

Oliveira, Pedro H. R., Rodrigues, Marieli O., Da Silva, Caren D. G., Bohlen, Josina L., Arrowsmith, Merle, Jayaraman, Arumugam, Lubczyk, Lukas, Fantuzzi, Felipe, da Silva Júnior, Eufrânio N. and Braunschweig, Holger (2025) *Leicht zugänglich: Borirene aus Borolen und Dialkinen.* *Angewandte Chemie*, 137 (18). ISSN 0044-8249.

## Downloaded from

<https://kar.kent.ac.uk/109984/> The University of Kent's Academic Repository KAR

## The version of record is available from

<https://doi.org/10.1002/ange.202423391>

## This document version

Publisher pdf

## DOI for this version

## Licence for this version

CC BY (Attribution)

## Additional information

## Versions of research works

### Versions of Record

If this version is the version of record, it is the same as the published version available on the publisher's web site.  
Cite as the published version.

### Author Accepted Manuscripts

If this document is identified as the Author Accepted Manuscript it is the version after peer review but before type setting, copy editing or publisher branding. Cite as Surname, Initial. (Year) 'Title of article'. To be published in **Title of Journal**, Volume and issue numbers [peer-reviewed accepted version]. Available at: DOI or URL (Accessed: date).

### Enquiries

If you have questions about this document contact [ResearchSupport@kent.ac.uk](mailto:ResearchSupport@kent.ac.uk). Please include the URL of the record in KAR. If you believe that your, or a third party's rights have been compromised through this document please see our [Take Down policy](#) (available from <https://www.kent.ac.uk/guides/kar-the-kent-academic-repository#policies>).



# Leicht zugänglich: Borirene aus Borolen und Dialkinen

Pedro H. R. Oliveira<sup>+</sup>, Marieli O. Rodrigues<sup>+</sup>, Caren D. G. da Silva<sup>+</sup>, Josina L. Bohlen<sup>+</sup>, Merle Arrowsmith, Arumugam Jayaraman, Lukas Lubczyk, Felipe Fantuzzi,\* Eufrânio N. da Silva Júnior,\* und Holger Braunschweig\*

**Abstract:** Perarylierte Borirene werden in einer selektiven einstufigen Synthese aus antiaromatischen Borolen durch Umsetzung mit 1,4-Diaryl-1,3-diinen hergestellt. Experimentelle und theoretische mechanistische Untersuchen zeigen, dass die Reaktion über einige Schlüsselintermediate, wie Boranorbornadiene und 7-Borabicyclo[4.1.0]heptadiene, abläuft, welche in einem dynamischen Gleichgewicht miteinander vorliegen. Schließlich erfolgt die Borirenen-Bildung durch eine Migration der Borandiyl-Brücke vom Cyclohexadien-Ring zu dem verbleibenden exocyclischen Alkinrest.

## Einleitung

Obwohl es sich beim Cyclopropenylkation  $[C_3H_3]^+$  um den kleinstmöglichen Carbocyclycus handelt, ist es durch seine  $2\pi$ -Aromatizität deutlich stabiler als das protonierte Cyclopro-

open-Analogon und zählt zu den stabilsten Carbeniumionen.<sup>[1]</sup> Seit der ersten Isolierung eines stabilen  $[C_3Ph_3]^+$ -Salzes und der Beobachtung der Stammverbindung  $[C_3H_3]^+$  durch Breslow 1958,<sup>[2]</sup> wurden zahlreiche Derivate des Kations synthetisiert und vielseitig eingesetzt, beispielsweise als organische Reagenzien, Katalysatoren, Polyelektrylyten und ionische Flüssigkeiten.<sup>[3]</sup>

In den letzten Jahren zogen borhaltigen Isostere  $\pi$ -konjugierter Carbocyclen vermehrt Aufmerksamkeit auf sich, da der Ersatz eines endocyclischen Kohlenstoffatoms durch ein elektronenarmes Boratom zu einer deutlich gesteigerten Reaktivität der resultierenden Boracyclen im Vergleich zu ihren Kohlenstoff-Analoga führt.<sup>[4]</sup> Die zum Cyclopropenylkation isoelektronischen und isosteren Boracyclopene, die sogenannten Borirene, weisen einen  $2\pi$ -aromatischen Charakter auf und stellen die kleinsten Borheterocyclen dar (Schema 1A).<sup>[1b,5]</sup> Das erste Boriren wurde 1983 von van der Kerk beschrieben. Die Synthese gelang durch eine  $[2+1]$ -Cycloaddition von Di-*tert*-butylacetylen und Methylborylen, welches durch die Zweielektronenre-

[\*] Dr. P. H. R. Oliveira,<sup>+</sup> Dr. M. O. Rodrigues,<sup>+</sup> Dr. C. D. G. da Silva,<sup>+</sup> J. L. Bohlen,<sup>+</sup> Dr. M. Arrowsmith, Dr. A. Jayaraman, L. Lubczyk, Prof. Dr. H. Braunschweig  
Institut für Anorganische Chemie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg, Germany  
E-mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

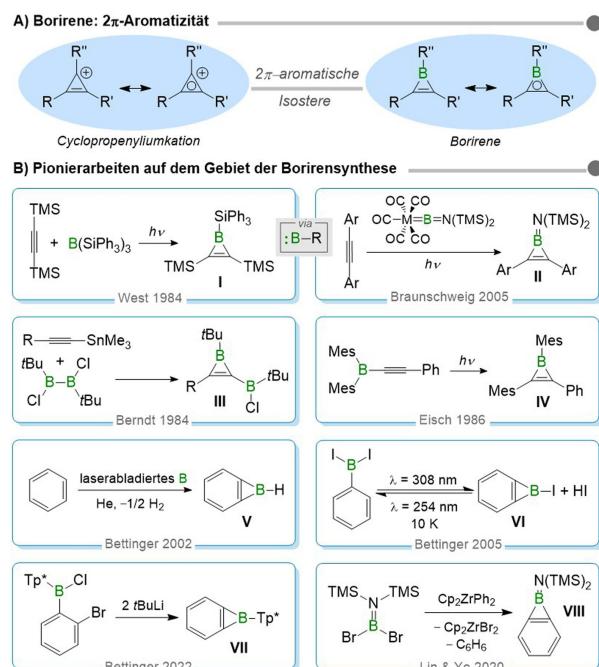
Dr. P. H. R. Oliveira,<sup>+</sup> Dr. M. O. Rodrigues,<sup>+</sup> Dr. C. D. G. da Silva,<sup>+</sup> J. L. Bohlen,<sup>+</sup> Dr. M. Arrowsmith, Dr. A. Jayaraman, L. Lubczyk, Prof. Dr. H. Braunschweig  
Institut für Nachhaltige Chemie & Katalyse mit Bor, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg, Germany

Dr. P. H. R. Oliveira,<sup>+</sup> Dr. M. O. Rodrigues,<sup>+</sup> Dr. C. D. G. da Silva,<sup>+</sup> Prof. Dr. E. N. da Silva Júnior  
Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil  
E-mail: eufranio@ufmg.br

Dr. F. Fantuzzi  
Chemistry and Forensic Science, School of Natural Sciences, University of Kent, Park Wood Rd, Canterbury CT2 7NH, UK  
E-mail: F.Fantuzzi@kent.ac.uk

[+] Diese vier Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigegetragen.

