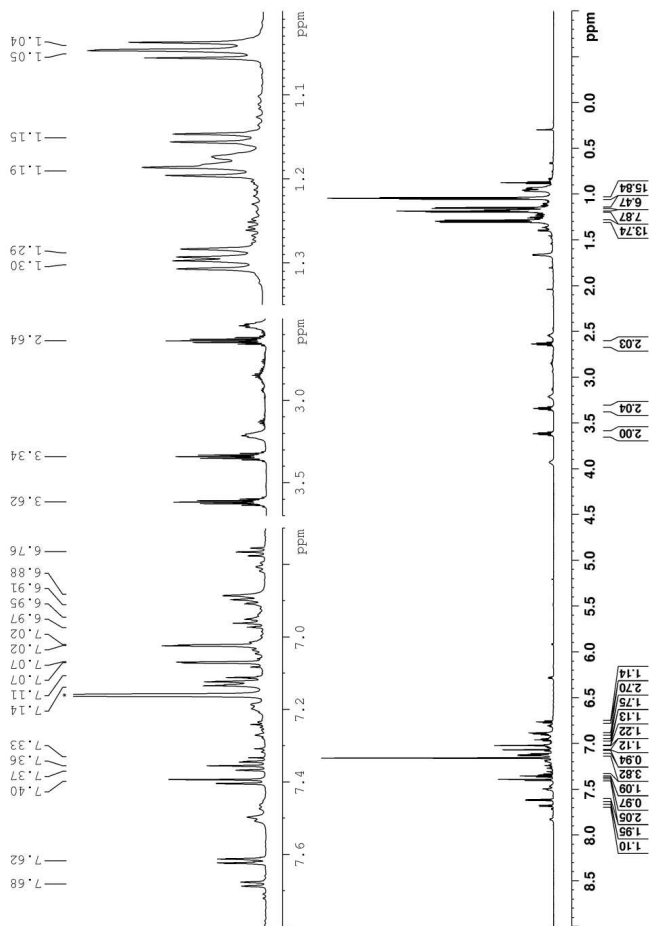


Abbildung S1. ^1H NMR Spektrum von Verbindung 8.

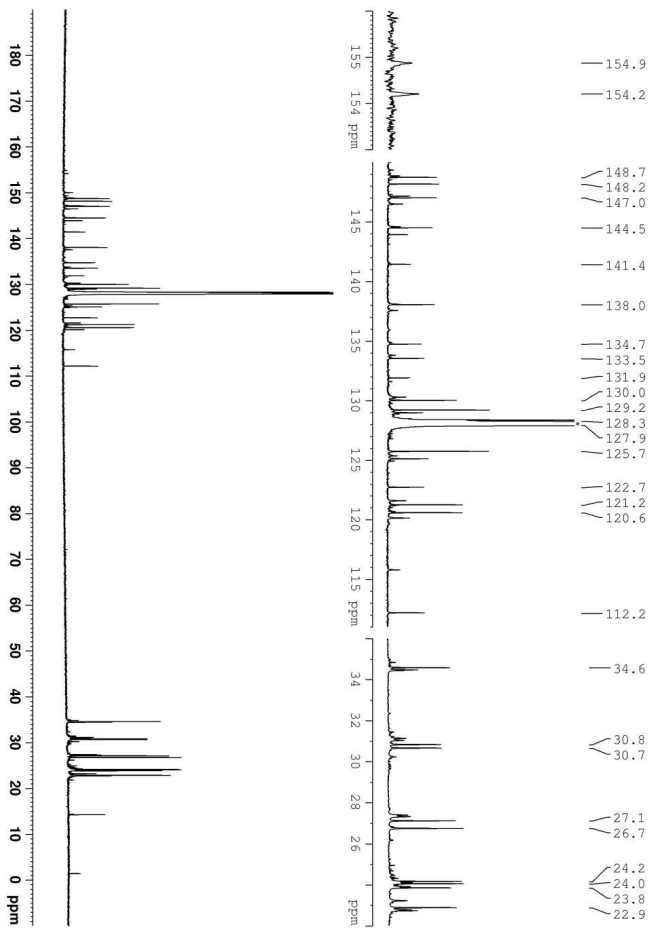


Abbildung S2. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum von Verbindung 8.

