

Thiazolthiazole

Intensiv farbige Bor-dotierte Thiazolthiazole durch reduktive Dimerisierung von Borisothiocyanaten

Stephan Hagspiel, Merle Arrowsmith, Felipe Fantuzzi, Alfredo Vargas, Anna Rempel, Alexander Hermann, Tobias Brückner und Holger Braunschweig*

Professor Todd B. Marder zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die Reduktion von $(CAAC)BBr_2(NCS)$ ($CAAC =$ cyclisches Alkyl(amino)carben) in der Gegenwart einer Lewis-Base L liefert dreifach koordinierte $(CAAC)LB(NCS)$ -Borylene, die eine reversible $(E)/(Z)$ -Isomerisierung eingehen. Die gleiche Reduktion in Abwesenheit von L führt zu intensiv blauen, bis($CAAC$)-stabilisierten, Bor-dotierten, aromatischen Thiazolthiazolen, die aus der Dimerisierung zweifach koordinierter $(CAAC)B(NCS)$ -Borylenintermediate resultieren.

Konjugierte Moleküle und Materialien, die auf Bausteinen aus fusionierten Thiazol[5,4- d]thiazolen (TzTz) basieren, haben in der letzten Dekade viel Aufmerksamkeit aufgrund ihrer interessanten optoelektronischen Eigenschaften und hohen thermischen Stabilität erfahren.^[1] Theoretische Studien haben gezeigt, dass die Einführung von aromatischen TzTz-Einheiten in konjugierte Oligo- und Polymere oftmals deren Fähigkeit zur π - π -Wechselwirkung und Lichtsammel-effizienz erhöht, Ladungsinjektion und -Transport verbessert, die Ladungsrekombination hemmt sowie die Farbstoffregeneration erhöht.^[2] Durch diese Eigenschaften eignen sich TzTz-basierte Materialien insbesondere für Anwendungen in organischen Photovoltaikzellen (OPVs), organischen Leuchtdioden (OLEDs) und organischen Feldeffekttransistoren (OFETs).^[3] Darüber hinaus wurden TzTz-basierte, lu-

mineszente Materialien und kleine Moleküle für die chemische Sensorik,^[4] Photokatalyse,^[5] Lebzellen-Bildgebung^[6] und photothermische Umwandlung und Therapie im NIR-II entwickelt.^[7]

Studien zufolge resultiert die Substitution einer endocyclischen Kohlenstoffeinheit [CR] ($R =$ anionischer Substituent) durch ein isolobales Borfragment [BR] in heteroaromatischen Molekülen aufgrund des starken elektrophilen Charakters von Bor in einzigartigen elektronischen Eigenschaften.^[8] Dies eröffnet neue Anwendungsmöglichkeiten von Borheteroarenen in der Koordinationschemie, der Pharmakologie und den Materialwissenschaften. Während B,N-Heteroarene intensiv untersucht wurden^[8] und ein wachsendes Interesse an B,S-Heterocyclen für deren potentiellen Einsatz in elektronischen Geräten besteht,^[9] sind Beispiele für B,N,S-Heterocyclen im Wesentlichen auf stabile 1,3,2-Benzothiazaborole limitiert, welche über eine Reaktion der entsprechenden Borane mit *o*-Aminothiophenol^[10] oder Benzothiazolderivaten^[11] einfach hergestellt werden können.

Im Gegensatz dazu wurden monocyclische Thiazaborole (Tzb) lediglich theoretisch untersucht,^[12] insbesondere im Hinblick auf deren Potential als Superhalogene, d. h. aromatische Moleküle mit einer höheren Elektronenaffinität als die von Chlor.^[13] Folglich bleiben Studien über die Anwendungen von Tzb-Derivaten selten. Benzothiazaborolylliganden wurden in der Übergangsmetallchemie eingesetzt,^[14] während Benzothiazaborolate auf ihre bioziden Eigenschaften getestet wurden.^[15] Der erfolgreiche Einsatz in OFETs von Oligomeren, die aromatische Bis([1,3,2]Tzb)-Einheiten enthalten,^[16] hebt zudem das Potential fusionierter Tzb-Bausteine in optoelektronischen Geräten hervor.

Hier stellen wir eine unkomplizierte Syntheseroute zu bislang unbekanntem fusionierten [1,3,2]Thiazaborol[5,4- d]-[1,3,2]thiazaborolen (TzbTzb) mittels reduktiver Dimerisierung und anschließender C-C-Bindungsknüpfung transients Isothiocyanatoborylene der Form [LB(NCS)] ($L =$ neutraler Donorligand) vor. Spektroskopische sowie theoretische Untersuchungen heben Unterschiede und Gemeinsamkeiten zur TzTz-Stammverbindung hervor.