© 2025 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.



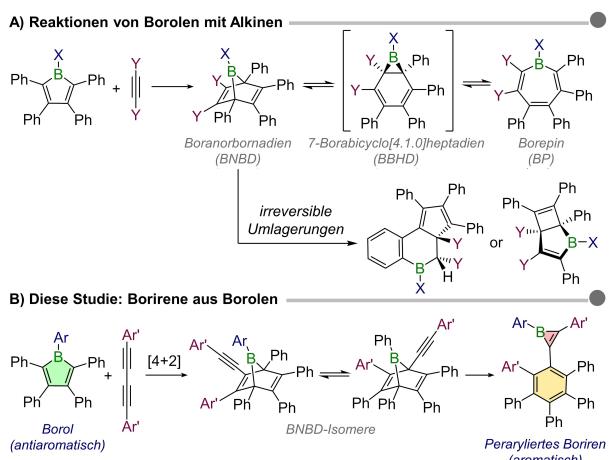
**Schema 1. Aromatizität und etablierte Syntheserouten von Borirenen.**  
TMS = SiMe<sub>3</sub>, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl = Mesityl; Tp\* = 2,6-Bis(triisopropylphenyl)phenyl, Cp = Cyclopentadienyl.

duktion von  $\text{MeBBr}_2$  in situ generiert wurde.<sup>[6]</sup> Diese Cycloadditionsstrategie wurde später von West und Braunschweig angepasst, indem sie in situ durch Photolyse aus Triphenylsilylborylen<sup>[7]</sup> erzeugte Borylene oder Metallborylenkomplexe verwendeten (Schema 1B).<sup>[8]</sup> Andere bekannte Synthesewege zu Borirenen umfassen die Reaktion von Trimethylstannylalkinen und 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichloridboran(4) über  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ -Eliminierung und anschließende Umlagerung (Schema 1B, **III**),<sup>[9]</sup> oder die Photoisomerisierung von Diaryl(arylethynyl)boranen (Schema 1B, **IV**).<sup>[10]</sup> Das Stammboriren, erzeugbar aus Ethylen und laserabladierten Boratomen, wurde bisher nur spektroskopisch nachgewiesen.<sup>[11]</sup>

Die weitaus meisten Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von der Gruppe von Bettinger durchgeführt, beginnend mit der bahnbrechenden Erzeugung des höchst instabilen Benzoborirens **V** aus Benzol und laserabladierten Boratomen in der Gasphase.<sup>[12]</sup> Es folgte die reversible photochemische Erzeugung von Benzo(iodo)boriren (**VI**) aus Diiodoborylbenzol in einer Argonmatrix bei 10 K,<sup>[13]</sup> und kürzlich die erste strukturelle Charakterisierung eines kinetisch inertisierten Terphenylbenzoborirens (**VII**).<sup>[14]</sup> Lin und Ye stellten eine alternative Route zur Synthese eines Benzoborirens über ein Zirconocen-1,2-Didehydrobenzol-Intermediat (**VIII**) vor.<sup>[15]</sup> Borirene weisen eine Vielzahl von Reaktivitätsmustern auf, darunter die Bildung von Lewis-Addukten am elektronenarmen Bor-Zentrum, Ringöffnungen durch polare 1,2-Addition von H-E-Bindungen an die endocyclische B-C-Bindung und Ringerweiterungsreaktionen durch Insertion ungesättigter kleiner Moleküle in die endocyclische(n) B-C-Bindung(en).<sup>[16,17]</sup> Dennoch ist ihre Chemie bisher wenig erforscht, da bekannte Synthesewege zu stabilen Boriren durch eine eher kleine Auswahl an meist symmetrischen Substitutionsmustern limitiert sind.

Im Gegensatz dazu haben die Synthese und Chemie der zum Cyclopentadienyl-Kation isoelektronischen und damit  $4\pi$ -antiaromatischen Borole sowie ihrer benzanellierten Derivate im letzten Jahrzehnt große Fortschritte gemacht.<sup>[18]</sup> Ihre hohe Reaktivität ist auf ihr stark Lewis-saures Borzentrum sowie ihren antiaromatischen Charakter zurückzuführen. Besonders zugänglich sind Borole für die Insertion von Mehrfachbindungen, Heterocumulen, Nitrenen oder Phosphiniden in eine endocyclische B-C-Bindung, da durch diese größere, stabile aromatische Heterocyclen gebildet werden.<sup>[4c,d,19]</sup> Mit internen Alkinen gehen Borole Diels-Alder-Reaktionen unter Bildung von Boranorbornadienen (BNBD) ein (Schema 2A).<sup>[20]</sup> Letztere befinden sich bei Raumtemperatur über bicyclische 7-Borabicyclo[4.1.0]heptadien-Zwischenprodukte (BBHD) im Gleichgewicht mit ihren siebengliedrigen  $6\pi$ -aromatischen Borepin-Isomeren (BP), wie sowohl experimentell als auch rechnerisch bestätigt wurde.<sup>[21,22]</sup>

Abhängig von der elektronischen Eigenschaften der Alkinsubstituenten und der sterischen sowie elektronischen Situation des borgebundenen Substituenten, gehen Boranorbornadiene mitunter auch komplexe irreversible Umlagerungen zu kondensierten bicyclischen oder tricyclischen Borheterocyclen ein. Diese verlaufen über sigmatrope Umlagerungen, *retro*-Diels-Alder-Reaktionen und intramoleku-



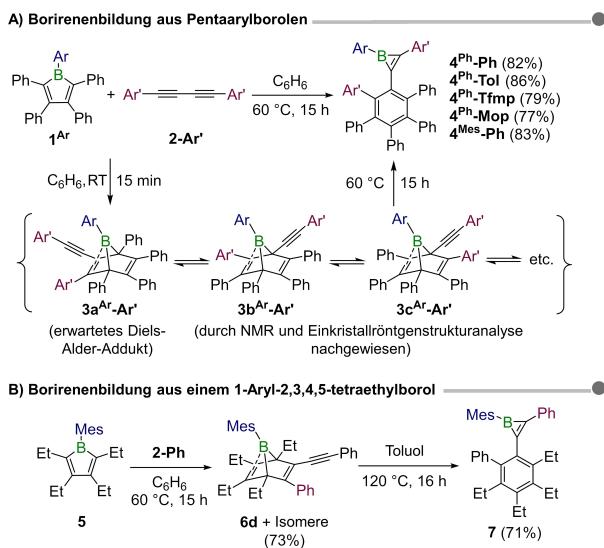
**Schema 2.** Reaktionen von Borolen mit Alkinen.