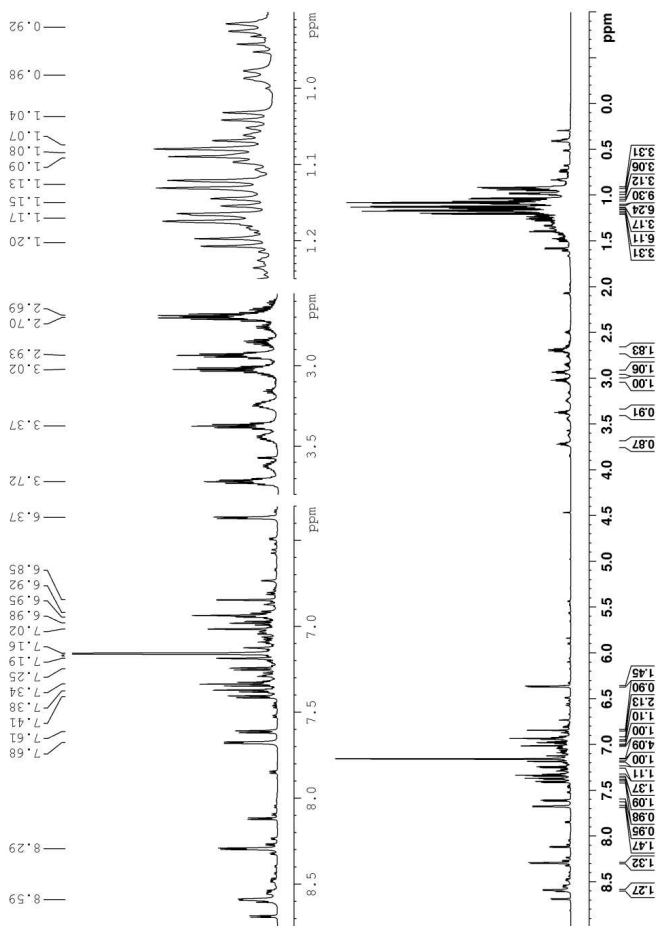


Abbildung S3. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Verbindung 9.

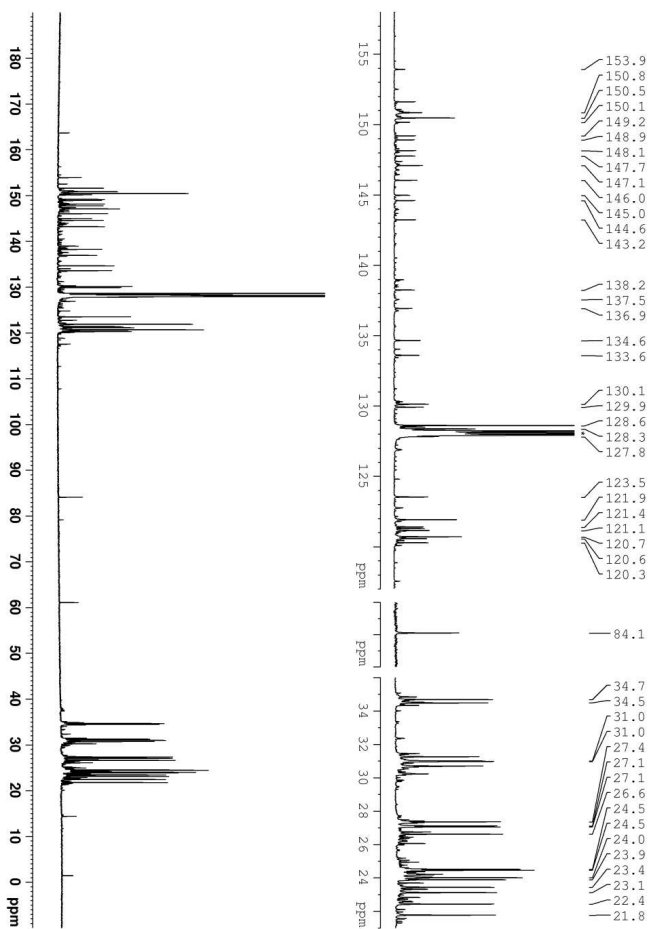


Abbildung S4. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von Verbindung 9.

3. Massenspektren

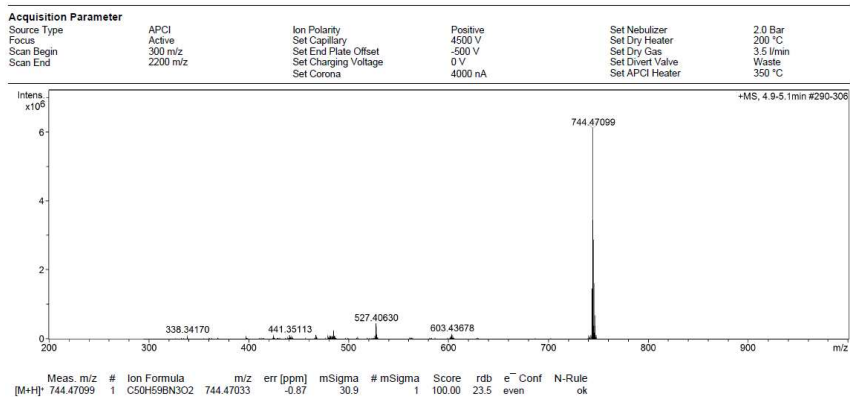


Abbildung S5. Massenspektrum von Verbindung 8.