Angeregt durch unsere vorhergehenden Ergebnisse der Reduktion eines durch ein cyclisches Alkyl(amino)carben (CAAC) stabilisierten Cyanoborans zu einem selbststabilisierenden, tetrameren Cyanoborylen, [(CAAC)B(CN)]₄, welches einen 12-gliedrigen (BCN)₄-Ring darstellt,^[17] fragten wir uns, inwiefern die Reduktion eines vergleichbaren CAAC-stabilisierten Borisothiocyanats zu einer ähnlichen oligomeren, selbststabilisierenden [(CAAC)B(NCS)]_n Spezi-

* S. Hagspiel, Dr. M. Arrowsmith, Dr. F. Fantuzzi, A. Rempel, Dr. A. Hermann, Dr. T. Brückner, Prof. Dr. H. Braunschweig
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

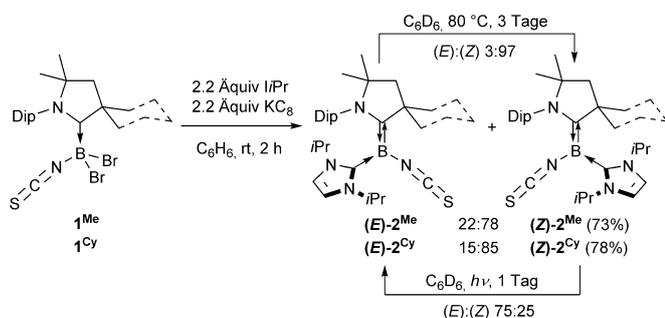
S. Hagspiel, Dr. M. Arrowsmith, Dr. F. Fantuzzi, A. Rempel, Dr. A. Hermann, Dr. T. Brückner, Prof. Dr. H. Braunschweig
Institute for Sustainable Chemistry & Catalysis with Boron
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)

Dr. A. Vargas
Department of Chemistry, School of Life Sciences
University of Sussex
Brighton BN1 9QJ, Sussex (Vereinigtes Königreich)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202015508> zu finden.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

es führt. Um nachzuweisen, dass (CAAC^R)B(NCS)-Borylene hergestellt werden können, wurden zunächst deren dreifach koordinierte Addukte mit dem N-heterocyclischen Carben (NHC) *i*Pr (1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden) mittels der Reduktion der (CAAC^R)BBr₂(NCS)-Vorstufen (CAAC^{Me} = 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden; CAAC^{Cy} = 2-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3-dimethyl-2-azaspiro[4.5]decan-1-yliden), **1**^{Me} und **1**^{Cy},^[18] mit 2.2 Äquivalenten Kaliumgraphit (KC₈) in Benzol bei Raumtemperatur synthetisiert (Schema 1).



Scheme 1. Synthese und Isomerisierung von CAAC-NHC-stabilisierten (E)- und (Z)-Isothiocyanatoborylenen. Dip = 2,6-Diisopropylphenyl.

Nach der Aufarbeitung lieferte die fraktionierende Kristallisation der Borylene aus Benzol zwei aufeinanderfolgende Chargen oranger Kristalle, welche jeweils eine unterschiedliche ¹¹B-NMR-Resonanz bei –2.6 ppm beziehungsweise 3.8 ppm zeigen. In beiden Fällen wurde die erste Fraktion der Kristalle (62–68 % Ausbeute an isoliertem Produkt) mittels Röntgenstrukturanalyse als das (Z)-Isomer der unsymmetrischen Isothiocyanatoborylene, (**Z**)-**2**^R, in denen N1 und N4 auf der gleichen Seite der C2=B3 Doppelbindung orientiert sind, identifiziert und die zweite Fraktion (ca. 10 % Ausbeute an isoliertem Produkt) als das entsprechende (E)-Isomer, (**E**)-**2**^R (siehe Abbildung 1 für (**Z**)-**2**^{Me} und (**E**)-**2**^{Cy}; siehe Abbildungen S55 und S56 in der SI für die Festkörperstrukturen von (**E**)-**2**^{Me} und (**Z**)-**2**^{Cy}). Mit trigonal-planaren Bor-

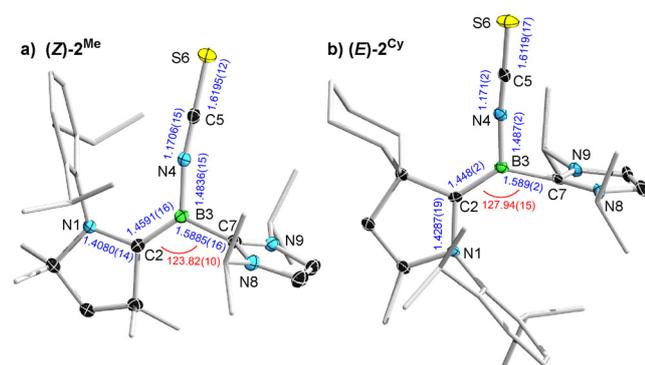


Abbildung 1. Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von a) (**Z**)-**2**^{Me} (nur eines der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit ist abgebildet) und b) (**E**)-**2**^{Cy}.^[38] Atomverschiebungsellipsoide auf eine Wahrscheinlichkeit von 50 % eingestellt. Ellipsoide der Ligandenperipherie und Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) in Blau, ausgewählte Winkel (°) in Rot.