lare *ortho*-C–H-Aktivierung eines peripheren Phenylsubstituenten.<sup>[20c,22,23]</sup>

Angesichts der vielseitigen Umlagerungsreaktivität von BNBDs stellt sich uns die Frage, ob ihre verbrückende BX-Borandiy-Einheit auf eine exocyclische ungesättigte Bindung übertragen werden könnte – ein Prozess, der durch die Aromatisierung des BNBD-Cyclohexa-2,5-dien-Rings zu einem Benzolring angetrieben würde. Wir zeigen hier, dass alkinylsubstituierte BNBDs, die aus der Reaktion von Borolen mit 1,3-Dialkinen einfach zugänglich sind, eine Reihe komplexer Umlagerungen durchlaufen, die zu ansonsten unzugänglichen perarylierten Boriren führen (Schema 2B). Experimentelle und quantenchemische Untersuchungen verdeutlichen die Mobilität der aus dem Borol stammenden BX-Einheit, die mühelos um den BNBD-Cyclohexadienring wandert, bevor sie sich zur exocyclischen Alkinfunktionalität verschiebt, wodurch zwei unsymmetrisch substituierte aromatische Ringe – ein Benzol und ein Boriren – in einem einzigen Schritt entstehen.

## Ergebnisse und Diskussion

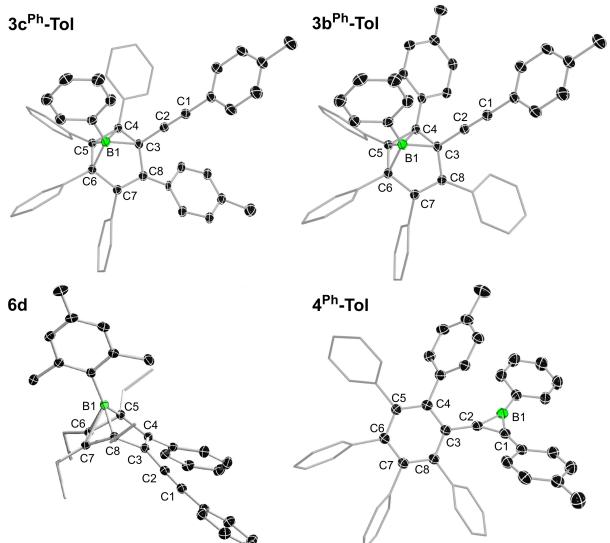
Die Zugabe von 1 Äq. Diphenylbuta-1,3-diin (**2-Ph**) zu einer Lösung von 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (**1<sup>Ph</sup>**) in Benzol führt innerhalb von 15 min zu einer Farbänderung von dunkelblau zu hellgelb. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte eine neue Resonanz bei  $-1.5$  ppm, vergleichbar mit bekannten perarylierten Boranorbornadienen (BNBDs,  $\delta_{11\text{B}} = -5$  bis  $-2$  ppm).<sup>[22,23]</sup> Für ein  $\text{sp}^2$ -hybridisiertes Borzentrum ist diese Resonanz ungewöhnlich hochfeldverschoben, was in der  $\pi$ -Wechselwirkung des Boratoms mit einer Alken-Doppelbindung des Cyclohexa-2,5-dien-Rings begründet liegt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren legten nahe, dass eine Mischung dreier BNBD-Isomere (**3<sup>Ph-Ph</sup>**) in einem Verhältnis von 44:42:14 entsteht (Schema 3A). Mischungen von BNBD-Isomeren (**3<sup>Ar'-Ar'</sup>**) wurden bei der Umsetzung einer Reihe *para*-substituierter 1,4-Diarylbuta-1,3-diine **2'-Ar'** ( $\text{Ar}' = \text{Tol}$  (*p*-Tol), Tfmp (*p*-Trifluoromethylphenyl), Mop



**Schema 3.** Reaktionen von Borolen mit Diarylbuta-1,3-diinen. Ar = Ph, Mes; Ar' = Ph, Tol (*p*-Tolyl), Tfmp (*p*-Trifluoromethylphenyl), Mop (*p*-Methoxyphenyl).

(*p*-Methoxyphenyl)) mit **1<sup>Ph</sup>**, oder bei Umsetzung von **2-Ph** mit dem sterisch stärker gehinderten **1<sup>Mes</sup>** erhalten.

Aus der Reaktion von **1<sup>Ph</sup>** mit **2-Tol** wurden farblose Kristalle erhalten, welche sich für eine Analyse mittels Einkristallröntgendiffraktometrie eigneten (SC-XRD). Es zeigte sich dabei eine Mischung zweier im Verhältnis 93:7 co-kristallisierter BNBD-Isomere, **3b<sup>Ph</sup>-Tol** und **3c<sup>Ph</sup>-Tol**, welche in allem, außer den Ph/Tol-Substituenten an C4 und C8 überlappen (Abbildung 1). Bei keinem der beiden Isomeren handelt es sich um das Isomer **3a<sup>Ph</sup>-Tol**, welches aus



**Abbildung 1.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **3b<sup>Ph</sup>-Tol** und **3c<sup>Ph</sup>-Tol** (überlagert in der asymmetrischen Einheit in einem Verhältnis von 93:7), **6d** und **4<sup>Ph</sup>-Tol**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden ausgeblendet und periphere Phenylgruppen für eine bessere Übersichtlichkeit mittels Stabmodell dargestellt.

der Diels-Alder-Reaktion der Alkin-Einheiten von **2-Tol** mit dem Dien-Rückgrat von **1<sup>Ph</sup>** zu erwarten wäre und in welchem das Boratom durch die 1-Alkinyl-2-(*p*-tolyl)-ethinyl-Einheit  $\pi$ -stabilisiert wird (Schema 3). Stattdessen befindet sich der Alkinylsubstituent sowohl in **3b<sup>Ph</sup>-Tol** als auch in **3c<sup>Ph</sup>-Tol** am Brückenkopf-Kohlenstoffatom des Cyclohexa-2,5-dien-Rings, während das Boratom jeweils entweder zu dem benachbarten *p*-Tolyl-Substituenten hin oder von diesem abgewandt vorliegt. Die  $\pi$ -Wechselwirkung der C4=C5-Doppelbindung mit dem leeren p-Orbital an B1 spiegelt sich sowohl in der verlängerten C4=C5-Doppelbindung (1.3907(17) Å) im Vergleich zur C7=C8-Doppelbindung (1.3406(18) Å), als auch in den relativ kurzen B1–C3- und B1–C4-Bindungslängen (1.837(2) und 1.8446(19) Å) wider, ähnlich wie bei anderen BNBD-Strukturen.<sup>[22,23]</sup>