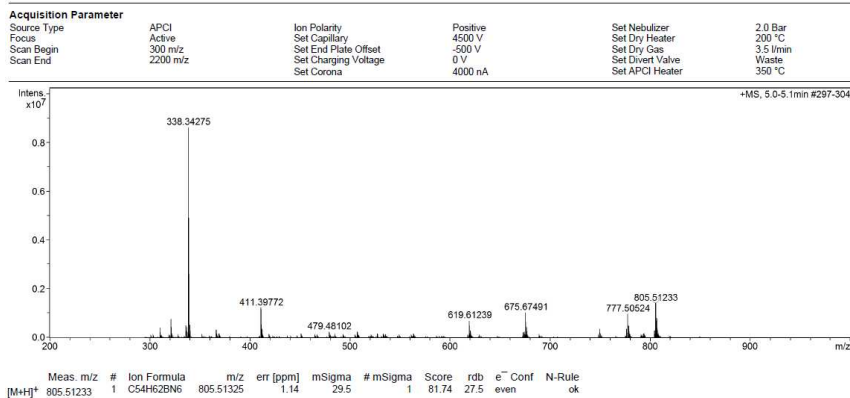


Abbildung S6. Massenspektrum von Verbindung 9.

4. Kristallstrukturanalyse

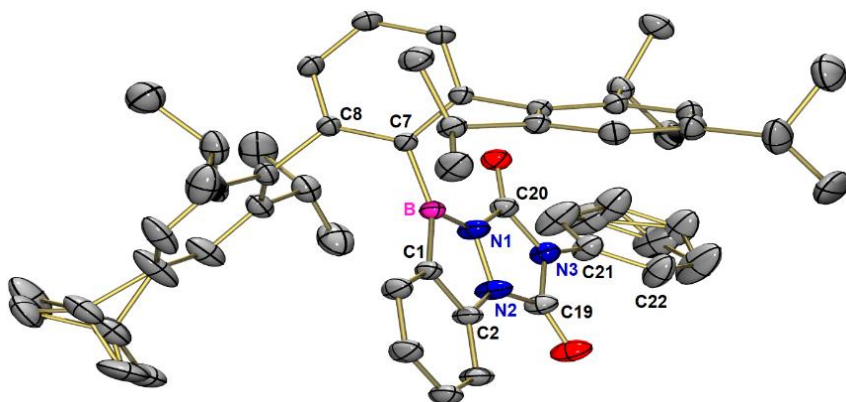


Abbildung S7. Molekülstruktur von **8** im Festkörper. Die Thermalellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **8**: B–C1 155,4, B–C7 157,0, B–N1 144,8, N1–N2 139,4, N2–C2 138,8, C2–N2–N3 173,84, N1–B–C7–C8 91,74, C19–N3–C21–C22 -41,30. Winkelsummen [°]: B 360,00, N1 359,81, N2 359,09, C1 359,97, C2 360,00, C19 360,00, C20 360,00, N3 359,86.