zentren und kurzen B-C_{CAAC}-Bindungen (ca. 1.45 Å) mit Doppelbindungscharakter, die auf eine starke π -Rückbindung vom Borylen zum π -aciden CAAC-Liganden hinweisen, zeigen diese Verbindungen typische Strukturparameter für CAAC-NHC-stabilisierte, dreifach koordinierte Borylene.^[17,19] Die Ringe der NHCs sind nahezu orthogonal zur Borylenebene rotiert (Torsionswinkel N4-B3-C7-N8 73–85°) und koordinieren als reine σ -Donoren (B2-C7 ca. 1.59 Å). Der B3-N4-Abstand (ca. 1.49 Å) weist auf eine partielle π -Donierung des NCS-Liganden zum Boratom hin.^[20]

Die um ca. 5 ppm verschobenen ¹¹B-NMR-Signale der beiden Isomere, mit (**Z**)-**2**^R bei –2.6 ppm und (**E**)-**2**^R bei 3.8 ppm, können durch eine Analyse der Hirshfeld-Ladungen erklärt werden,^[21] die eine geringfügig positive (ca. +0.003) beziehungsweise negative Ladung (ca. –0.012) der Boratome in (**E**)-**2**^R und (**Z**)-**2**^R aufweist. Die unterschiedliche sterische Hinderung war ebenfalls in den ¹H-NMR-Spektren erkennbar. Symmetrische Ligandensignale weisen auf eine freie Rotation der B-C_{NHC}-Bindung in (**Z**)-**2**^R hin, während stark verbreiterte Resonanzen für (**E**)-**2**^R, aufgespalten in zwei magnetisch nicht-äquivalente Sätze, kennzeichnend für eine gehinderte Rotation sind.^[22] NMR-spektroskopische Untersuchungen der nicht-aufgearbeiteten Lösungen der Borylene vor der Kristallisation zeigten (E)/(Z)-Verhältnisse von 22:78 und 15:85 für **2**^{Me} bzw. **2**^{Cy}. In beiden Fällen ist die Präferenz für das (Z)-Isomer auf die starke sterische Abstoßung zwischen dem sperrigen CAAC-Dip-Substituenten und dem *i*Pr-Liganden zurückzuführen. Das Erhitzen einer Lösung von isoliertem (**E**)-**2**^{Me} in C₆D₆ auf 80 °C über drei Tage resultierte zu 97 % in einer Umwandlung zum thermodynamisch bevorzugten (**Z**)-**2**^{Me}-Isomer.^[23] Umgekehrt lieferte die Bestrahlung von isoliertem (**Z**)-**2**^{Me} mit einer UV-Lampe nach einem Tag ein 75:25-Gemisch des (E)- und des (Z)-Isomers. Die größere thermodynamische Stabilität des (Z)-Isomers ist auch durch DFT-Rechnungen auf dem OLYP^[24]/TZP-Niveau bestätigt, welche berechnete $\Delta G[(\text{Z})-(\text{E})-\mathbf{2}^R]$ -Werte von –6.86 kcal mol^{–1} für R = Me und –5.01 kcal mol^{–1} für R = Cy ergeben. Während die überwiegende Mehrheit von unsymmetrischen Borylenen des Typs (CAAC)(L)BR in Abhängigkeit von der relativen Sterik von L und R ausschließlich als reines (Z)- oder (E)-Isomer vorliegt,^[19,25] wurde kürzlich eine ähnliche, thermisch induzierte, reversible Isomerisierung in einem (CAAC,PMe₃)-stabilisiertem Borylborylen erstmalig beobachtet, welche wahrscheinlich durch die thermische Labilität von PMe₃ induziert wurde.^[26]

In Abwesenheit einer stabilisierenden Lewis-Base resultierte die zweifache Reduktion von **1**^R mit KC₈ in Benzol in einem Farbwechsel zu intensiv Blau und einer neuen tiefelfeldverschobenen ¹¹B-NMR-Resonanz um 32 ppm. Nach der Aufarbeitung wurden dunkelblaue Kristalle der bis(CAAC)-stabilisierten Thiazaborol[5,4-*d*]thiazaborole **3**^{Me} und **3**^{Cy} in 38 % bzw. 67 % Ausbeute isoliert.^[27]

Röntgenstrukturanalysen von **3**^R (siehe Abbildung 2 a für **3**^{Me} und Abbildung S57 in der SI für **3**^{Cy}) zeigen vollständig planare, centrosymmetrische Strukturen mit einer zentralen Tzbtzbt-Einheit, welche formal aus einer Dimerisierung zweier zweifach koordinierter (CAAC^R)B(NCS)-Borylene mittels S→B-Adduktbildung und C-C-Knüpfung an den C5-Positionen resultiert. Diese Reaktion erinnert an die Kupp-