Werden die Lösungen der in situ generierten Isomere **3<sup>Ar</sup>-Ar'** ( $\text{Ar}=\text{Ph}$ ,  $\text{Ar}'=\text{Ph}$ , Tol, Tfmp, Mop;  $\text{Ar}=\text{Mes}$ ,  $\text{Ar}'=\text{Ph}$ ) 15 min auf 60 °C erhitzt, so ergibt sich in allen Fällen eine Farbänderung zu einem dunklen Gelb (Schema 3A). Die Überwachung der Reaktion mittels NMR-Spektroskopie (siehe Hintergrundinformationen für Details) zeigte die schrittweise Umsetzung aller BNBD-Isomere und die quantitative Bildung eines einzigen borhaltigen Produktes mit einer <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz um 33–36 ppm, typisch für Arylborirene.<sup>[8c,23]</sup> Nach Aufarbeitung der Reaktionslösungen wurden die jeweiligen Borirene **4<sup>Ar</sup>-Ar'** als farblose Feststoffe in exzellenten Ausbeuten (77–86 %) erhalten. Mittels der HMBC-NMR-Spektren wurden die Resonanzen zweier quaternärer Kohlenstoffatome im Bereich von 165–173 ppm ermittelt, welche dem Boracyclopropen-Ring zuzuordnen sind und im <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR-Spektrum aufgrund der starken Verbreiterung durch die benachbarten quadrupolaren Borkerne nicht detektierbar waren. Die Umlagerung eines BNBDs zu einem Benzolring durch Wanderung des verbrückenden BAr-Fragments auf eine exocyclische Position wurde von Erker beobachtet, dessen  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -substituiertes BNBD-Derivat eine thermische Umlagerung zu einem unsymmetrischen Diboran(4) durch Insertion der verbrückten BPh-Einheit in die exocyclische  $\text{C}_{\text{BNBD}}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Bindung einging.<sup>[24]</sup> Ähnlich zeigten bereits viel ältere Arbeiten von Eisch, dass die Quaternisierung der BNBD-Bor-Brücke mit RLi zu einer Wanderung des anionischen BRR'-Fragments ( $\text{R}, \text{R}'=\text{Me}, \text{Ph}$ ) auf eine exocyclische Position, oder sogar zu einer Insertion in eine exocyclische  $\text{C}_{\text{BNBD}}-\text{B}_{\text{aryl}}$ -Bindung ( $\text{R}=\text{R}'=\text{Me}$ ) und damit zu einer Aromatisierung des ehemaligen Cyclohexadien-Rings zu einem Benzol-Ring führt.<sup>[20b]</sup> Die mittels SC-XRD-Analyse erhaltenen Strukturen von **4<sup>Ph</sup>-Ph**, **4<sup>Ph</sup>-Tol** und **4<sup>Mes</sup>-Ph** im Festkörper bestätigten die Bildung der perarylierten Borirene (siehe Abbildung 1 und Abbildungen S48–S50). Die Bindungslängen innerhalb des  $\text{C}_2\text{B}$ -Rings (durchschn. C1–B1 1.47, B1–C2 1.48, C1–C2 1.36 Å) ähneln den für andere perarylierte Borirene beobachteten Bindungslängen<sup>[8b,10]</sup> und spiegeln die Delokalisierung der zwei  $\pi$ -Elektronen über den gesamten Ring wider.<sup>[5]</sup> Der Ph/Mes-Substituent an B1 liegt tendenziell coplanar mit dem Boriren-Ring vor ( $\text{Ar}/\text{B1}$  ca. 10–17°), während der große Perarylphenyl-Substituent am C2-Atom signifikant aus der Boriren-Ebene rotiert ist ( $\text{Ar}/\text{C2}$  ca. 55–63°). Die Rotation des Ph/Tol-Substituenten

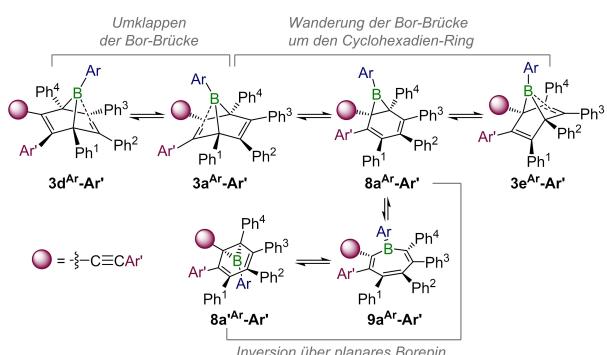
am C1-Atom wiederum hängt von der Sterik des B1-Substituenten ab (**4<sup>Ph</sup>-Ph/Tol** 11–22°, **4<sup>Mes</sup>-Ph** 42°).

Im Gegensatz dazu führte die Reaktion des Tetraethylborols **5** mit **2-Ph** bei 60 °C zu einer 60:32:8-Mischung aus drei BNBD-Isomeren ( $\delta_{11B} = -2.9$  ppm), welche nicht voneinander getrennt werden konnten (Schema 3B). Interessanterweise erfolgte hier auch bei längerem Erhitzen auf 80 °C keine Umsetzung zu den entsprechenden Borirenen. Stattdessen änderte sich das ursprüngliche BNBD-Isomerenverhältnis, was noch einmal das Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts zwischen diesen Isomeren unterstreicht. Basierend auf vorausgehenden experimentellen und theoretischen Arbeiten,<sup>[21,22]</sup> schlagen wir drei Hauptwege für die BNBD-Isomerisierung vor: i) Umlappen der Bor-Brücken-Koordination von einer Alken-Einheit auf die andere, ii) Wanderung der Bor-Brücke über 7-Borabicyclo[4.1.0]heptadien-Intermediate (BBHD) **8<sup>Ar</sup>-Ar'** und iii) Inversion der BBHDs über Borepin-Intermediate **9<sup>Ar</sup>-Ar'** (Schema 4). Das BNBD-Isomer **6d**, welches aus dem Diels-Alder-Addukt zwischen **5** und **2-Ph** durch Umlappen der Bor-Brücke auf die C<sub>4</sub>Et<sub>4</sub>-Seite des Cyclohexadien-Rings resultiert, wurde mittels SC-XRD-Analyse im Festkörper charakterisiert (Abbildung 1). Der Hauptstrukturunterschied zu den perarylierten Derivaten **3b/c<sup>Ph</sup>-Tol** (siehe oben) liegt in der schwächeren Bor-Alken-Wechselwirkung, welche sich durch längere B1–C6/C7 Bindungslängen (1.8548(16), 1.8650(16) Å), sowie eine kürzere C6=C7-Dop-