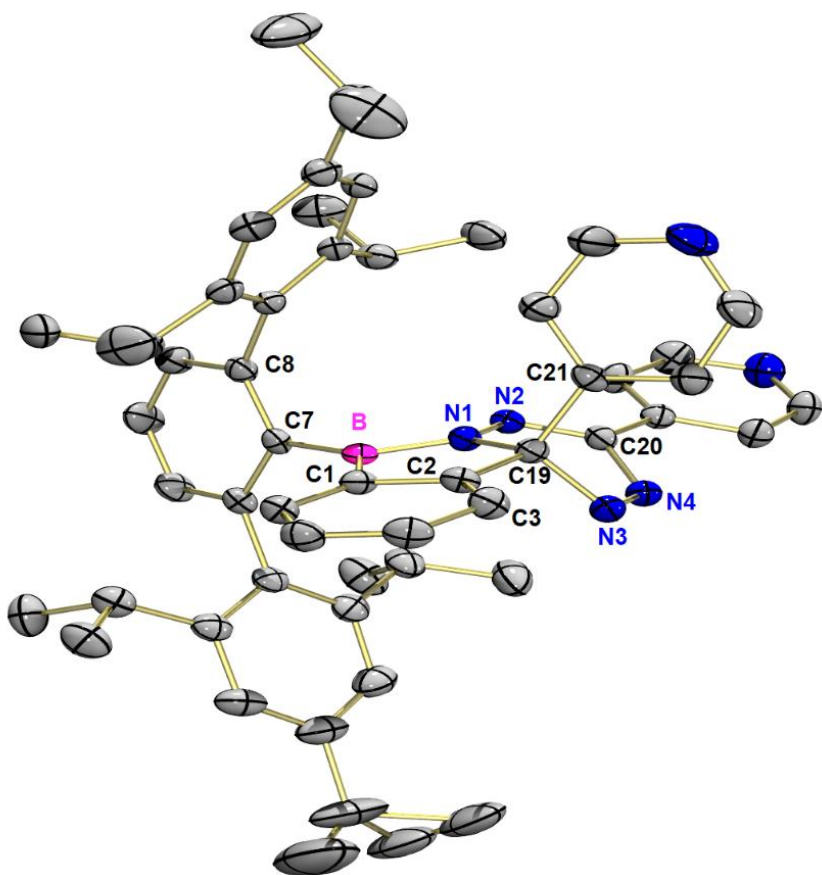


Abbildung S8. Molekülstruktur des (R)-Enantiomers von **9** im Festkörper. Die Thermalellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Wasserstoffatome und das (S)-Enantiomer wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **8**: B–C1 155,6, B–C7 157,3, B–N1 144,5, N1–C19 145,4, N3–C19 149,5, C19–C2 151,1, C19–C21 153,2, N1–N2 136,0, N2–C20 130,5, C20–N4 141,1, N2–N4 126,0, B–C19–C21 125,09, N1–B–C7–C8 - 78,16, C3–C1–N2–N4 30,60.

Tabelle S1. Kristallographische Informationen zu Verbindungen **8** und **9**.

	8	9
Empirische Formel	C ₅₀ H ₅₈ BN ₃ O ₂	C ₅₄ H ₆₁ BN ₆
Molekulargewicht	743,861	804,89
Temperatur [K]	149,99(10)	150,00(11)
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P -1	Cc
Dimensionen der Elementarzelle	a = 12,3228(3) Å	a = 11,08430(10) Å
	b = 14,4609(3) Å	b = 33,8144(2) Å
	c = 14,8882(3) Å	c = 25,41950(10) Å
	$\alpha = 69,651(2)^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 88,327(2)^\circ$	$\beta = 93,8470(10)^\circ$
	$\gamma = 69,674(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen [Å ³]	3219,9(1)	9505,99(11)
Z	2	8
Dichte (berechnet) [mg/m ³]	1,065	1.125
Kristallgröße [mm ³]	0,14×0,13×0,02	0,21×0,12×0,03
Kristallfarbe	rosa	rot
Theta Winkel zur Datensammlung	3,18° - 78,68°	2,613° - 68,250°
Indexbereiche	-15 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 18	-13 ≤ h ≤ 13, -40 ≤ k ≤ 40, -30 ≤ l ≤ 30
gesammelte Reflexe	75181	135487
unabhängige Reflexe	9378 [R(int) = 0,0180]	17102 [R(int) = 0,0229]
Goodness-of-fit für F ₂	1,0735	1,021
Finale R Indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0215, wR2 = 0.0524	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0893
R Indices (alle Daten)	R1 = 0.0244, wR2 = 0.0538	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0897

Experimentelle Daten

Für Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden wie in den Synthesevorschriften beschrieben gezüchtet Einzelne Kristalle wurden ausgewählt, mit Parabar 10312 (früher bekannt als Paratone N, Hampton Research) bedeckt und auf einem “microloop” plziert.

Die Daten wurden an einem Rigaku XtaLAP Synergy-S Einkristalldiffraktormeter mit einem HyPix-6000HE Detektor and monochromatischer Cu- $K\alpha$ Strahlung vermessen. Korrekturen für Absorbionseffekte wurden mittels CrysAlisPro 1.171.41.65a (Rigaku Oxford Diffraction, 2020) angewandt. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst (SHELXS)³ und die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELXL-2014⁴ implementiert in Olex2 1.3-ac4 durchgeführt.⁵

5. Quellen

1. R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow and P. Granger, NMR nomenclature. Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts (IUPAC Recommendations 2001), 2001, **73**, 1795-1818.
2. M. Sindlinger, M. Ströbele, C. Maichle-Mössmer and H. F. Bettinger, Kinetic stabilization allows structural analysis of a benzoborirene, *Chem. Commun.*, 2022, 2818-2821.
3. G. Sheldrick, *Journal*, 1997.
4. G. M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, 2015, **71**, 3-8.
5. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339-341.