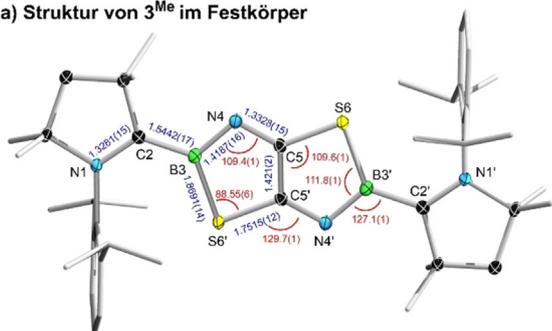
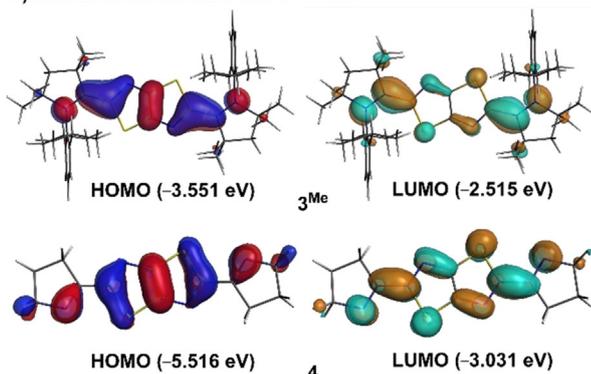
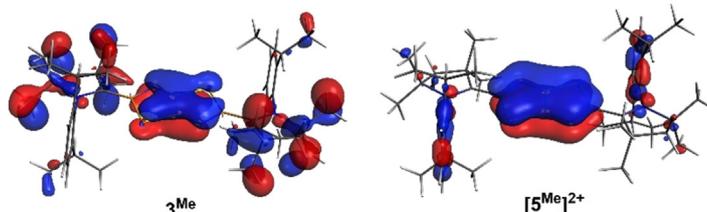
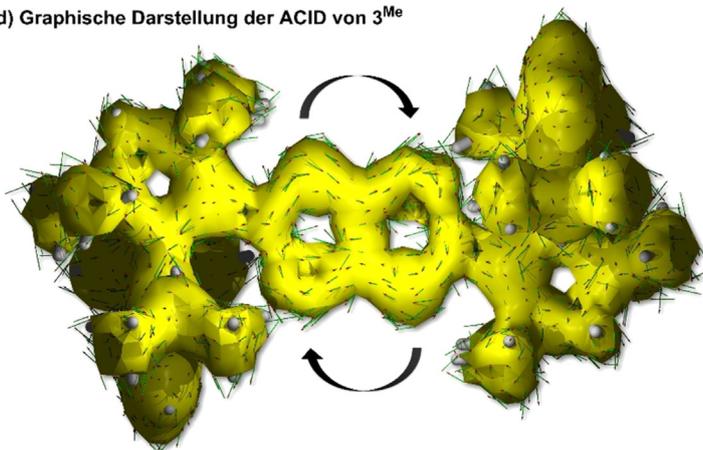
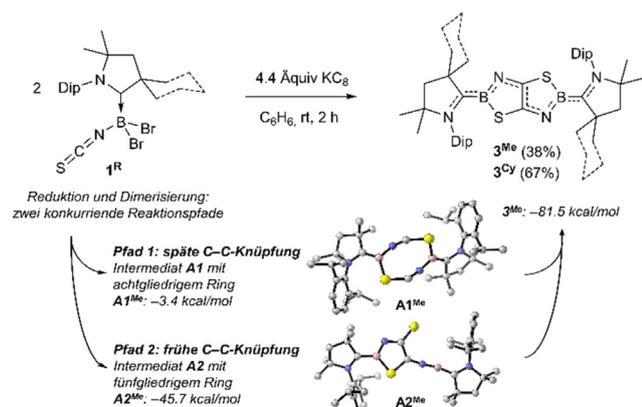
a) Struktur von 3^{Me} im Festkörperb) Grenzmolekülorbitale von 3^{Me} und **4**c) Niederenergetisches vollständig delokalisiertes π -Orbital von 3^{Me} und $[5^{\text{Me}}]^{2+}$ d) Graphische Darstellung der ACID von 3^{Me} 

Abbildung 2. a) Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von 3^{Me} .^[38] Ellipsoide der Ligandenperipherie und Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) in Blau, ausgewählte Winkel (°) in Rot. b) Darstellungen von HOMO und LUMO von 3^{Me} und **4** auf dem OLYP/TZP-Niveau. c) Niederenergetisches, vollständig delokalisiertes π -Orbital von 3^{Me} und $[5^{\text{Me}}]^{2+}$. d) Darstellung der ACID von 3^{Me} (Isfläche: 0.025).