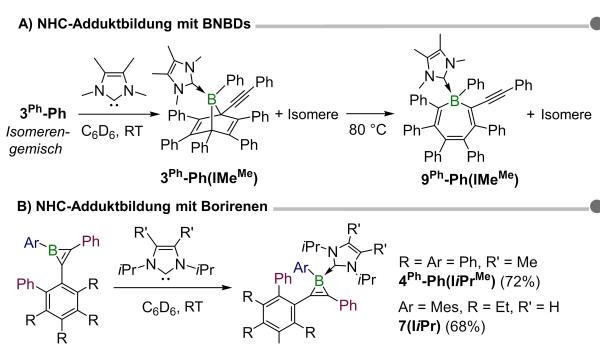
pelbindung (1.3828(14) Å) zeigt. Durch weiteres Erhitzen auf 120 °C gelang eine langsame aber selektive Umlagerung zum Boriren **7** ( $\delta_{11B} = 33.9$  ppm).

Vorausgehende Untersuchungen zeigten, dass einige der Intermediate von Borol-Alkin-Reaktionen durch Adduktbildung mit einem kleinen N-heterocyclischen Carben (NHC) abgefangen werden können.<sup>[22,25]</sup> Die Zugabe von **IMe<sup>Me</sup>** (1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden) zum BNDB-Isomergemisch **3<sup>Ph</sup>-Ph** führte zur Adduktbildung am Boratom (Schema 5A). Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum dieses **3<sup>Ph</sup>-Ph-(IMe<sup>Me</sup>)**-Isomergemisches zeigte zwei Hauptresonanzen bei 14.6 und 11.6 ppm in einem Verhältnis von 10:1, in Übereinstimmung mit bekannten NHC-BNBD-Addukten ( $\delta_{11B} = 10.2$ –11.5 ppm).<sup>[22,25]</sup> Die unerwartete Tieffeldverschiebung im Vergleich zu **3<sup>Ph</sup>-Ph** ( $\delta_{11B} = -1.5$  ppm), trotz der höheren Koordinationszahl am Boratom, liegt im Verlust der Alken-Bor- $\pi$ -Wechselwirkung und der Brückenkopfposition des Boratoms begründet. Erhitzen dieser Isomerenmischung auf 80 °C brachte eine breite hochfeldverschobene <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz bei –11.8 ppm mit einer Schulter bei ca. –12.6 ppm hervor, welche den NHC-Addukten des Borepin-Isomers **9<sup>Ph</sup>-Ph(IMe<sup>Me</sup>)** zuzuordnen ist.<sup>[22,25]</sup> Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass weiteres Erhitzen von **9<sup>Ph</sup>-Ph(IMe<sup>Me</sup>)** auf höhere Temperaturen (bis zu 120 °C) nicht zu einer Umlagerung zum NHC-Boriren-Addukt **4<sup>Ph</sup>-Ph(IMe<sup>Me</sup>)** führte. Die NHC-Koordination scheint die Umlagerung zum Borepin-Addukt folglich irreversibel zu machen.

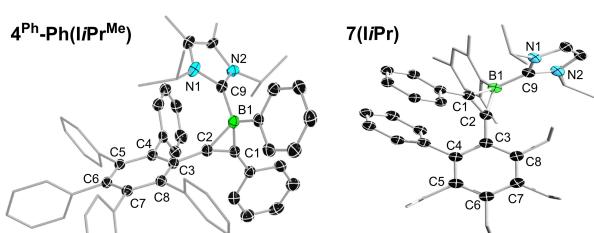
Aufgrund einiger Schwierigkeiten bei der sauberen Kristallisation von **7**, vermutlich verursacht durch die hohe Flexibilität der Ethylgruppen und der Rotation des Borirenyl-Substituenten, wurde das Borzentrum durch Adduktbildung mit dem NHC **iPr** (1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden) quaternisiert und das Addukt **7(iPr)** in einer guten Ausbeute (68 %) als hellgelber kristalliner Feststoff isoliert (Schema 5B). Auf ähnliche Weise bildete auch **4<sup>Ph</sup>-Ph** mit **iPrMe** (1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden) das entsprechende Addukt **4<sup>Ph</sup>-Ph(iPrMe)**. Sowohl **7(iPr)** als auch **4<sup>Ph</sup>-Ph(iPrMe)** zeigen typisch hochfeldverschobene <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzen bei –21.2 und –19.7 ppm.<sup>[26]</sup> Auch die entsprechenden Festkörperstrukturen bestätigen die erfolgreiche Adduktbildung (Abbildung 2) und zeigen eine signifikante Verkürzung der C1=C2-Bindung (beide 1.318(2) Å).



**Schema 4.** Vorgeschlagener Mechanismus für die BNBD-Isomerisierung.



**Schema 5.** Quaternisierung der BNBDs und Boriren mit kleinen NHCs.

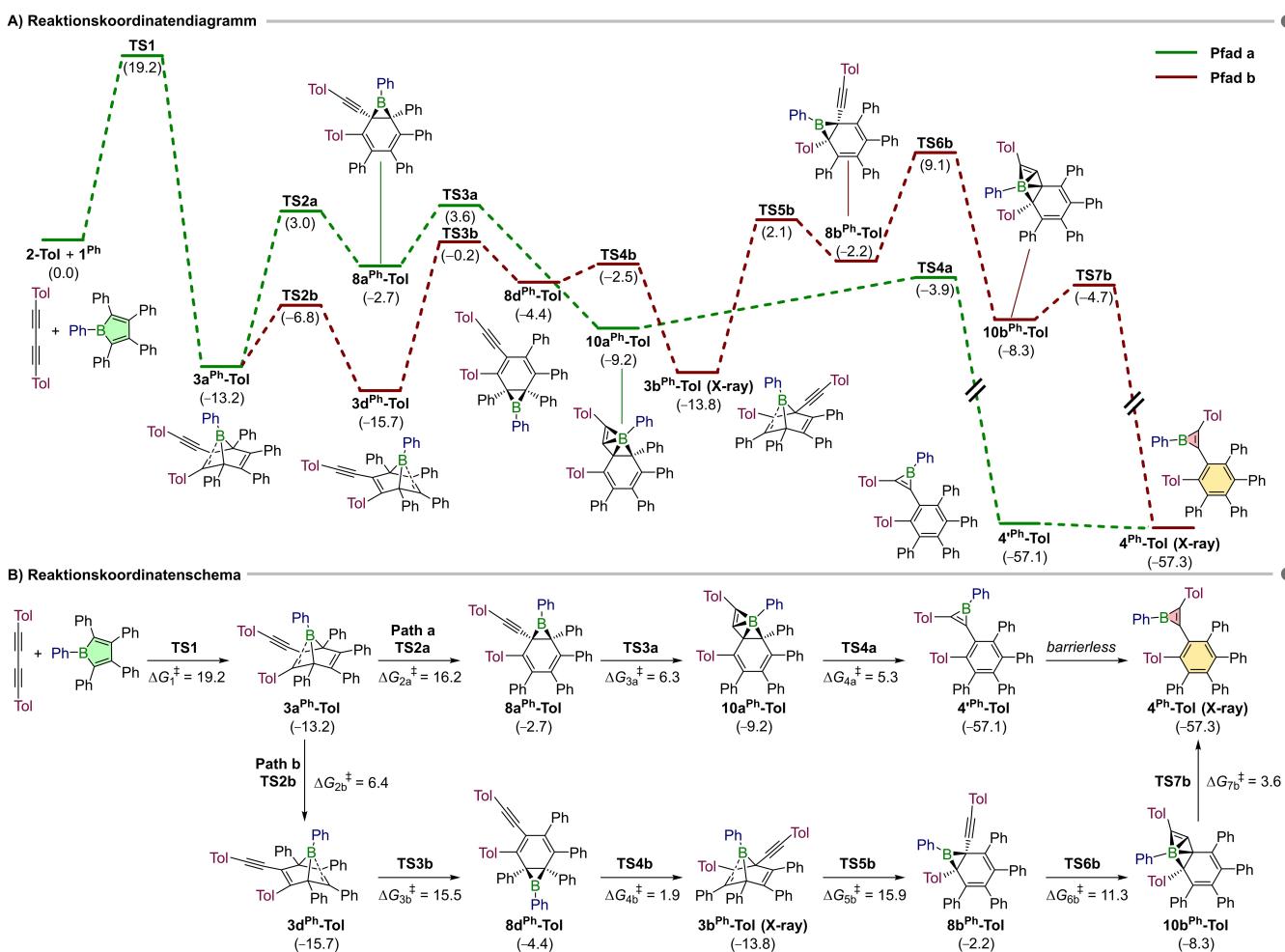


**Abbildung 2.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **4<sup>Ph</sup>-Ph(iPr<sup>Me</sup>)** und **7(iPr)**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden ausgeblendet und peripherie Phenylgruppen für eine bessere Übersichtlichkeit mittels Stabmodell dargestellt.

und Verlängerung der B1–C1- und B1–C2-Bindungen (1.588(2)–1.621(3) Å) im Vergleich zu **4<sup>Ph</sup>-Ph**.

Um den Mechanismus dieser Reaktionen aufzuklären und die experimentellen Beobachtung mehrerer **3<sup>Ar</sup>-Ar'**-Isomere, welche jedoch selektiv zur Bildung des Borirens **4<sup>Ar</sup>-Ar'** führen, zu erklären, wurden umfangreiche DFT-Rechnungen für die Reaktion von **1<sup>Ph</sup>** und **2-Tol** in Benzol durchgeführt, da eine Verwendung von  $\text{Ar}' \neq \text{Ph}$  ermöglicht, BNBD-Isomerisierungs-Reaktionsverläufe zu untersuchen. Die Geometrieeoptimierung von Reagenzien, Intermediaten, Produkten und Übergangszuständen erfolgte auf dem B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP-Theorielevel, die Gibbs'schen freien Energien wurden auf dem B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVPP-COSMO(Benzol)-Theorielevel bei 298 K berechnet (für Details siehe Hintergrundinformationen). Abbildung 3 zeigt die beiden Hauptreaktionspfade mit ihren zugehörigen Intermediaten und Produkten (siehe S53 in den Hintergrundinformationen für einen umfassenden Überblick über alle untersuchten Reaktionspfade, einschließlich derer, die zu einer reversiblen Bildung von Borepin-Spezies führen). 3D-Darstellungen aller Übergangszu-

stände, welche in diesen beiden Reaktionspfaden involviert sind, sind in Abbildung S54 in der Hintergrundinformationen gezeigt. Die Reaktion beginnt mit einer Diels-Alder-Addukt-Bildung zwischen einer Alkineinheit von **2-Tol** und dem Dien-Rückgrat von **1<sup>Ph</sup>**, was über den Übergangszustand **TS1** ( $\Delta G_1^\ddagger = 19.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) zur Bildung des BNBDs **3a<sup>Ph</sup>-Tol** führt. Dieser Schritt ist exergonisch ( $\Delta G_1 = -13.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) und läuft bei Raumtemperatur ab, wie auch experimentell beobachtet wurde. Im nächsten Schritt erfolgt nun die Bildung der energetisch höher liegenden BBHD-Intermediate **8a<sup>Ph</sup>-Tol** und **8b<sup>Ph</sup>-Tol**, in welchen der Boriran-Ring benachbart zum Alkinyl-Substituenten vorliegt, vorbereitet für die Migration von BPh auf das Alkin. **8a<sup>Ph</sup>-Tol** wird in einem endergonischen Schritt ( $\Delta G_{2a} = +10.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) direkt aus **3a<sup>Ph</sup>-Tol** über **TS2a**, mit einer Barriere von  $\Delta G_{2a}^\ddagger = 16.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  gebildet. Im Gegensatz dazu bedarf die Bildung von **8b<sup>Ph</sup>-Tol** aus **3a<sup>Ph</sup>-Tol** mehrerer intermediärer Umlagerungen. Zunächst erfolgt durch das Umklappen der Koordination der Bor-Brücke von einer Alken-Einheit zur anderen über **TS2b** ( $\Delta G_{2b}^\ddagger = 6.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), die Bildung des etwas stabileren BNBD-Isomeres



**Abbildung 3.** Berechneter Mechanismus des primären Reaktionspfades für die Bildung des Borirens **4<sup>Ph</sup>-Tol** aus **1<sup>Ph</sup>** und **2-Tol** in Benzol bei RT. Quantenchemische Rechnungen wurden auf dem B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVPP-COSMO(Benzol)//B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP-Theorielevel durchgeführt. (A) Reaktionskoordinaten-Diagramm mit Gibbs'schen freien Energien (kcal mol<sup>-1</sup>) für Reaktanden, Intermediate, Übergangszustände und Produkte in Klammern. (B) Schematische Darstellung des Reaktionspfades. Die freien Aktivierungsenergien sind unter den jeweiligen Reaktionspfeilen angegeben.