lung von vier CO-Molekülen an Diborinen, welche fusionierte bicyclische Bis(borolactone) ergab.^[28] Mithilfe von DFT-Rechnungen untersuchten wir plausible Reaktionsmechanismen für die reduktive Cyclisierung von 1^{Me} , wovon die wichtigsten Intermediate in Schema 2 gezeigt sind (siehe Abbildungen S62 und S63 in der SI für eine vollständige Beschreibung). Bei Pfad 1 wird der achtgliedrige Ring $A1^{\text{Me}}$ nach einer Folge schrittweiser S→B-Adduktbildungen mit Energiebarrieren von 14.9 (**TS1**) und 9.2 kcal mol⁻¹ (**TS2'**) erhalten. Ausgehend von $A1^{\text{Me}}$ führt eine C-C-Knüpfung zu 3^{Me} , dessen Bildung mit -81.5 kcal mol⁻¹ insgesamt exergo-



Schema 2. Reduktive Cyclisierung von 1^{R} in Abwesenheit einer Lewis-Base.

nisch ist und eine Barriere (**TS3'**) von 10.3 kcal mol⁻¹ besitzt. Unsere Rechnungen offenbaren einen zweiten möglichen Reaktionspfad (Pfad 2), in dem eine vorzeitige C-C-Knüpfung im Anschluss an die erste S→B-Adduktbildung erfolgt und zum stabilen Intermediat $A2^{\text{Me}}$ führt. Die entsprechenden Energiebarrieren (**TS2** und **TS3**) sind geringer im Vergleich zu denen in Pfad 1. Demnach deuten unsere Resultate darauf hin, dass beide Reaktionsmechanismen, mit einer Präferenz für Pfad 2, möglich sind und dass die C-C-Bindungsknüpfung auch direkt nach der ersten S→B-Adduktbildung stattfinden kann. Umgekehrt ist die direkte C-C-Knüpfung von zwei isolierten Borylenen nicht zugänglich, da dieser Schritt über eine Barriere von 31.9 kcal mol⁻¹ (**TS4**) verläuft. Letztendlich ist die Bildung von $A1^{\text{Me}}$ aus zwei isolierten Borylenen über einen konzertierten Übergangszustand ebenso unwahrscheinlich, und alle Bemühungen, solch einen Übergangszustand zu optimieren, konvergierten direkt zu **TS1**.

Im Vergleich zur ähnlich planaren Struktur von PhTzTzPh^[29] resultiert die Anwesenheit der Boratome in der TzbTzb-Einheit in einer Verkürzung der C-N-Bindungen und einer Verlängerung der zentralen C-C-Bindung von weniger als 3%, während die C-S-Bindungen unbeeinflusst bleiben. Die durchschnittlichen Bindungslängen von N1-C2 (1.33 Å), C2-B3 (1.54 Å), B3-N4 (1.42 Å), N4-C5 (1.33 Å) und C5-C5' (1.42 Å) liegen alle im Bereich partieller Doppelbindungen, was für eine Delokalisierung der π -Elektronen über das gesamte (NCBNC)₂-Gerüst spricht. Dennoch lässt die für eine

Einfachbindung mit ca. 1.86 Å relativ lange B-S-Bindung (vergleiche B(SPh)₃: B-S 1.81 Å)^[30] vermuten, dass die Schwefelatome weniger effektiv an dem delokalisierten π -System von **3^R** teilnehmen. Um das Ausmaß der π -Delokalisierung zu untersuchen, analysierten wir die elektronische Struktur von **3^{Me}** und anderen schwefelhaltigen Heterocyclen, insbesondere dem TzTz-Analogon von **3^{Me}**, 2,5-Bis(2,2,4,4-tetramethyl-3,4-dihydro-2H-pyrrol-5-yl)thiazol-[5,4-d]thiazol, im Folgenden als **4** bezeichnet, und dessen dikationischem N-aryliertem Derivat [**5^{Me}**]²⁺, das isoelektronisch zu **3^{Me}** ist. Wir konnten zeigen, dass das HOMO von **3^{Me}** im Gegensatz zu dem von **4** ohne die Beteiligung der Schwefelatome über das (NCBNC)₂-Gerüst π -delokalisiert ist (Abbildung 2b). Darüber hinaus zeigt eine Analyse der vollständig delokalisierten π -Orbitale von **3^{Me}** und [**5^{Me}**]²⁺ (Abbildung 2c), dass die Delokalisierung in **3^{Me}** durch die Präsenz der Boratome und der damit verbundenen Erhöhung des Energieunterschieds der beteiligten 2p-Orbitale weniger stark ausgeprägt ist.^[31] Infolgedessen ist die Aromatizität der Carben-stabilisierten BNC₂S-Cyclen im Vergleich zu jener der entsprechenden Thiazolringe geringer.^[32] Dementsprechend beschreibt die Anisotropie der induzierten Stromdichte (ACID)^[33] (Abbildung 2d, siehe Abschnitt S10 in der SI für mehr Details) eine diatrophe, im Uhrzeigersinn verlaufende Elektronenzirkulation entlang der zentralen bicyclischen Struktur in **3^{Me}**, welche typisch für aromatische Verbindungen ist. Die Zuschreibung eines geringen, aber ausgeprägten aromatischen Charakters wird zudem durch Berechnungen der Kern-unabhängigen chemischen Verschiebungen (NICS) unterstützt,^[34] wobei für **3^{Me}** die Werte –6.3 und –7.0 ppm für NICS(0) und NICS(1) beziehungsweise der Wert –12.5 ppm für den zz-Tensoranteil, NICS_{zz}(1), 1 Å über der Ringebene erhalten wurde (siehe SI für Vergleich mit anderen Systemen).