mers **3d<sup>Ph</sup>-Tol** ( $\Delta G_{2b} = -2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Darauf folgt eine Bor-Migration um den Cyclohexadien-Ring über das energetisch höherliegende BBHD-Intermediate **8d<sup>Ph</sup>-Tol** ( $\Delta G_{3b}^{\ddagger} = 15.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $\Delta G_{3b} = +11.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) und die Bildung des BNBD-Isomers **3b<sup>Ph</sup>-Tol** (experimentell nachgewiesen via SC-XRD,  $\Delta G_{4b}^{\ddagger} = 1.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $\Delta G_{4b} = -9.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), welches dann schlussendlich zu dem erwünschten BBHD-Intermediate **8b<sup>Ph</sup>-Tol** isomerisiert. Diese Prozesse laufen allesamt reversibel und bei Raumtemperatur ab, wobei die BNBD-zu-BBHD-Umlagerungen die Teilschritte mit der höchsten Energiebarriere darstellen. Ausgehend von **8a<sup>Ph</sup>-Tol** und **8b<sup>Ph</sup>-Tol** migriert die Phenylborandiyl-Einheit vom Cyclohexadien-Ring zu der exocyclischen Alkin-Einheit, wodurch sich zunächst die jeweiligen BC<sub>4</sub>-Cluster **10a<sup>Ph</sup>-Tol** und **10b<sup>Ph</sup>-Tol** bilden. Diese Schritte sind leicht exergonisch ( $\Delta G_{3a} = -6.5$  bzw.  $\Delta G_{6b} = -6.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) und weisen geringe Aktivierungsbarrieren von 6.3 (über **TS3a**) und 11.3  $\text{kcal mol}^{-1}$  (über **TS6b**) auf. Außerdem sind sie reversibel, mit  $\Delta G^{\ddagger}$ -Werten von +12.8 bzw. +17.4  $\text{kcal mol}^{-1}$  für die jeweiligen Rückreaktion **10a/b<sup>Ph</sup>-Tol** → **8a/b<sup>Ph</sup>-Tol**. Für beide Reaktionspfade läuft die schlussendliche Bildung der Boriren-Rotamere **4<sup>Ph</sup>-Tol** und **4<sup>b</sup>-Tol**, wobei letzteres experimentell über SC-XRD nachgewiesen wurde, mit sehr niedrigen Aktivierungsbarrieren ( $\Delta G_{4a}^{\ddagger} = 5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_{7b}^{\ddagger} = 3.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) über **TS4a** bzw. **TS4b** ab und ist irreversibel. Die Rotamere **4<sup>Ph</sup>-Tol** und **4<sup>b</sup>-Tol** wandeln sich ohne Barriere durch Rotation des Boriren-Substituenten ineinander um. Insgesamt ist die Bildung von **4<sup>Ph</sup>-Tol** und **4<sup>b</sup>-Tol** aus **1<sup>Ph</sup>** und **2-Tol** stark exergonisch mit  $\Delta G_{\text{Reak}} \approx -57 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Es ist hervorzuheben, dass die 60 °C, welche für die finale Umwandlung zum Boriren-Endprodukt benötigt werden, daher röhren, dass bei Raumtemperatur die verschiedenen BBHD-Intermediate **8<sup>Ph</sup>-Tol** spontan ( $\Delta G_{8-9}^{\ddagger} = 1$  bis 2  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) zu ihren weitaus stabileren Borepin-Analoga **9<sup>Ph</sup>-Tol** ( $\Delta G = -18$  to  $-21 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) isomerisieren, wobei die Rückreaktion durch Erhitzen gefördert wird ( $\Delta G_{9-8}^{\ddagger} = 17$  bis 23  $\text{kcal mol}^{-1}$ ; siehe Abbildung S53 in der ESI).

Die Zugabe eines NHCs zu der anfänglichen Mischung an BNBDs, **3<sup>Ph</sup>-Ph**, stabilisiert erwartungsgemäß alle Intermediate und hebt somit die Energiebarrieren an, was schlussendlich die Bildung der NHC-Borepin-Addukte **9<sup>Ph</sup>-Ph(IME<sup>Me</sup>)** irreversibel werden lässt, da die Barrieren der rückläufigen Umlagerungsreaktion zu den NHC-BBHD-Addukten **8<sup>Ph</sup>-Ph(IME<sup>Me</sup>)** unüberschreitbar hoch werden.

## Zusammenfassung

Uns gelang die Entwicklung einer hoch effizienten und vielseitigen Methode zur Synthese von perarylierten Borirenen mit bis zu drei verschiedenen Arylsubstituenten, ausgehend von einfachen Borolen und 1,3-Dialkinen als Startmaterialien, was Zugang zu weitaus größeren Substitutionsmustern bietet, als es bisher möglich war. Unsere mechanistischen Studien, welche sowohl durch experimentelle als auch durch rechnerische Einblicke unterstützt werden, zeigen die Beteiligung komplexer Gleichgewichte zwischen Boranorbornadien- (BNBD) und 7-Borabicyclo[4.1.0]heptadien-Intermediaten (BBHD) an der Bildung der Borirene. Schlussendlich liegt die Triebkraft der Reaktion in der Aufhebung des antiaromatischen Charakters

des Borol-Edukts und der gleichzeitigen Bildung zweier hoch unsymmetrischer, aromatischer (Hetero)cyclen, einem vollständig substituierten Benzol und einem Boriren, über nicht-aromatische Cyclohexadien-enthaltende BNBD- und BBHD-Intermediate. Da bekannt ist, dass terminale und alkylierte Alkine ähnliche Reaktionen mit Borolen eingehen, wie Diarylalkine,<sup>[21,24,25,27]</sup> wird in weiteren Arbeiten die Nutzung von terminalen und (di)alkylierten 1,3-Dialkinen stehen, um die Bandbreite zugänglicher Borirensubstituenten weiter zu erhöhen. Diese Arbeit erweitert das synthetische Spektrum borhaltiger Heterocyclen und ermöglicht somit weitere Untersuchungen zur Reaktivität der Borirene sowie zur Bildung hochsubstituierter Benzole aus Borolen, die auf anderem Wege unzugänglich sind.

## Ergänzende Informationen

Alle Synthesevorschriften, analytischen Daten, kristallographische<sup>[28]</sup> und quantenchemische Details sind in den ergänzenden Informationen zu diesem Artikel enthalten. Die Autoren haben weitere Quellen in den ergänzenden Informationen zitiert.<sup>[29-42]</sup>

## Danksagung

Dieses Projekt wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projektnummern 466754611 und BR1149 31-1) gefördert. ENSJ dankt CNPq, CAPES (Finanzcode 001) und FAPEMIG. Besonderer Dank gilt TEC-RED-00081-23, CNPq Projektnummer 403579/2024-4 und CAPES-PRO-BRAL Projektnummer 88881.627934/2021-01. FF dankt den Royal Society ISPF International Collaboration Awards 2024 (Brasilien und Südafrika) unter Bewilligungsnummer [ICAORI\241112] für das NUBIAN Projekt. JLB dankt dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) für ein Kekulé-Promotionsstipendium.

## Danksagung

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

**Stichwörter:** Borirene · Borole · 1,3-Diene · Borchemie · Cycloadditionsreaktionen

[1] a) M. N. Glukhovtsev, S. Laiter, A. Pross, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17801–17806; b) Y.-G. Byun, S. Saebo, C. U. Pittman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3689–3696; c) K. B. Wiberg, W. J. Bartley, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3980–3981.

- [2] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5318; R. Breslow, J. T. Groves, G. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5048.
- [3] a) R. Walser-Kuntz, Y. Yan, M. S. Sigman, M. S. Sanford, *Acc. Chem. Res.* **2023**, *56*, 1239–1250; b) R. M. Wilson, T. H. Lambert, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 3057–3069; c) P. K. Ranga, F. Ahmad, G. Singh, A. Tyagi, R. V. Anand, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 9541–9564; d) D. J. M. Lyons, R. D. Crocker, M. Blümel, T. V. Nguyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1466–1484.
- [4] a) K. K. Hollister, K. E. Wentz, R. J. Gilliard Jr., *Acc. Chem. Res.* **2024**, *57*, 1510–1522; b) S. E. Prey, M. Wagner, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 2290–2309; c) Y. Su, R. Kinjo, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3613–3659; d) B. Su, R. Kinjo, *Synthesis* **2017**, *49*, 2985–3034.
- [5] a) P. W. Fowler, E. Steiner, I. Cernusak, *Mol. Phys.* **1997**, *91*, 401–412; b) K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2589–2594.
- [6] S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. van der Kerk-van Hoof, G. J. M. van der Kerk, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 48–48.
- [7] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 454–455.
- [8] a) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, S. Ghosh, T. Kupfer, K. Radacki, A. G. Crawford, R. M. Ward, T. B. Marder, I. Fernández, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8989–8999; b) H. Braunschweig, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, K. Ferkinghoff, K. Radacki, F. Weißenberger, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8596–8602; c) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463.
- [9] C. Pues, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 313–314.
- [10] J. J. Eisch, B. Shafii, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2526–2528.
- [11] a) N. Balucani, O. Asvany, Y. T. Lee, R. I. Kaiser, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11234–11235; b) D. V. Lanzisera, P. Hassanzadeh, Y. Hannachi, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12402–12403.
- [12] a) R. I. Kaiser, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2350–2352; b) H. F. Bettinger, R. I. Kaiser, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4576–4586.
- [13] H. F. Bettinger, *Chem. Commun.* **2005**, 2756–2757.
- [14] M. Sindlinger, M. Ströbele, C. Maichle-Mössmer, H. F. Bettinger, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 2818–2821.
- [15] H. Zhang, J. Wang, W. Yang, L. Xiang, W. Sun, W. Ming, Y. Li, Z. Lin, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17243–17249.
- [16] M. Sindlinger, S. Biebl, M. Ströbele, H. F. Bettinger, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 9986–9989.
- [17] Aktuelle Übersichtsartikel: a) J. Wang, Q. Ye, *Chem. Eur. J.* **2023**, 202303695; b) U. M. Dzhemilev, L. I. Khusainova, K. S. Ryazanov, L. O. Khafizova, *Russ. Chem. Bull.* **2021**, *70*, 1851–1892.
- [18] a) H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951–1954; b) P. von Ragué Schleyer, H. Jiao, B. Goldfuss, P. K. Freeman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 337–340; c) E. J. P. Malar, K. Jug, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 417–426.
- [19] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) C. Hong, J. Baltazar, J. D. Tovar, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202101343; b) X. Su, T. A. Bartholome, J. R. Tidwell, A. Pujol, S. Yruegas, J. J. Martinez, C. D. Martin, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 4147–4192; c) J. He, F. Rauch, M. Finze, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 128–147; d) H. Braunschweig, I. Krummenacher, J. Wahler, *Adv. Organomet. Chem.* **2013**, *61*, 1–53.
- [20] a) Z. Wang, Y. Zhou, J. Zhang, I. Krummenacher, H. Braunschweig, Z. Lin, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 9612–9621; b) J. J. Eisch, J. E. Galle, B. Shafii, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 2342–2349; c) J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4436–4437; d) J. J. Eisch, N. K. Hota, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4575–4577.
- [21] C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2010**, *29*, 5132–5139.
- [22] F. Lindl, X. Guo, I. Krummenacher, F. Rauch, A. Rempel, V. Paprocki, T. Dellermann, T. E. Stennett, A. Lamprecht, T. Brückner, K. Radacki, G. Bélanger-Chabot, T. B. Marder, Z. Lin, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 11226–11233.
- [23] H. Kelch, S. Kachel, J. Wahler, M. A. Celik, A. Stoy, I. Krummenacher, T. Kramer, K. Radacki, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 15387–15391.
- [24] F. Ge, X. Tao, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14570–14574.
- [25] H. Braunschweig, J. Maier, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2013**, *32*, 6353–6359.
- [26] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, S. Ghosh, T. Kramer, B. Pfaffinger, K. Radacki, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1903–1911.
- [27] F. Ge, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 68–71.
- [28] Depositionsnummern 2395021 (**4<sup>Mes</sup>-Ph**), 2395022 (**6d**), 2395023 (**7(I/Pr)**), 2395024 (**3b/c<sup>Ph</sup>-Ph**), 2395025 (**4<sup>Ph</sup>-Ph**), 2395026 (**4<sup>Ph</sup>-Tol**), und 2395027 (**4<sup>Ph</sup>-Ph(I/Pr<sup>Me</sup>)**) enthalten die ergänzenden kristallographischen Daten für diesen Artikel. Diese Daten werden kostenlos vom gemeinsamen Dienst des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe Access Structures zur Verfügung gestellt.
- [29] J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379–385.
- [30] H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2977–2980.
- [31] J. L. Bohlen, L. Endres, R. Drescher, K. Radacki, M. Dietz, I. Krummenacher, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 9010–9015.
- [32] S. J. Ryan, S. D. Schimler, D. C. Bland, M. S. Sanford, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1866–1869.
- [33] D. Li, K. Yin, J. Li, X. Jia, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5918–5919.
- [34] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *71*, 3–8.
- [35] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [36] A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **2015**, *C71*, 9–18.
- [37] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37b*, 785–789; c) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211; d) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [38] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [39] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305; b) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [40] TURBOMOLE V7.6, entwickelt von der Universität Karlsruhe, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007; TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.org>.
- [41] TmoleX2022, Dassault Systèmes, Versailles.
- [42] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans.* **1993**, *2*, 799–805.

Manuskript erhalten: 30. November 2024  
 Akzeptierte Fassung online: 26. Januar 2025  
 Endgültige Fassung online: 5. Februar 2025