Im Gegensatz zu planaren Verbindungen des Typs ArTzAr (Ar = Phenyl, Thienyl, Thiazenyl, Pyridyl), die in der Regel farblos bis gelb sind,^[28,35] absorbieren **3^{Me}** und **3^{Cy}** in einem Bereich von 675 nm, was zu der intensiv blaue Farbe führt (**3^{Me}**: $\epsilon = 66\,200\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$; **3^{Cy}**: $\epsilon = 83\,300\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), und besitzen sekundäre Absorptionsmaxima bei 628 und 453 nm (siehe Abbildung S41 in der SI). TDDFT-Rechnungen zu **3^{Me}**, basierend auf dem Doppelhybridfunktional B2PLYP^[36] mit dem Basissatz def2SVPD^[37] (siehe SI für mehr Details und relevante MOs) zeigen, dass die Anregungen bei 675 und 628 nm den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des HOMO \rightarrow LUMO (93 %) bzw. des HOMO–1 \rightarrow LUMO (93 %) entsprechen. Im Gegenzug sind zwei Zustände, und zwar S₇ und S₉, an der Absorptionsbande bei 453 nm beteiligt. Ersterer resultiert hauptsächlich aus einer Ladungstransfer-Anregung vom HOMO–1 in das LUMO + 4 (88 %), während letzterer sich auf einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang (HOMO–7 \rightarrow LUMO, 44 %; HOMO–2 \rightarrow LUMO + 1, 41 %) bezieht. Aus der Substitution der beiden Kohlenstoffatome in **4** durch elektronenarme Boratome folgt eine signifikante Verringerung des HOMO–LUMO-Abstandes in **3^{Me}**, welche die ausgeprägte Rotverschiebung der Absorptionsbande mit der geringsten Energie erklärt. Dieser Befund betont einmal mehr die erheblichen elektronischen Unterschiede zwischen dem Bor-dotierten Thiazolthiazol und dessen Kohlenstoffanalogon.

Wir haben gezeigt, dass die Reduktion CAAC-stabiler Isothiocyanatborane in der Gegenwart einer Lewis-Base in der Bildung der zweifach Basen-stabilisierten Borylene resultiert, während in Abwesenheit einer Lewis-Base die Dimerisierung und C-C-Knüpfung zweier NCS-Einheiten zu [1,3,2]Thiazaborol[5,4-d][1,3,2]thiazaborolen führt. Während letztere weniger aromatisch als ihre Thiazolthiazol-Pendants sind, besitzen sie im Gegensatz zu den farblosen Kohlenstoffanaloga eine intensiv blaue Färbung. Wir untersuchen derzeit die Reaktivität wie auch die Photophysik dieser neuartigen Bor-dotierten Heterocyclen und werden unsere Ergebnisse zu gegebener Zeit präsentieren.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. S.H. ist dankbar für ein Promotionsstipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes. F.F. dankt der Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior und der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein CAPES-Humboldt-Forschungsstipendium. A.V. dankt der Universität von Sussex für finanzielle Unterstützung. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Aromatizität · Borylene · DFT · Fusionierte Thiazaborole · Reduktion

- [1] I. Osaka, *Polym. J.* **2015**, *47*, 18–25; D. Bevk, L. Marin, L. Lutsen, D. Vanderzandeab, W. Maes, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 11418–11431; I. Osaka, R. Zhang, J. Liu, D.-M. Smilgies, T. Kowalewski, R. D. McCullough, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4191–4196.
- [2] a) R. Li, X. Yang, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 10102–10108; b) W. Yan, K. Chaitanya, Z.-D. Sun, X.-H. Ju, *J. Mol. Model.* **2018**, *24*, 68; c) M. Moral, A. Garzón, J. Canales-Vázquez, J. C. Sancho-García, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 24583–24596; d) A. Fitri, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Hamidi, M. Bouachrine, *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39*, 2679–2695.
- [3] a) N.-Y. Chen, Q. Yue, W. Liu, H.-L. Zhang, X. Zhu, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 5234–5238; b) D.-H. Lim, S.-Y. Jang, M. Kang, S. Lee, Y.-A. Kim, Y.-J. Heo, M.-H. Lee, D.-Y. Kim, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 10126–10132; c) J. Kudrjasova, M. Van Landeghem, T. Vangerven, J. Kesters, G. H. L. Heintges, I. Cardinaletti, R. Lenaerts, H. Penxten, P. Adriaensens, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. Manca, E. Goovaerts, W. Maes, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 1253–1261; d) G. Reginato, A. Mordini, L. Zani, M. Calamante, A. Dessi, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 233–251; e) Z. Zhang, Y.-A. Chen, W.-Y. Hung, W.-F. Tang, Y.-H. Hsu, C.-L. Chen, F.-Y. Meng, P.-T. Chou, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 8815–8824; f) Y. Lin, H. Fan, Y. Li, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3087–3106.
- [4] a) N. A. Sayresmith, A. Saminathan, J. K. Sailer, S. M. Patberg, K. Sandor, Y. Krishnan, M. G. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**,

- 141, 18780–18790; b) A. Khatun, D. K. Panda, N. Sayresmith, M. G. Walter, S. Saha, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 12707–12715; c) G. Sathiyam, G. Chatterjee, P. Sen, A. Garg, R. K. Gupta, A. Singh, *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 11718–11725.
- [5] a) Q. Huang, L. Guo, N. Wang, X. Zhu, S. Jin, B. Tan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 15861–15868; b) B. P. Biswal, H. A. Vignolo-González, T. Banerjee, L. Grunenberg, G. Savasci, K. Gottschling, J. Nuss, C. Ochsenfeld, B. V. Lotsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11082–11092.
- [6] I. Roy, S. Bobbala, J. Zhou, M. T. Nguyen, S. K. M. Nalluri, Y. Wu, D. P. Ferris, E. A. Scott, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7206–7212.
- [7] B. Tang, W.-L. Li, Y. Chang, B. Yuan, Y. Wu, M.-T. Zhang, J.-F. Xu, L. Li, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15526–15531; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 15672–15677.
- [8] a) C. R. McConnell, S.-Y. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3436–3453; b) J. T. Goettel, H. Braunschweig, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 184–200; c) Z. X. Giustra, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1184–1194; d) B. Su, R. Kinjo, *Synthesis* **2017**, *49*, 2985–3034; e) G. Bélanger-Chabot, H. Braunschweig, D. K. Roy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 4353–4368; f) E. R. Abbey, S.-Y. Liu, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2060–2069; g) M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 8–29.
- [9] a) X. Su, J. J. Baker, C. D. Martin, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 126–131; b) K. Matsuo, T. Yasuda, *Chem. Commun.* **2019**, 2501–2504; c) Y. Yan, Z. Sun, C. Li, J. Zhang, L. Lv, X. Liu, X. Liu, *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 496–502; d) S. Yruegas, C. D. Martin, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18358–18361; e) A. D. Rohr, M. M. Banaszak Holl, J. W. Kampf, A. J. Ashe III, *Organometallics* **2011**, *30*, 3698–3700; f) J. Kobayashi, K. Kato, T. Agou, T. Kawashima, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 42–49; g) T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8051–8060.
- [10] a) H. R. Morales, H. Tlahuext, F. Santiesteban, R. Contreras, *Spectrochim. Acta Part A* **1984**, *40*, 855–862; b) K. Niedenzu, J. W. Dawson, P. W. Fritz, W. Weber, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1898–1901; c) J. J. Harris, B. Rudner, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3848–3851; d) M. Pailer, W. Fenzl, *Monatsh. Chem.* **1961**, *92*, 1294–1299; e) M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3076–3079.
- [11] a) I. I. Padilla-Martínez, N. Andrade-López, M. Gama-Goicochea, E. Aguilar-Cruz, A. Cruz, R. Contreras, H. Tlahuext, *Heteroat. Chem.* **1996**, *7*, 323–335; b) I. Uzarewicz, W. Maringele, A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *590*, 151–160; c) R. Contreras, H. R. Morales, M. de L. Mendoza, C. Dominguez, *Spectrochim. Acta Part A* **1987**, *43*, 43–49.
- [12] V. A. Dixit, W. R. F. Goundry, S. Tomasi, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 3619–3633.
- [13] a) G. N. Reddy, R. Parida, P. Jena, M. Jana, S. Giri, *ChemPhysChem* **2019**, *20*, 1607–1612; b) G. N. Reddy, R. Parida, S. Giri, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 9942–9945; c) G. N. Reddy, S. Giri, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 47145–47150.
- [14] G. J. Irvine, W. R. Roper, L. J. Wright, *Organometallics* **1997**, *16*, 2291–2296.
- [15] C. Saxena, R. V. Singh, *J. Inorg. Biochem.* **1995**, *57*, 209–218; J. A. Settepani, J. B. Stokes, A. B. Borkovec, *J. Med. Chem.* **1970**, *13*, 128–131.
- [16] K. Takahiro, N. Jun-ichi, T. Shizuo, Y. Yoshiro, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 1122–1123.
- [17] M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, G. Bringmann, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Finze, M. Grüne, M. Hailmann, T. Hertle, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14464–14468; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14680–14684.
- [18] Siehe die SI für Details zu den Synthesen aller Vorstufen und deren kristallographisch ermittelten Strukturen im Festkörper (Abbildungen S50–S54).
- [19] a) A. Hermann, M. Arrowsmith, D. E. Trujillo-Gonzalez, J. O. C. Jiménez-Halla, A. Vargas, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5562–5567; b) M. Arrowsmith, J. I. Schweizer, M. Heinz, M. Härterich, I. Krummenacher, M. C. Holthausen, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5095–5103; c) J. Böhnke, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10368–10373; d) H. Braunschweig, I. Krummenacher, M.-A. Légaré, A. Matler, K. Radacki, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1802–1805; e) D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7837–7839.
- [20] D. K. Straub, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 494–497.
- [21] F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129–138.
- [22] Die Analyse der Koaleszenz aus verschiedenen $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen im Bereich von 25–70 °C ergab eine Einschätzung von 15.8 kcal mol $^{-1}$ für die freie Gibbs-Energie der Aktivierung für die Rotation der B-C_{NHC}-Bindung (siehe Details in Abbildung S38 und Tabelle S1 in der SI). Zusätzlich zeigten Tieftemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren eine Aufschärfung der Signale für (**E**)-**2**^{Me} bereits bei 0 °C. Bei –40 °C konnte für die IPr-Ligandensignale eine Koaleszenz beobachtet werden, gefolgt von einer erneuten Verbreiterung der Signale beider Isomere bei –80 °C (siehe Abbildung S39 in der SI).
- [23] Da diese Reaktion länger als zwei Tage benötigte, um drei Halbwertszeiten zu erreichen, wurden keine Kinetikmessungen durchgeführt.
- [24] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; b) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206; c) N. C. Handy, A. J. Cohen, *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 403–412; d) W.-M. Hoe, A. J. Cohen, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *341*, 319–328.
- [25] a) A. Hofmann, M.-A. Légaré, L. Wüst, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9776–9781; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 9878–9883; b) M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, H. Braunschweig, *Science* **2018**, *359*, 896–900; c) A. Stoy, J. Böhnke, J. O. C. Jimenez-Halla, R. D. Dewhurst, T. Thiess, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5947–5951; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6055–6059; d) M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14287–14292; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 14475–14480; e) M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, M. A. Celik, J. Erdmannsdörfer, T. Kupfer, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11263–11267; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11417–11421; f) F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159–13163; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13375–13379.
- [26] C. Prankevicus, M. Weber, I. Krummenacher, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 11055–11059.
- [27] Die geringe kristalline Ausbeute von **3**^{Me} ist auf die extrem gute Löslichkeit der Verbindung, sogar in geringen Mengen Pentan bei tiefen Temperaturen, zurückzuführen.
- [28] a) J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, K. Hammond, T. Kramer, J. O. C. Jimenez-Halla, J. Mies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13801–13805; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14006–14010; b) H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025–1028.
- [29] B. P. Biswal, D. Becker, N. Chandrasekhar, J. S. Seenath, S. Paasch, S. Machill, F. Hennersdorf, E. Brunner, J. J. Weigand, R. Berger, X. Feng, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 10868–10875.
- [30] M. T. Mock, R. G. Potter, D. M. Camaioni, J. Li, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, B. Twamley, D. L. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14454–14465.
- [31] D. K. Roy, T. Tröster, F. Fantuzzi, R. D. Dewhurst, C. Lenczyk, K. Radacki, C. Prankevicus, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, <https://doi.org/10.1002/anie>.

- 202014557; *Angew. Chem.* **2020**, <https://doi.org/10.1002/ange.202014557>.
- [32] K. E. Horner, P. B. Karadakov, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 7150–7157.
- [33] a) R. Herges, D. Geuenich, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3214–3220; b) D. Geuenich, K. Hess, F. Köhler, R. Herges, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758–3772.
- [34] a) P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318; b) Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888.
- [35] a) A. Dessi, M. Calamante, A. Mordini, L. Zani, M. Taddei, G. Reginato, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 1322–1328; b) T. Tao, J. Geng, L. Hong, W. Huang, H. Tanaka, D. Tanaka, T. Ogawa, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 25325–25333; c) P. Wagner, M. Kubicki, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2003**, *59*, o91–o92.
- [36] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108.
- [37] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297; b) D. Rappoport, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 134105.
- [38] Die Hinterlegungsnummern 2045415 ((**Z**)-**2**^{Me}), 2045409 ((**E**)-**2**^{Cy}) und 2045414 (**3**^{Me}) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Manuskript erhalten: 20. November 2020
Veränderte Fassung erhalten: 4. Januar 2021
Akzeptierte Fassung online: 25. Januar 2021
Endgültige Fassung online: 3. Februar 2021